

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YEŞİL SENTEZ METODU İLE HAZIRLANAN Ag₂S TEMELLİ
NANOKOMPOZİTLERİN FOTOKATALİTİK HİDROJEN
ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aydın Barış ŞİMŞİR

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

NİSAN 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YEŞİL SENTEZ METODU İLE HAZIRLANAN Ag₂S TEMELLİ
NANOKOMPOZİTLERİN FOTOKATALİTİK HİDROJEN
ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aydın Barış ŞİMŞİR

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Keziban ATACAN

NİSAN 2024

Aydın Barış ŞİMŞİR tarafından hazırlanan ‘‘YEŞİL SENTEZ METODU İLE HAZIRLANAN Ag2S TEMELLİ NANOKOMPOZİTLERİN FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILMASI’’ adlı tez çalışması 24.04.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliğı/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans teziolarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Keziban ATACAN (Danışman) Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ 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 “YEŞİL SENTEZ METODU İLE HAZIRLANAN AG2S TEMELLİ NANOKOMPOZİTLERİN FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILMASI ” 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 aboneliği 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.

(24/04/2024).

Aydın Barış ŞİMŞİR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca bilgi ve deneyiminden yararlandığım, desteğini almaktan çekinmediğim, tüm süreçlerde yardımlarını esirgemeyen, değerli danışman hocam Doç. Dr. Keziban ATACAN'a teşekkürlerimi sunarım. Deneysel süreçlerde destek olan Konya Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN'e, bilgi birikimi ve değerli yönlendirmeleri ile Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Doç Dr. Nuray GÜY'e teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisans eğitiminin boyunca her anlamda destekçim olan değerli meslektaşım sevgili eşim Emine Şimşir'e teşekkür ederim

Aydın Barış ŞİMŞİR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Yenilebilir Enerji Kaynakları	2
1.1.1. Rüzgar enerjisi	3
1.1.2. Hidroelektrik enerji	4
1.1.3. Jeotermal enerji	4
1.1.4. Biyokütle enerjisi	4
1.1.5. Güneş enerjisi	5
1.1.6. Hidrojen enerjisi	5
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	7
2.1. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi	7
2.1.1. Hidrojen enerjisinin avantaj ve dezavantajları	9
2.1.2. Hidrojen üretim yöntemleri	11
2.1.3. Fosil yakıt yöntemleri	13
2.1.3.1. Doğalgazın buhar reformasyonu	13
2.1.3.2. Kısmi oksidasyon	15
2.1.3.3. Kömürün gazlaştırılması	15
2.1.4. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretimi	16
2.1.4.1. Biyokütle enerjisinden hidrojen üretimi	16
2.1.4.2. Güneş enerjisinden hidrojen üretimi	20
2.2. Fotokataliz	23
2.2.1. Fotokatalitik hidrojen üretimi	24
2.2.1.1. Rekombinasyon (Yeniden Birleşme)	26
2.2.1.2. Elektron verici sistemlerde fotokatalitik reaksiyonlar	26
2.3. Yarı İletkenler	27
2.3.1. Yarı iletkenler ve elektronik özellikleri	27
2.3.1.1. Öz yarı iletkenler ve safsızlık yarı iletkenler	28
2.3.1.2. Fermi seviyesi	29
2.3.1.3. Yarı iletkenlerin elektro kimyası	30
2.3.2. Fotokatalizde yarıiletkenlerin önemi	31
2.3.3. Nanopartikül yarı iletkenler	32
2.3.3.1. Yarı-iletken nanopartikül sentez yöntemleri	32
2.3.3.2. Hidrotermal sentez yöntemi	33

2.3.3.3. Sol-jel yöntemi	34
2.3.3.4. Elektrokimyasal sentez.....	34
2.3.3.5. Mikrodalgaya dayalı sentez.....	34
2.3.3.6. Kimyasal buhar depozisyonu	35
2.3.4. Gümüş nanopartiküller	35
2.3.4.1. Gümüş sülfür nanopartiküller.....	35
2.3.5. Altın nanopartiküller	36
2.3.6. Silika nanopartiküller	36
2.3.7. Demir oksit nanopartiküller	37
2.3.8. Fotokataliz için bazı önemli yarı iletkenler.....	39
2.3.8.1. Yarı iletken olarak $Ag_2S/g-C_3N_4$	39
2.3.8.2. Yarı iletken olarak $NiMoO_4$	40
2.3.8.3. Metal kükürt ve metal kükürt nano parçacıklarının kullanım alanları	42
2.3.9. Fotokataliz reaksiyonuna etki eden faktörler	42
3. MALZEME VE YÖNTEM	45
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	45
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	45
3.3. $NiMoO_4$ Nanoçubukların Sentezi	46
3.4. $g-C_3N_4$ Sentezi.....	46
3.5. Yeşil Sentez Metodu ile Ag_2S Nanopartiküllerin Hazırlanması	47
3.6. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi	48
4. BULGULAR	51
4.1. Yapısal, Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonlar	51
4.2. Fotokatalitik H_2 Üretimi ve Mekanizması.....	56
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	61
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	71

KISALTMALAR

EDS	: Enerji Dağılımı X-Işını Analiz
Ef	: Fermi Seviyesi
Eg	: Bant Boşluk Enerjisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
LSV	: Doğrusal Süpürme Voltametrisi
M	: Molarite
NP	: Nano Partikül
PL	: Fotolüminasans Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TEOS	: Tetra Etoksi Orto Silikat
UV	: Ultraviyole
UV-VIS	: Ultraviyole-görünür bölge ışık absorpsiyon spektroskopisi
VB	: Valans Bandı
CB	: İletim Bandı (İB)
XRD	: X-Işını Kırınımı
PC	: Fotokatalitik
TCD	: Termal iletken dedektörlü
GC	: Gaz kromatografisi
UV-DRS	: Ultraviyole-Visible Difüz Reflektans Spektroskopisi

SİMGELER

Ag₂S	: Gümüş Sülfür
C₃N₄	: Karbon Nitrür
CNT	: Karbon nanotüp
Mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
NiMoO₄	: Nikel Molibden Oksit

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri [25,26].....	7
Tablo 2.3. Yakıtların içerisinde bulunan Karbondioksit ve Hidrojenin gösterimi [28].	9
Tablo 2.4. Hidrojen üretim opsiyonlarının sınıflandırılması [20,30].....	13
Tablo 2.5. Nano yapıların sınıflandırılması [63].....	32
Tablo 2.6. Başlıca demir oksitler.....	37

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları [87].	2
Şekil 2.1. Hidrojen Üretim Yöntemlerinin Şematik Gösterimi [29].	11
Şekil 2.2. Hidrojen Sentez Renkleri [32].	12
Şekil 2.3. Yeşil Hidrojenin Döngüsü [32].	12
Şekil 2.4. Doğalgazın Buhar Reformasyonu [35].	14
Şekil 2.5. Kısmi Oksidasyon Süreci Akış Şeması [33,35].	15
Şekil 2.6. Gazlaştırma İşlemi Akış Şeması [36].	16
Şekil 2.7. Piroliz yöntemi ile hidrojen üretim akış şeması [33].	17
Şekil 2.8. Dolaylı biyofotoliz aşamaları [33].	19
Şekil 2.9. Foto-fermantasyon aşamaları [24].	20
Şekil 2.10. Güneş enerjisi kullanılarak farklı yöntemler ile hidrojen üretimi [41].	20
Şekil 2.11. Fotovoltaik sistemle hidrojen üretim şeması [38].	21
Şekil 2.12. Suyun elektroliz tepkimesi [38].	21
Şekil 2.13. Suyun fotoelektrolizi için fotoelektrokimyasal hücrenin gösterimi [41].	22
Şekil 2.14. Fotokatalitik süreç [40].	25
Şekil 2.15. Yarıiletken fotokatalizör kullanılmasıyla suyun ayrışması prensibi [40].	25
Şekil 2.16. Elektronik yapılarına göre malzeme yapıları.	27
Şekil 2.17. Yarı iletken yapılarda enerji bantları: (a) öz yarı iletken (b) n-tipi yarıiletken (c) p-tipi yarı iletken [41].	30
Şekil 2.18. Yarı iletken ve elektrolitin denge durumunda bant bükülmesi:(a) n-tipi yarı iletken (b) p-tipi yarı iletken [41].	31
Şekil 2.19. Nano-parçacık üretiminde kullanılan yaklaşımlar.	33
Şekil 2.20. Silika parçacıklarının stabilizasyonu [67].	37
Şekil 2.21. Fonksiyonelleştirilmiş demir oksit nanopartiküller [67].	38
Şekil 2.22. Saf Ag ₂ S, C ₃ N ₄ ve Ag ₂ S/g-C ₃ N ₄ kompozitinin UV-vis spektrumları [52].	40
Şekil 2.23. Numunelerinin fotokatalitik H ₂ evrim aktivitesinin karşılaştırılması (60 mL distile su, görünür ışık altında (12 W, 420 nm)) [52].	40
Şekil 3.1. NiMoO ₄ nanoçubukların hazırlanması	46
Şekil 3.2. Melamin kullanılarak g-C ₃ N ₄ eldesi	47
Şekil 3.3. a) NiMoO ₄ /g-C ₃ N ₄ 'ün ultrason destekli hazırlanma süreci (b) Ultrason destekli NiMoO ₄ /g-C ₃ N ₄ üzerine tatlı kirazdan Ag ₂ S nanopartiküllerinin yeşil sentez ile üretim süreci [83, 84, 85].	48
Şekil 4.1. a) XRD analiz sonuçları ve b) FTIR analiz sonuçları	51
Şekil 4.2. SEM görüntüleri a)NiMoO ₄ nanoçubuklar, b)g-C ₃ N ₄ , c)Ag ₂ S d)NiMoO ₄ /g-C ₃ N ₄ , e) NiMoO ₄ /g-C ₃ N ₄ /Ag ₂ S, f) NiMoO ₄ /g-C ₃ N ₄ /Ag ₂ S için EDS spektrumu ve g) NiMoO ₄ /g-C ₃ N ₄ /Ag ₂ S için EDS haritalama testi.	52
Şekil 4.3. a) UV-Vis DRS analiz sonuçlarına göre fotokatalizörlerin bant boşluk enerjileri ve b) Mott - Schottky eğrileri	53
Şekil 4.4. Fotokatalizörlerin a) EIS Nuguist grafikleri ve b) görünür ışık altında fotoakım sonuçları	55

Şekil 4.5. Fotokatalizörlerin PL spektrumları.....	56
Şekil 4.6. a) Tüm üretilen fotokatalizörlerin H ₂ üretim performansları, (b) ortalama H ₂ üretimaktiviteleri ve c) NiMoO ₄ /g-C ₃ N ₄ /Ag ₂ S nanokompozitinin H ₂ üretim stabilitesi ($\lambda > 420$ nm).....	57
Şekil 4.7. n-tipi NiMoO ₄ , g-C ₃ N ₄ ve Ag ₂ S'in enerji bandı konumları için açıklayıcı şemalar (a)temastan önceki durum (b)S-şeması heteroekleminin oluşturulmasından sonraki durum	58
Şekil 4.8. Görünür ışık altında NiMoO ₄ /g-C ₃ N ₄ /Ag ₂ S'in olası fotokatalitik H ₂ üretim mekanizması.....	59

EŞİL SENTEZ METODU İLE HAZIRLANAN Ag₂S TEMELLİ NANOKOMPOZİTLERİN FOTOKALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

ÖZET

Dünyada hızla artan nüfus ve bu nüfusun artan enerji talebinin karşılanması için fosil yakıtların kullanımındaki artış, çevresel kirlilikleri büyük oranda arttırmaktadır. 21.yy itibari ile kişisel ulaşım araçları olarak özel jetler ve otomobillerin sayısında yaşanan artışlar ve sanayinin gelişmesi bu sanayilerde kullanılan fosil yakıtlarda artış yaşanmıştır. Dünya üzerinde milyonlarca yıl önce yaşayan hayvan ve bitki kalıntılarının oluşturduğu yakıtlara fosil yakıtlar denmektedir. Petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtların kullanılmasıyla yerine yeni enerji kaynaklarının gelmesi milyonlarca yıl süreceği için bu tip kaynaklara yenilenemez enerji kaynakları denmektedir. Fosil yakıtların diğer bir dezavantajı ise bu yakıtların kullanımı ile atmosfere sera gazları salınmaktadır. Atmosferdeki karbondioksit (CO₂), metan (CH₄), diazot monoksit (N₂O) ve ozon (O₃) gazları sera etkisine önemli katkıda bulunmaktadır. Sera gazlarının atmosferdekimiktarlarının artması Güneşten Dünya'ya gelen ışınların sera gazları tarafından soğurulmasına, Dünya'nın ortalama sıcaklığının artmasına sebep olmaktadır. Yeryüzünde fosil yakıtların sınırlı olması ve çevreye verdiği zararlar nedeniyle yeni enerji kaynakları araştırılmaktadır. Fosil yakıtların kullanımının artması ciddi oranlarda çevresel kirliliğin artmasına sebep olduğu gibi fosil yakıt kaynaklarının kısıtlı olması araştırmacıları yeni enerji kaynaklarının keşfine yöneltmiştir. Bilim insanları tarafından dünyadaki enerji ihtiyacını çevreye zararı olmadan ve sürdürülebilirliği koruyabilecek enerjinin güneş-hidrojen olduğu öngörülmektedir. Güneşten gelen foton enerjisini kullanarak suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi adeta sonsuz bir enerji sunmaktadır. Hidrojen enerjisinin yakıt olarak kullanılması durumunda atmosfere yalnızca su ve su buharı yayılmaktadır. Hidrojen (H₂) enerjisinin belirli avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Son yıllarda araştırmacılar bu dezavantajların ortadan kaldırılması, H₂ üretim ve depolama süreçlerinin iyileştirilmesi için çalışmalara yoğunluk vermektedir.

H₂ 1500'lü yıllarda keşfedilmiştir ve 1700'lü yıllarda yanıcı özelliğinin farkına varılmıştır. Dünyada en basit formda ve en çok bulunan element olma özelliğine sahiptir. Doğada gaz formunda bulunan Hidrojen, kokusuz, renksiz ve havadan 14,4 kat daha hafif zehirsiz bir gazdır. Hidrojenin bilinen diğer tüm yakıtlar arasında birim kütle başına en fazla enerjiye sahip yakıt kaynağıdır. Örnek verecek olursak; 1 kg H₂ enerjisi 2,6 kg doğal gaza ya da 3,1 kg benzine eşdeğer enerjiye sahiptir. Dünyadaki hidrojen kapasitesinin %62'sini amonyak(NH₃), %24'ü rafineri, %9'uda metanol (CH₃OH) üretimi için kullanılmaktadır.

H₂ üretiminde en çok kullanılan yöntem doğalgaz buhar reformasyonudur ve dünya genelinde hidrojen üretiminin yaklaşık %50'sini kapsamaktadır. Fakat bu yöntemin en büyük dezavantajı sentez esnasında karbondioksit yaymasıdır. Günümüzde H₂ üretimi büyük ölçekte fosil yakıt kaynağı olan doğalgaz kullanılarak üretilmektedir. Bu üretim

yöntemi çevre kirliliği ve diğer iklim değiştirici emisyonların yayılmasına sebep olmaktadır. Ayrıca üretimi fosil yakıtla bağlı olduğu için sürdürülebilir yakıt olma seçeneğinden uzaklaşmaktadır. Bu üretim yöntemine alternatif olarak suyun elektrolizi ve termokimyasal çevrimler çevreye karşı herhangi bir olumsuz etki taşımadığı için en çok arzu edilen proseslerdir. Aynı zamanda H₂ enerjisi üretiminde güneş enerjisinin kullanımıyla suyun elektrolizi yapılırsa sonsuz bir döngü elde edilebilir. Üretim metotları ve bunun sonucu açığa çıkan ürünlere göre hidrojen üretimi için bir renklendirme sınıflandırması bulunmaktadır. Yeşil H₂ üretimi sifıra en yakın gaz emisyonuna sahipken gri hidrojen üretim sınıfı ise en yüksek sera gazı emisyonuna sahiptir. Yeşil H₂ üretimde yenilebilir enerji kullanılarak tamamen sürdürülebilir bir enerji geçişi gerçekleştirilmiş olur. Bu konu hakkında en fazla kurulmuş teknoloji seçeneği ve bilimsel araştırma yenilebilir hidrojen üretiminde suyun elektrolizidir. Bu prosese fotokatalitik H₂ üretimi denmektedir. Katalizör ve fotokimya terimlerinin bir araya gelmesi ile oluşan fotokataliz süreci, bir fotokatalizör yardımıyla güneş kaynaklı fotondan gelen enerjinin yakalanması ve aktif yüzeyleri ile redoks tepkimelerine imkan vermesiyle meydana gelen enerji olarak tanımlanabilir. Fotokatalitik H₂ üretimi, ilk olarak fotokatalizörün yüzey tepkimesiyle başlar ve foton katalizör yüzeyinde ya da yüzeye yakın bir bölgede absorplanır. Soğurulan fotonun enerjisine göre farklı uyarılmalar gerçekleşmektedir. Ultraviyole ($1 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$) ve görünür alan ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) ışınları genellikle değerlik elektronları uyarmakta ve fotokimyasal tepkimelere yol açmaktadır. Fotokatalizör olarak kullanılan yarıiletkenler, iletkenlik bandını değerlik bandından uygun bir bant boşluğu ile ayıran bir bant yapısına sahip materyallerdir. Gelen fotonun enerjisi bant aralığından daha büyük olduğu durumlarda sırasıyla iletkenlik ve değerlik bandında elektron ve boşluklar oluşur. Meydana gelen bu olay elektrolize benzer redoks tepkimelerine sebep olur. Suyun ayrışmasında, H₂ oluşturmak için su molekülü elektronlarla indirgenir, O₂ oluşturmak içinse boşluklarla yükseltgenir. Su molekülü güneş spektrumunun en düşük enerjiye sahip bölgesini yani infrared ışınları absorplayabilmektedir. Ancak bu bölgenin enerjisi su molekülünün fotokimyasal olarak ayrışması için gerekli enerjiyi sağlamaz. Bu sebeple suyun ayrışabilmesi için ışığı absorplayabilecek bir yarıiletken maddeye ihtiyaç duyulmaktadır.

Fotokataliz işleminde ısı, ışık gibi sistem performansını etkileyen çeşitli parametreler bulunmaktadır. Bu parametreler arasında en önemlilerinden biri de yarıiletken seçimidir. Güneş kaynağından gelen foton enerjisinin elektrokimyasal enerjiye dönüştürülmesi için yarıiletken yüzeyinde güçlü bir oksidasyon meydana gelmektedir. Foton enerjisinin soğurulmasıyla yarıiletkende uyarılan electron değerlik bandından iletkenlik bandına geçer. Böylelikle yarıiletken yüzeyinde elektron-boşluk çiftleri oluşur. Bu döngünün tekrarlanabilirliği yarıiletken cinsine göre değişkenlik göstermektedir. Metal gibi materyallerde oldukça kısa süreli olurken ametal malzemelerde bu döngü daha uzun vakit almaktadır.

Nanoteknoloji kullanılarak fotoaktivitesinin yüksek, elektron transfer sürecinin çok hızlı ve iletim bandı seviyesinin istenilen düzeyde olması gibi önemli yapısal özelliklere sahip fotokatalizörler geliştirilmektedir. Bu güne kadar fotokatalizör olarak çeşitli yarıiletken geliştirmeleri yapılmıştır. Geliştirilen fotokatalizörlerin her zaman belirli bir avantaj ve dezavantaj mekaniği olmuştur. En çok tercih edilen yarıiletkenler arasında oksitler, oksinitrürler, sülfidler ve nanokompozitler gösterilebilir.

Bu çalışma, görünür ışık altında H₂ üretiminde fotokatalizör olarak kullanılacak nanokompozit araştırmasını kapsamaktadır. Yapılan çalışma, tatlı kiraz meyvesi ekstratının kullanımı ile NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S'nin nanoparçacıklarının yeşil sentezi

hakkında rapor vermektedir. Sentezlenen fotokatalizörlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri XRD, FTIR, UV-görünür bölge ve SEM ile değerlendirildi. Kristal yapıları ve diğer karakteristik özelliklerinin elektrokimyasal ve bant boşluğu gibi fotokatalizörler için kritik özellikler incelendi. Sentezlenen fotokatalizörlerin H₂ üretim verimlilikleri, 4 saatlik bir reaksiyon süresi ile termal iletken dedektörlü (TCD) gaz kromatografisi (GC) ile belirlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda hazırlanan NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S üçlü nanokompoziti, NiMoO₄, g-C₃N₄, Ag₂S ve NiMoO₄/g-C₃N₄ ile karşılaştırıldığında 2040,2 µmol g⁻¹ h⁻¹ ile en yüksek H₂ üretim oranına sahiptir. Bu katalizör tasarım sisteminde, NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S'in S-şeması heteroyapısı tarafından oluşturulan bir elektrik alanının varlığında, fototaşıyıcıların etkili göçü sağlanır ve yararlı yük taşıyıcılarının rekombinasyonu önlenir. Bu çalışmada, fotokatalitik H₂ üretimi için tatlı kiraz meyvesinden üçlü nanokompozitin yeşil sentezinin kullanımını vurgulamaktadır.

Bu çalışma kapsamında yeşil H₂ üretiminde dikkate değer bir performans artışı elde edilmiştir. Geliştirilen nanokompozit, yarıiletken ile fotokatalizde önemli parametrelerden olan fotokatalitik aktivite ve üstün fotoredoks kapasitesi gibi iyileştirmeler ile elde edilen sonuçların, gelecek dönemde yürütülecek çalışmalara ışık tutacağını ümit ediyoruz.

THE USE OF Ag₂S BASED NANOCOMPOSITES PREPARED BY GREEN SYNTHESIS METHOD IN PHOTOCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION

SUMMARY

The world's population is rapidly increasing, leading to a surge in the demand for energy. Unfortunately, this demand is being met by the increased use of fossil fuels, resulting in a significant rise in environmental pollution. The 21st century has seen a sharp increase in the number of private jets and automobiles used for personal transportation, as well as in industrial development, which has further increased the use of fossil fuels. This, in turn, has led to the release of greenhouse gases into the atmosphere. Carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄), nitrous oxide (N₂O), and ozone (O₃) are greenhouse gases that significantly contribute to the greenhouse effect. The increase in their concentration in the atmosphere results in the absorption of solar radiation by these gases, leading to an increase in the Earth's average temperature. Research into new energy sources is being conducted due to the limited availability of fossil fuels on Earth and the environmental damage they cause. The increased use of fossil fuels has led to a significant rise in environmental pollution, and the limited resources have prompted researchers to explore alternative energy sources. Scientists predict that solar-hydrogen could meet the world's energy needs sustainably without harming the environment. Hydrogen can be produced by electrolysis of water using photon energy from the sun, offering an almost infinite source of energy. When used as a fuel, hydrogen emits only water and water vapour into the atmosphere. Although hydrogen energy has advantages, it also has disadvantages. In recent years, researchers have been working intensively to eliminate these disadvantages and improve hydrogen production and storage processes.

Hydrogen was discovered in the 1500s, and its flammability was realised in the 1700s. It is the simplest and most abundant element in the world, found in nature as a colourless, odourless, and non-toxic gas that is 14.4 times lighter than air. Hydrogen has the highest energy per unit mass of all known fuels. For example, 1 kg of H₂ energy is equivalent to 2.6 kg of natural gas or 3.1 kg of petrol. Currently, 62% of the world's hydrogen capacity is used for ammonia (NH₃) production, 24% for refining, and 9% for methanol (CH₃OH). The most commonly used method for hydrogen production is natural gas steam reforming, which accounts for approximately 50% of global hydrogen production. However, this method has a significant drawback as it emits carbon dioxide during synthesis. Currently, hydrogen production is predominantly sourced from natural gas, a fossil fuel that contributes to environmental pollution and climate change. This method is unsustainable and alternative production methods, such as electrolysis of water and thermochemical cycles, are more desirable due to their minimal environmental impact. Simultaneously, an infinite cycle can be achieved by performing electrolysis of water using solar energy for hydrogen production. There is a classification of colour-coding for hydrogen production based on the production methods and resulting products. Green hydrogen production has the

lowest gas emissions, while grey hydrogen production has the highest greenhouse gas emissions.

Green hydrogen production achieves a completely sustainable energy transition by using renewable energy. The most established technology option and scientific research on this subject is the electrolysis of water for the production of renewable hydrogen. This process is called photocatalytic hydrogen production. The

photocatalysis process, which is formed by the combination of catalyst and photochemistry terms, can be defined as the energy that occurs by capturing the energy from the sun's photons with the help of a photocatalyst and allowing redox reactions with its active surfaces. Photocatalytic hydrogen production begins with a surface reaction of the photocatalyst, where a photon is absorbed on or near the surface of the catalyst. Different excitations occur depending on the energy of the absorbed photon. Ultraviolet ($1\text{ nm} < \lambda < 400\text{ nm}$) and visible ($400\text{ nm} < \lambda < 700\text{ nm}$) radiations generally excite valence electrons and lead to photochemical reactions. Semiconductors used as photocatalysts are materials with a band structure that separates the valence band from the conduction band by an appropriate band gap. When the energy of the incoming photon is greater than the band gap, electrons and holes are generated in the conduction and valence bands, respectively. This event causes redox reactions similar to electrolysis. During water electrolysis, the water molecule is reduced with electrons to form H₂, and oxidized with vacancies to form O₂. The water molecule can absorb the lowest energy region of the solar spectrum, which is the infrared region. However, the energy of this region is not sufficient to provide the necessary energy for the photolytic dissociation of the water molecule. Therefore, a semiconductor material that can absorb light is required for the separation of water. In photocatalysis, various parameters such as heat and light affect system performance. One of the most important of these parameters is the choice of semiconductor. A strong oxidation occurs on the semiconductor surface to convert photon energy from the sun into electrochemical energy. When photon energy is absorbed, the excited electrons in the valence band of the semiconductor transition to the conduction band. Thus, electron-hole pairs are formed on the semiconductor surface. The repeatability of this cycle varies depending on the type of semiconductor. While it is quite short in materials such as metals, in non-metallic materials, this cycle takes longer. Photocatalysts with important structural properties such as high photoactivity, very fast electron transfer process, and desired CB level are being developed using nanotechnology. Various semiconductor developments have been made as photocatalysts to date. These photocatalysts always have certain advantages and disadvantages. Among the most preferred semiconductors are oxides, oxynitrides, sulfides, and nanocomposites.

