



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GÜMÜŞ VE İNDİYUM DOPLU TİTANTUM DİOKSİT  
GÖRÜNÜR ALAN ETKİN KATALİZÖRLERİN  
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Firdevs ŞİŞMAN AÇIL**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman**

**Prof.Dr. İsmail BOZ**

**Ocak, 2012**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GÜMÜŞ VE İNDİYUM DOPLU TİTANTUM DİOKSİT  
GÖRÜNÜR ALAN ETKİN KATALİZÖRLERİN  
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Firdevs ŞİŞMAN AÇIL**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman**

**Prof.Dr. İsmail BOZ**

**Ocak, 2012**

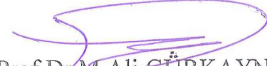
**İSTANBUL**

Bu çalışma 16/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



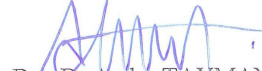
Prof.Dr.İsmail BOZ (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr.M.Ali GÜRKAYNAK  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr.Gülten GÜRDAĞ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Doç.Dr.Aydın TAVMAN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
(Kimya Bölümü)



Doç.Dr.Serkan Naci KOÇ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

## **ÖNSÖZ**

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. İsmail BOZ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Ayrıca çok değerli hocalarım Dr. Mehtap Şafak BOROĞLU, Yrd. Doç. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER, Yrd. Doç. Dr. Gülin Selda Pozan SOYLU' ya tüm yardımları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca beni hiç yalnız bırakmayan her başım sıkıştığında bana bana her türlü yardımcı ve destek olan çalışma arkadaşım Münevver Zeynep SELÇUK` a sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Ezgi BAYRAKDAR, İlknur KÜTÜKÇÜ, Renin Seda KUĞUOĞLU 'na teşekkürü borç bilirim.

Maddi manevi her türlü desteğini hiçbir zaman üzerimden esirgemeyen annem, babam ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

**Ocak, 2012**

**Firdevs ŞİŞMAN AÇIL**

## **İÇİNDEKİLER**

<b>ÖNSÖZ.....</b>	<b>i</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>ii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>	<b>iv</b>
<b>TABLO LİSTESİ.....</b>	<b>vi</b>
<b>ÖZET.....</b>	<b>vii</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİ.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. HİDROJEN ÜRETİMİ.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2.2. Biyokütleden Hidrojen Üretimi.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.3. Termokimyasal Proses ile Hidrojen Üretimi.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.4. Fotobiyolojik Proses ile Hidrojen Üretimi.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.5. Elektrokimyasal Proses ve Su Elektrolizi ile Hidrojen Üretimi.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.6. Fotoelektrokimyasal Proses ile Hidrojen Üretimi.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.7. Fotokatalitik Proses ile Hidrojen Üretimi.....</b>	<b>8</b>
<b>2.3. FOTOKATALİZÖRÜN TANIMI VE YAPISI.....</b>	<b>9</b>
<b>2.3.1. İletkenler.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3.2. Yalıtkanlar.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3.3. Yarıiletkenler.....</b>	<b>11</b>
<b>2.4. TiO<sub>2</sub> FOTOKATALİZÖRÜ.....</b>	<b>15</b>
<b>2.4.1. TiO<sub>2</sub>'nin Genel Kullanımı ve Özellikleri.....</b>	<b>15</b>
<b>2.4.2. TiO<sub>2</sub>'nin Yapısı.....</b>	<b>16</b>
<b>2.5. SUYUN FOTOKATALİTİK AYRIŞMA MEKANİZMASI.....</b>	<b>19</b>