This study covers the research on nanocomposites to be used as a photocatalyst for hydrogen production under visible light. Research reports the green synthesis of NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S nanoparticles using sweet cherry fruit extract. The synthesized photocatalysts were evaluated for their structural, morphological, and optical properties using XRD, FTIR, UV-visible spectroscopy, and SEM. The electrochemical and band gap characteristics of crystal structures were examined as critical properties for photocatalysts. The H₂ production efficiency of the synthesized photocatalysts was determined by thermal conductivity detector gas chromatography after a 4-hour reaction time.

Among NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S, NiMoO₄, g-C₃N₄, Ag₂S, and NiMoO₄/g-C₃N₄, NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S had the highest hydrogen production rate of 2040.2 $\mu\text{mol g}^{-1}$

h-1. In this catalyst design system, effective migration of photocarriers and prevention of recombination of useful charge carriers are achieved by the presence of an electric field created by the S-scheme heterostructure of NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S. This study highlights the use of green synthesis of a triple nanocomposite from sweet cherry fruit for photocatalytic hydrogen production.

This study has achieved a significant increase in green H₂ production. The improvements in photocatalytic activity and superior photo-redox capacity, which are important parameters in photocatalysis, have resulted in these results. It is hoped that these findings will be useful for future studies.

1. GİRİŞ

Sanayi devriminin gerçekleşmesi ile petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtlara olan ihtiyaç, üretim sektöründen gündelik hayata kadar artmıştır. Fosil yakıtlardan kömür, başlarda ısınma ve tren gibi ulaşım araçlarında kullanılırken sanayi devrimiyle birlikte üretim sektöründe farklı proseslerde buhar makinelerinde enerji gücü olarak kullanılmaya başlanmıştır [1]. 21.yy itibari ile kişisel ulaşım araçları olarak özel jetler ve otomobillerin sayısında yaşanan artışlar ve sanayinin gelişmesi bu sanayilerde kullanılan fosil yakıtlarda artış yaşanmıştır. Fosil yakıtların çevreye verdiği zarar ve sadece bazı ülkelerin belirli rezervlere sahip olması insanoğlunu yeni enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir. Böylelikle hem küresel iklim değişikliğinin önüne geçmek isteyen çevreci ülkeler hem de enerjide dışa bağımlı ülkeler için yenilebilir enerjilere gösterilen ilgi artmıştır [1,2].

Dünyada hızla artan nüfus nedeniyle ihtiyaç taleplerinde büyük bir artış gözlenmektedir. Yaşanan bu arz talep doğrultusunda sanayileşmenin büyümesi ve gelişen bu sanayinin enerjisinin karşılanması gerekmektedir. Sanayide birnuincil enerji kaynağı olarak fosil yakıtlar tercih edilmektedir. Fosil yakıtların tercih edilmesi özellikle 2000li yılların başında artan küresel ısınma söylemleriyle tartışma konusu olmuştur. Fosil yakıtların kullanımı ile atmosfere sera gazları salınmaktadır. Atmosferdeki karbondioksit (CO₂), metan (CH₄), diazot monoksit (N₂O) ve ozon (O₃) gazları sera etkisine önemli katkıda bulunmaktadır. Sera gazlarının atmosferdeki miktarlarının artması Güneşten Dünya'ya gelen ışınların sera gazları tarafından soğurulmasına, Dünya'nın ortalama sıcaklığının artmasına sebep olmaktadır. Yeryüzünde fosil yakıtların sınırlı olması ve çevreye verdiği zararlar nedeniyle yeni enerji kaynakları araştırılmaktadır [1,2].

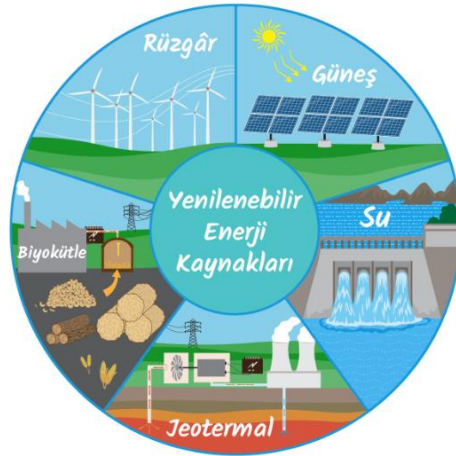
Bilim insanları tarafından dünyadaki enerji ihtiyacını çevreye zararı olmadan ve sürdürülebilirliği koruyabilecek enerjinin güneş-hidrojen olduğu öngörülmektedir. Güneşten gelen foton enerjisini kullanarak suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi adeta sonsuz enerjiyi sunmaktadır.

Hidrojen enerjisinin yakıt olarak kullanılması durumunda atmosfere yalnızca su ve su buharı yayılmaktadır. Hidrojen enerjisinin üretim verimi ve depolanması gibi belirli dezavantajlar bulunmaktadır. Hidrojen enerjisinin geleceğin enerjisi olabileceği öngörülmekte ve bu dezavantajların ortadan kaldırılması için hidrojen üretimi ve depolanması gibi konularda çalışmalar yoğunlaştırılmıştır.

1.1. Yenilebilir Enerji Kaynakları

Enerji, yenilebilir ve yenilenemez olmak üzere ikiye ayrılır. Doğanın yenileyebileceğinden daha çabuk tüketilen enerjiler yenilenemez olarak adlandırılır [1].

Yenilenebilir olmayan enerji kaynakları olarak kömür, petrol ve petrol türevleri, doğalgaz ve nükleer enerji gösterilebilir. Dünya üzerinde milyonlarca yıl önce yaşamış bitki ve hayvanların kalıntılarında oluşan fosil yakıtlar enerji kaynağı olarak kullanıldığı takdirde kısa sürede yenisinin yerine konulması mümkün değildir [1,2]. Fosil yakıtların aksine, yenilebilir enerji kaynaklarında kullanım sonrası yerine yenisinin konulması mümkündür bu sebeple sürdürülebilir kaynaklardır [3]. Günümüzde en çok tercih edilen yenilebilir enerji kaynakları (Şekil 1.1) olarak güneş, rüzgar, hidrojen, jeotermal, biyokütle, ve hidroelektrik gösterilir [4].



Şekil 1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları [87].

İnsan nüfusundaki artış ve yaşanan teknolojik gelişmelere paralel olarak enerji talebinin artması mevcut fosil yakıt rezervlerinin kademeli olarak azalmasına sebep olmuştur. Yaşanan bu azalma neticesinde dünyada 2 farklı tarihte petrol ve doğalgaz krizi meydana gelmiştir. 1980'lerde petrol krizi, 2006 yıllarında ise doğalgaz krizi

olmuştur. Bu olumsuzlukların yanı sıra fosil yakıtların insan sağlığı ve dünyamıza verdiği zararlar gün yüzüne çıkmaktadır. Tüm bu sebepler yenilebilir enerji kaynaklarını daha tercih edilir bir seçenek haline getirmiştir [5].

Yenilebilir enerji kaynakları, kökenlerine ve üretim süreçlerine göre değişiklik gösterebilir ama hepsinde ortak olan bir özellik olarak ek karbondioksit (CO₂) emisyonu olmaksızın sürdürülebilir ve temiz prosedürle üretilmeleridir [6].

Son yıllarda iklim değişikliğine hassasiyetin artmasıyla güneş ve rüzgar enerjisi gibi yenilebilir enerji kaynaklarına ilgi hızla artmaktadır. Artan bu ilgi, alternatif yenilebilir enerji kaynakları için yeni araştırmalara zemin hazırlamaktadır. Biyo-kütle enerjisi ve H₂ enerjisi gibi kaynaklar birçok araştırmanın konusu olmuştur. Olumlu sonuç veren bu araştırmalar henüz dünya genelinde kullanıma uygun hale gelememiştir. Gerek sanayinin düşük ücret yüksek enerji talebi gerekse bu enerjilerin depolanmasında yaşanan zorluklar nedeniyle günümüzde hala fosil yakıtlara olan ihtiyacın önüne geçilememektedir [7,8].

Devlet ve özel firmaların desteğiyle araştırmacılar yenilebilir kaynakların araştırılmasına yöneltilmiştir. Güneş, rüzgar, jeotermal, H₂ gibi yenilebilir enerji kaynakları farklı sektörlerde uygulanabilir hale getirilmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Son yıllarda bu enerji kaynakları tek başlarına kullanılacağı gibi birbirleriyle entegre edilerek oluşturulan hibrit sistemler ile kullanılabileceğinin üzerinde durulmaktadır.

1.1.1. Rüzgar enerjisi

Rüzgâr enerjisi, güneş radyasyonunun dünyamızı farklı ısıtmasından kaynaklanmaktadır. Denizlerin ve havanın farklı ısınması bir basınç farkı oluşumuna, bu basınç farkı ise havanın hareketine neden olmaktadır [10]. Yüksek basınç ile alçak basınç arasında hava akımının yer değiştirmesi sonucunda rüzgar oluşur.

Rüzgar enerjisinden faydalanarak kuleler üzerine monte edilen kanatların dönmesiyle kinetic enerjiden elektrik enerjisi üretilmiş olur. Kulelerin kurulduğu konum ve mevsimsel koşullar rüzgar enerjisi potansiyelinde önemli bir yer tutmaktadır.

Kurulum maliyetinin yüksek olması ve gürültü kirliliğine neden olmasına karşın karbon emisyonu ve çevresel kirliliğe yol açacak zararlı etkilerinin bulunmaması

rüzgar enerjisinin kullanımında tercih sebebidir. Ayrıca karmaşık bir yapıya sahip olmadıklarından dolayı bakım ve onarım maliyetleri oldukça düşüktür [9].

1.1.2. Hidroelektrik enerji

Hidroelektrik enerji, akan suyun oluşturduğu enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek yenilebilir kaynaklar içerisinde önemli bir noktada yer almaktadır.

Akarsular üzerine barajların inşa edilmesi ile suyun rezervuara biriktirmek ve biriken suyun barındırdığı potansiyel enerjinin kullanımı ile türbinler aracılığıyla enerji üretmektedir [10].

Enerji üretimi için inşasına başlanacak konumların coğrafi olarak önemi bir hayli fazladır. Debinin kuvvetli olacağı ve yükseltiyeye sahip araziler hidroelektrik santralleri için verimli yerlerdir ve dünyada ilk kez hidroelektrik üretimi Nikola Tesla tarafından Niagara Şelaleleri'nde yapılmıştır [11].

1.1.3. Jeotermal enerji

Yer kabuğunun derinliklerinde çok yüksek sıcaklıklarda bir magma kütesinden ortaya çıkan ısıdan elde edilen bir enerji çeşididir [11]. Bu yüksek ısının kullanılması amacıyla inşaatı yapılacak jeotermal enerji santrallerinin ilk yatırım maliyeti kömür ve nükleer enerji santralleri gibi oldukça yüksektir [12].

Jeotermal enerji günlük yaşamda ve sağlık sektöründe sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Ekonomik olarak ilk kez 1900'lerin başında İtalya'da jeotermal enerji tesisi kurulmuştur. Türkiye'de Manisa, Aydın, Denizli ve Çanakkale illerinde ciddi bir potansiyali vardır [11].

1.1.4. Biyokütle enerjisi

Biyokütle enerjisi, organik bazlı materyallerin içlerinde barındırdığı enerjisinin kullanılması esasına dayanır. Bu yöntemle bitkilerde ve ağaçlarda fotosentez yoluyla depolanan enerjiden, ısı ve elektrik gibi yakıtlar elde edilmektedir. Biyokütle sürdürülebilir bir enerji kaynağı olmasına rağmen fosil yakıtlar ile benzer özellikler barındırmaktadır. Biyokütle bazlı kaynaklardan yakılarak enerji elde edilebileceği gibi farklı formlarda sıvı ve gaz halde depolanabilmektedir. Bu özellik biyokütle enerjisi için önemli bir avantaj olarak gösterilmektedir [13].

Organik bileşenlerin doğal çözünme esnasında anaerobik şartlar altında mikroorganizmalar aracılığıyla biyogaz üretilmektedir. Bu organik çürüme atık bir

materyali ısı ve elektrik gibi enerjilere çevrilebilecek yenilebilir bir yakıtı yani biyogaza dönüştürür [14].

1.1.5. Güneş enerjisi

Güneş çekirdeğinde barındırdığı hidrojen gazını helyuma dönüştüren füzyon reaksiyonu neticesinde çok yüksek bir enerji açığa çıkartmaktadır. Açığa çıkan bu enerjinin dünyaya ulaşması ile bitkilerde fotosentez gibi canlılar için kritik birçok işlevi vardır.

Güneşin enerji kaynağı olarak kullanılması milat öncesi dönemlere kadar ulaşmaktadır. M.S 1600'lü yıllarda Galileo'nun merceği keşfiyle güneşin enerji kaynağı olarak kullanılması farklı bir boyuta taşınmıştır. 1968 yılında İtalya'da tamamlanan ilk konsantre güneş santrali günümüzde kullanılan güneş santrallerinin temelini oluşturmuştur [15].

Güneş enerjisinden faydalanmak için konsantre termal güneş enerji santralleri ya da güneş pilleri kullanılmaktadır. Güneş pilleri veya güneş hücresi silikon ve yarı iletken malzemelerden oluşturulan bir yapıdır. Güneş paneli üzerine düşen foton hücre aracılığıyla soğurulur ve bu enerji n-tipi silikondaki zayıf elektronların pozitif yüklü p-tipi silikonuna serbestçe akmasına olanak verir. Bu şekilde hücre gerilim ve akım üretmiş olur [16].

Konsantre termal güneş enerji sistemleri ise kullanılan aynalar yardımıyla geniş bir alana düşen güneş ışığının tek bir noktaya odaklanması ile oluşan ısı enerjisi kullanılarak su ısıtılır ve ısıtılan su ile türbinler döndürülerek elektrik enerjisi elde edilir.

1.1.6. . Hidrojen enerjisi

H₂ enerjisinin elde edilmesi için diğer enerji kaynaklarından yararlanılmaktadır. Fosil yakıtlar, biyokütle ve su gibi değişik kaynaklardan üretilebilmektedir. Buhar iyileştirme, termokimyasal süreçler, foto süreçler, suyun elektrolizi ve atık gazların saflaştırılması gibi farklı üretim yöntemleri vardır [17]. H₂ yüksek enerji yoğunluğu ve geniş kullanılabilir avantajları sayesinde geleceğin enerjisinde umut verici bir temiz kaynak olarak gösterilmektedir [18]. H₂ üretiminde suyun elektrolizi sürecinde fotovoltajik sistemlerin kullanımı ile sınırsız temiz güç kaynağı elde edilebilmektedir. Son yıllarda dünyada hidrojen enerjisi üretimi kadar depolanması ve taşınması konulu araştırmalara hız verilmiştir [18].

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi

H₂ Yunan dilinde su anlamına gelen “hydro” ve meydana getiren anlamını taşıyan “genes” kelimelerinden türetilmiştir. H₂ suda oksijenle ve birçok kimyasal bileşikte karbonla bağ oluşturmamasından dolayı yer yüzeyinde en çok bulunan elementler arasındadır. Fakat doğada element halinde bulunmaz H₂ halde gaz formunda bulunmaktadır [27].

H₂ 1500’lü yıllarda keşfedilmiş 1700’lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmıştır. Yeryüzünde en basit ve en çok bulunan element olma özelliğine sahiptir. Renksiz, kokusuz ve havadan 14,4 kat daha hafif zehirsiz bir gazdır.

H₂ geniş sıcaklık aralığında hacimsel bazda %4-75 aralığındaki konsantrasyonlarda yüksek tutuşma özelliğine sahiptir [25]. Hidrojenin bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri [25,26].

Özellik	Değer
Molekül ağırlık (g/mol)	2,016
Ergime noktası (K)	13,96
Kaynama noktası 1 atm (K)	14
Katı yoğunluk 4.2 K (kg/m ³)	89
Sıvı yoğunluk 20.4 (kg/m ³)	71
Gaz yoğunluk 1 atm yoğunluk (kg/m ³)	0,0899
Gaz özgül ısısı 25°C (kJ/kg°C)	14,4
Sıvı özgül ısısı -256°C (kJ/kg°C)	8,1
Katı özgül ısısı -259,8°C (kJ/kg°C)	2,63
Büyük yanma ısısı 25°C ve 1 atm (kJ/g.mol)	265,0339
Net yanma ısısı 1 atm 25°C (kJ/g(mol))	241,9292

H₂ bilinen tüm yakıtlar arasında birim kütle başına en yüksek enerjiye sahip yakıt kaynağıdır. Petrolün 2.8 kilogramı doğalgazın 2.1 kilogramıyla eş enerjiye sahipken iki yakıt türü de yalnızca 1 kg hidrojenin taşıdığı enerjiye eşdeğerdir. Mevcut durumda diğer yakıt kaynaklarından yaklaşık olarak 3 kat daha pahalı bir konumdadır [21].

H₂ yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Tablo 2.2). Örneğin ağırlık esasına göre hidrojen (140.4 MJ/kg) benzinden (48.6 MJ/kg) üç kat

daha fazla enerji içeriğine sahiptir. Ancak sıvı hidrojenin hacimsel enerji içeriği (8451 MJ/m³) benzine (31150 MJ/m³) oranla çok düşüktür. 1 kg H₂ 2,6 kg doğal gaz (metan) ya da 3,1 kg benzin ile aynı enerji miktarına sahiptir [25].

Tablo 2.2. Bazı Yakıt Türlerinin Kıyaslanması [25].

Kaynak	LHV (MJ/kg)	Hava/Yakıt (MJ/kg)	A/F	Yanıcı Aralığı (%)	Alev Sıcaklığı (°C)	Kendiliğinden tutuşma (°C)
Hidrojen	119,9	141,6	34,3	4,0-75,0	2207	585
Metan	50	55,5	17,2	5,0-15,0	1914	540-630
Propan	45,6	50,3	15,6	2,1-9,5	1925	450
Metanol	18	22,7	6,5	6,7-36,0	1870	460
Benzin	44,5	47,3	14,6	1,3-7,1	2307	260-460
Dizel	42,5	44,8	14,5	0,6-5,5	2327	180-320

Dünyada bir yılda yaklaşık 50 milyon ton H₂ üretilmekte ve üretilen hidrojenin az bir miktarı ısı ve enerji üretiminde kullanılırken geri kalan büyük kısmı sanayi uygulamalarında kullanılmaktadır [20].

Dünyadaki H₂ kapasitesinin %62'sini amonyak (NH₃), %24'ü rafineri, %9'uda metanol (CH₃OH) üretimi için kullanılmaktadır.

H₂ üretiminde en çok kullanılan yöntem doğalgaz buhar reformasyonudur ve dünya genelinde H₂ üretiminin yaklaşık %50'sini kapsamaktadır. Fakat bu yöntemin en büyük dezavantajı sentez esnasında karbondioksit yaymasıdır [19].

Günümüzde hidrojen üretimi büyük ölçekte fosil yakıt kaynağı olan doğalgaz kullanılarak üretilmektedir. Bu üretim yöntemi çevre kirliliği ve diğer iklim değiştirici emisyonların yayılmasına sebep olmaktadır. Ayrıca üretimi fosil yakıtla bağlı olduğu için sürdürülebilir yakıt olma seçeneğinden uzaklaşmaktadır. Bu üretim yöntemine alternatif olarak suyun elektrolizi ve termokimyasal çevrimler çevreye karşı herhangi bir olumsuz etki taşımadığı için en çok arzu edilen proseslerdir. Aynı zamanda hidrojen enerjisi üretiminde güneş enerjisinin kullanımıyla suyun elektrolizi yapılırsa sonsuz bir döngü elde edilebilir [20].

2020 yılında H₂ üretim pazarı yaklaşık olarak 120 milyar ABD dolarına denk gelmektedir. Aynı zamanda 2050'li yıllara kadar H₂ enerjisinin küresel enerji tüketiminin %18'ini oluşturacağı öngörülmektedir [23]. 2020 yılında hidrojen konsey üyesi sayısını 60'dan 100'e çıkarmıştır. Bunu takiben 2021 yılında 30'dan fazla

hükümet hidrojen enerjisi yol haritası yayınladı ve 200'den fazla H₂ projesi ve yatırımı duyuruldu [23].

H₂ enerjisinin gelişiminin uzun vadeli bir süreç olduğu açıktır ve dünya çapındaki ülkeler proaktif olarak bu sürece katıldığında hidrojenin en önemli alternatif enerji kaynağı olması muhtemeldir [23]. Aşağıda yer alan tabloda (Tablo 2.3) yakıt olarak kullanılan hidrojenin fosil yakıtlar ile çevresel kirlilik faktörü bakımından avantajı gösterilmektedir [28].

Tablo 2.3. Yakıtların içerisinde bulunan Karbondioksit ve Hidrojenin gösterimi [28].

	1 kg yakıt kullanıldığında açığa çıkan CO ₂ miktarı	1 kg yakıt içerisinde bulunan H ₂ miktarı
Kömür	3.6	0
Petrol	3.0	0.2
Doğalgaz	2.7	0.3
Hidrojen	0	1

2.1.1. Hidrojen enerjisinin avantaj ve dezavantajları

H₂ enerjisinin fosil yakıtlara kıyasla daha çevreci olduğu ortaya konulmuştur. Fakat diğer yenilebilir enerji kaynaklarına ve fosil yakıtlara kıyasla maliyet gibi belirli dezavantajları bulunmaktadır.

Enerji konusunda üretimin yapılması kadar enerjinin depolanması çok önemli bir hal almıştır. Hidrojenin düşük yoğunluğa sahip olmasından ötürü özellikle otomotiv uygulamalarında, depolama problemlerini ortaya çıkartmaktadır. Hidrojeni yakıt olarak kullanan otomobillerde uzun seyahat mesafeleri için büyük depo hacimleri gerekmektedir. H₂ sıvı ve gaz formları gibi farklı hallerde depolanabilmektedir. Kaplayacağı hacim de buna bağlı olarak değişmektedir [25].

Dünyada hali hazırda doğalgaz boru hatları kullanılmaktadır ve bu hatlara ufak revizyonların yapılması ile hidrojenin taşınması mümkündür. Boru hatları haricinde hidrojen, basınçlı gaz olarak veya sıvılaştırarak tüplere sıkıştırılarak farklı konumlara iletimi sağlanabilir. Karayolları ile taşımada çift çeperli yalıtılmış 25 m³ hacme sahip tanklarda sıvılaştırılmış hidrojen taşınabilir. Demiryolu ile taşıma için de 130 m³ hacme sahip tanklara sıvı formda konularak taşınmaktadır. Hidrojenin boru hatlarıyla taşınmasına, Texas da petrol endüstrisi tarafından kullanılmakta olan ve 80 km uzunluğuna sahip boru şebekesi ile Almanya da Ruhr havzasında 1938 yılında

işletmeye açılan ve bugün 15 atmosfer basınç altında hidrojen taşımaya devam eden 204 kilometrelik boru hattı örnek verilebilir [29].

Günümüzde çeşitli hatalar ve kazalar sonucu petrol tankerlerinden sızan ve telafisi olmayan binlerce ton ham petrol denizleri kirletmektedir. Diğer bir fosil yakıt olan kömürün topraktan çıkartılması ise oldukça maliyetli bir işlemdir. Elektrik enerjisinin taşınmasında ise ciddi enerji kayıpları yaşanmaktadır. Bu kayıplara ülkemizden örnek vermek gerekirse Türkiye’de elektrik iletiminde bir yılda kaybı yaşanan enerji Keban barajında üretilen enerjiden 1,5 kat fazla olduğu bilinmektedir [29].

Doğal gaz ve petrol yataklarının belirli bölgelerde bulunmasından dolayı ve bu bölgelerin coğrafi şartlarına ve bu yakıtların işlenecekleri yere boru hatları ile taşınması için çok uzun, bazen birkaç ülkeyi kapsayan binlerce kilometrelik boru hatları kurulumu gerektirir.

Bu durumda enerji kaynağı olan yakıtın iletiminde ciddi bir maliyet getirmektedir. H₂ ise coğrafi konuma bakmaksızın istenilen her yerde üretilebildiği için çok uzun boru hatlarına gerek yoktur [29].

Hidrojenin üstün yanlarından birkaçı aşağıda sıralanmıştır [28]:

- Sıfır emisyonla sudan üretilebilmesi
- Yüksek enerji dönüşüm etkinliğine sahip olması
- Dünyanın her yerinde bol miktarda mevcut olması
- Uzun mesafeli taşımaya uygun olması
- Enerjinin farklı formlara kolay dönüřtürülebilmesi
- Fosil yakıtlardan daha yüksek ısıl değerlere sahip olması

Hidrojenin üretiminde negatif yönler aşağıda sıralanmıştır:

- Günümüz teknolojisi ile üretiminin pahalı olması
- Depolama zorlukları
- Mevcut altyapıyı değiştirme zorluğu
- Yüksek tutuşma özelliğinin getirdiđi riskler
- Yüksek maliyeti sebebiyle büyük ölçekli üretiminde fosil yakıtların kullanılıyor

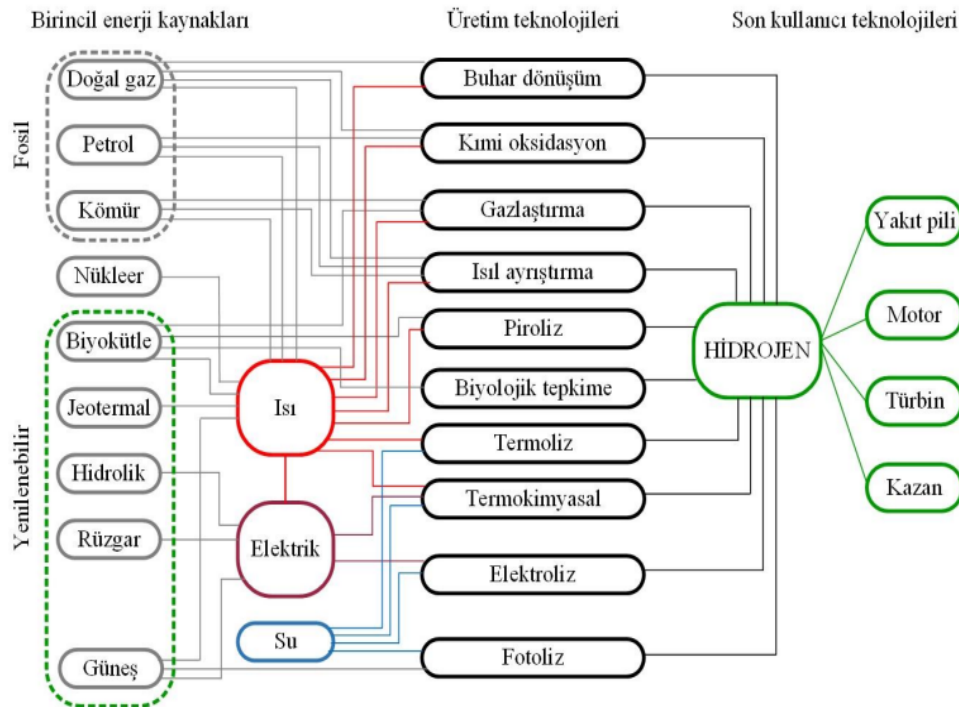
olması

2.1.2. Hidrojen üretim yöntemleri

Hidrojenin doğal yollarla depolanması mümkün değildir ve sentetik bir yakıttır. Buna rağmen üretim kaynakları oldukça çeşitlidir. Fakat bu kaynaklar arasında fosil yakıtlar kısıtlı miktar ve kullanımları sonucu çevreye yaydığı kirlilik sebebiyle araştırmacıları başka kaynaklara yöneltmiştir. H₂ üretiminde temiz yolların tercih edilmesi ile araştırmacılar tarafından optimum üretim yöntemi sudan üretilen hidrojen olarak gösterilmektedir [29].

Genellikle birincil enerji kaynakları ile üretilen H₂, günümüzde nebati yağlardan, suniye gübreye ve roket yakıtlarına kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu geniş çapta kullanımdan ötürü hidrojene olan talep her geçen yıl artmaktadır.

Mevcut durumda yaklaşık olarak dünyada her yıl 600 milyar metreküp H₂ üretimi yapılmaktadır.



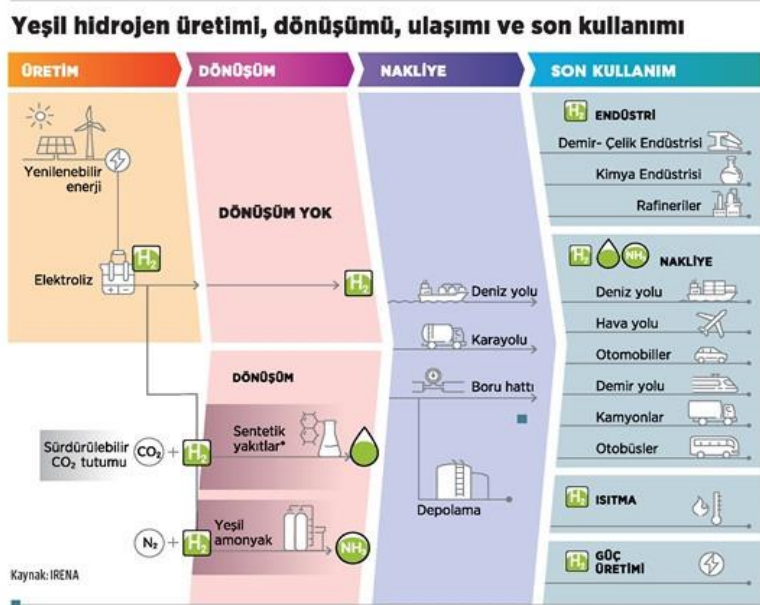
Şekil 2.1. Hidrojen Üretim Yöntemlerinin Şematik Gösterimi [29].

Üretim metotları (Şekil 2.1) ve bunun sonucu açığa çıkan ürünlere göre üretimi için bir renklendirme sınıflandırması bulunmaktadır (Şekil 2.2). Yeşil H₂ üretimi sifıra en yakın gaz emisyonuna sahipken gri H₂ üretim sınıfı ise en yüksek sera gazı emisyonuna sahiptir.



Şekil 2.2. Hidrojen Sentez Renkleri [32].

Yeşil H₂ üretimde yenilenebilir enerji kullanılarak tamamen sürdürülebilir bir enerji geçişi gerçekleştirilmiş olur (Şekil 2.3). Bu konu hakkında en fazla kurulmuş teknoloji seçeneği ve bilimsel araştırma yenilenebilir H₂ üretiminde suyun elektrolizidir. Avrupa birliği çevresel kirliliğin önüne geçilmesi için enerji dönüşümünü hızlandırmak için 8 Temmuz 2020’de Avrupa Hidrojen Stratejisini açıklamıştır. AB’nin açıkladığı bu stratejide 2050 yılına kadar net sıfır emisyon hedefi yer almaktadır. Ayrıca yeşil H₂ üretiminin tercih edilmesi için çeşitli stratejik planlar yayınlamıştır [31,32].



Şekil 2.3. Yeşil Hidrojenin Döngüsü [32].

Dünyada H₂ elementi genellikle fosil yakıtlar ve su gibi diğer elementlerle bağ yapmış şekilde bulunur. H₂ elementini saf halde bulmanın imkansız olmasından ötürü yapısında H₂ bulunan bileşiklerin ayrıştırılması ile saf H₂ elde edilebilir. Günümüzde H₂ genellikle fosil kaynaklardan üretilir, enerji ve ulaşım dışındaki diğer sektörlerde de kullanılır (Tablo 2.4). Ham petrol elde etmek için rafineride, gübre üretmek için kimya endüstrisinde ve bunlardan başka metalürjide de kullanılmaktadır [20,30].

Tablo 2.4. Hidrojen üretim opsiyonlarının sınıflandırılması [20,30].

Ham Geri besleme	Prosesli Geri besleme	Üretim Prosesleri	Proses Enerji Kaynakları	Üretim Stratejileri	Dağıtım Opsiyonları
Fosil Yakıtlar: -Kömür -Doğalgaz -Petrol	-Sentez gazı -Gazolin -Dizel yakıtı -Metanol -Amonyak - Ham materyalin direkt kullanımı	<u>Termal:</u> -Refarmasyon - Buhar Reformasyonu - Kısmi oksidasyon - Gazlaştırma - Proliz	<u>Termal:</u> - Fosil - Yenilenebilir - Nükleer <u>Elektrik:</u> - Fosil -Yenilenebilir - Nükleer	<u>Dağıtılmış:</u> -Yakıt istasyonları -Kişisel binalar -Araç Üzerinde <u>Yarı dağıtılmış:</u> -Market odaklı	<u>Hidrojen:</u> - Gaz: - Boru hattı - Demiryolu - Tanker - Sıvı: - Tanker - Demiryolu
Biyokütle	-Etanol -Metanol -Biyo-dizel -Biyo-gaz -Sekerler - Ham materyalin direkt kullanımı	<u>Elektrokimyasal:</u> - Elektroliz - Foto-elektrokimyasal	<u>Fotolitik:</u> - Güneş	<u>Merkezi:</u> -Kaynak merkezli	<u>- Hidritler:</u> -Diğer (mesela Karbon nanotübler)
Atık Materyal	- Ham materyalin direkt kullanımı	<u>Biyolojiksel:</u> - Fotobiyolojiksel - Aerobik fermantasyon -Anerobik fermantasyon			<u>-Gaz taşıyıcıları:</u> - Doğalgaz - Amonyak
Su	- Ham materyalin direkt kullanımı				<u>-Sıvı Taşıyıcıları:</u> - Etanol - Metanol -Diğer organik sıvılar

2.1.3. Fosil yakıt yöntemleri

Son zamanlarda, H₂ “temiz yakıt” olarak adlandırılmıştır. Bu tabirde karmasa yaratan kritik bir detay bulunmaktadır. H₂ bir “enerji kaynağı” değil temiz, çevre ile dost olan bir “enerji taşıyıcısıdır”. Bu tabir hidrojenin diğer bir kaynaktan üretilmesi gerektiği anlamına gelmekte olup tartışmaların ortaya çıktığı noktadır. H₂ üretilen kaynağa bağlı olarak temiz olarak da adlandırılabilir veya çevreye fosil yakıtlar gibi zarar da verebilir [30].

2.1.3.1. Doğalgazın buhar reformasyonu

Dünyada üretilen hidrojenin yaklaşık olarak yarısı doğalgaz reformasyonu yöntemiyle yapılmaktadır. Metan reformasyonunun bu kadar tercih edilmesi üç sebep ile açıklanabilir; Test edilmiş bilinen bir yöntem olması, doğalgazın düşük maliyetinden dolayı ve teknolojisinin düşük maliyetli olması olarak gösterilebilir [33].

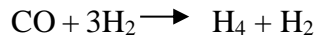
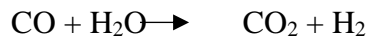
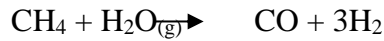
Bu yöntemle hidrokarbonlar ayrıştırılarak H₂ üretimi yapılmaktadır. Reformasyon yöntemi, tepkiyeme giren gaz atomlarının tepkime sonunda tekrar düzenlenmesi demektir [30,34].

Doğalgaz reformasyon yöntemi hem kısıtlı bir fosil yakıtın tercih edilmesi hem de az da olsa çevreye yaydığı kirlilik gibi dezavantajlara sahiptir.

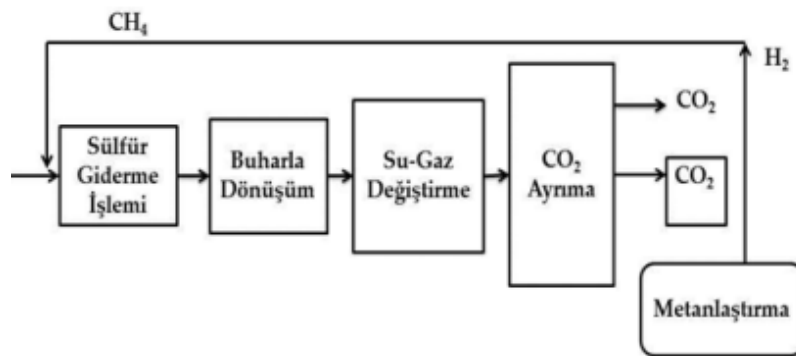
Reformasyon işlemi üç aşamalı olarak gerçekleşir. İlk olarak doğalgaz desülfürize edilir ardından reformatöre taşınır. Burada katalitik konvertörde buhar ile tepkimeye giren doğalgazdan H₂ açığa çıkar ve yan ürün olarak karbonmonoksit üretilir. Oluşan hidrojen ortamdan çekilir ve fosil yakıt olan doğalgazdan H₂ üretimi yapılmış olur (Şekil 2.4) [30].

Doğalgaz reformasyonu ekzotermik, heterojen katalitik bir reaksiyondur ve H₂ üretiminde verim yaklaşık olarak %80 civarındadır. Geri kalan %20'lik kısım yakıt kaynağı olarak kullanılır [33,30].

Reformasyon aşamaları;



Doğalgazın buhar reformasyonunda meydana gelen sıcak gazların soğutulması sebebiyle oluşan ısı, prosesdeki suyun buharlaşmasında kullanılmaktadır. Böylece CO ile su buharı reaksiyona girerek fazladan CO₂ ve H₂ üretilmektedir [33].



Şekil 2.4. Doğalgazın Buhar Reformasyonu [35].

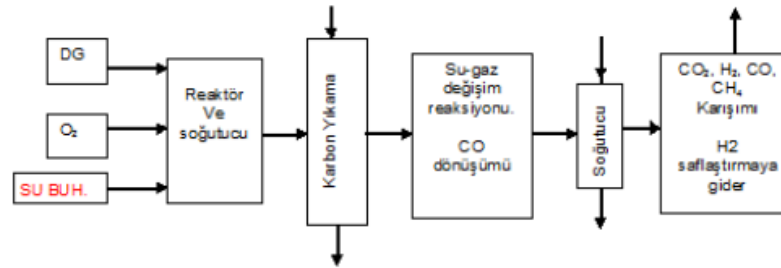
Yüksek H₂ üretimi için kritik öneme sahip olan konu karbondioksitin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Ticari proseslerde CO₂ gazı; amonyak çözeltileri, su, potasyum

karbonat, metanol ve su gibi sıvılar kullanılarak karşı-akım absorpsiyonundan faydalanılarak ayrılmaktadır [30].

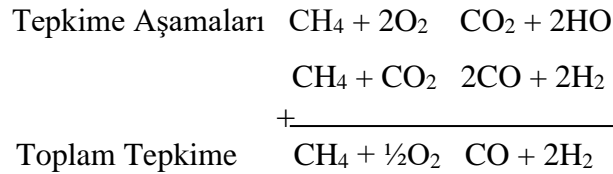
2.1.3.2. Kısmi oksidasyon

Kapalı bir yanma odasında hidrokarbonun su buharı eşliğinde, kısıtlı miktarda O₂ ile alev sıcaklığı 1300-1500 °C aralığında katalitik olmayan kısmı bir yanma reaksiyonu gerçekleştirilmektedir.

Oluşan reaksiyon ile CO, CO₂, CH₄ ve H₂ içeren sentez gazı üretilmektedir (Şekil 2.5). Son kademe hidrojen diğer gazlardan ayrıştırılır [35].



Şekil 2.5. Kısmi Oksidasyon Süreci Akış Şeması [33,35].



Gerçekleşen toplam denklem ekzotermik bir tepkimedir ve aynı koşullar altında ısının geri kazanımı sağlanabilir [33].

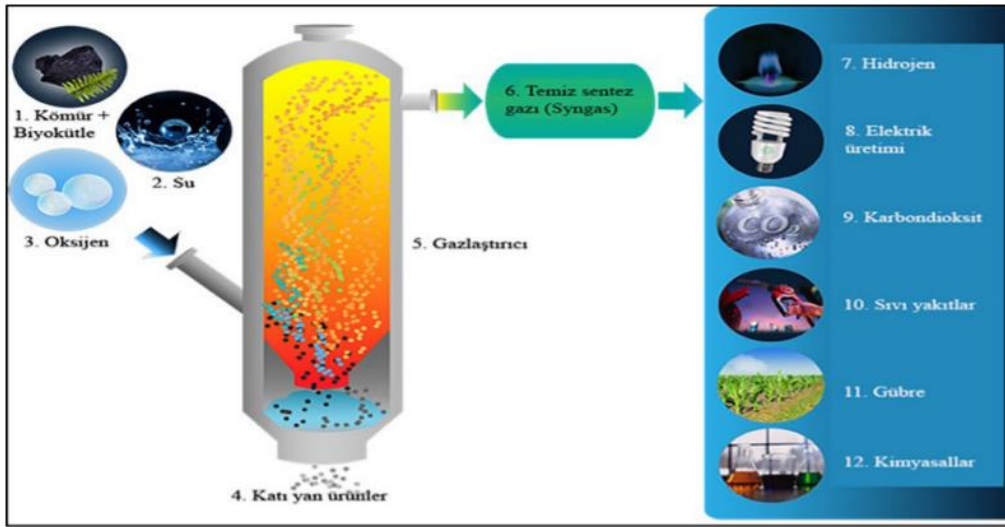
2.1.3.3. Kömürün gazlaştırılması

Kömürün kısmi oksidasyonu ya da kömür gazlaştırma ile H₂ üretimi yöntemidir. Dünyada halihazırda üretimi yapılan hidrojen miktarının %18'i kömürden elde dilmektedir. Doğalgaza kıyasla maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajları olsa da kömürün doğalgaza nazaran daha düşük çıkartma ve taşıma maliyetleri gibi özellikleri bu dezavantajları tolere etmektedir [30].

Kömürün gazlaştırılma işlemi iki basamakta tamamlanır. İlk basamak piroliz ikinci basamak ise kömür gazlaştırma olarak gösterilmektedir (Şekil 2.6). 300-500 °C sıcaklıklarda düşük molekül ağırlığı olan bileşiklerin tepkimeye sokulur. Bu bileşenler yoğunlaşamayan katran ya da gazlar olarak bilinmektedir. Bu aşamada oldukça yavaş bir prosestir. Kömür yüzeyinde oluşturulan hidrodinamik yüzey içinde difüzyon işlemi

tamamlanır. Oluşan gözenek yüzeylerde kimyasal tepkimeler meydana gelir. Kömürün gazlaştırılması aşamasında yanma hızı gazlaşma sürecini belirlemede önemli bir faktördür [33].

Kömür, biyokütle ve petrokok gibi malzemelerin kontrollü basınç ve sıcaklık altında oksijen ve buhar kullanılarak yanma olmaksızın tamamen kimyasal tepkimeler ile sentez gazına ($CO+H_2$) dönüştürülmesi işlemidir. Sentez gazının içeriği kullanılan hammaddeye göre değişiklik göstermektedir. Bu yöntemle yaklaşık olarak %27 oranında H_2 elde edilir [36].



Şekil 2.6. Gazlaştırma İşlemi Akış Şeması [36].

Elde edilen sentez gazı çeşitli işlemlerden geçirilerek gübreden ulaşıma ve hatta elektrik üretimine kadar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [36].

2.1.4. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretimi

Bu başlık sera gazı salınımı olmayan daha çevreci ve sürdürülebilir kaynaklardan hidrojen üretimini kapsamaktadır. Yeşil enerji kaynakları arasında güneş, jeotermal, dalga, biyokütle ve hidrolik kaynaklar gösterilebilir. Ayrıca geri kazanılan endüstriyel atık ısı ve çöp gazlarında nükleer enerji gibi H_2 kaynaklardan sayılabilir. Temel olarak ısı enerjisi, elektrik enerjisi, biyokimyasal enerji ve foton enerjisi olarak dört kategoride sınıflandırılabilir.

2.1.4.1. Biyokütle enerjisinden hidrojen üretimi

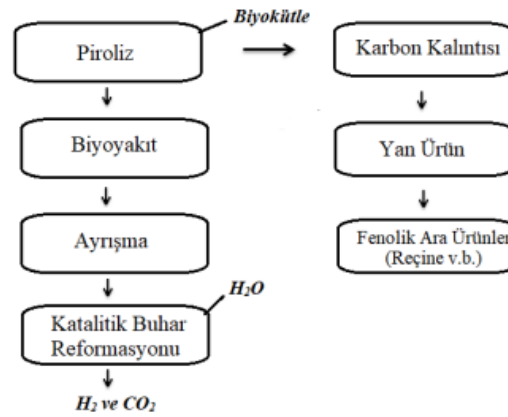
Biyokütle enerjisi kullanılarak H_2 sentezi iki farklı sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; biyolojik ve termokimyasal proseslerdir. Süperkritik su, geleneksel gazifikasyon ve

piroliz yöntemleri termokimyasal yöntemlere aittir. Biyolojik proseslerde ise direkt biyofotoliz, dolaylı biyofotoliz, biyolojik yolda suyun gaza çevrimi, foto fermantasyon ve karanlık fermantasyon olarak gruplandırılmaktadır [33].

2.1.4.1.1. Termokimyasal yöntemler

2.1.4.1.1.1. Piroliz yöntemiyle hidrojen üretimi

Biyokütlenin oksijensiz ortamda 0,1-0,5 (MPa)'da 650-800 K sıcaklıklara maruz bırakılmasıyla katı organik kömür, sıvı yağ ve gaz içerikli bileşenlere çevrilmesidir (Şekil 2.7). Hızlı ve düşük piroliz olmak üzere 2 sınıfa ayrılmaktadır. Hızlı piroliz yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ürünler katı, sıvı ve gaz halde bulunabilir. Ürünler organik kömür olması sebebiyle düşük piroliz genellikle tercih edilmemektedir [33].



Şekil 2.7. Piroliz yöntemi ile hidrojen üretim akış şeması [33].

2.1.4.1.1.2. Biyokütle gazifikasyonu ile hidrojen üretimi

Gazifikasyon yönteminde esas; CO₂, CO, H₂ ve CH₄ gibi maddelerin azot içinde kısmı oksidasyonuna dayanmaktadır. Biyokütle kaynaklarının yapısında bulunan rutubet miktarından dolayı bu yöntemin termal verimliliği oldukça düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda 800-1000 °C'lere ulaşıldığında katran üretimi yapılabilmektedir. Bu süreçte biyokütle kısmi oksidasyona maruz kalır ve karbonlu madde ve gaz üretilir. Üretimi yapılan karbonlu madde ve gaz son olarak saflaştırılır. Mevcut yöntemin en kötü dezavantajı katran üretimidir. Minimum seviyede tutmak için katalizör seçimi ve çeşitli kontroller yapılmaktadır. Diğer bir dezavantajı ise kül oluşumudur, sinterleşme ve kirlenme gibi sebeplere yol açmaktadır. Bu küllerin azaltılması için damıtma işlemi yapılmaktadır [37].

2.1.4.1.1.3. Süperkritik su gazifikasyonu

Bu yöntemde kritik nokta suyun özelliklerinde kimyasal tepkimeler önemli bir ölçüttür. Kritik noktanın altında gaz ve sıvı safhaların her biri değişik özellikler taşımaktadır. Son aşamada kritik noktaya ulaşıldığında sıcaklık 374 °C'nin altındayken basınç 22 MPa'ın altında kalır. Bu şekilde iki safhada benzer özellikler gösterir [33].

2.1.4.1.2. Biyolojik süreçler

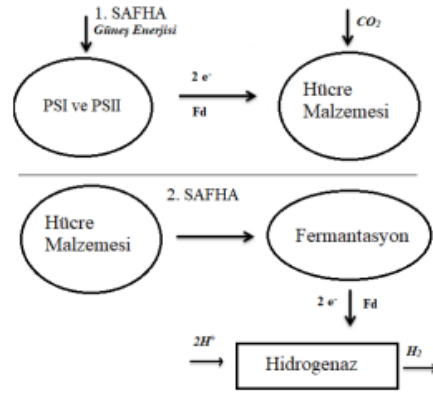
2.1.4.1.3. Direkt biyofotoliz

Direkt biyofotoliz yöntemiyle hidrojen üretiminde, güneş enerjisi ve yosunlar fotosentetik sistemde suyu kimyasal enerjiye çevirirken kullanılır. Direkt biyofotoliz içeren organizmalar yeşil yosunlardan *Chlamydomonas reinhardtii* ve siyanobakterilerden *Synechocystis*'dir. Bu üretim yönteminde oksijen içeriği %0,1'in altında tutulduğu takdirde başarılı bir hidrojen üretimi yapılmış olur. Bu durumun sebebi yöntemde kullanılan hidrojenaz enziminin oksijene karşı dirençsiz olmasıdır [24].

Düşük maliyetli olması direkt biyofotolizin avantajı düşük verimliliğe sahip olması ciddi bir dezavantaj olarak gösterilmektedir. Son yapılan araştırmalar ile verim %15'lere çıkartılmıştır [24].

2.1.4.1.4. Dolaylı biyofotoliz

Dolaylı biyofotoliz iki basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 2.8). İlk adımda karbonhidratça zengin biyokütlenin artırılması için fotosentez yardımıyla biyokütle üretimidir. İkinci adımda ise depolanan bu karbonhidratça zengin biyokütle kullanılarak hidrojen üretimi yapmaktır. Yöntemde su ile siyanobakteri ve mikroalgler kullanılmaktadır [24].



Şekil 2.8. Dolaylı biyofotoliz aşamaları [33].

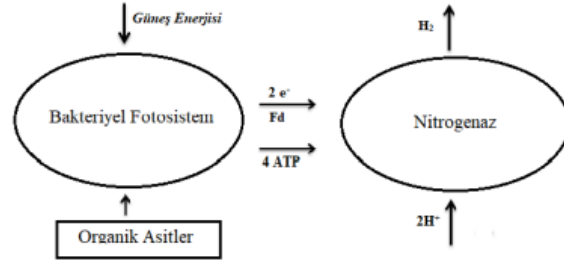
2.1.4.1.5. Karanlık fermantasyon

Karbonhidratlarca zenginleştirilmiş substrat üzerinde anaerobik bakterilerin tepkimesi meydana gelir. Bu işlem mezofilik (25-40°C), termofilik (40-65°C) aşırı termofilik (65-80°C) ve hiper termofilik (80°C üzeri) olmak üzere 4 farklı sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bu aşamalarda üretilen gazlar H₂, CO₂, CH₄, CO karışımlarından oluşmaktadır. Saf hidrojenin ayrılması için çeşitli işlemler gerçekleştirilir ve bu süre içerisinde sistem asetik, bütirik ve diğer organik asitleri de üretir. Oluşan bu asitler sistemin maliyet artışına sebep olmaktadır [24].

2.1.4.1.6. Foto fermantatif süreçler

Fotosentetik bakteriyel aracılığıyla hidrojen üretim yöntemine foto fermantatif yöntem denir. H₂ üretimi için klorofil, phycobilin ve carotenoids'ler gibi ışığı soğuran pigmentler tercih edilmektedir. Elde edilen ışık enerjisinden fotolitik organizmalar içinde bulunan algler ile membran tepkime merkezlerine transfer edilir. Aynı zamanda güneş suyu protonlara, elektronlara ve oksijene ayırır. Nitrogen az katalizörler ise adenin di fosfat ve amonyak oluşturmak için proton ve elektronlar ile azot ve adenin tri fosfatı reaksiyona sokar [24].

Foto fermantasyon işleminin dezavantajı, nitrogenaz enzimi tepkimeyi yavaşlatıcı etkisi ve organik asitlerin sınırlı kullanılışıdır (Şekil 2.9). Buna ek olarak sistemin belirli aralıklarda yüksek enerjiye ihtiyaç duyması gösterilebilir. Bahsedilen bu sebeplerden ötürü foto fermantasyon işlemini H₂ üretimi için daha az tercih edilir kalmaktadır [24].