<b>2.5.1. Hidrojen Üretimini Zenginleştirme Metotları.....</b>	<b>22</b>
2.5.1.1. Elektron Verici Kimyasal Katkısı.....	23
2.5.1.2. Metal İyonu Katkısı.....	24
2.5.1.3. Kompozit Yarıiletkenler.....	26
2.5.1.4. Anyon ile Katkılandırma.....	27
<b>2.5.2. Su Ayrışma Reaksiyonuna Etki Eden Faktörler.....</b>	<b>30</b>
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>34</b>
<b>3.1. MALZEME.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1.2. Su Parçalanması ile Hidrojen Üretimi Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1.3. Gaz Kromatografisi (GC) Kalibrasyonunda Kullanılan Malzemeler</b>	<b>35</b>
<b>3.1.4. Metilen Mavisi Degradasyonunda Kullanılan Malzemeler.....</b>	<b>35</b>
<b>3.2. YÖNTEM.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2.1. Yaş Yöntemle Azot Katkılı Titanyum Dioksit Hazırlanması.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2.2. N-TiO<sub>2</sub> Destek Maddesinin Metal ile Katkılandırılması.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2.3. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri.....</b>	<b>38</b>
3.2.3.1. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini.....	38
3.2.3.2. Diffuse Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizi.....	39
<b>3.2.4. Su Parçalanması ile Hidrojen Üretimi Reaksiyonlarının Çalışma Şartları.....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.5. Reaksiyon Ürünlerinin Gaz Kromatografisi (GC) ile Analizi.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2.6. Metilen Mavisi Bozunma Reaksiyonunun Mekanizması ve Çalışma Şartları.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.7. Metilen Mavisi Konsantrasyonundaki Değişiminin UV-Vis Spektrofotometrede Analizi.....</b>	<b>49</b>
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>51</b>

<b>4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI.....</b>	<b>51</b>
<b>4.1.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları.....</b>	<b>51</b>
<i>4.1.1.1. Azot İle Katkılandırılmış TiO<sub>2</sub> Katalizörlerine Ait XRD Analiz</i>	
<i>Sonuçları.....</i>	<i>51</i>
<b>4.1.2. Diffuse Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları.....</b>	<b>58</b>
<b>4.2. FOTOKATALİTİK SU PARÇALANMASI DENEY SONUÇLARI.....</b>	<b>64</b>
<b>4.3. METİLEN MAVİSİ BOZUNMA REAKSİYONU DENEY</b>	
<b>SONUÇLARI.....</b>	<b>72</b>
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>78</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>87</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

<b>Şekil 2.1:</b> Yıllık fosil yakıt üretimi ile dünya talebi arasındaki farkın yıllara göre değişimi.....	4
<b>Şekil 2.2:</b> Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması.....	10
<b>Şekil 2.3:</b> Yarıiletken bir maddenin yapısı.....	11
<b>Şekil 2.4:</b> Fotokatalizörün ışık ile uyarılması sonucu elektron-boşluk çiftinin izleyebileceği yollar.....	12
<b>Şekil 2.5:</b> Fotokatalizörün ışık ile uyarılması sonucu oluşan redoks reaksiyonları...	13
<b>Şekil 2.6:</b> Yarıiletkenlerin bant boşluğu enerjileri ve bant pozisyonları.....	14
<b>Şekil 2.7:</b> TiO <sub>2</sub> fotokatalizörünün farklı kristal yapıları ve bağlanma şekilleri.....	17
<b>Şekil 2.8:</b> Anataz ve rutil fazları için atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve açıları..	18
<b>Şekil 2.9:</b> TiO <sub>2</sub> 'nin foton ile uyarılması.....	21
<b>Şekil 2.10:</b> Güneş spektrumu.....	23
<b>Şekil 2.11:</b> Kompozit yarıiletkenlerin foton ile uyarılması sonucu hidrojen üretimi..	27
<b>Şekil 2.12:</b> TiO <sub>2</sub> 'nin azot ile katkılandırılması.....	29
<b>Şekil 2.13:</b> Çözelti pH'ının hidrojen üretimine etkisi.....	30
<b>Şekil 3.1:</b> Azot katkılı titanyum dioksit katalizörlerinin hazırlanışı.....	35
<b>Şekil 3.2:</b> Metal-N-TiO <sub>2</sub> katalizörleri.....	37
<b>Şekil 3.3:</b> Metal-N-TiO <sub>2</sub> katalizörlerinin hazırlanışı.....	37
<b>Şekil 3.4:</b> Diffuse Reflektans Spektroskopi Cihazı.....	39
<b>Şekil 3.5:</b> Orta Basınçlı Hg Lambasının Emisyon Spektrumu .....	40
<b>Şekil 3.6:</b> Fotokatalitik hidrojen üretiminin yapıldığı reaksiyon düzeneği.....	41
<b>Şekil 3.7:</b> Fotokatalitik hidrojen üretiminin şematik gösterimi.....	42