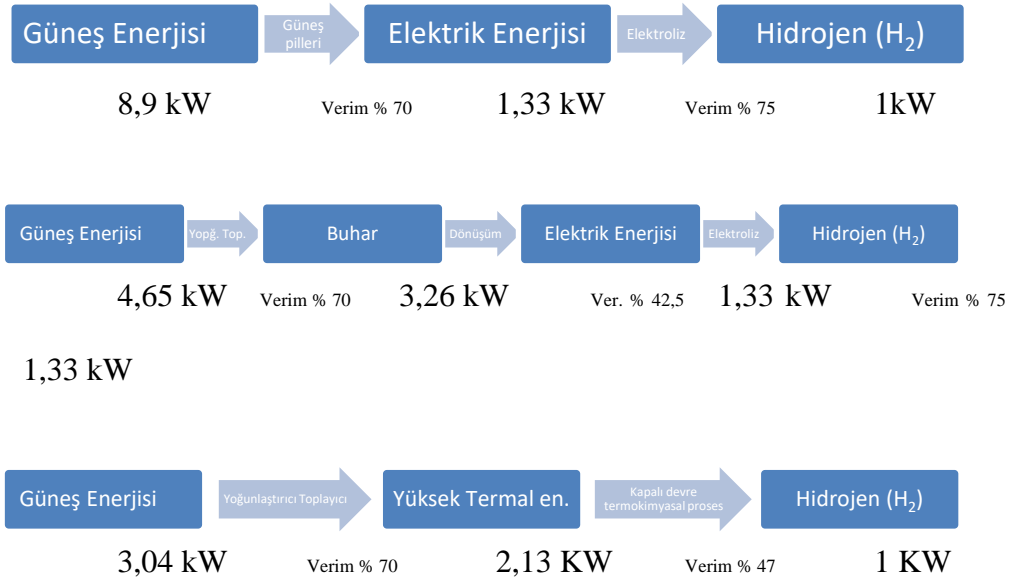


Şekil 2.9. Foto-fermantasyon aşamaları [24].

2.1.4.2. Güneş enerjisinden hidrojen üretimi

Güneş enerjisi kullanılarak H_2 üretimi hem ekonomik hem de çevreci bir süreç olarak gösterilmektedir (Şekil 2.10). H_2 üretimin proseslerinde bazen başlangıç enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır ve bu enerjinin güneşten karşılanması güneş-hidrojen gibi hibrit çalışan sistemlere ilgiyi arttırmaktadır. Özellikle suyun elektrolizi yönteminde fotovoltaiik sistemler kullanılmaktadır.

H_2 üretiminde güneş enerjisinin kullanımı dört ayrı başlık altına incelenebilir. Bunlar; Fotovoltaiik (PV), Fotoelektrokimyasal, Fotobiyolojiksel ve Güneş termal enerjisi olarak gösterilebilir [38].

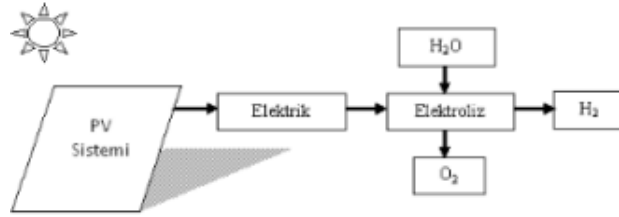


Şekil 2.10. Güneş enerjisi kullanılarak farklı yöntemler ile hidrojen üretimi [41].

2.1.4.2.1. Fotovoltaiik elektroliz ile hidrojen üretimi

H_2 üretimi için en pratik süreç doğru akım yardımıyla su molekülünün H_2 ve oksijene ayrılması işlemi olan elektroliz yöntemidir (Şekil 2.11). Elektroliz için başlangıç

enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır ve güneşten gelen enerji ile doğrudan elektrik enerjisi üretilir sistem için gereken enerji sağlanmış olur [38].

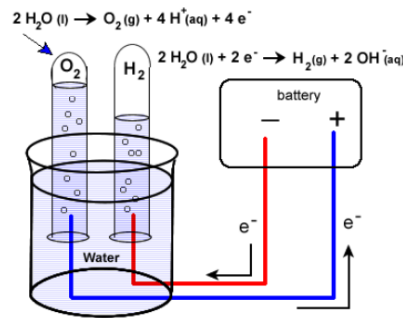
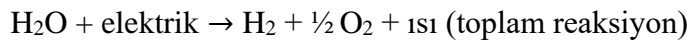
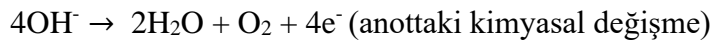
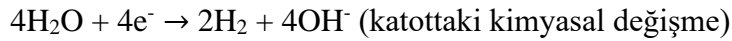


Şekil 2.11. Fotovoltaik sistemle hidrojen üretim şeması [38].

Elektroliz hücresinde genel olarak düzlem bir karbon ya da metal plakalar oluşur. Karşıt yüklere sahip iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı iletken bir sıvı olan elektrolit sıvı bulunmaktadır (Şekil 2.12). Güneşten gelen enerji ile elde edilen doğru akım sistemde bulunan elektrotlara bağlandığında anottan katoda doğru elektron akışı olacaktır. Elektrolit içerisinde yer alan su, pozitif elektrottan çıkan H₂ ve negatif elektrottan çıkan oksijene ayrıştırılacaktır.

Bu sistemde suyun iletkenliğinden daha yüksek bir değere sahip olan, potasyum hidroksit gibi ilave maddeler kullanılır.

Elektrokimyasal tepkimeler aşağıdaki gibidir;



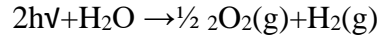
Şekil 2.12. Suyun elektroliz tepkimesi [38].

2.1.4.2.2. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi

H₂ üretiminde güneş ışığı kullanılmasında bir diğer yöntem suyun elektrolizi için ışık toplama sistemleridir. Fotoelektrokimyasal (PEC) adı verilen bu ışık toplama

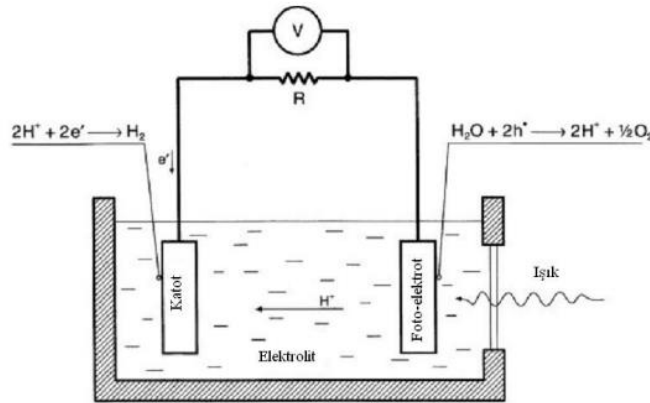
sistemleri absorplayıcı yarıiletkenin anot ya da katodu veya her ikisini de elektrokimyasal hücre içerisinde bulundurulabilir [38].

Homojen elektrolite yerleştirilen yarıiletken anot veya katot güneş enerjisi ile aydınlatıldığında PEC su molekülleri ayrıştırmak üzere gerekli voltajı üretir. PEC H₂ üretimi için gerçekleşecek tepkime aşağıdaki gibidir [38].



Burada h Planck sabitini, ν ise frekansı temsil etmektedir.

Fotoelektrokimyasal hücre temelinde bir yarı iletken elektrot karşı elektrot ve elektrolitten oluşmaktadır. Yarı-iletken fotoelektrot güneş enerjisiyle elektron boşluk çiftleri oluşturmaktadır. Su iki elektrotlu hücre ile güneşten gelen ışık enerjisi elektrik enerjisine çevrilir ve suyun ayrışması için kullanılır (Şekil 2.13). Günümüzde araştırmacılar fotoelektrokimyasal hücrenin yüksek etkinliği için araştırmaları arttırmaktadır [41].

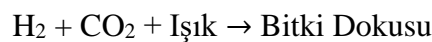
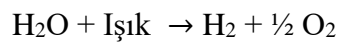


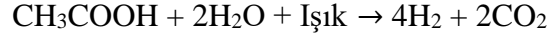
Şekil 2.13. Suyun fotoelektrolizi için fotoelektrokimyasal hücrenin gösterimi [41].

2.1.4.2.3. Fotobiyolojik hidrojen üretimi

Fotobiyolojiksel H₂ üretiminde bitki ve alg fotosentezi ile aynı proses kullanılır. Fotosentetik sistemler genellikle CO₂'yi karbon hidratlara indirgerken hidrogenaz veya nitrojenaz gibi H₂ içeren enzimleri birleştiren fotosentetik prosesin sonunda indirgenme gibi değiştirme şartlarını buldurması olasıdır [38].

Fotosentez reaksiyonları aşağıdaki gibidir;





2.1.4.2.4. Güneş termoliz ve güneş termokimyasal çevrimler

Suyun yüksek sıcaklıklarda termal yollarla parçalanması sonucu H₂ üretilmesi prosesine termoliz adı verilmektedir. Mevcut yöntemle 1400°C ya da daha yüksek sıcaklıklara ulaşıldığında buhar molekülleri oksijen ve H₂ gazlarına ayrılmaktadır. Sıcaklık ne kadar artarsa buhar moleküllerinin parçalanma oranı o kadar artacaktır. Bu durum buhar basıncının düşürülmesi ile de elde edilebilir. İstenilen yüksek sıcaklıklara çıkılması için geniş bir alana düşen güneş enerjisi toplayarak tek bir küçük alana gönderilir. Güneş enerjisinin toplandığı yere güneş kulesi denir ve toplanan ısıyı alıcılara iletir. Böylelikle istenilen yüksek derece sıcaklıklar güneş kaynağından elde edilmiş olur. Sistemde yüzlerce veya binlerce güneş izleme aynaları diğer bir adıyla helyostatlar bulunur. Termoliz yöntemi yüksek verime sahiptir ve herhangi bir ara kimyasal kullanımına gerek duyulmamaktadır. Fakat üretilen hidrojenin saflaştırılması sistemin dezavantajları arasında yer almaktadır [38].

Termokimyasal çevrimler, hem H₂ / O₂ ayrışım problemleri olmadığı hem de termoliz yöntemine kıyasla düşük sıcaklıklarda (700-900 °C) gerçekleşmesinden ötürü kullanım alanı daha geniştir. Yöntemde su ve bir veya birkaç reaktan yüksek sıcaklıklarda kimyasal değişime maruz bırakılır. Yaşanan kimyasal değişimle bazı kimyasal bileşiklerle birlikte O₂ ve H₂ gazları oluşur. Reaksiyonlarda kullanılan reaktanlar tekrar kullanıma uygundur. Bu yöntemde 3 basamak bulunmaktadır; Isı ve elektrik üretimi, termokimyasal açıdan suyun bozunması, oluşturulan oksijen ve hidrojenin saflaştırılması [38].

2.2. Fotokataliz

Fotokatalizör, katalizör ve fotokimya kelimelerinin birleşimidir. Kimyasal dönüşümün başlatılması ya da hızlandırılması amacıyla ışık ve bir katalizör gereklidir. Başka bir deyişle fotokatalizör, katalizörün eşliğinde fotoreaksiyonun hızlanması olarak tanımlanabilir [39].

Kelime kökeni Yunanca phos (ışık) ve katalyo (ayrıştırmak) kelimelerinden türetilen “photocatalys” işlemi bir substratın aktivasyonu için ışığın kullanılması olarak tanımlanır. Fotokataliz prosesinde ışığın absorplanması için fotokatalizörler kullanılır. Fotokatalizörler fotondan yakaladığı enerji ile aktif hale geçer kuvvetli yükseltgen ya

da indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak görev almaktadır. Fotokatalizör ile katalizör arasındaki temel fark; katalizör ısı ile aktif olurken fotokatalizör foton enerjisi ile aktif hale gelir [40].

Fotokatalitik tepkimeler heterojen ve homojen fotokatalizör olarak ikiye ayrılır. Heterojen fotokatalizörlerin homojen fotokatalizörlere kıyasla bazı avantajları bulunur. Bunlar; heterojen katalizörün tekrar kullanılabilirliği, ucuz oluşu ve termal kararlılığı gösterilebilir [39].

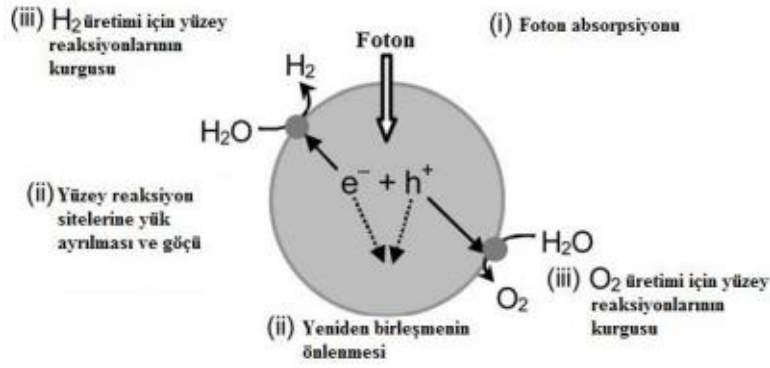
2.2.1. Fotokatalitik hidrojen üretimi

Fotokatalitik H₂ üretimi diğer fotokimyasal yöntemlere göre oldukça basit bir seçenektir. Fotokatalitik H₂ üretimi, ilk olarak fotokatalizörün yüzey tepkimesiyle başlar ve foton katalizör yüzeyinde ya da yüzeye yakın bir bölgede absorplanır. Soğurulan fotonun enerjisine göre farklı uyarılmalar gerçekleşmektedir (Şekil 2.14). Ultraviyole ($1\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$) ve görünür alan ($400\text{ nm} < \lambda < 700\text{ nm}$) ışınmaları genellikle değerlik elektronları uyarmakta ve fotokimyasal tepkimelere yol açmaktadır [40].

Yarıiletkenler, iletkenlik bandını değerlik bandından uygun bir bant boşluğu ile ayıran bir bant yapısına sahip materyallerdir. Gelen fotonun enerjisi bant aralığından daha büyük olduğu durumlarda sırasıyla iletkenlik ve değerlik bandında elektron ve boşluklar oluşur (Şekil 2.14). Meydana gelen bu olay elektrolize benzer redoks tepkimelerine sebep olur. Suyun ayrışmasında; H₂ oluşturmak için su molekülü elektronlarla indirgenir, O₂ oluşturmak içinse boşluklarla yükseltgenir [40].

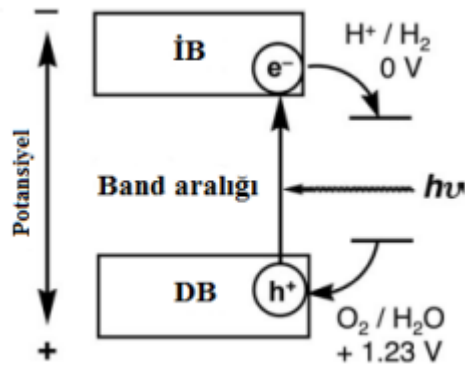
Fotokatalizör seçiminde değerlik bandı, bant aralığı genişliği ve iletkenlik önemli noktalar. Değerlik bant tepe seviyesi O₂/H₂O 'nun redoks potansiyelinden (1.23) daha pozitif olurken, iletkenlik bandının alt seviyesi H⁺/H₂ 'nin redoks potansiyelinden (NHE' a karşı 0 V) daha negatif olmalıdır. Buradan yola çıkarak, su ayrışması için minimum bant aralığı teorik olarak 1008 nm'lik ışığa tekabül eden 1,23 eV olarak hesaplanmaktadır [40].

Su molekülü güneş spektrumunun en düşük enerjiye sahip bölgesini yani infrared ışınları absorplayabilmektedir. Ancak bu bölgenin enerjisi su molekülünün fotokimyasal olarak ayrışması için gerekli enerjiyi sağlamaz. Bu sebeple suyun ayrışabilmesi için ışığı absorplayabilecek bir yarıiletken maddeye ihtiyaç duyulmaktadır [43].



Şekil 2.14. Fotokatalitik süreç [40].

İkinci aşama (ii), transfer edilen elektron (e⁻) ve geride kalan boşluğun (h⁺) yarıiletken-sıvı ara yüzeyine göç etmesine ve elektronun hızlı bir şekilde arkasında bıraktığı boşlukla yeniden birleşmesinin (rekombinasyon) önleyicidir. Gösterilen prosesin etkin ve uygun maliyetli gerçekleştirilmesi kritik öneme sahiptir [40].

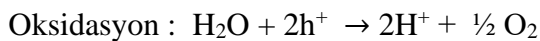


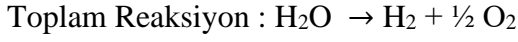
Şekil 2.15. Yarıiletken fotokatalizör kullanılmasıyla suyun ayrışması prensibi [40].

Burada son adım (iii) kimyasal tepkimeleri kapsamaktadır. Oksijenin yüzey reaksiyonlarında önemli kriter yüzeyin karakteri ve niteliğidir. Gelen foton enerjisiyle oluşan elektron ve boşluklar su ayrışmasında yeterli olan termodinamik potansiyele sahip olmasına rağmen redoks tepkimesi için yeterli aktif yüzey olmadığı sürece oluşturulan elektron ve boşluklar tekrar birleşmek zorunda kalacaktır [40].

Yarıiletken sıvı arayüzeyinde redoks tepkimelerinin tamamlanmasıyla oksijen ve hidrojen elde edilir.

Fotokatalizörün yüzeyine temasta olan suyun iletkenlik bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki boşluklar ile girdiği tepkime örnekleri aşağıdaki gibidir [40].





2.2.1.1. Rekombinasyon (Yeniden Birleşme)

Yarıiletken sahip olduğu bant aralığından yüksek enerjiye sahip bir foton absorpladığı takdirde elektron boşluğundan ayrılarak değerlik bandından iletkenlik bandına hareket eder. Bu uyarılma işleminden sonra elektron tekrar eski yerine dönmesi durumu rekombinasyon yani yeniden birleşme ile adlandırılır.

Boşluk ve elektronun yeniden birleşmesiyle bir foton dışarı verilir ve bu saçılan foton enerjisi elektron-kristal sisteminin enerji seviyesindeki değişime bağlıdır [40].

Yarıiletkende yapısında bulunabilecek safsızlıklar yasak enerji aralığında ‘ayrık enerji seviyeleri’ oluşturur. İletkenlik bandının altındaki seviyelere ‘Donör seviyeler’ denirken tam zıt konumunda yer alan bandın üstündeki seviyeler ‘Akseptör seviyeleri’ olarak tanımlanmaktadır. Alıcı ve verici olan bu seviyeler bant aralığındaki geçişler için rekombinasyon merkezi olarak görev alabilirler [40].

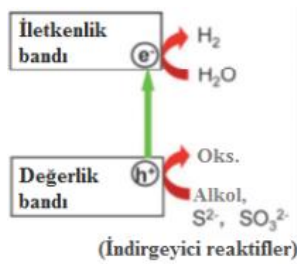
2.2.1.2. Elektron verici sistemlerde fotokatalitik reaksiyonlar

Gelen fotonun enerjisi ile fotokatalizörün değerlik bandında bulunan elektron geride bir boşluk bırakarak iletkenlik bandına geçiş yapıyordu. Meydana gelen elektron ve boşluk çiftlerinin hızlıca rekombinasyon olması sistemin verimini düşürmektedir. Bu dezavantajın ortadan kaldırılması için kurban reaktif ya da boşluk yakalayıcı olarak isimlendirilen elektron verici reaktifler sisteme ilave edilir ve fotokatalitik verim artırılır [40].

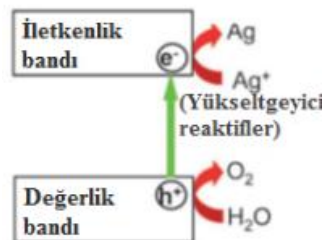
Suyun ayrışması reaksiyonunda fotokatalitik aktivitenin artırılması için donör reaktifler kullanılmaktadır.

Donör reaktif eşliğinde O_2 ve H_2 oluşum tepkimesinin reaksiyonları aşağıda verilmiştir [40].

a) Hidrojen Oluşum Reaksiyonu



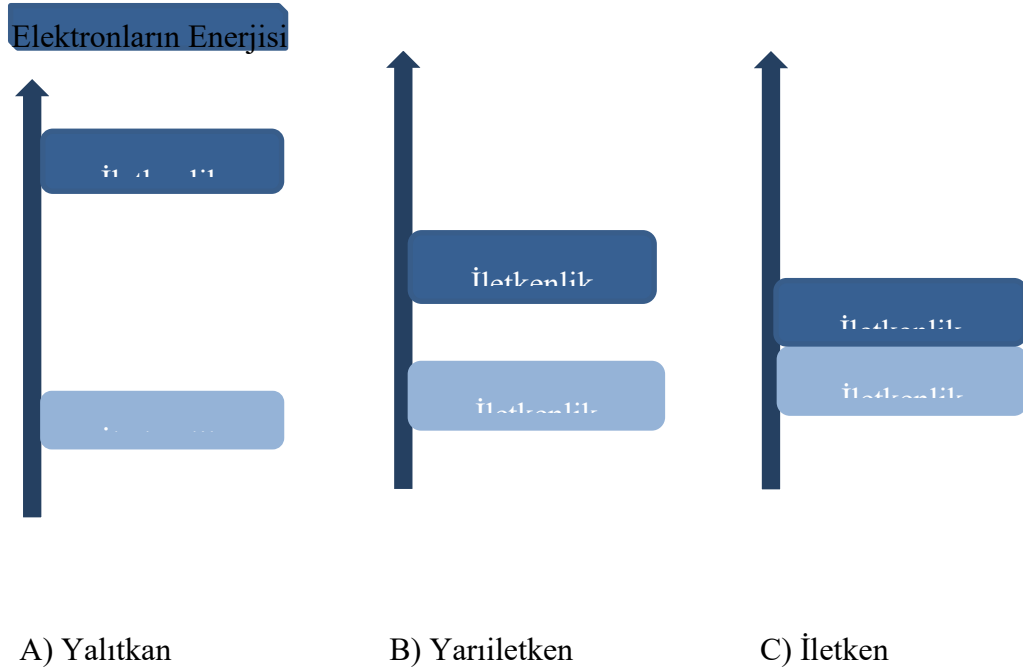
b) Oksijen Oluşum Reaksiyonu



2.3. Yarı İletkenler

2.3.1. Yarı iletkenler ve elektronik özellikleri

Yarıiletken malzemeler atom yapılarında dolu bir valens bandına ve boş bir iletkenlik bandına sahiptirler. Bu malzemelerin iletkenliği yalıtkanlar ve iletkenlerin arasında bir değerdedir. Bantlar, bir malzemede bir elektronun işgal edebileceği muhtemel enerji düzeyleridir. Çekirdeğe uzak dış yörüngede yer alan elektronlara valans elektronlar denmektedir. Valans elektronların bulundupu en yüksek enerji düzeyinde yer alan ve elektronlar ile tamamen dolu olan kismada valans bandı (VB) denilmektedir. Bu bantta yer alan elektronlar katı kristaldeki kimyasal bağları oluşturmaktadırlar. Valans bandın tam zıttı olarak boş veya yarı dolu olan düşük enerji seviyesindeki banda ise iletkenlik bandı (CB) denir ve iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki boşluk yasak band aralığı olarak adlandırılmaktadır [41].



Şekil 2.16. Elektronik yapılarına göre malzeme yapıları

Katıların bant teorisine göre iletken malzemelerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı örtüşmektedir. Bununla birlikte, değerlik bandında bulunan elektronların katı içerisinde serbest dolaşımı mümkündür ve mutlak sıfır noktasından daha yüksek sıcaklıklarda termal enerji kazanarak iletkenlik bandının alt seviyelerindeki bol olan enerji seviyelerine geçebilir [40].

Yalıtkan bir maddede iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasında büyük bir bant boşluğu bulunmaktadır (Şekil 2.16). Bu boşluktan dolayı değerlik bandında bulunan elektronlar iletkenlik bandına geçemez ve iletken özelliği kazanamazlar [40].

Oda sıcaklığında 5 eV'tan küçük olan bant boşluğunda yarıiletkenin değerlik bandında yer alan elektronlar termal olarak uyarılarak iletkenlik bandına geçmelerine imkan verecek enerjiye sahiptirler. Elektronların iletkenlik bandına geçişi sırasında komşu elektronlardaki kovalent bağları kırarak katı içerisinde serbest hareket edebilir. Elektronların uyarılma sonucu ayrılması kovalent bağda boşluklar yaratır ve iletkenlik bu boşlukların hareketiyle sağlanır. Düşük sıcaklıklarda elektronların gerekli enerji aktarılmadığı durumlarda iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasındaki boşluğu aşamayan elektronlar iletkenlik sağlayamaz dolayısıyla katı cisim yalıtken gibi davranır [40,45].

Yarı iletkenler yapısı itibariyle elementel, bileşik ve alaşım yarı iletkenler olmak üzere 3 ana gruba ayrılır;

Si ve Ge gibi aynı atomdan oluşan yarıiletkenlere elementel yarı iletkenler denir ve atomların arasındaki bağ kovalent bağ ile sağlanır.

İki veya daha çok elementin bir araya gelmesiyle oluşan yarı iletkenlere bileşik yarı iletkenler denir. Bileşik yarı iletkenler iyonik ve kovalent bağlanma ile bir arada kalmaktadır.

Bileşik yarı iletkenlere belirli oranlarda farklı bir elementin ilavesi sonucu oluşturulan yarı iletkenlere alaşım yarı iletkenleri denir. Alaşım yarı iletkenleri taşıdığı elementlerden, bant yapısı ve fiziksel özelliklerde farklılaşma gösterebilir.

2.3.1.1. Öz yarı iletkenler ve safsızlık yarı iletkenler

Yarıiletkenler kendi aralarında öz yarı iletken ve safsızlık yarı iletken olarak iki alt gruba ayrılmaktadır. Valans bandı tamamen doluyken iletkenlik bandı bol olan maddelere öz yarı iletken denir.

Bandlardan birinin tamamen dolu diğeri tamamen boş olmasından ötürü maddenin elektriği iletmemesi beklenir. Fakat bu tip maddeler mutlak sıfır noktasına yakın sıcaklıklar elektriği iletmezler. Normal şartlar altında ışık enerjisi ve termal enerji kullanılarak elektronların dolu banddan boş olan banda hareketi sağlanabilir. Bu durumda öz yarı iletkenler iletkenlik kazanabilir. İletkenlikleri ise iletkenlik

bandındaki elektronların ve valans bandındaki boşlukların miktarı ile orantılı olarak artmaktadır [41].