<b>Şekil 3.8:</b> Fotokatalitik hidrojen üretimi ve GC ile analiz deney düzeneği.....	42
<b>Şekil 3.9:</b> Hidrojen Kalibrasyon Eğrisi.....	46
<b>Şekil 3.10:</b> Metilen mavisi bozunma reaksiyonu.....	48
<b>Şekil 3.11:</b> Diffuse reflektans cihazı ile sıvı örnek absorpsiyon analizi.....	49
<b>Şekil 3.12:</b> UV-vis spektrofotometre cihazından elde edilen metilen mavisine ait kalibrasyon eğrisi.....	50
<b>Şekil 4.1:</b> TiO <sub>2</sub> , N-TiO <sub>2</sub> (TTIP) ve N-TiO <sub>2</sub> (TBT) katalizörlerine ait XRD diyagramı .....	52
<b>Şekil 4.2:</b> N-TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait XRD diyagramı.....	53
<b>Şekil 4.3:</b> 50 µmol'luk Ag-N-TiO <sub>2</sub> ' e ait XRD Diyagramı.....	54
<b>Şekil 4.4:</b> 50 µmol'luk In-N-TiO <sub>2</sub> ' e ait XRD diyagramı.....	54
<b>Şekil 4.5:</b> 50 µmol'luk In-P25' e ait XRD diyagramı.....	55
<b>Şekil 4.6:</b> 25 µmol'luk Ag-P25' e ait XRD diyagramı.....	56
<b>Şekil 4.7:</b> 50 µmol'luk Ag-P25'e ait XRD diyagramı.....	56
<b>Şekil 4.8:</b> 100 µmol'luk Ag-P25'e ait XRD diyagramı.....	57
<b>Şekil 4.9:</b> 500 µmol'luk Ag-P25'e ait XRD diyagramı.....	57
<b>Şekil 4.10:</b> 50 µmol'luk Ag-P25 ve In-P25 katalizörlerinin absorpsiyon özellikleri..	59
<b>Şekil 4.11:</b> 50 µmol'luk Ag-N-TiO <sub>2</sub> ve In-N-TiO <sub>2</sub> katalizörlerinin absorpsiyon özellikleri.....	59
<b>Şekil 4.12:</b> P25'e ait ışık absorpsiyonu grafiği .....	60
<b>Şekil 4.13:</b> 50 µmol'luk Ag-P25'e ait ışık absorpsiyonu grafiği .....	61
<b>Şekil 4.14:</b> 50 µmol'luk In-P25'e ait ışık absorpsiyonu grafiği .....	62
<b>Şekil 4.15:</b> 50 µmol'luk Ag-N-TiO <sub>2</sub> 'e ait ışık absorpsiyonu grafiği .....	63
<b>Şekil 4.16:</b> 50 µmol'luk In-N-TiO <sub>2</sub> 'e ait ışık absorpsiyonu grafiği .....	63
<b>Şekil 4.17:</b> Farklı konsantrasyonda gümüş yüklenmiş P25 katalizörlerinin ışık absorpsiyon özellikleri .....	64
<b>Şekil 4.18:</b> 25 µmol'luk Ag-P25'e ait ışık absorpsiyonu grafiği .....	65
<b>Şekil 4.19:</b> 50 µmol'luk Ag-P25'e ait ışık absorpsiyonu grafiği .....	65