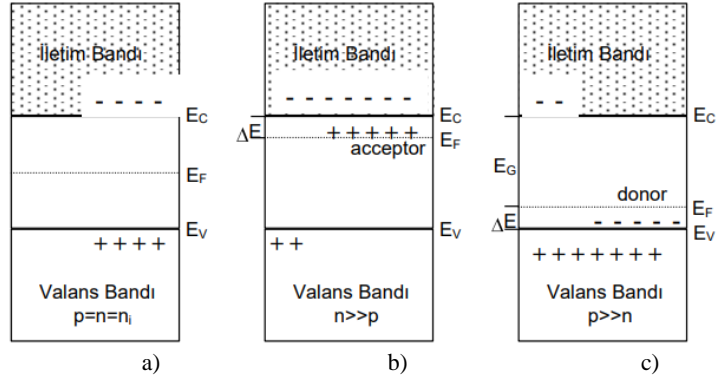
İletkenlik bandı ve balans bandı arasında gerçekleşen elektron transferinin kolaylaştırılması için bu iki band arasındaki boşluğa başka bir band konulabilir. Bu da maddeye başka bir maddenin ilavesiyle mümkündür ve bu tip yarı iletkenlere safsızlık yarı iletkenleri denir. Maddenin eklenmesine rağmen elektron noktansılığı ya da pozitif boşluk oluşması durumunda yarı iletkenler p-tipi veya pozitif yarı iletkenler olarak adlandırılır. Yarıiletkene ilave edilecek maddenin elektron sayısı daha fazla ise enerji aralığına bu kez dolu band konulmuş olur. Dışarıdan dolu band eklenerek elde edilen yarıiletkenler n-tipi ya da negatif yarıiletken olarak adlandırılır [41]. Safsızlık yarı iletkenlerinin üstünlüğü, yarı iletken özelliklerini çeşitli maddelerin ilave edilmesiyle değiştirilmesidir. İstenilen yarı iletkenlik özellikleri bu şekilde kazandırılır.

2.3.1.2. Fermi seviyesi

Bir enerji düzeyinin bir elektron tarafından işgal edilme olasılığının %50 olduğu enerji düzeyi olarak tanımlanır. Yasak band aralığı içerisinde herhangi bir yerde bulunabilir. Fermi seviyesi yarıiletkenin çeşidine ve genişliğine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir [41].

2-tip fermi seviyesi aşağıda sıralanmıştır (Şekil 2.18):

- a) Fermi seviyesi yasak bant aralığının ortasında bulunuyor ise (intrinsic) yarıiletkenler,
- b) Fermi seviyesi iletkenlik bandının kenarına yakın bir konumda ise n-tipi yarıiletkenler
- c) Fermi seviyesi valans bandına yakınsa p-tipi iletkenler olarak adlandırılır.



Şekil 2.17. Yarı iletken yapılarında enerji bantları: (a) öz yarı iletken (b) n-tipi yarıiletken (c) p-tipi yarı iletken [41].

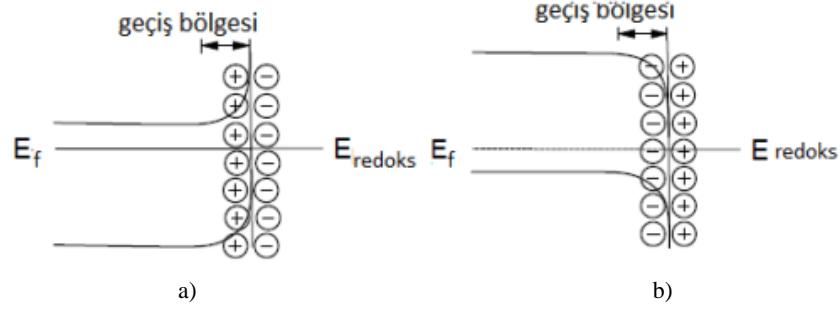
2.3.1.3. Yarı iletkenlerin elektro kimyası

Enerjinin bir değere kadar akmasına imkan tanımayan belirli bir enerji düzeyinden sonra sonsuz küçük direnç gösteren madde olarak gösterebileceğimiz yarıiletkenler periyodik tabloda üçüncü ve beşinci gruba ait elementlerdir. Son yörüngelerinde elektron alıcılığı ya da vericiliği yalıtkanlardan az iletkenlerden fazladır.

Yarı iletkenin sahip olduğu değerlik elektronun iletkenlik bandına hareketi termal ya da fotokimyasal etkiler ile elde edilebilir. Buna ek olarak yarı iletken maddeye ayrıca bir element ilavesiyle (doping) yük taşıyıcılarının üretimi gerçekleştirilir.

Elektrot ve Elektrolit çözeltisi arayüzeyinde dengenin oluşturulması için her ikisinin de elektrokimyasal potansiyelinin aynı değerde olması gerekir. Yarıiletkenin redoks potansiyeli fermi seviyesi ile belirlenirken çözeltinin elektrokimyasal potansiyeli elektrot çözeltisinin redoks potansiyeli ile belirlenmektedir. Bu iki potansiyelin aynı olmadığı durumda iki fazın dengelenmesi adına çözelti ve yarıiletken arasında bir yük hareketi oluşturulmalıdır [41].

Genellikle p tipi yarıiletkenlerde fermi düzeyi çözeltinin redoks potansiyelinin altında yer almaktadır. n tipi yarıiletkenlerde ise E_f elektrolitin redoks potansiyalinden daha yüksek bir değere sahiptir. Bu potansiyellerin yarattığı fark ile aşağı ve yukarı bant bükülmeleri yaşanmaktadır. n tipinde yukarı doğru p tipinde ise aşağı doğru bükülme gözlenir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Yarı iletken ve elektrolitin denge durumunda bant bükülmesi:(a) n-tipi yarı iletken (b) p-tipi yarı iletken [41].

2.3.2. Fotokatalizde yarıiletkenlerin önemi

Fotokataliz işleminde ısı, ışık gibi sistem performansını etkileyen çeşitli parametreler bulunmaktadır. Bu parametreler arasında en önemlilerinden biri de yarıiletken seçimidir. Güneş kaynağından gelen foton enerjisinin elektrokimyasal enerjiye dönüştürülmesi için yarıiletken yüzeyinde güçlü bir oksidasyon meydana gelmektedir. Foton enerjisinin soğurulmasıyla yarıiletkende uyarılan elektron değerlik bandından iletkenlik bandına geçer. Böylelikle yarıiletken yüzeyinde elektron-boşluk çiftleri oluşur. Bu döngünün tekrarlanabilirliği yarıiletken cinsine göre değişiklik göstermektedir. Metal gibi materyallerde oldukça kısa süreli olurken ametallik malzemelerde bu döngü daha uzun vakit almaktadır. -Fotokatalizör seçiminde dikkat edilmesi gerekenler:

- Uygun maliyetli olması
- Dış etmenlere karşı dirençli olması, etkilenmemesi
- Aktif duruma geçebilmesi için görünür bölgedeki ışınların yeterli olması
- Kolay sentez edilebilir olması
- Zehirsiz olması
- Fotoaktivitesinin yüksek olması
- Elektron transfer sürecinin çok hızlı olması
- Bant aralığı geniş olan fotokatalizörün İB (iletkenlik bandı) seviyesi, sudan hidrojen oluşum potansiyeline (E_{H_2/H_2O}) kıyasla daha negatif olmalıdır.

Saf ve nano ölçekte kristal yapıya sahip, geniş yüzey alanı olmasıdır. Bu özelliklerden herhangi biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsedilemez [46].

2.3.3. Nanopartikül yarı iletkenler

Nanoteknoloji, 1-100 nanometre ölçeğinde yapıların araştırılması ve geliştirilmesi için oluşturulmuş bir alandır. Nano kelimesinin etimolojik kökenine bakacak olursak Yunancadan geldiğini ve ‘cüce’ anlamına geldiğini görmekteyiz. Nanopartiküller, nanoteller, nanokristaller, nanotüpler, ve nanoçubuklar olarak alt gruplara ayrılmaktadır. Polimerik, metalik ve inorganik olmak üzere kimyasal bişelimlerine göre de ayrıca sınıflandırılmaktadır [61].

Boyut, morfoloji ve şekillerine göre de alt gruplara ayrılan nanopartiküller son yıllarda bir çok araştırmaya konu olmuşlardır. Nanopartiküller, sağlık, kozmetik, tarım ve sanayinin bir çok alanında kendine yer bulmaktadır. Bu geniş kullanıma sahip olmasındaki ön önemli özellikleri küçük boyutlarda ve geniş yüzey alanına sahip olmalarıdır [61,62].

Nanopartiküller kendisini oluşturan yapı taşlarına göre farklı sınıflandırmaya sahiptirler (Tablo 2.5).

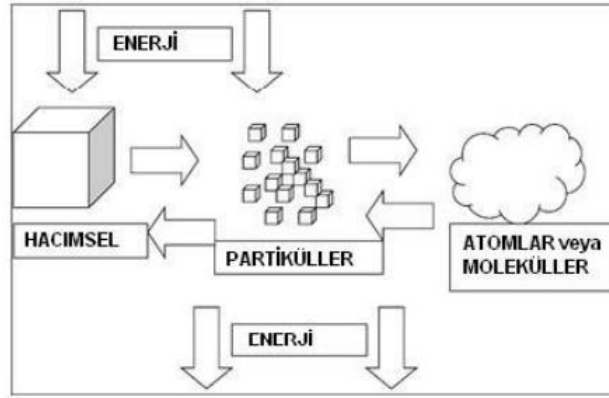
Tablo 2.5. Nano yapıların sınıflandırılması [63]

Karbon Bazlı NP	İnorganik Bazlı NP	Organik Bazlı NP	Kompozit NP
Fullerenler (C60)	Altın	Dendrimerler	Kitosan
Karbon NP (CNT)	Gümüş	Miseller	Poliaktik asit
Grafen (Gr)	Titanyum dioksit	Lipozomlar	Hidroksi etil metakrilat
Karbon nanofiberler	Çinko oksit Demir oksit	Polimer NP	

2.3.3.1. Yarı-iletken nanopartikül sentez yöntemleri

Nanopartiküllerin üretiminde, aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı olam üzere iki yaklaşım söz konusudur (Şekil 2.20). Basit bir şekilde açıklamak gerekirse hacimsel maddenin çeşitli kimyasal, mekanik işlemler sonrasında nano boyutlara kadar hacimlerinin düşürülmesine yukarıdan aşağı (top down) denir. Tam tersi durumda ise

atomik ya da moleküler boyutlarda bulunan yapıların çeşitli kimyasal tepkilemeler ile boyutlarının büyütülmesi ve parçacık oluşturma yaklaşımına da aşağıdan yukarı (bottom up) yaklaşımı olarak gösterilmektedir [59].



Şekil 2.19. Nano-parçacık üretiminde kullanılan yaklaşımlar.

Son yıllarda fito nanoteknoloji yaklaşımına yani bitki özlerinin kullanılmasıyla nanopartikül sentezi yöntemine ilgi artışı görülmektedir. Bu yaklaşım benimsenerek geliştirilen nanopartiküllere yeşil sentez adı verilmektedir. Yeşil sentez metodu ile enerji tasarrufu, çevre kirlenici özelliğin olmaması ve diğer ekonomik sebeplerinden ötürü yöntem büyük ilgi gösterilmektedir [64].

Yeşil sentez yöntemiyle özellikle altın, platin ve gümüş gibi değerli metal bazlı nanopartiküllerin sentezine yönelik araştırmalar sayısını gittikçe arttırmaktadır. Tüm avantajlarına ek olarak yeşil sentez metodunun en büyük avantajı hücre kültürlerini oluşturmak için ayrılan sürenin ortadan kaldırılması ile kazanılan zamandır [64].

2.3.3.2. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal ve solvotermal olarak iki benzer süreç ile incelenebilir. Bu noktada hidrotermal yöntem, suda çözünen maddelerin yüksek sıcaklık ve buhar basıncı yardımıyla kristalleştirilmesidir. Otaklav kullanılarak gerçekleştirilen bu yöntemde kontrollü basınç ve sıcaklık ile yürütülmektedir. Kullanılan organik çözelti, sistemin suyun kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasına izin vermektedir. 100°C sıcaklık altında ve <1 atm koşullarında su çözünmeyen yani sulu çözeltisi olmayan maddeler için kristalleştirme yapılabilmektedir.

Uygulanan bu yöntemde kullanılan çözücünün organik ya da su olarak tercih edilmesi yöntemi solvotermal ve hidrotermal olarak ayırmaktadır. Organik çözücü kullanılması durumunda solvotermal, çözücü olarak su kullanılması durumunda ise hidrotermal olarak

adlandırılır. Bu yöntemin kimyasal reaksiyonun kontrollü olması, homojenlik ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi gibi bazı avantajları bulunur. Sistemin en büyük avantajları arasında ise herhangi bir dış etkene ihtiyaç duymaması gösterilebilir.

Hidrotermal, solvotermal yöntemin sol-jel yöntemiyle arasındaki en mühim fark sol-jel yönteminin yüksek maliyetidir [59].

2.3.3.3. Sol-jel yöntemi

Nanokompozitlerin üretiminde önemli bir yer alan sol-jel yöntemi, geleneksel yöntemler ile karşılaştırıldığında daha yüksek saflık, spesifik yüzey alanı ve homojenlik sağlamaktadır. Bu özellikleri sayesinde daha iyi bir mikroyapı ve metalik parçalar ile teması kontrollü gerçekleştirilebilmektedir. Tekrarlanabilir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gibi avantajları vardır [58].

2.3.3.4. Elektrokimyasal sentez

Maddelerin katı yüzeylerimde inorganik depozitlerin meydana getirilmesi için tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntem genellikle elementel tablonun III-V ve II-VI grupları arasında oluşturduğu bileşik yarıiletkenlerin sentezinde kullanılır.

Yöntemin çalışması, elementel haldeki metalin oksitlenmesi daha sonra çözeltiye geçen metal iyonlarının katotta indirgenmesi esasına dayanır. Bu yöntem ile 4 ve 8 nm aralığındaki boyutlarda parçacıklar elde edilebilir [58,59].

2.3.3.5. Mikrodalgaya dayalı sentez

Dalgaboyu 1m ve 1mm aralığında değişim gösteren elektromanyetik dalgalar olarak tanımlanabilir. Radyo ve infrared dalga boyları arasında yer almaktadır. Sentezde kullanılacak karışım uygun bir kaba alınarak mikrodalga enerjisine maruz bırakılır. Absorbe edilen enerji moleküllerin kendi aralarında etkileşime geçmesine sebep olur ve bu etkileşimden doğan sürtünmeler sonucu dalga enerjisi ısı enerjisine çevrilir.

Klasik ısıtma yöntemine kıyasla maddenin içerisinden ısıtılmasıyla oluşturulan yöntem sayesinde reaksiyonlar daha kısa süreli olur ve vakit tasarrufu sağlar. Bu tasarruf ayrıca maliyeti düşürdüğü gibi elde edilen ürünün saflığında da bir avantaj sağlamaktadır [59].

2.3.3.6. Kimyasal buhar depozisyonu

Sürtünme ile kıvılcım üreterek oluşturulan bu sistem 1800'li yıllara kadar uzanmaktadır. Mikron altı boyutlarda parçacık elde etmek için kullanılan bu yöntemde, enerji yardımıyla ince film tozlar ile gaz fazı ürünler ortaya çıkarılmaktadır [59].

2.3.4. Gümüş nanopartiküller

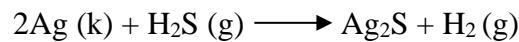
Eşit miktarda pozitif iyonları ve iletim elektronlarına sahip serbest bir elektron sistemi olan gümüş ciddi potansiyelleri barındırmaktadır. Gümüş nanopartiküller, kimyasal stabilite, iletkenlik, antifungallık, antiviral ve bunlar gibi pozitif karakteristik özellikleri ile dikkat çekmektedir [63].

AgNP'lerin elektriksel, termal, optik özelliklerinin yüksek performanslı olması sebebiyle su ve atıksu arıtımı, elektronik malzemerde iletkenlik, biyomedikal anlamda antibakteriyel imalatı gibi geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. AgNP'ler plazmonik yapıları sayesinde ışığın soğurulmasına ve saçılmasına destek sağlamaktadır. Bu özelliği sayesinde kanser hücrelerinin görüntülenmesinde dahil görev alabilmektedirler [62,63].

2.3.4.1. Gümüş sülfür nanopartiküller

Gümüş ve sülfür elementlerinin oluşturduğu inorganik bir bileşiktir. Ag₂S kapalı formülü ile gösterilmektedir. Ag katyonlarının oluşturduğu gri tonlarda bir katı malzemedir.

Doğada sülfid halde Argentite ve Acanthite minarellerinde bulunabilir. İki mineralde siyah parlak kristallik yapıya sahiptir. Gümüş sülfür yapısının oluşumu aşağıdaki reaksiyonda gösterilmiştir.



Gümüş sülfür polimorfik yapılara, optoelektronik ve çekici elektronik özelliği taşımaktadır. Güneş pilleri ve diğer fotovoltaik uygulamalarda yarı iletken olarak ciddi bir potansiyele sahiptir.

Gümüş kaplamaların bulunduğu dekoratif ürünlerin zamanla kararmasındaki neden, gümüşün oksidasyonu değil, ortamda bulunan düşük konsantrasyonlardaki hidrojen sülfür ile verdiği tepkimedir. Buna örnek olarak bitki ve hayvanların çürümesi ya da bozulması gösterilebilir [68].

2.3.5. Altın nanopartiküller

Altın nanopartiküllerin keşfi Michael Faraday'ın çalışmaları ile yapılmıştır. Altın nanopartiküller. Altın nanopartiküller farklı maddelerin tranferinde taşıyıcı olarak cazip bir adaydır. Antibiyotik gibi tedavi edici ilaçlar altın nanopartiküller ile kovalent ya da iyonik bağ kurarak. Kimyasal bağlanmanın mümkün olduğu kadar fiziksel yollarla absorpsiyonları da mümkündür [63].

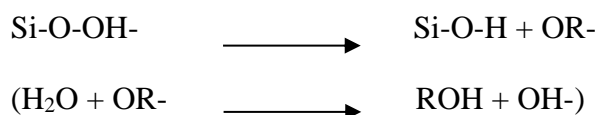
Altın nanopartiküller antikanser ilaçların ve sisplatin, oksiplatin benzeri platin ihtiva eden kemoterapötiklerin taşınmasında geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Diğer metalik nanopartiküller gibi altın nanopartiküllerde hem tedavi hem de kanser gibi hastalıkların görüntülenmesinde etkin olarak kullanılmaktadır. Altın nanopartiküller kütle enerji katsayısı ve yüksek atom numarası ile tanı ve tedavide diğer nanopartiküllerden üstünlerdir. Metalik nanopartiküllerin tedavi uygulamasından sonra bir kısmının vücuttan atılamaması ve toksisiteye neden olması dezavantaj olarak belirtilmelidir [63].

2.3.6. Silika nanopartiküller

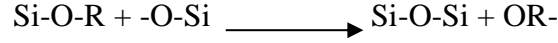
Dünyada organik ve inorganik hibrit materyaller içerisinde silika-polimer hibrit materyaller en yaygın olarak rapor edilmektedir. Bu yaygınlık, üretim yöntemlerinin kolaylığı ve kapsamlı kullanım alanları ile açıklanabilir. Silika nanopartiküller başlıca; boya, plastik bağlayıcı ve kauçuk üretiminde kullanılmaktadır. Sektörel açıdan bakılacak olursa otomotiv, elektronik, beyaz eşya, havacılık ve diğer tüketim ürünlerinde kullanılmaktadır [66].

Stöber, Bohn ve Fink 1968 senesinde isimlerinin baş harflerinden ilham alarak SFB adıyla silika nanopartiküller için bir üretim metodu geliştirmiştir. Bu yöntem ile silika alkoksitlerin, Si(OR)_4 hidroliz reaksiyonu neticesinde, hidroliz olarak siloksan (Si-O-Si) grupları meydana getirerek mikron boyutlarında birbirlerine yapın çaptaki küresel partiküllerin sentezine basit bir yöntem önermektedir. Sentez sırasında silika alkoksit katalizör ve çözücü olarak kullanılır. Tepkimede pH aralığı 7-11 olarak gerçekleşir ve böylelikle elektrostatik itme kuvveti ile partiküllerin yoğunlaşp topaklaşması engellenmektedir [67].

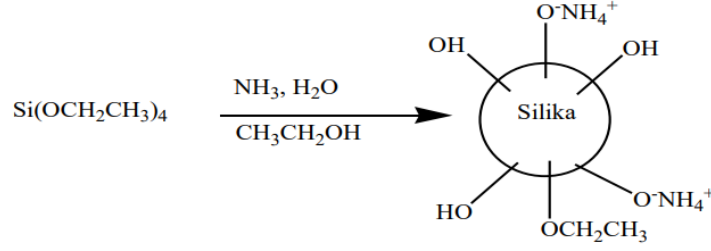
Hidroliz Reaksiyonu



Kondenzasyon Reaksiyonu



Silika kaynağı olarak sıklıkla TEOS (tetraetoksiortosilikat) çözücü için de alkol birleşikleri ya da saf alkoller (genellikle etanol) ve katalizör görevinde ise amonyum hidroksit ve amonyak kullanımıyla literatürde çok karşılaşılmaktadır [67].



Şekil 2.20. Silika parçacıklarının stabilizasyonu [67].

Şekil 2.20’de gösterildiği gibi amonyak çözeltisinin kullanılmasında silika partikülleri elektrotatik itme kuvveti ile stabilize edilmiştir [67].

2.3.7. Demir oksit nanopartiküller

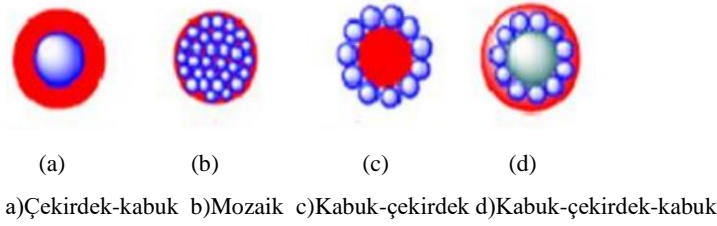
Doğada 16 bileşik halde demir oksit bulunmaktadır. Teknolojik açıdan önemi bir hayli fazla olan bu geçiş metallerinden başlıca önemli olanlar aşağıda Tablo 2.6’da gösterilmiştir.

Tablo 2.6. Başlıca demir oksitler

Mineral Adı	Kimyasal Formül
Magnetit	Fe_3O_4
Maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$
Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$
Ferrosit	$\delta\text{-FeOOH}$
Ferrihidrit	$\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Magnetit siyah renkte ferrimanyetik mineraldir. Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarının her ikisini de barındırır. Ters spinel yapıda olup kayaların manyetik özelliğinden sorumludur. Yön bulma işlevinden ötürü kuşlar, bakteriler, böcekler ve memeliler gibi bir çok canlı yapısında bulunmaktadır.

Maghemit kahverengi-kırmızı karışımı bir renkte ferrimanyetik mineraldir. Magnetitin hava ve toprakla teması sonucunda oluşur. Bilinen en eski demir oksit minerali olan Hematit kayalarda ve toprakta bol miktarda bulunmaktadır. Mineral halde kırmızı kristallenmiş halinde ise siyah veya gri renge sahiptir. Demiroksitler dört farklı şekilde fonksiyonel niteliğe sahip olabilmektedir. Şekil 2.21’de gösterildiği gibi yapısal farklar nanopartiküllerin kullanım alanına ve amacına göre değişkenlik gösterebilmektedir [67].



Şekil 2.21. Fonksiyonelleştirilmiş demir oksit nanopartiküller [67].

Demiroksit partikülü çekirdek kısmında yer almaktadır. Kabuk kısmında ise organik bir molekül olabilir. Bu iki yapı birbirine kimyasal bağlarla bağlanmaktadır. Yapılan bağlanma ile nanopartiküller magnetik, elektrik ve optik özelliklerinde farklılaşmalar gözlenir [67].

Demir oksit bileşimlerinde demir 3 değerlikte de bulunabilmektedir. Demir oksitlerin neredeyse tamamı kristal yapıdadır.

Manyetik nanopartiküller manyetik alanda bir değişim uygulanmasıyla manyetik momentlerinde meydana gelen hareket ile ısı açığa çıkmaktadır. Bu sebeple parçacıklar manyetik hipertermi için uygundur. Hipertermi, kanser hücrelerinin ısıtılması ile kanserli hücrelerin tedavisinde kullanılan bir yöntemdir. Bu ısıtma manyetik nanopartikülün manyetik doyumuna ve boyutuna bağlı olarak etki süresi değişmektedir [67].

İlaç taşımada nanopartikülün çevresini saran inorganik veya organik kabuk kısmına moleküller bağlanır. Bu bağlanan yükler enzim, toksin, folik asit ve diğer ilaçlar olabilmektedir.

Demir oksit nanoparçacıkların bir diğer görevi de tanı için kullanılan görüntüleme aşamasında kullanılmaktadır. Görüntü kontrastını artırarak daha doğru tanı fikirlerinin oluşturulmasına katkı sağlamaktadır. Demir oksit nanopartiküllerin kalp ve

beyin enfarktüslerinde ve karaciğer lezyon ve tümörlerinde görüntülenmesinde ajanı olarak kullanımı son yıllarda artmıştır [67].

2.3.8. Fotokataliz için bazı önemli yarı iletkenler

Yüksek verimlilik ile çalışması istenen fotokatalizörler için araştırmaların sayısı her geçen gün artmaktadır. Düşük maliyetli, yüksek performanslı, zararsız ve sürdürülebilirlik yeteneği arttırılmış yarıiletken geliştirilmesi için farklı disiplinlerden araştırmacılar bir araya gelerek çalışmalar yürütmektedir. Yapılan tüm çalışmalar ile ön plana çıkan bazı yarı iletkenlere aşağıda yer verilmiştir.

2.3.8.1. Yarı iletken olarak Ag₂S/g-C₃N₄

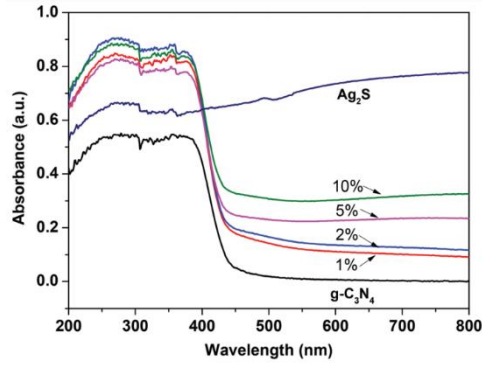
Bu zamana kadar fotokatalizör olarak çeşitli yarıiletkenler kullanılmıştır. Geliştirilen bu yarıiletken materyallerin belirli avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Fotokatalizör olarak en çok kullanılan yarıiletkenler arasında, oksitler, sülfidler, oksinitrürler, ve nanokompozitler gösterilebilir [51].

Metal içermeyen yarı iletken fotokatalizör olarak, grafiti karbon nitrür (g-C₃N₄) uygun iletkenlik bant seviyesi ile fazlaca dikkat çekmektedir. Fakat bu yarıiletken, yetersiz güneş ışığı Emilimi düşük yüzey alanı ve yüksek rekombinasyon oranı gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Nanoyapılandırma, doping ve ko katalizleme gibi fotokatalitik performansın geliştirilmesi için çok sayıda girişimde bulunulmuştur. Pt'nin yardımcı katalizör olarak performans göstermesi durumunda fotokatalitik aktivitede ciddi iyileşmeler gözlenmiştir. Pt'nin nadir bulunan bir element oluşundan dolayı pahalı olması fotokatalizör olarak kullanılması önünde ciddi bir engel oluşturmaktadır.

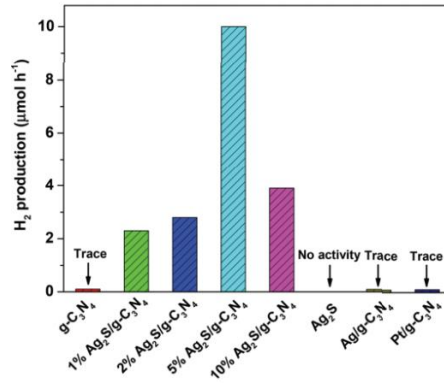
Son yıllarda, Cd ve Pb bazlı metal sülfid nanopartikülleri gibi metal sülfid nanopartiküller, dar bant boşlukları ve yüksek kuantum verimlilikleri sebebiyle kompozit fotokatalizörlerin yapımında büyük uyandırmıştır [51].

Gümüş sülfür (Ag₂S), 1,1 eV'luk dar bir bant aralığına sahiptir ve ayrıca doğrudan büyük bir soğurma katsayısına sahiptir. Görünür ışıkta yüksek fotokatalitik H₂ üretim aktivitesi ve basit sentezlenmesi gibi özellikleri sayesinde Ag₂S fotokatalitik H₂ üretiminde geniş uygulama alanı bulmaktadır (Şekil 2.22).

Ag₂S/g-C₃N₄ kompozitinin, g-C₃N₄'üne kıyasla önemli ölçüde geliştirilmiş fotokatalitik H₂ üretimi sergilediği gözlenmiştir (Şekil 2.23). Pt yerine Ag₂S daha ideal olarak seçilmiştir [51].



Şekil 2.22. Saf Ag_2S , C_3N_4 ve $\text{Ag}_2\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ kompozitinin UV-vis spektrumları [52].



Şekil 2.23. Numunelerinin fotokatalitik H_2 evrim aktivitesinin karşılaştırılması (60 mL distile su, görünür ışık altında (12 W, 420 nm)) [52].

Şekil 2.22’de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ kompozitlerinin yanı sıra %25 metanol sulu solüsyonundan (20 mL metanol) saf $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_2S , $\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve ağırlıkça %1,0 $\text{Pt}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ numuneleri karşılaştırılmıştır.

Yavaş hidrojen üretimi reaksiyonu termodinamiği ve kinetiği nedeniyle su elektroliz işlemi sırasında enerji dönüşüm verimliliğinin artırılması ve enerji tüketiminin azaltılması için yüksek performansla sahip fotokatalizörler gereklidir. Geçtiğimiz yıllarda, Platin (Pt) mükemmel fotokatalitik aktivite göstermiştir. Fakat ticarileşmesi önünde maliyet, az bulunabilirlik ve zayıf stabilite nedeniyle fotokatalizör araştırmaları farklı noktalara yönelmiştir [52].

2.3.8.2. Yarı iletken olarak NiMoO_4

Geçiş metali molibdat, düşük maliyet, kolay erişebilirlik, yüksek redoks aktivitesi ve çevre uyumluluğu nedeniyle süper kapasitör elektrot malzemeleri ailesinde önemli bir yer almaktadır. CoMoO_4 nanoçubuklar için özgül kapasite 114,4, $\text{MnMoO}_4 / \text{CoMoO}_4$

de 183,1 , NiMoO₄.H₂O nanokümelinde 1 amper 680 F g⁻¹ olarak kayda geçmiştir. NiMoO₄, Ni²⁺'nın yüksek elektrokimyasal aktivitesi ve teorik kapasitans değerinin yanı sıra Ni ve Mo'nun kombinasyonundan elde edilen zengin redoks reaksiyonları nedeniyle özellikle araştırma ilgisini giderek daha fazla çekmektedir. Ayrıca tekli NiMoO₄'ün kapasitans performansları, düşük yüzey alanı ve zayıf iletkenlik gibi özellikleri sebebiyle henüz pratik uygulamayı karşılayamamaktadır [53]. Bu nedenle, NiMoO₄ bazlı kompozit geliştirmek, yüksek yüzey alanı ve iletkenliği olan bazı substratları dahil ederek elektrokimyasal enerji depolama özelliklerini geliştirmek üzere çalışmalar yapılabilmektedir. Bu kapsamda, NiMoO₄/karbon nanoçubukların mükemmel elektrokatalitik aktivite ve kararlılık gösterdiğini ortaya konmuştur. Mükemmel döngüsel kararlılık ve yüksek özgül kapasitans, NiMoO₄/grafen kompoziti ile de sağlanmıştır [53].

NiMoO₄ katkılı yarıiletkenlerin, su elektrolizi H₂ üretiminde soy metal bazlı katalizörlerin yerine kullanılabilmesine umut vermektedir. Yüksek katalitik aktiviteye, uzun vadeli kararlılığa ve düşük maliyetli çok işlevli elektrokatalizörler geliştirmek elektrokatalitik enerji dönüşümü için kritik önem arz etmektedir. Metalik molibdatlar arasında, nikel ve kobaltunkiler katalitik, manyetik, lüminesans ve elektrik özelliklerinden dolayı geniş çapta araştırılmıştır [57].

NiMoO₄, NF Alkali ortamda yüksek katalitik aktivite sağlamaktadır. Kafes yapısıyla oksijen içerğine bağlanma ve kararlılığı sayesinde önemli potansiyeli ortaya çıkmaktadır. NiMoO₄-200/NF katalizörü, 1 akım için 1.0 mol/L KOH'da sadece 68 mV'lik düşük bir aşırı potansiyelle sahip çevrim reaksiyonu 10 mA cm⁻² 'dir. NiMoO₄-300/NF katalizörü ise, 50 mA cm⁻² 299 mV potansiyelli ve üre oksidasyonu için katalitik aktivite 10 mA cm⁻² 'de ultra düşük potansiyelle (1.36 V) ile reaksiyon vermektedir. NiMoO₄-300/NF'nin kafes oksijeni, NiMoO₄-200/NF'ye kıyasla daha fazladır ve bu özelliği ile oksijen çevrim reaksiyonuna elveriş sağlamaktadır. Fotovoltaj güdümlü üre elektrolizi ve hidrojen üretimi için tam olarak uygulanabilir olduğu yapılan deneyler sonucu ortaya konmuştur. Güneş odaklı enerji dönüşümü potansiyeli yüksektir [56].

2.3.8.3. Metal kükürt ve metal kükürt nano parçacıklarının kullanım alanları

Metal kükürt nanopartiküller, hidrokarbon dönüşümünden metallerin geri dönüşümüne hatta amonyak üretimi de dahil oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Aşağıda kullanım alanlarına dair ufak bir bilgilendirme yapılmıştır.

- ZnS nanopartikülü de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Fotokatalizörde yarı iletken olarak, nano kabloların yapımında, fosforlu malzemelerin üretiminde, güneş pillerinde, mavi LED içinde ve $ZnCl_2$ üretiminde kullanılmaktadır.
- Gümüş nanopartiküller sağlık alanında enzimlerin aktiveleştirilmesinden biyosidal olarak bakterilerle mücadelede ve protein denatürasyonunda kullanılmaktadır.
- NiS nanopartiküller ise madencilik sektöründe metalik nikel üretiminde kullanılır.
- CoS nanopartiküller, fotolitik su ayrıştırma araçlarında yarıiletken foto diziler elektrot görevi üstlenmektedir.
- FeS ise ağır metallerin ve radyoaktif adsorpsiyonda görev aldığı gibi hava ve su temizlenmesinde bir katalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yapı malzemeleri konusunda mukavemetli manyetik alaşımların üretiminde kullanılmaktadır.
- Hidrojen kükürt, hidrojen üretiminde, manyetik direnç uygulamalarında, çelik kaplama proseslerinde ve kükürt izotop sentezinde kullanılmaktadır.
- MgS, foto elektrokimyasal proste hidrokarbonların üretiminde, alaşımlı çelik materyallerinde çeliğin sıcaklık direncinin geliştirilmesinde kullanılmaktadır [59].

2.3.9. Fotokataliz reaksiyonuna etki eden faktörler

Fosil yakıtların tükeniyor olması ve fosil yakıtların neden olduğu küresel çevre kirliliğinin önüne geçilmesi için yenilebilir enerjiye her zamankinden daha çok önem gösterilmektedir. Yüksek verimli, düşük maliyetli, çevre dostu ve sürdürülebilir enerji kaynakların ana enerji kaynağı olarak kullanılması için araştırmacılar görev almaktadır. Elektrokimyasal yöntemler ile sudan hidrojen üretimi, çevreyi kirliletmeyen özellikle enerji kaynağı olarak güneşin kullanılmasıyla sürdürülebilirlik bakımından

umut verici bir yaklaşımdır [56]. Hidrojen üretiminde suyun elektrolizi için fotokatalitik ayrışma da kullanılan yarıiletken etkinliği kadar fiziksel ve dış faktörlerde bir o kadar önemlidir. Bu faktörler; kullanılan fotokatalizörün partikül boyutu, başlangıç çözeltisinin pH'ı, fotokatalizör konsantrasyonu, ışık şiddeti ve etki süresi olarak sıralanabilmektedir [49].

Işığın adsorplanmasında fotokatalizörün yüzeyi önem taşımaktadır ve pH yüzeyde gerçekleşen reaksiyonları etkilemektedir. Kullanılan reaktanların türüne göre değişkenlik gösterse de sudan fotokataliz ile hidrojen üretiminde, genellikle pH 6 civarı en optimum şart olarak gözlenebilir [49].

Ortamın pH'sı, partiküllerin birleşip agnomere oluşturmasından hidronyum kationunun adsorpsiyonunu engellemeye kadar birçok parametreye etki etmektedir.

Fotokataliz mekanizmasına etki eden diğer bir değişken de fotokatalizör konsantrasyonu olarak gözlenebilir. Optimum değerden daha yüksek olan fotokatalizör yoğunluğu ışığın moleküllere yeterince nüfuz etmesinin önüne geçmektedir. Dış tarafta katalizörün ışığı soğurtma gücü artarken iç kısımlarda yani merkezde partikülleri ışık konsantrasyonu engellendiği için yeteri kadar uyarılamadığı için fotokatalitik aktiviteye olumsuz etkisi olur. Aynı zamanda optimum değerden fazla kullanılan fotokatalizör agnomerasyon ve sedimantasyon gibi olumsuzluklara da yol açmaktadır [49]. Fotokatalizörün partikül boyutu da fotokataliz veriminde önemli bir yer tutmaktadır. Reaktanın fotokatalizör yüzeyinde temas alanı ne kadar çok olursa ürüne dönüşen reaktan miktarı o denli fazla olur. Başka bir deyişle yüksek yüzey/hacim oranının olduğu ortamda fotokatalitik aktivite artmaktadır. Bu sebeple fotokatalizör olarak seçilen nanopartiküller yüzey/hacim oranına sahip olduğu için hidrojen üretim verimi yüksektir [49].

Fotokatalizörün verimini etkileyen diğer bir unsurda ışık alma süresi ve şiddetidir. Işık yoğunluğu ile hidrojen üretimi doğru orantılıdır. Işık yoğunluğu arttıkça hidrojen üretimi de artacaktır [49].

Suyun elektrolizinde reaksiyon sıcaklığı 20, 40 ve 60 °C olacak şekilde farklı deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda sıcaklığın artması hidrojen üretim verimini arttırırken reaksiyon süresini kısalttığı gözlenmiştir [50]. Suyun elektroliz mekanizmasına etki eden ana faktörler yukarı bahsedildiği gibidir. Ancak fotokatalitik aktiviteye etki eden başka parametrelerde vardır. Bunlar; Fotokatalizörün yüzey

morfolojisine, kristal yapısına, elektron donör çeşidine ve yoğunluğuna göre değişkenlik göstermektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

- Melamin,
- AgNO₃,
- Sodyum Sülfid Hidrat (Na₂S.xH₂O),
- Sodyum Sülfid (Na₂SO₃),
- Nikel (II) Nitrat Hegzahidrat (Ni(NO₃)₂.6H₂O),
- Amonyum Molibdat Tetrahidrat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O),
- Laktik asit,
- Metanol,
- Etanol

Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Analiz için kullanılan tüm materyaller ve çözeltiler distile su (Mikrotest, Ankara, Türkiye) kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca yeşil sentez için kullanılacak tatlı kiraz (*prunus avium*) Kocaeli ili Eşme ilçesinde yetişen ağaçlardan meyveleri toplanarak kullanılıncaya kadar -20 °C'deki dondurucuda saklanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Hazırlanan tüm numunelerin kristal yapısı X-ışını kırınımı (XRD, Panalytical-Empyrean) ile doğrulanmıştır. Tüm numunelerin yapısal karakterizasyonları Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektrumları Perkin-Elmer ATR-FTIR ile elde edilmiştir. Hazırlanan numuneler, enerji dağıtıcı spektrum (EDX Dedector, EDAX) ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL 30S FEG) ile karakterize edilmiştir. Spektrofotometrik ölçümler Shimadzu UV-2600 UV-Vis spektrofotometresi ile incelenmiştir. Ek olarak optik özellikler, Shimadzu UV-2600 UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak UV-vis dağınık yansıma spektroskopisi (DRS) ile

analiz edilmiştir. Fotokatalizörlerin bant aralığı enerjisi (E_g), Kubelka-Munk fonksiyonu, $F(R)$ ve $[F(R)hv]^{1/2}$ 'nin foton enerjisine (hv) karşı ekstrapolasyonu ile belirlenmiştir. Fotoluminesans (PL) ölçümleri için Hitachi S-7000 floresans spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Üretilen H_2 , bir termal iletkenlik detektörü (TCD) gaz kromatografisi (GC, Agilent-6890, taşıyıcı gaz olarak nitrojen) kullanılarak analiz edilmiştir. 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 bir elektrokimyasal analizör (CHI-660C, CH Instruments, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fotoakım ölçümleri için ayrıca ışık kaynağı olarak 300 W Xenon lamba kullanılmıştır.

3.3. NiMoO₄ Nanoçubukların Sentezi

NiMoO₄ nanoçubukları hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. İlk olarak 10 mmol nikel nitrat ve 10 mmol amonyum molibdat tetrahidrat, 60 mL deiyonize su içerisinde çözülürdü daha sonra 10 dakika ultrasonikasyonda çalkalandı. Hazırlanan solüsyon manyetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırıldı. Bu ön işlemin ardından 180 °C'de 15 saat paslanmaz çelik içerisinde bekletildi [69,70]. 15 saat bekletilen karışım daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve deiyonize su ve etanol kullanılarak birkaç kez yıkandı, 60 °C'de 12 saat kurutuldu. Saf NiMoO₄ elde edilmesi için numune kalsinasyon işlemi uygulandı. Fırında 450 °C'de 2 saat bekletilen numune oda sıcaklığında soğutulduktan sonra fırından alındı (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. NiMoO₄ nanoçubukların hazırlanması

3.4. g-C₃N₄ Sentezi

Kalsinasyon metodu ile hazırlanan g-C₃N₄ ilk adımda, melamin hammaddesi ısı direnci yüksek bir kroze alını ve dış ortamla irtibatının azaltılması için kapağı

kapatıldı. 500 °C derece sıcaklık ayarında ve 1 ısıtma hızında 2 saat kalsine işlemine tabi tutuldu. Akabinde daha çok deaminasyon için ısıtma işlemine devam edildi ve 520 °C’de 2 saat bekletildi (Şekil 3.2). Son adımın ardından toz formda ve sarı renkte g-C₃N₄ elde edildi [71].



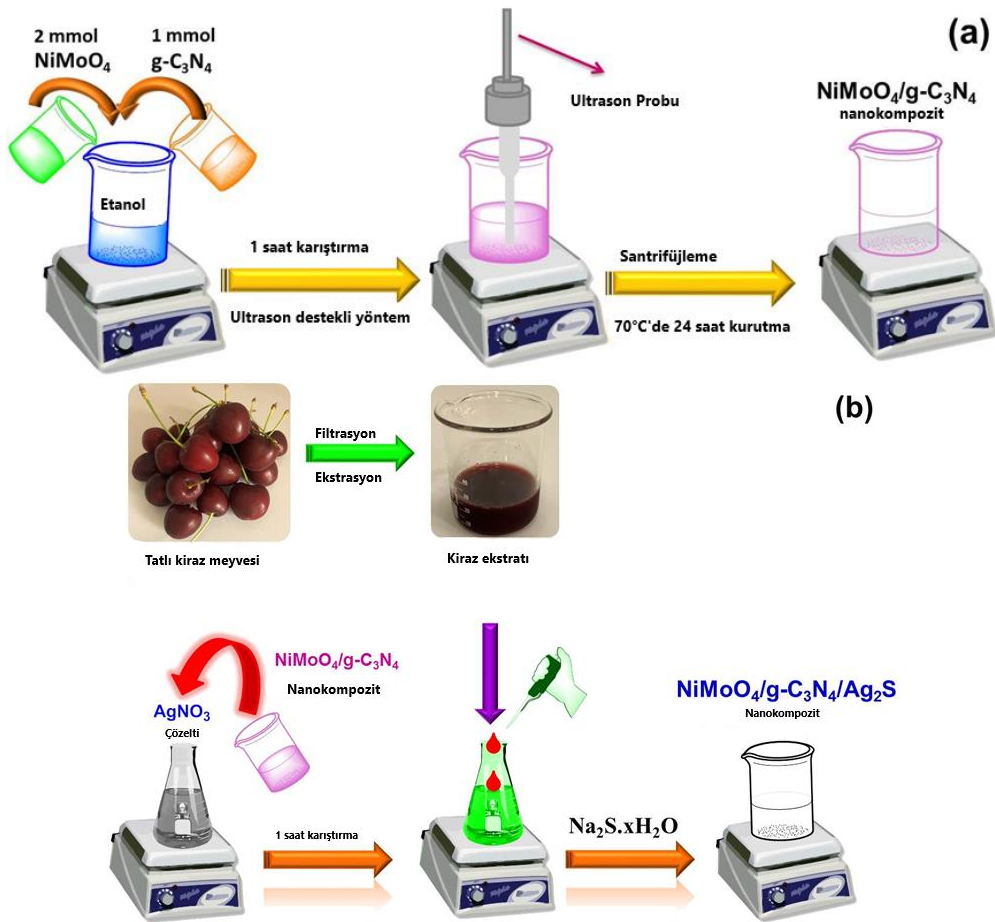
Şekil 3.2. Melamin kullanılarak g-C₃N₄ eldesi

3.5. Yeşil Sentez Metodu ile Ag₂S Nanopartiküllerin Hazırlanması

Yeşil sentez için kiraz ekstrektı tercih edilmiştir. Kiraz meyvelerinin dış yüzeyleri olası kirliliklerin bertarafı için saf su ile yıkandı. Meyvelerin içerisinde bulunan çekirdeklerin ayıklanmasıyla 500 gram kiraz meyvesi mekanik öğütücüler kullanılarak ufak parçalar elde edildi. Yüzey alanı genişletilen meyve parçaları ilk olarak kaba bir süzme işlemine alındı ve daha sonra sıvı faz ve katı fazın ayrılması için santrifüjleme yapıldı. Elde edilen stok çözelti Ag₂S nanopartiküllerin sentezinde kullanılmak üzere muhafaza edildi. Sentez işlemi için ilk olarak 0.1 M AgNO₃ ihtiva eden 50 mL çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiliye daha önceden hazırlanmış olan kiraz ekstrektından 10 mL kadar eklendi ve 3 saatlik reaksiyon esnasında kiraz ekstrektındaki grupların stabilize edici özelliği kullanıldı. 3 saatlik beklemin ardından karışıma 0,2 M Na₂S.xH₂O ilavesi yapılarak nano Ag₂S oluşturuldu. Meydana gelen tuzun beherin dibine çökmesinin ardından üstte kalan berrak sıvı ortamdaki uzaklaştırılarak santrifüj öncesi basit ayırma yapıldı. Karışım içerisindeki nano Ag₂S bileşiği santrifüj yardımıyla sıvı ortamdaki alınarak etüv içerisinde 60 °C’de 48 saat kurutulduktan sonra nemsiz bir ortamda saklandı [72,73].

NiMoO₄/g-C₃N₄ nanokompoziti, literatüre göre bazı modifikasyonlarla ultrason destekli yöntemle sentezlendi [a,b]. 2 mmol NiMoO₄ ve 1 mmol g-C₃N₄, 50 mL etanol içerisinde çözüldü ve 30 dakika ultrasonikasyon altında çalkalandı. Karışım 1 saat karıştırıldı. 1 saat sonra karışım santrifüjlendi, yıkandı ve 70 °C’de kurumaya bırakıldı (Şekil 3.3(a)).

NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S nanokompozitinin hazırlanması için tatlı kirazdan ultrason destekli NiMoO₄/g-C₃N₄ nanokompoziti üzerine Ag₂S nanoparçacığı yeşil sentez yoluyla üretildi [c]. Kiraz ekstraktından ortaya çıkan stok çözelti, üçlü NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S sentezi için kullanıldı. Üçlü NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S nanokompoziti için 850 mg AgNO₃ ve 115 mg ikili NiMoO₄/g-C₃N₄, 50 mL deiyonize suda çözüldü ve 1 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltilere 1 mL kiraz ekstraktı ilave edildi ve karışım 5 saat karıştırıldı. Karışıma 0,43 g Na₂S.xH₂O ilave edildi ve karıştırıldı. Daha sonra üçlü NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S nanokompoziti santrifüj edildi, yıkandı, deiyonize su ve etanol kullanılarak temizlendi, ardından 60 °C'deki fırında 48 saat kurutuldu (Şekil 3.3 (b)).



Şekil 3.3. a) NiMoO₄/g-C₃N₄'ün ultrason destekli hazırlanma süreci (b) Ultrason destekli NiMoO₄/g-C₃N₄ üzerine tatlı kirazdan Ag₂S nanopartiküllerinin yeşil sentez ile üretim süreci [83, 84, 85].

3.6. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

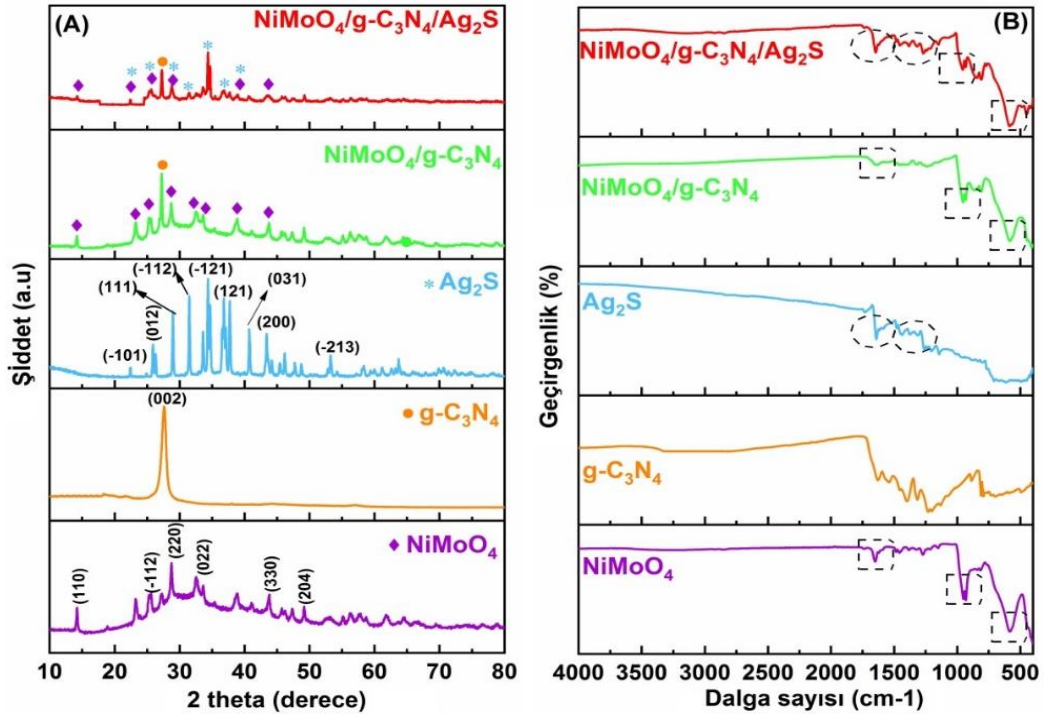
Hazırlanmış olan tüm numuneler H₂ üretim verimlilikleri sabit parametreler kullanılarak değerlendirilmiştir. Işık kaynağı olarak 400 W Xe lamba (420 nm kesme filtresi, reaktörden 10 cm uzakta) kullanılarak görünür ışık aydınlatması altında silikon

kauçuk septumlu kapalı bir kuvars şişede (100 mL) deneyler yapılmıştır. Tüm deneylerde, donör madde olarak 0,35 M Na₂S / 0,25 M Na₂SO₃ çözeltisine (100 mL) 50 mg fotokatalizör eklenmiştir [73]. Reaksiyonda ortamına safsızlık giderimi ve oksijen bertarafı için azotun bulunması için çözeltiden azot gazı verildi. Üretilen H₂ gazı TCD'li bir gaz kromatografi (Carboxen GC PLOT kapiler kolonlar, taşıyıcı gaz olarak nitrojen) ile tayin edildi ve toplam 4 saatlik bir süre için 30 dakikalık aralıklarla pik alanına karşılık gelen konsantrasyonlar GC de okundu.