<b>Şekil 4.20:</b> 100 µmol`luk Ag-P25`e ait ışık absorpsiyonu grafiği .....	66
<b>Şekil 4.21:</b> 500 µmol`luk Ag-P25`e ait ışık absorpsiyonu grafiği .....	66
<b>Şekil 4.22:</b> Farklı metal tuzları kullanılarak sentezlenen P25 ve N-TiO <sub>2</sub> katalizörlerinin hidrojen üretim hızı.....	67
<b>Şekil 4.23:</b> P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı.....	68
<b>Şekil 4.24:</b> N-TiO <sub>2</sub> katalizörünün hidrojen üretim hızı .....	69
<b>Şekil 4.25:</b> 50 µmol`luk Ag -N-TiO <sub>2</sub> katalizörünün hidrojen üretim hızı .....	69
<b>Şekil 4.26:</b> 50 µmol`luk In -N-TiO <sub>2</sub> katalizörünün hidrojen üretim hızı .....	70
<b>Şekil 4.27:</b> 50 µmol`luk Ag-N-TiO <sub>2</sub> katalizörlerinin hidrojen üretim hızı.....	70
<b>Şekil 4.28:</b> 50 µmol`luk In-P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı .....	71
<b>Şekil 4.29:</b> Farklı konsantrasyonlarda nikel yüklenmiş azot katkılı titanyum dioksit katalizörlerinin hidrojen üretim hızı .....	71
<b>Şekil 4.30:</b> 25 µmol`luk Ag-P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı .....	72
<b>Şekil 4.31:</b> 50 µmol`luk Ag-P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı .....	72
<b>Şekil 4.32:</b> 100 µmol`luk Ag-P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı .....	73
<b>Şekil 4.33:</b> 500 µmol`luk Ag-P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı .....	73
<b>Şekil 4.34:</b> 50 µmol`luk Ag-P25 katalizörünün 90 ml metanol + 240 ml su çözeltilisindeki hidrojen üretim hızı.....	74
<b>Şekil 4.35:</b> 50 µmol`luk Ag-P25 katalizörünün 330ml metanol çözeltilisindeki hidrojen üretim hızı.....	74
<b>Şekil 4. 36:</b> pH=5 değerlerinde Ag-P25(50) katalizörünün 90 ml metanol+240 ml su ortamındaki hidrojen üretimi hızı.....	75
<b>Şekil 4.37:</b> pH=7 değerlerinde Ag-P25(50) katalizörünün 90 ml metanol+240 ml su ortamındaki hidrojen üretimi hızı.....	76
<b>Şekil 4.38:</b> pH=9 değerlerinde Ag-P25(50) katalizörünün 90 ml metanol+240 ml su ortamındaki hidrojen üretimi hızı.....	76
<b>Şekil 4.39:</b> pH=9 değerlerinde Ag-P25(50) katalizörünün 90 ml metanol+240 ml su ortamında filtre kullanılarak ölçülen hidrojen üretimi hızı.....	77
<b>Şekil 4.40:</b> 25 µmol`luk Ag-P25 katalizörünün metilen mavisi bozunmasına	78

etkisi.....	
<b>Şekil 4.41:</b> 25 µmol` luk Ag-P25 katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği.....	79
<b>Şekil 4. 42:</b> 50 µmol` luk Ag-P25 katalizörünün metilen mavisini bozunmasına etkisi.....	79
<b>Şekil 4. 43:</b> 50 µmol` luk Ag-P25 katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği.....	80
<b>Şekil 4. 44:</b> 100 µmol` luk Ag-P25 katalizörünün metilen mavisini bozunmasına etkisi.....	80
<b>Şekil 4. 45:</b> 100 µmol` luk Ag-P25 katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği.....	81
<b>Şekil 4. 46:</b> 500 µmol` luk Ag-P25 katalizörünün metilen mavisini bozunmasına etkisi.....	81
<b>Şekil 4. 47:</b> 500 µmol` luk Ag-P25 katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği.....	82
<b>Şekil 4. 48:</b> 50 µmol` luk Ag-N-TiO <sub>2</sub> katalizörünün metilen mavisini bozunmasına etkisi.....	82
<b>Şekil 4. 49:</b> 50 µmol` luk Ag-N-TiO <sub>2</sub> katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği.....	83
<b>Şekil 4. 50:</b> 500 µmol` luk Ag-N-TiO <sub>2</sub> katalizörünün metilen mavisini bozunmasına etkisi.....	83
<b>Şekil 4. 51:</b> 500 µmol` luk Ag-N-TiO <sub>2</sub> katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği.....	84

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1:</b> Rutil ve Anataz fazlarının karşılaştırılması.....	19
<b>Tablo 4.1:</b> P25 ve Azot katkıli titanium dioksit katalizörlerinin kristal boyutları ...	53
<b>Tablo 4.2:</b> Metal-N-TiO <sub>2</sub> katalizörlerinin kristal boyutları .....	55
<b>Tablo 4.3:</b> Farklı konsantrasyonlarda gümüş yüklenmiş (P25) titanyum dioksit katalizörlerin kristalit boyutları .....	58
<b>Tablo 4.4:</b> Aynı oranda metal katkıli katalizörlerinin bant aralığı enerjileri .....	60
<b>Tablo 4.5:</b> Molce farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Ag-P25 katalizörlerine ait bant aralığı enerjileri .....	64
<b>Tablo 4.6:</b> Farklı konsantrasyonlarda Ag- P25 ve Ag-N-TiO <sub>2</sub> katalizörleri için metilen mavisi bozundurma reaksiyonu hız sabitleri .....	84

## ÖZET

### **GÜMÜŞ VE İNDİYUM DOPLU TİTANYUM DİOKSİT GÖRÜNÜR ALAN ETKİN KATALİZÖRLERİN ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Güneş enerjisi ile hidrojen üretimi, uzun dönemde suyun ve güneş ışığının özellikle de görünür dalga boyu aralığının kullanılarak yarı iletkenlerden yararlanmayı amaçlayan çalışmalar, hem ekonomik açıdan hem de stratejik açıdan büyük önem arz etmektedir.