4. BULGULAR

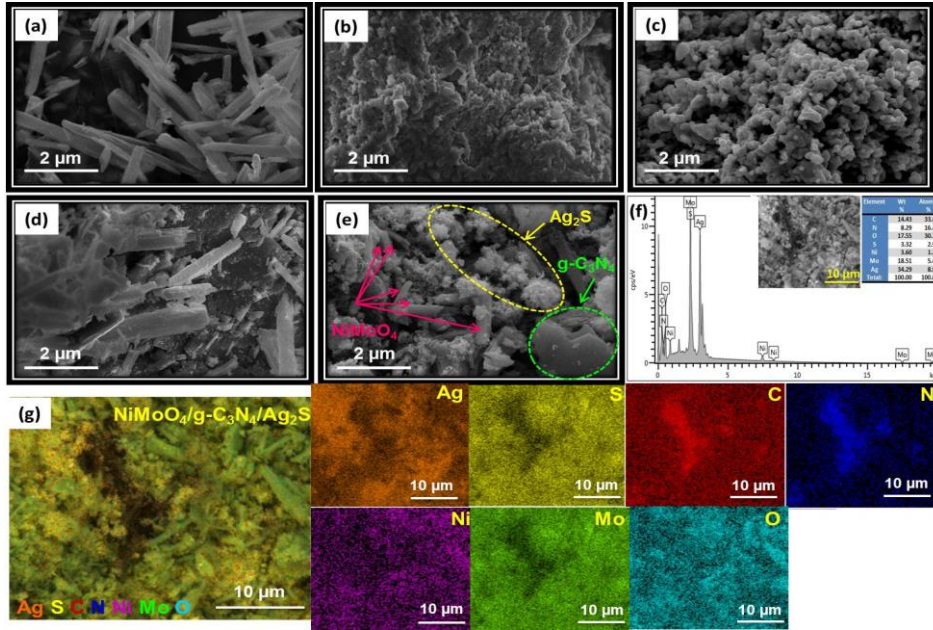
4.1. Yapısal, Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

Bir kristalin atomik ve moleküler yapısını incelemek için Şekil 4.1 (a)'da XRD desenleri verilmiştir. NiMoO₄ nanoçubukların XRD desenindeki tüm kırınım pikleri monoklinik faz ile ilişkilendirilebilir. Ag₂S NP'lerin kristal yapıları, X-ışını toz kırınımı (XRD) kullanılarak aşağıdaki gibi karakterize edilmiştir. Şekil 4.1 (a)'da gösterilen analiz sonuçlarında, karakteristik piklerin çoğunun akantit fazı olduğu rahatlıkla tespit edilebilmektedir. 45° ve 64°deki pikler elemental gümüşün yansımalarına atfedilebilir [74]. g-C₃N₄, kırınım düzlemine atfedilebilecek 27.4°de pik göstermektedir [75,71]. Ag₂S'nin tüm kırınım pikleri monoklinik akantit fazına atfedilmektedir [73,76]. Ayrıca, NiMoO₄/g-C₃N₄ nanokompozitinin kırınım profili hem NiMoO₄ hem de g-C₃N₄'ün kristal piklerini içermektedir [77,78,79]. Kristal piklerinin yoğunluğundaki azalma NiMoO₄, g-C₃N₄ ve Ag₂S'in üçlü nanokompozitte bir arada bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. a) XRD analiz sonuçları ve b) FTIR analiz sonuçları

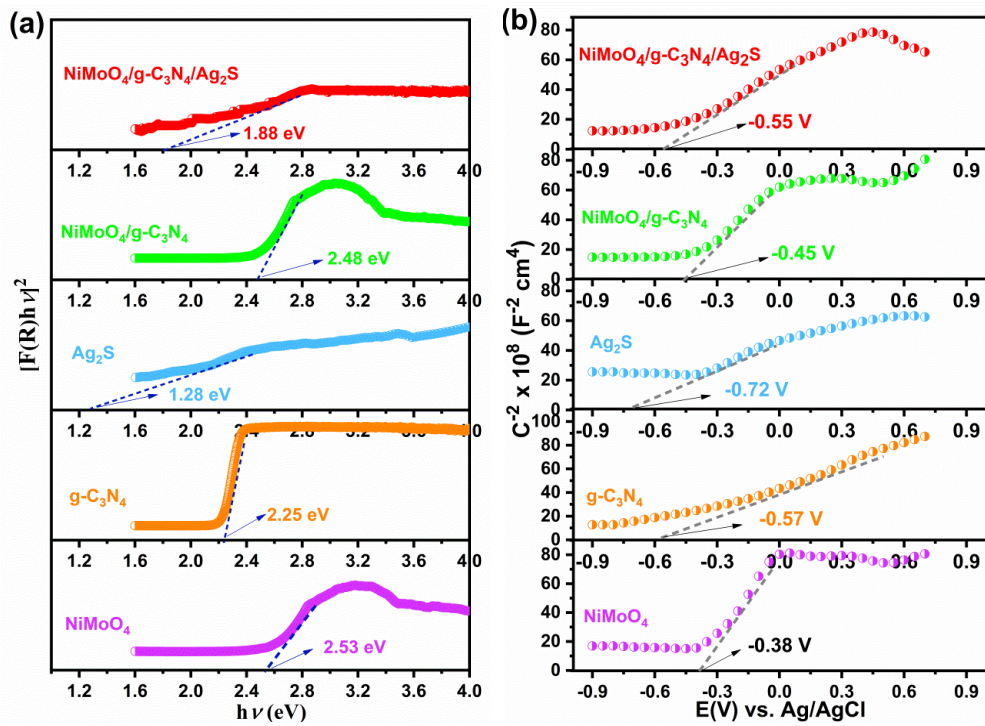
Şekil 4.1 (b)'de tüm ürünlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) spektrumları gösterilmektedir. NiMoO_4 için, 1000 cm^{-1} 'in altındaki birkaç güçlü FTIR absorpsiyon bandı, örneğin 582 cm^{-1} , 820 cm^{-1} , 950 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} pikleri Mo-O ve Ni-O bağlarının titreşimine atanabilir [75,78]. Saf g- C_3N_4 için olduğu gibi, $1100\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ aralığında CN heterosiklerinin gerilme modlarına karşılık gelen güçlü absorpsiyon bantları gözlenir [52,71,79]. Ag_2S için, 630 cm^{-1} ve 535 cm^{-1} 'de gözlenen yoğunluk pikleri, sırasıyla metal sülfürlerde sülfür-kükürt bağı ve N-C-S bükülme titreşimi ile ilişkilidir [73]. 1000 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} arasında elde edilen pikler ise C-C, C-OH grupları ve C-O'nun gerilmesine karşılık gelmektedir [76]. $\text{NiMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitleri, düşük g- C_3N_4 miktarı nedeniyle NiMoO_4 ile neredeyse aynı FTIR spektrumunu göstermektedir [75,78]. NiMoO_4 , g- C_3N_4 ve Ag_2S 'deki karakteristik pikler göz önüne alındığında, üçlü nanokompozitte bu piklerin varlığı $\text{NiMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ 'nin varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.2. SEM görüntüleri a) NiMoO_4 nanoçubuklar, b) g- C_3N_4 , c) Ag_2S d) $\text{NiMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, e) $\text{NiMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$, f) $\text{NiMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ için EDS spektrumu ve g) $\text{NiMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ için EDS haritalama testi

Şekil 4.2'de tüm hazırlanan fotokatalizörlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları gösterilmektedir. NiMoO_4 'ün SEM fotoğrafı (a) nanoçubuk ve kırıklı yapıyı göstermektedir. Aynı yapı görüntüleri farklı çalışmalarda da yer almaktadır [81,82]. g- C_3N_4 'ün SEM görüntüsü (b) küçük parçacıklardan oluşan topaklanmış yapılar göstermiştir [75,80]. Şekil 4.2 (c)'de Ag_2S 'nin farklı şekillere sahip

nanokümler ve aglomerasyondan oluştuğu görülebilir [73,74]. NiMoO₄/g-C₃N₄'ün SEM görüntüsü (d), NiMoO₄ nanoçubukların g-C₃N₄ yüzeyine dağıldığını göstermiştir [75,80]. NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S (e) nanokompozitinin SEM fotoğrafı saf haldeki NiMoO₄, g-C₃N₄ ve Ag₂S'nin tüm morfolojik yapısını içermektedir. Şekil 4.2 (f)'de enerji dağıtıcı X-ışını spektrumu (EDS), üçlü NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S nanokompozitindeki Ni, Mo, O, C, N, Ag ve S'nin varlığını ve her bir elementin atomik yüzdesini sunmaktadır. Şekil 4.2 (f) içerisinde tabloda yüzdeler yer almaktadır. Şekil 4.2 (g)'de EDS haritalama testi yapılmıştır ve sonuçlara göre fotokatalizörde Ni, Mo, O, C, N, Ag ve S elementleri bir arada bulunmaktadır.



Şekil 4.3. a) UV-Vis DRS analiz sonuçlarına göre fotokatalizörlerin bant boşluk enerjileri ve b) Mott - Schottky eğrileri

Tüm ürünlerin ışık soğurma kapasitesi özellikleri UV-vis DRS ile değerlendirilmiş ve Şekil 4.3 (a)'da gösterilmiştir. Şekil 4.3 (a)'da görüldüğü gibi, bant aralığı enerjileri Kubelka-Munk formülü ile düzenlenen tüm fotokatalizörlerin bant aralığı enerjileri görünür bölge ile ilişkilidir. NiMoO₄, g-C₃N₄, Ag₂S, NiMoO₄/g-C₃N₄ ve NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S'nin bant aralığı enerjileri sırasıyla 2,53, 2,25, 1,28, 2,48, 1,88 eV'dir. NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S'nin bant aralığı enerjisi (E_g) NiMoO₄, g-C₃N₄ ve NiMoO₄/g-C₃N₄'e kıyasla daha dardır; bunun nedeni nanokompozitte küçük bir bant aralığına sahip Ag₂S'nin varlığıdır. Fotokatalizörlerin fotokatalitik H₂ üretim mekanizmasını

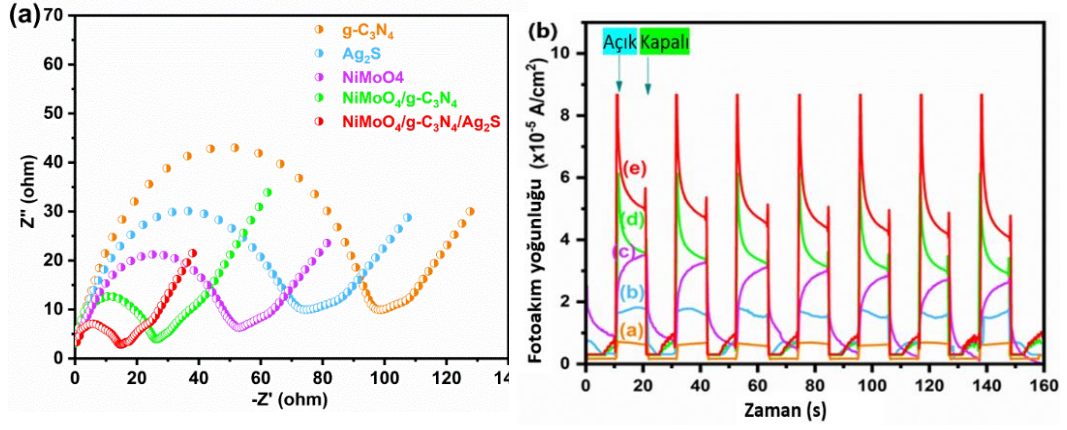
aydınlatmak için bant yapıları ve potansiyelleri belirtilmelidir. Bu nedenle, tüm ürünlerin düz bant potansiyelleri Mott-Schottky analizi ile belirlenmiştir. Şekil 4.3 (b)'de, tüm fotokatalizörler için Mott-Schottky eğrilerinin eğimi pozitif olarak bulunmuştur; bu, n-tipi yarı iletken özelliklere sahip oldukları anlamına gelir [26,42]. n-tipi yarı iletkenler için, düz bant potansiyelleri iletken bant değerine yakın oldukları için iletim bandı potansiyeli olarak kabul edilir [26,42]. X eksenini kesen Mott-Schottky eğrilerinden çizilen teğetlerle tespit edilen NiMoO₄, g-C₃N₄, Ag₂S, NiMoO₄/g-C₃N₄ ve NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S düz bant potansiyelleri Ag/AgCl'ye karşı sırasıyla -0,38, -0,57, -0,72, -0,45 ve - 0,55, V'dir. Normal hidrojen elektrot potansiyelleri ile eşleşen İB (iletken bandı) potansiyelleri Nernst denklemi ile belirtilmiştir [42]:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 \text{ pH} + E^{\circ}_{Ag/AgCl} \quad (4.1)$$

$$E_{NHE} = E_{RHE} - 0.059 \text{ pH} \quad (4.2)$$

$E^{\circ}_{Ag/AgCl} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}'de 0.288$, $E_{Ag/AgCl}$ Ag/AgCl (0.1 M KCl içinde) referansına yönelik deneysel olarak açıklanmış potansiyeldir, Na₂SO₄'ün pH'ı 5.8'dir. NiMoO₄, g-C₃N₄, Ag₂S, NiMoO₄/g-C₃N₄ ve NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S'nin CB potansiyelleri (E_{CB}) NHE'ye karşı sırasıyla -0,092, -0,282, -0,432, -0,162 ve -0,262 V'tur. Mott-Schottky ve DRS verileri dikkate alındığında, ürünlerin VB potansiyel (E_{VB}) değerleri $E_{VB} = E_g + E_{CB}$ denklemi ile belirtilebilir. NiMoO₄, g-C₃N₄, Ag₂S, NiMoO₄/g-C₃N₄ ve NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S'nin E_{VB} değerleri sırasıyla 2,438, 1,968, 0,848, 2,318 ve 1,618 V'tur.

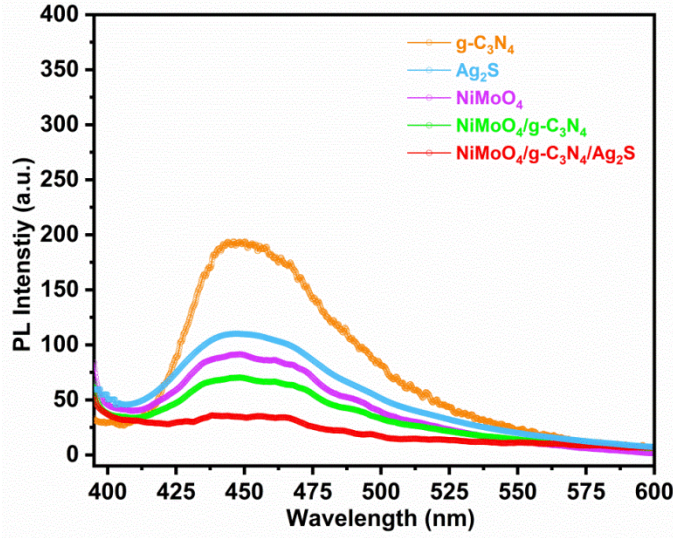
Heteroeklem nanokompozit oluşumundan sonra fototaşıyıcı ayrımı ve transfer verimliliğindeki değişiklikleri daha fazla aydınlatmak için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve geçici foto-akım yanıtı ölçümleri olmak üzere elektrokimyasal analizler uygulanmıştır.



Şekil 4.4. Fotokatalizörlerin a) EIS Nyquist grafikleri ve b) görünür ışık altında fotoakım sonuçları

Şekil 4.4 (a) ürünlerin EIS Nyquist grafiklerini göstermektedir. EIS Nyquist eğrisinin daha küçük yarıçapı, daha az yük aktarım direnci (R_{ct}) ve ışık kaynaklı fototaşıyıcıların daha hızlı ayrılması ve verimli aktarımını kanıtlamaktadır [43]. $NiMoO_4/g-C_3N_4/Ag_2S$ nanokompozitinin Nyquist eğrisi, diğer ürünlere kıyasla en düşük direnci ($R_{ct} = 14,8 \Omega$) ve en yüksek iletkenliği göstermiştir. Bu sonuçlar $NiMoO_4/g-C_3N_4/Ag_2S$ nanokompozitin daha verimli bir fototaşıyıcı transferine ve daha yüksek ayırma performansına sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.4 (b)'de görüldüğü gibi, fotokatalizörlerin foto-akım sonuçları görünür ışık altında incelenmiştir. Işık açıldığında, fotokatalizörün elektrot-elektrolit arayüzünde fototaşıyıcıların oluşumu ve ayrılmasına atfedilebilecek bir fotoakım tepkisi yaratır [44]. $NiMoO_4/g-C_3N_4/Ag_2S$ nanokompoziti, $g-C_3N_4$, Ag_2S , $NiMoO_4$ ve $NiMoO_4/g-C_3N_4$ ile karşılaştırıldığında en yavaş yük rekombinasyonuna atfedilen en yüksek foto-akım yoğunluğunu temsil etmiştir. Fototaşıyıcı transfer kapasitesinin $NiMoO_4$ ve $g-C_3N_4$ kombinasyonu ile arttığı, fototaşıyıcı ayırma verimliliğinin ise Ag_2S ilavesiyle daha da geliştiği söylenebilir; bu sonuçlar EIS sonuçlarıyla da uyumludur.

Fotokataliz mekanizmasını açıklamak için bir başka analiz de Fotolüminesans (PL) spektroskopisi ile fototaşıyıcıların göç ve ayrılma özelliklerini açıklığa kavuşturmak için yapılmıştır. Daha düşük bir PL yoğunluğu, daha zayıf bir rekombinasyon oranı ve yük taşıyıcılarının daha güçlü transferiyle ilişkilidir [42].



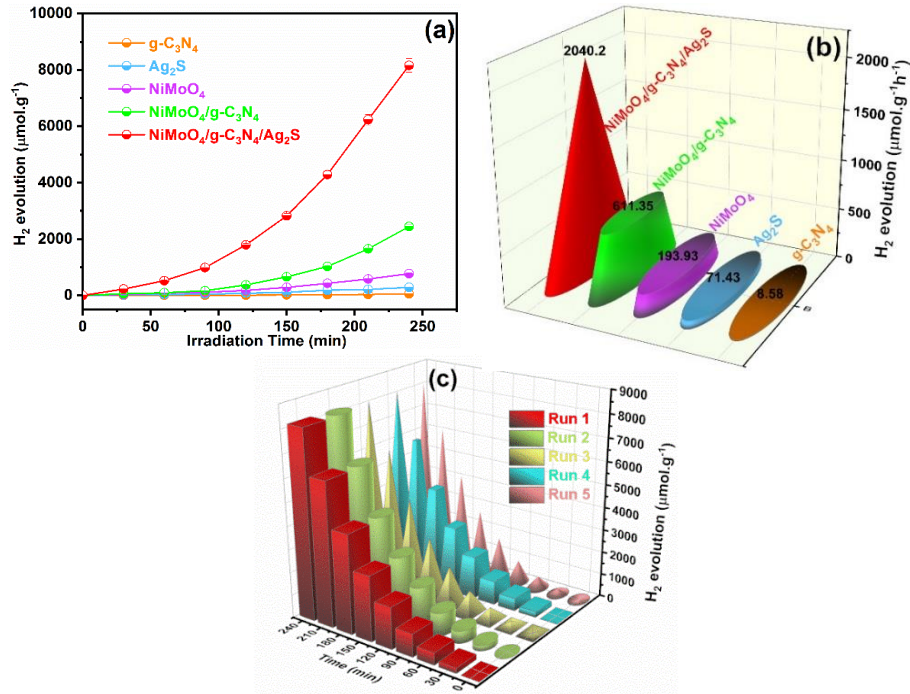
Şekil 4.5. Fotokatalizörlerin PL spektrumları.

Şekil 4.5’de fotokatalizörlerin 375 nm’lik bir uyarma dalga boyunda PL spektrumları gösterilmektedir. Şekilde, g-C₃N₄’ün en yüksek PL yoğunluğuna sahip olduğunu, NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S’in ise en düşük PL yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. NiMoO₄, g-C₃N₄ ve Ag₂S birleştirildikten sonra, PL yoğunlukları saf hallerine kıyasla önemli ölçüde azalır, bu da NiMoO₄, g-C₃N₄ ve Ag₂S arasında oluşan S-şema yapısının etkili yük transferinin PL emisyon piklerini söndürmesine ve yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu azaltmasına neden olur.

4.2. Fotokatalitik H₂ Üretimi ve Mekanizması

g-C₃N₄, NiMoO₄ ve Ag₂S’den oluşan heteroeklem yapısının sinerjik etkisini ortaya çıkarmak için tüm ürünlerin PC H₂ performansları karşılaştırılmış ve Şekil 4.6’da sunulmuştur. Sudan PC H₂ üretimi, görünür ışık altında Na₂S/Na₂SO₃ elektrolit donor madde kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Süreye bağlı olarak fotokatalizörler kullanılarak üretilen H₂ verimleri Şekil 4.6 (a)’da gösterilmiştir. Şekil 4.6 (a)’dan görülebileceği gibi, her bir bileşenin H₂ üretim miktarları aşağıdaki sıradadır: NiMoO₄ (775,7 µmol g⁻¹)>Ag₂S (285,7 µmol g⁻¹)>g-C₃N₄ (54,3 µmol g⁻¹). NiMoO₄ ve g-C₃N₄ kombinasyonu ile oluşturulan NiMoO₄/g-C₃N₄ nanokompozitinin varlığında H₂ üretim miktarının (2445.4 µmol g⁻¹) etkili olduğu görülmektedir. NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S üçlü nanokompoziti, diğerlerine kıyasla 4 saat sonra çok yüksek bir fotokatalitik H₂ üretim verimliliğine (8160.9 µmol g⁻¹) sahiptir. Fotokatalizörlerin ortalama H₂ üretim hızları Şekil 4.6 (b)’de gösterilmektedir. Fototaşıyıcıların hızlı

rekombinasyonu nedeniyle $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($8,58 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$), Ag_2S ($71,43 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) ve NiMoO_4 'ün ($193,93 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) H_2 evrim hızları düşüktür. Düşük fotokatalitik verimliliğine sahip $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ve NiMoO_4 ile birleştirildiğinde, fototaşıyıcıların rekombinasyonu azaldığından, oluşturulan $\text{NiMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanokompozit ile H_2 üretim oranı artar. $\text{NiMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($611,35 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) ile Ag_2S 'in birleştirilmesiyle elde edilen $\text{NiMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ heteroyapılı nanokompozitin H_2 üretim oranı $2040,2 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ miktarına yükselmektedir. $\text{NiMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ 'in sentezlenen tüm fotokatalizörler arasında en büyük H_2 üretim oranına sahip olduğu görülmektedir. Fotokatalizörlerin H_2 üretim performansları EIS, fotoakım ve PL ölçümleri ile de uyumludur.

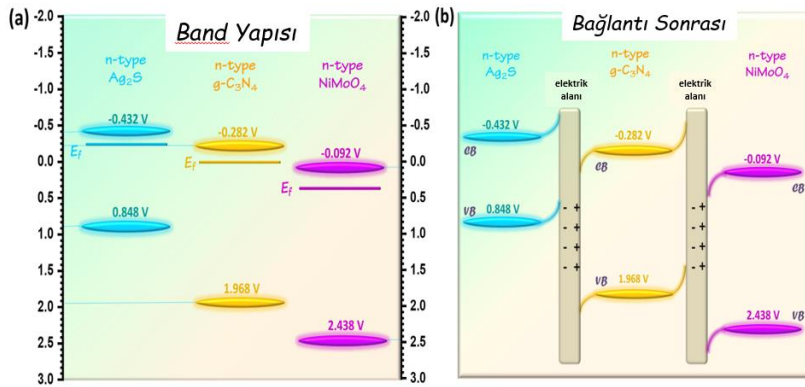


Şekil 4.6. a) Tüm üretilen fotokatalizörlerin H_2 üretim performansları, (b) ortalama H_2 üretimaktiviteleri ve c) $\text{NiMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ nanokompozitinin H_2 üretim stabilitesi ($\lambda > 420 \text{ nm}$).

$\text{NiMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ nanokompozitinde, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ile NiMoO_4 ve NiMoO_4 ile Ag_2S arasında arayüzey elektrik alanlarının oluşturulmasıyla fototaşıyıcı transferi kolaylaşır ve fototaşıyıcıların ömrü uzar ve rekombinasyon geciktirilir. Ayrıca, nanokompozitteki üç dar bant aralığı bileşeni görünür ışık emilimini ve etkili katalitik bileşenleri artırır. Tüm bu sinerjik etkiler nanokompozitin H_2 evrim performansını artırmasıyla sonuçlanır. PC uygulamalarında en önemli faktörlerden biri fotokatalizörlerin yeniden kullanılabilirliğidir. En yüksek PC H_2 üretim verimliliğine

sahip olan NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S için yeniden kullanılabilirlik testleri uygulanmış ve sonuçlar Şekil 4.6 (c)'de gösterilmiştir. Sonuçlar dikkate alındığında, NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S'in H₂ evriminde beş döngüden sonra bile kayda değer bir düşüş olmadığı ve kararlılığını koruyabildiği görülmektedir.

Şekil 4.7 (a), NiMoO₄, g-C₃N₄ ve Ag₂S'nin bant enerjilerini ve bant potansiyellerini dikkate alarak birbirleriyle temas etmeden önceki bant yapıları açıklamaktadır. Şekil 4.7 (a)'da görüldüğü gibi, tüm fotokatalizörlerin E_f İB'ye yakındır. Deneysel sonuçlara ve bant yapılarına göre, bu üç bileşen birbiriyle temas ettiğinde, farklı iş fonksiyonlarına sahip oldukları için Fermi seviyeleri eşitlenene kadar elektron transferi gerçekleşecek ve bileşen arayüzeyinde bir elektrik alanı oluşacaktır. Önceki çalışmalar ışığında, Ag₂S için 3,63 [45], 4,11 eV [46], 4,405[47], 4,45 [48], 4,48 eV [49] gibi iş fonksiyonu sonuçları sunulurken, g-C₃N₄ için 4,62 [50], 4,65 [51], 4,66 [52] ve 4,68 [53] gibi iş fonksiyonu değerleri kaydedilmiştir. Literatürde NiMoO₄'ün iş fonksiyonu hakkında çok az bilgi verilmiştir. Zhang ve arkadaşları NiMoO₄'ün iş fonksiyonu değerini 5.135 olarak tespit ederken [54], Guo ve arkadaşları 6.750 eV olarak belirlemiştir [80]. Bu veriler göz önünde bulundurulduğunda Ag₂S'in iş fonksiyonu değeri g-C₃N₄'ten, g-C₃N₄'ün iş fonksiyonu değeri ise NiMoO₄'ten daha yüksektir. Bu durum fermi seviyeleri için de doğrulanabilir. N-tipi yarı iletkenler Ag₂S, g-C₃N₄ ve NiMoO₄ bileşimindeki fototaşırıyıcı hareket mekanizması S-şeması heteroeklemleriyle açıklanabilir.