Bu tezin amacı hidrojen üretimini, fotokatalitik suyun parçalanması ile hidrojen ve oksijene dönüşüm sistemlerinde solar spektrumun büyük bir kısmını kullanılabilen, bu esnada korozyona dayanıklı ve ilgilenilen reaksiyonunun aktivasyon enerjisine yakın bant aralığına sahip katalizörlerle sağlayarak, katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları ile yapılarının aydınlatılmaya çalışılmasıdır.

Bu tez çalışması kapsamında sudan fotokatalitik yöntemle hidrojen üretiminde ticari  $TiO_2$  (P25) ve azot doplu  $TiO_2$  destekli katalizör üzerinde 2 farklı metal gümüş ve indium, hidrazin hidrat yardımıyla indirgenerek ıslak metotla ile hazırlanmış ve bu katalizörlerin gaz kromatografi (GC) cihazı ile su ayrıştırma reaksiyonu sonucu hidrojen üretim hızları farklı konsantrasyonlardaki çözelti ortamında ve değerlendirilmiştir. Bu katalizörlerin XRD, DRS analizleri ile karakterizasyonları yapıldıktan sonra su ayrıştırması reaksiyonu ile hidrojen üretimi reaksiyonlarında test edilerek hidrojen üretim hızları karşılaştırılmıştır.

Sonuç olarak hidrojen aktivitesini etkileyen koşullar üzerinde değişiklik yaparak farklı katalizörler hazırlanmıştır. 50  $\mu\text{mol}$  Ag/g  $TiO_2$  oranında hazırlanan Ag-P25 (Ticari  $TiO_2$ ) katalizörünün hidrojen üretim hızı 505  $\mu\text{mol/saat}$  olarak elde edilmiş ve en iyi aktiviteyi göstermiştir.

Metal katkısının farklı yöntemle hazırlanmış olması, hazırlanan katalizörlerin çözelti ortamlarının değiştirilerek hidrojen aktivite ölçümlerinin yapılması ve bunların karakterizasyon testleriyle ve metanol mavisini reaksiyon testiyle desteklenmesi tezin özgünlüğünü göstermektedir.

## **SUMMARY**

### **Investigation of The Visible Light Activity of Silver and Indium Doped Titanium Dioxide Catalysts**

Hydrogen synthesis via solar energy by utilizing water and solar power, especially the visible range, in the long run, in terms of economic viability and strategic importance, poses great opportunities.

The aim of this thesis, for the purposes of the synthesis of energy carrier hydrogen, in the photocatalytic water splitting systems where the large proportions of solar spectrum are utilized, the synthesis of catalysts which have band gap near enough to the activation energy of the interested reaction and which is resistant to photocorrosion and finally the characterization such photocatalysts.

This thesis focuses on the synthesis of nitrogen and two metals cation (silver and indium) doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts using hydrazine hydrate via impregnation and the usage of these photocatalysts from water splitting reaction in various methanol-water mixtures. Also photocatalytic activity of these photocatalysts were compared in terms of hydrogen synthesis rates and the photocatalysts were characterised by XRD and DRS techniques.

As a result, on the conditions that effects hydrogen activities, has been modified and different catalyses are prepared. Ag-P25 (commercial TiO<sub>2</sub>) ,has a proportion of 50 μmol Ag/g TiO<sub>2</sub> , has 505 μmol/hour production speed and this proportion has the best activity performance.

Metal additive is prepared with different method, hydrogen activity measurements are done by modified solution of prepared catalyses and that findings are supported with characterization tests and methanol blue reaction tests, so all cases show that it is an individual thesis.