Şekil 4.7. n-tipi NiMoO₄, g-C₃N₄ ve Ag₂S'in enerji bantı konumları için açıklayıcı şemalar (a)temastan önceki durum (b)S-şeması heteroekleminin oluşturulmasından sonraki durum

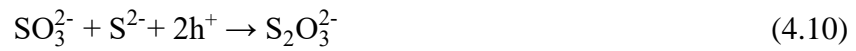
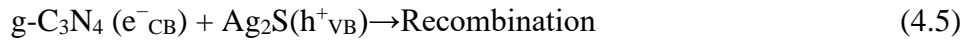
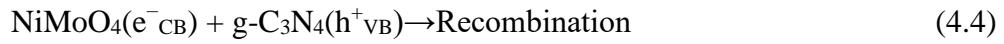
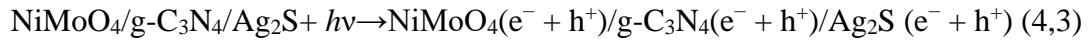
Şekil 4.7 (b)'de üç bileşenin birbirleriyle temas ettikten sonraki bant durumlarını göstermektedir. Ag₂S, g-C₃N₄ ve NiMoO₄ heteroeklem arayüzünü oluşturmak üzere

birbirleriyle temas ettiklerinde, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 'ün E_F 'si NiMoO_4 'ün E_F 'sinden daha negatif olduğundan, elektronlar $\text{NiMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ heteroeklem arayüzünde fermi seviyeleri sabitlenene kadar NiMoO_4 'ten $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 'e geçer. Benzer şekilde, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 'ün fermi seviyesi Ag_2S 'inkinden daha negatif olduğundan, elektronlar $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ heterojonksiyon arayüzünde $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 'ten Ag_2S 'e geçer. Bu durumda, $\text{NiMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ heterojonksiyon arayüzünde pozitif yüklü NiMoO_4 ile negatif yüklü $g\text{-C}_3\text{N}_4$ arasında ve $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ arayüzünde pozitif yüklü $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ile negatif yüklü Ag_2S arasında bir iç elektrik alanı oluşacaktır. Sonuç olarak, E_F değerleri sabitlenene kadar Ag_2S 'nin enerji bandı yukarı doğru, NiMoO_4 'ünki ise aşağı doğru bükülecektir. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 'ün enerji bandı $\text{NiMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ arayüzünde yukarı doğru ve $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ arayüzünde aşağı doğru bükülür. Böyle bir yukarı-aşağı bant bükülmesi S-şeması yapısının tipik bir özelliğidir [42,88-90]. Aydınlatma üzerine, dar bant boşluklarına sahip olan tüm bu fotokatalizörler uyarılır ve sırasıyla VB ve CB'lerinde taşıyıcılar oluşturur.

Şekil 4.8'de NiMoO_4 ve $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 'ün fotoelektronları, elektrik alanı, bant kenarı bükülmesi ve Coulomb etkileşimleri tarafından yönlendirilen sırasıyla $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ve Ag_2S 'nin fotojenere delikleriyle birleşmeye zorlandı. Fotojenere elektronların çoğu Ag_2S 'nin İB'ında birikme ve ardından H^+ 'yü H_2 'ye indirgeme eğilimindeyken, delikler NiMoO_4 'ün VB'ında birikir. $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ çözeltisi sonunda onları tüketir. Fotokatalitik H_2 üretim mekanizmasındaki maddeleştirilmiş fototaşıyıcıların yolları aşağıdaki gibidir [73,86]:



Şekil 4.8. Görünür ışık altında $\text{NiMoO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ 'in olası fotokatalitik H_2 üretim mekanizması.



[73,86]

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, NiMoO₄ nanoçubuk yapılar hidrotermal bir prosedür ile hazırlanmıştır. Ardından, melamin öncüsü kullanılarak kalsinasyon yöntemi ile g-C₃N₄ sentezlenmiştir. Daha sonra, NiMoO₄/g-C₃N₄ ikili kompoziti ultrason destekli yöntemle elde edilmiştir. Son olarak, NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S'ün elde edilmesi için, ultrasonik işleme hazırlanan NiMoO₄/g-C₃N₄ üzerine tatlı kiraz ilavesiyle yeşil sentez yöntemi uygulanmıştır. Sentezlenen NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S'ün görünür ışık aydınlatması altında fotokatalitik H₂ üretimi için dikkate değer bir performansa sahip olduğu kanıtlanmıştır. NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S kompoziti, H₂ üretim aktivitesini 2040,2 µmol g⁻¹ h⁻¹ olarak göstermiştir; bu değer saf NiMoO₄ ve Ag₂S'den sırasıyla 10,5 ve 28,5 kat daha fazladır. NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S heterojonksiyonu üzerindeki S-şeması fototaşyıcı göç mekanizması tespit edilmiş ve enerji bandı konumları, foto/elektrokimyasal analizler ve PL (emisyon spektrum) ölçümleri ile doğrulanmıştır. Önerilen S-şeması mekanizmasıyla, NiMoO₄/g-C₃N₄/Ag₂S heterojonksiyonunda, daha az kullanışlı fototaşyıcılar rekombinasyon yoluyla elimine edilirken, Ag₂S'nin CV (İletim Bandı)'sindeki güçlü fotoindüklenmiş elektronlar ve NiMoO₄'ün VB (Valans Bandı)'sindeki delikler fotokatalitik reaksiyonda yer almak üzere tutulur. Böylece, S-şeması heteroeklem yapısı ile kümülatif olarak etkili fototaşyıcı ayrımı elde edilir ve fotokatalizör mükemmel foto-redoks kapasitesi kazanarak fotokatalitik H₂ üretim aktivitesinin artmasına neden olur. Bu çalışmanın gelecekteki çalışmalara ışık tutacağını ve önemli bir kaynak olacağını umuyoruz.

KAYNAKLAR

- [1] CASSEDY, E., GROSSMAN P. 1998, Introduction to Energy, Cambridge, UK, Cambridge U. Press,
- [2] NGÔ, C., NATOWITZ, J., Our Energy Future: Resources, Alternatives and The Environment, 2nd ed. New York, USA, Wiley, 2009
- [3] PANWAR, N., KAUSHİK, S., KOTHARİ S., “Role of renewable energy sources in environmental protection: A review”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(3), 1513-1524, 2011.
- [4] KUBASEK, N., SILVERMAN, G., ENVIRONMENTAL, L., 8th Ed. New York, USA, Pearson, 2014
- [5] KARABULUT, T., YAVUZ S. 2020. Robust optimizasyon ile güneş enerji kaynağı tesisi kuruluş yeri seçimi ve bir uygulama. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 26(4): 720-729
- [6] RİDJAN I., MATHIESEN B., CONNOLLY D., 2016. Terminology used for renewable liquid and gaseous fuels based on the conversion of electricity: a review. J Clean Prod 112:3709–20
- [7] HOLLADAY, J., HUD, L., KINGY, D, WANG, Y., 2009. An overview of hydrogen production Technologies Catalysis Today 244–260
- [8] KUMAR, R., KUMAR A., An overview of conventional and non-conventional hydrogen production methods Materials Today: Proceedings 46 (2021) 5353-5359
- [9] ARHAN İ., 2022, Yenilenebilir Enerji Kaynakları İle Beslenen Konutlar İçin Enerji Yönetim Sistemi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi
- [10] KOÇ, E., KAYA, K. 2015. “Enerji Kaynakları–Yenilenebilir Enerji Durumu,” Mühendis ve Makina, cilt 56, sayı 668, s. 36-47.
- [11] BEKAR, N., 2020, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Açısından Türkiye’nin Enerji Jeopolitiği Türkiye Siyaset Bilimi Dergisi Sayı 3 s.37-54
- [12] ŞENER, A. D., ULUCA B., 2009. “Türkiye Elektrik Piyasaları Ve Jeotermal Enerjinin Konumu” Jeotermal Enerji Semineri 326
- [13] DÜNDAR S. 2022. Yenilenebilir Enerji Teknolojilerinde Mühendislik Ölçmeleri. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Harita Mühendisliği Anabilim dalı, Yüksek Lisans Tezi
- [14] SCARLAT, N., DALLEMAND, J., FAHL, F., 2018 “Biogas: Developments and perspectives in Europe” Renewable Energy 129.,457-472
- [15] ŞAHİN D., 2021. Güneş Enerjisi ile Termal Güç Üretimi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

- [16] KINCAY, O., BEKİROĞLU, N., YUMURTACI, Z., “Fotovoltaik Piller Ders Notu” Yıldız Teknik Üniversitesi, 2015.
- [17] TUTAR, F., EREN., M.V, 2015, Geleceğin Enerjisi: Hidrojen Ekonomisi Ve Türkiye, International Journal of Economics and Administrative Studies,
- [18] XIANXIAN X., QUAN Z., DEHAI Y., 2022 The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology, International Journal of Hydrogen Energy 47, 33677-33698
- [19] ÖZTÜRK, M., ÖZEK, N., YÜKSEK, Y., 2010 Doğalgazdan Hidrojen Üretilmesi ve Salınan Karbondioksitin Tutulması, SDU International Technologic Sciences sayı 2 s. 1-13
- [20] ÖZTÜRK, M.,2009 Hidrojen Üretim Metotlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21] GÖKREM L., Hidrojen Enerjisi ve Geleceği, Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi 2004
- [22] GOPINATH, M., MARİMUTGU, R., 2022, A Review on Solar Energy-Based İndirect Water-Splitting Methods for Hydrogen Generation, International Journal of Hydrogen Energy
- [23] PİNGKUO, L., XUE, H., 2021, Comparative analysis on similarities and differences of hydrogen energy development in the World's top 4 largest economies: A novel framework, International Journal of Hydrogen Energy
- [24] DURSUN, N., GÜLŞEN, H., 2018, Biyohidrojen Üretim Yöntemleri ve Biyohidrojen Üretiminde Biyoreaktörlerin Kullanımı, Journal of the Institute of Science and Technology, 9(1): 66-75
- [25] PANT, K. K., GUPTA R. B., 2009. Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel, page: 3-32, Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage Edited by Ram B. Gupta, CRC Press
- [26] GODULA-JOPEK, A., JEHLER, W., WELLNİTZ, J., 2012. Hydrogen Storage Technologies: New Materials, Transport, and Infrastructure, 254 page, Wiley
- [27] IDRİSS, H., SCOTT, M., SUBRAMANİ, V. 2015. Introduction to hydrogen and its properties, page: 3-19, Compendium of Hydrogen Energy Volume 1: Hydrogen Production and Purification Edited by Velu Subramani, Angelo Basile and T. Nejat Veziroglu, Woodhead Publishing Series in Energy: Number 83
- [28] DİNCER, I., ACAR, C. 2015. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, International Journal of Hydrogen Energy, 40, (34): 11094–11111
- [29] https://habitatdernegi.org/wp-content/uploads/Y_O_Hidrojen.pdf, 24.10.2022 Habitat Dergisi - Temiz Enerji Yayınları Hidrojen Enerjisi
- [30] KOÇER, A., ÖZTÜRK.,2015, Temiz Çevre Ve Sürdürülebilir Kalkınma İçin Hidrojen Üretim, Depolama Ve Dağıtım Teknolojilerinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul
- [31] IRENA Hidrojen Raporu, 2021, <https://irena.org/publications/2022/Jan/Geopolitics-of-the-Energy-Transformation-Hydrogen>

- [32] TUNÇBİLEK, Ö., 2022, Arz Güvenliğine Alternatif Öneri: Yeşil Hidrojen Enerjisi, Global Savunma
- [33] ÖZDEMİR, Z., MUTLUBAŞ, H., 2019, Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen Ve Hidrojen Üretim Yöntemleri, Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences, 2 (1): 16-34
- [34] BESSARABOV, D., WANG, H., Lİ, H., ZHAO, N., PEM electrolysis for hydrogen production; principles and applications, CRC Press, 2015.
- [35] KINCAI, O., AĞUSTOS, H., AKBULUT U., 2008, Doğal Gazdan Hidrojen Üretiminde Isıl Yöntemler, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 26 sayı 1
- [36] AKTAN, M., 2021, Kömür Gazlaştırmanın Türkiye Açısından Stratejik Önemi, Yer Altı Kaynakları Dergisi, Sayı 20
- [37] SEÇER A., KÜÇET, N., FAKI, E., HASANOĞLU, A., 2018, Comparison of co-gasification efficiencies of coal, lignocellulosic biomass and biomass hydrolysate for high yield hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, 43(46), 21269-21278.
- [38] ÖZTÜRK, M., ELBİR, A., ÖZEK, N., YALUT, A., 2011 Güneş Hidrojen Üretim Metotlarının İncelenmesi, International Advanced Technologies Symposium 16-18 May 2011
- [39] AKYÜZ, D., 2019, Grafen-Heteroatom Temelli Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Üretiminde Kullanımı. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [40] AKŞİT, D., 2014, Fotokatalitik Su Ayrışması için Pt-Metal Sülfür/CdS Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [41] KÜTÜKÇÜ, İ., 2011, Titanyum Dioksit Nanotüplerin Fotoelektrokimyasal Etkinliklerinin İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi
- [42] BİRİNCİ, O., 2015, Fotokatalitik Hidrojen Üretiminde Alaşım Nanokristallerin Aktivitesinin Araştırılması. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- [43] GRİMES, C.A., VARGHESE, O.K., Ranjan, S., 2008, Light, water, hydrogen, Springer, New York, ISBN: 978-0-387-33198-0.
- [44] AÇIL, F., 2012, Gümüş ve İndiyum Doplu Titanyum Dioksit Görünür Alan Etkin Katalizörlerin Etkinliklerinin İncelenmesi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, Yüksek Lisans Tezi
- [45] J. Yang, J.Y. Ying, Nanocomposites of Ag₂S and Noble Metals, Angewandte Chemie. 123 (2011) 4733–4739.
- [46] Z. Wei, T. Xinyue, W. Xiaomeng, D. Benlin, Z. Lili, X. Jiming, F. Yue, Novel p-n heterojunction photocatalyst fabricated by flower-like BiVO₄ and Ag₂S nanoparticles: Simple synthesis and excellent photocatalytic performance, Chemical Engineering Journal. 361 (2019) 1173–1181.

- [47] K. Atacan, CuFe₂O₄/reduced graphene oxide nanocomposite decorated with gold nanoparticles as a new electrochemical sensor material for L-cysteine detection, *Journal of Alloys and Compounds*. 791 (2019) 391–401.
- [48] T. Di, B. Cheng, W. Ho, J. Yu, H. Tang, Hierarchically CdS–Ag₂S nanocomposites for efficient photocatalytic H₂ production, *Applied Surface Science*. 470 (2019) 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.010>.
- [49] Congrong Lu, S. Du, Y. Zhao, Q. Wang, K. Ren, C. Li, W. Dou, Efficient visible-light photocatalytic H₂ evolution with heterostructured Ag₂S modified CdS nanowires, *RSC Adv*. 11 (2021) 28211–28222.
- [50] L. Sun, W. Wang, C. Zhang, M. Cheng, Y. Zhou, Y. Yang, H. Luo, D. Qin, C. Huang, Z. Ouyang, Multiple optimization strategies for improving photocatalytic performance of the h-BN / flower-ring g-C₃N₄ heterostructures: Morphology engineering and internal electric field effect, *Chemical Engineering Journal*. 446 (2022) 137027.
- [51] L. Ruan, G. Xu, L. Gu, C. Li, Y. Zhu, Y. Lu, The physical properties of Li-doped g-C₃N₄ monolayer sheet investigated by the first-principles, *Materials Research Bulletin*. 66 (2015) 156–162.
- [52] B. Zhu, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, First-principle calculation study of tri-s-triazine-based g-C₃N₄: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*. 224 (2018) 983–999.
- [53] X. Ma, J. Hu, H. He, S. Dong, C. Huang, X. Chen, New Understanding on Enhanced Photocatalytic Activity of g-C₃N₄/BiPO₄ Heterojunctions by Effective Interfacial Coupling, *ACS Applied Nano Materials*. 1 (2018) 5507–5515.
- [54] X. Zhang, Z. Li, Z. Yu, L. Wei, X. Guo, Mesoporous NiMoO₄ microspheres decorated by Ag quantum dots as cathode material for asymmetric supercapacitors: Enhanced interfacial conductivity and capacitive storage, *Applied Surface Science*. 505 (2020) 144513.
- [55] SIVASAKTHI, S., GRUNATHAN, K., 2020, Graphitic carbon nitride bedecked with CuO/ZnO hetero-interface microflower towards high photocatalytic performance, *Renawable Energy*, 786-800
- [56] CHENXIN, C., SUQI, H., KAMRAN, D., ZEHUA, Z., QINGXIANG, W., CHUAN, Z., 2021, Sea urchin-like NiMoO₄ nanorod arrays as highly efficient bifunctional catalysts for electrocatalytic/photovoltage-driven urea electrolysis, *Chinese Journal of Catalysis*, 1267-1276
- [57] Maíra, V., Humberto, V., Thenner, S., Felipe, S., Vanderlei S. , Anderson D., Kislá P., 2021, Synthesis of NiMoO₄ ceramics by proteic sol-gel method and investigation of their catalytic properties in hydrogen production, *Materials Chemistry and Physics*, 124301
- [58] Tuncer, C., 2018, Hidrotermal sentez ve sol-jel yöntemleri ile farklı morfolojilerde CdS partikül üretimi ve atık su uygulamalarında kullanımları, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22,888-897

- [59] Çetin, C., 2011, Mikrodalga Işınlanması İle Çeşitli Metal-Kükürt Yarı İletken Nanoparçacıklarının Sentezi Ve Karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi
- [60] Montgomery, S. L., 2014, Küresel Enerjiye Yön Veren Güçler, Tübitak Popüler Bilim Yayınları
- [61] BARAN, A., KESKİN C., BARAN, F., 2020, Metalik Nanopartiküllerin Çevre Dostu Sentezi ve Karakterizasyonu, 3
- [62] ESMERAY, E., ÖZATA, O., 2019, Nanopartiküllerin Çevre Mühendisliği Alanında Kullanımı ve Temel Laboratuvar Malzemeleri ile Gümüş Nanopartikül (AgNPs) Sentezi, Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 16, 521-527
- [63] ÇETİN, E., SALMANOĞLU, D., 2020, Metalik nanopartiküllerin hedeflendirilmesi, Ege Tıp Dergisi 71-81
- [64] DENİZ, E., 2018, Phaseolus vulgaris L.'den Gümüş Nanopartiküllerin Biyosentezi Ve Antifungal Etkinliklerinin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Doktora Tezi
- [65] BEŞERGİL, B., 2019, Nanoteknoloji ve İlişkili Kavramlar, Gazi Kitabevi
- [66] ERKMEN, D., 2014, Silika Nanopartiküllerin Yüzey Modifikasyonu ve Yüzey-Başlatıcılı Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile İçi Boş Polimer Sistemlerin Hazırlanması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi
- [67] ÖZEL, F., 2015, Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıklar: Sentezi, Yüzey Modifikasyonu, Yapısal ve Manyetik Karakterizasyonu ile Toksik Etkinin İncelenmesi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi
- [68] Nwofe, 2015, Gümüş sülfür ince filmlerin beklentileri ve zorlukları: Bir inceleme. Malzeme Bilimi ve Yenilenebilir Enerji Bölümü, Endüstriyel Fizik Bölümü, Ebonyi Eyalet Üniversitesi, Abakaliki, Nijerya
- [69] XUANHAO, L., JİNG, X., XUEYİNG, Z., ZEYİNG, L., YANRU, L., SHENG, Z., LİNGJİAO, L., MİN, M., 2020, Amorphous CoS modified nanorod NiMoO₄ photocatalysis for hydrogen production, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31:182–195
- [70] VALİYEVA, K., Bas, S., ATACAN, K., SARSILMAZ, A., ÖZEL, F., ÖZMEN, M., 2023, A new sensing platform based on a ternary nanocomposite of graphitic carbon nitride–silver sulfide–nickel molybdate for quercetin determination, Analyst, 148:2159
- [71] ATACAN, K., ÖZACAR, M., 2021, Construction of a non-enzymatic electrochemical sensor based on CuO/g-C₃N₄ composite for selective detection of hydrogen peroxide, Mater. Chem. Phys. 266:124527
- [72] YAZICILAR B., BÖKE, F., ALAYLI, A., NADAROĞLU, H., GEDİKLİ, S., BEZİRGANOĞLU, I., 2021, In vitro effects of CaO nanoparticles on Triticale callus exposed to short and long - term salt stress, Plant Cell Reports. 40:29–42.

- [73] ATACAN, K., GÜY, N., ALAYLI, A., NADAROĞLU, H., 2023, “Novel green synthesis of Ag₂S from Diospyros kaki and its application for efficient photocatalytic hydrogen evolution”. *Molecular Catalysis*, 544: 113140
- [74] AYODHYA, D., 2016 Green synthesis, characterization, photocatalytic, fluorescence and antimicrobial activities of Cochlospermum gossypium capped Ag₂S nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* V Volume 157, April 2016, Pages 57-69
- [75] W. Hu, J. Yu, X. Jiang, X. Liu, R. Jin, Y. Lu, L. Zhao, Y. Wu, Y. He, Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ via modification of NiMoO₄ nanorods, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 514 (2017) 98–106.
- [76] R. Liang, Y. Du, J. Wu, X. Li, T. Liang, J. Yuan, High performance g-C₃N₄ NiMoO₄ / CoMoO₄ electrode for supercapacitors, *Journal of Solid State Chemistry*. 307 (2022) 122845.
- [77] R. Liang, Y. Du, J. Wu, X. Li, T. Liang, J. Yuan, High performance g-C₃N₄ NiMoO₄ / CoMoO₄ electrode for supercapacitors, *Journal of Solid State Chemistry*. 307 (2022) 122845.
- [78] K. Thiagarajan, T. Bavani, P. Arunachalam, S.J. Lee, J. Theerthagiri, J. Madhavan, B.G. Pollet, M.Y. Choi, Nanofiber NiMoO₄ /g-C₃N₄ Composite Electrode Materials for Redox Supercapacitor Applications, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–14.
- [79] B. Xu, B. Wang, H. Zhang, P. Yang, Ag₂S nanoparticle promoted charge separation and transfer in g-C₃N₄ nanosheets for efficient photo and electro chemical performance, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 11 (2023) 109567.
- [80] L. Guo, J. Chi, J. Zhu, T. Cui, J. Lai, L. Wang, Dual-doping NiMoO₄ with multi-channel structure enable urea-assisted energy-saving H₂ production at large current density in alkaline seawater, *Applied Catalysis B: Environmental*. 320 (2023) 121977.
- [81] T. Nguyen Tung, T. Pham, L. Manh, C. Lap, Development of Nb–NiMoO₄ /g-C₃N₄ direct Z scheme heterojunctions for effective photocatalytic conversion of carbon dioxide to valuable products, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 26 (2022) 100641.
- [82] D. Meng, R. Li, G. Wang, Y. Zhang, X. San, X. Wang, Synthesis of NiMoO₄ functionalized MoO₃ nanorods with enhanced TMA gas sensing properties, *Sensors and Actuators Reports*. 4 (2022) 100104.
- [83] T. Nguyen Tung, T. Pham, L. Manh, C. Lap, Development of Nb–NiMoO₄/g-C₃N₄ direct Z scheme heterojunctions for effective photocatalytic conversion of carbon dioxide to valuable products, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 26 (2022) 100641.
- [84] W. Hu, J. Yu, X. Jiang, X. Liu, R. Jin, Y. Lu, L. Zhao, Y. Wu, Y. He, Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ via modification of NiMoO₄ nanorods, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 514 (2017) 98–106.

- [85] K. Atacan, N. Gy, A. Alaylı, H. Nadaroğlu, Novel green synthesis of Ag₂S from Diospyros kaki and its application for efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Molecular Catalysis*. 544 (2023) 113140.
- [86] ŞİMŞİR, AB., ATACAN, K., GY, N., 2023, Green synthesis of Ag₂S nanoparticle from sweet cherry on ultrasound-assisted prepared NiMoO₄/g-C₃N₄ nanocomposite for photocatalytic H₂ production, *Journal of Alloys and Compounds*, 76, 172996
- [87] Montgomery, S. L., Küresel Enerjiye Yn Veren Gçler, TBİTAK Popler Bilim Yayınları, 2014.
- [88] Q. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Fan, J. Yu, S-Scheme Heterojunction Photocatalyst, *Chem*. 6 (2020) 1543–1559.
- [89] Q. Xu, S. Wageh, A.A. Al-gh Cheng amdi, X. Li, Design principle of S-scheme heterojunction photocatalyst, *Journal of Materials Science & Technology*. 124 (2022) 171–173.
- [90] Q. Lu, H. You, W. Fang, X. Li, X. Zeng, W. Shangguan, Boosting photocatalytic H₂ production performance over perovskite/CdS quantum dots S-scheme photocatalyst, *Journal of Alloys and Compounds*. 960 (2023) 171074.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Aydın Barış ŞİMŞİR

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2020, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölüm
- **Yükseklisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı,

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Sağlam Metal Ar-Ge Uzman Yardımcısı, 2020-2021
- Yeditepe Üniversitesi Proje Yönetim Uzmanı, 2021-2022
- Alba Plastik Ar-Ge Sorumlusu, 2022 - 2023
- Sabancı Üniversitesi Ar-Ge Proje Sorumlusu, 2023 – Halen

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- ŞİMŞİR, AB., ATACAN, K., GÜY, N., 2023, Green synthesis of Ag₂S nanoparticle from sweet cherry on ultrasound-assisted prepared NiMoO₄/g-C₃N₄ nanocomposite for photocatalytic H₂ production, Journal of Alloys and Compounds, 76, 172996