## 1. GİRİŞ

Dünyada giderek artan nüfus ve sanayileşme oranıyla birlikte enerjiye olan ihtiyaç da her geçen gün artmaktadır. Bu ihtiyacı sağlayabilecek en ileri ve tek enerji kaynağının güneş-hidrojen sistemi olduğu, bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Yeryüzü kaynaklarının sınırlı olmasından dolayı alternatif hidrojen enerjisi kaynakları araştırmacılar tarafından araştırılmaktadır. Bu araştırmaların verdiği sonuçlar incelendiğinde fotokatalitik olarak hidrojen enerjisi üretiminin gelecek vaad eden bir üretim yöntemi olduğu görülmüştür.

Suyun fotokatalitik olarak ayrıştırılması yöntemi hem yenilenebilir kaynakların (su ve güneş enerjisi) kullanılması açısından hem de çevreye dost bir proses olması açısından tüm ihtiyaçlara cevap veren bir yöntemdir.

Suyun fotokatalitik ayrışma prosesi diğer pek çok fotokimyasal reaksiyonların içinde basit bir yöntemdir. Son yıllarda bu proste kullanılacak pek çok fotokatalizör geliştirilmiştir. Suyun ayrışma reaksiyonu öncelikle fotokatalizörün yüzey reaksiyonu ile başlar. Foton katalizörün yüzeyinde veya yüzeye yakın bir yerde absorplanır ve gelen fotonun enerjisine bağlı olarak çeşitli uyarılmalar gerçekleşir. Ultraviole ( $1\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$ ) ve görünür alan ( $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ ) ışınları valens elektronları uyarmakta ve fotokimyasal reaksiyonlara sebep olmaktadır. Suyun foton enerjisiyle uyarılabilmesi için katalizörün bant enerjisiyle de uyumlu olması gerekmektedir. Fotokatalitik proses üzerine yapılan araştırmalarda UV bölgede ilerleme kaydedilmiştir. Ancak solar spektrumun %46'sını görünür bölge oluştururken yalnızca %4'ünü UV bölge oluşturmaktadır. Geniş ölçüde hidrojen üretimi için son yıllarda çalışmalar fotokatalitik aktiviteyi ve görünür ışık absorpsiyon etkinliğini arttırmak üzerinedir. Bu kapsamda çeşitli fotokatalizör üretim metotları, kimyasal katkıları, reaksiyon ortamında bulunan yardımcı kimyasallar ve reaksiyon şartları üzerine çalışmalar yapılarak aktivite arttırılmaya çalışılmaktadır.

Bu tezin kapsamı enerji taşıyıcısı hidrojen üretimi amaçlı, fotokatalitik suyun parçalanması ile hidrojen ve oksijene dönüşüm sistemlerinde solar spektrumun büyük bir kısmını kullanılabilen, bu esnada korozyona dayanıklı ve ilgilenilen reaksiyonunun aktivasyon enerjisine yakın bant aralığına sahip katalizörleri alternatif üretim yöntemleri kullanarak üretmek ve katalizörlerin, karakterizasyon çalışmaları ile yapılarını aydınlatmaktır.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİ

Sanayi devriminin başlamasıyla kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtlar günlük yaşamın bir parçası haline gelmiştir. Fosil yakıtların gün geçtikçe daha fazla tüketilir hale gelmesi 2 önemli soruna yol açmaktadır. Bu sorunlar:

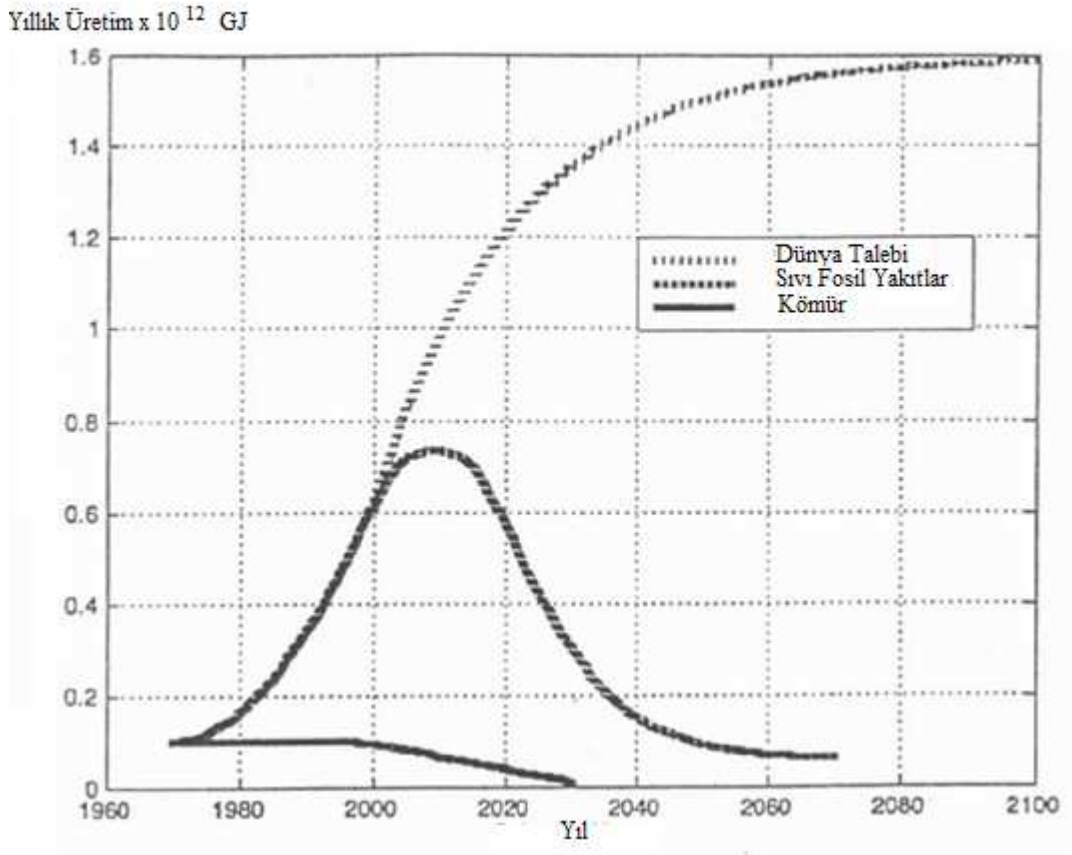
Fosil yakıtların yenilenebilir bir kaynak olmamasından ötürü yakın gelecekte tükenecek olması,

Fosil yakıtların ve bunların yanması sonucu oluşan ürünlerin global ölçüde çevresel sorunlara neden olmasıdır.

Günümüzde dünya, enerji ihtiyacının büyük bir kısmını (yaklaşık % 70) kolay erişilebilmesi ve elde edilmesinden dolayı petrol ve doğalgaz gibi sıvı fosil yakıtlardan sağlamaktadır. Bununla beraber gelecekte bu sıvı fosil yakıtların üretimi maksimum düzeye ulaştıktan sonra azalmaya başlayacaktır. Dünya çapında bu artışın önümüzdeki 15 yıl içerisinde gerçekleşeceği ve sonrasında azalacağı öngörülmektedir. Kömür üretiminin ise önümüzdeki 10 sene içerisinde çevresel nedenlerden dolayı azalacağı düşünülmektedir. Bu süre içerisinde dünya nüfusunun artışı ve insanların yaşam standartlarını yükseltme istekleri, fosil yakıtlara olan ihtiyacı arttıracaktır. Böylece gelecek 10 sene içerisinde üretilen fosil yakıt miktarı ile ihtiyaç olan miktar arasında büyük bir fark doğacaktır.

Fosil yakıtların ve yanma ürünlerinin çevresel sorunları da beraberinde getirmesi ikinci önemli problemdir. Fosil yakıt ekstraksiyon teknolojileri, taşıma, üretim ve özellikle yanma ürünlerinin çevreye zararlı etkileri olmaktadır. Bu zararlı etkiler ekonomiyi de doğrudan veya dolaylı olarak kötü yönde etkilemektedir. Kömürün yer altından kazılarak çıkarılması işlemi ile toprak harap olmakta; ekstraksiyon, taşıma ve depolama işlemleri esnasında sızıntı meydana gelmesi halinde suyun ve havanın kirlenmesi söz konusu olmaktadır. Fosil yakıtların içeriğini oluşturan 2 temel bileşen karbon ve hidrojenidir. Bunun yanı sıra sülfür, rafinasyon işlemi sonucu oluşan alkol, kurşun gibi

bileşenler fosil yakıtların yanmasıyla gaz halinde havaya karışarak kirliliğe neden olur. Kirlenici gazlar gün ışığının etkisiyle su ve diğer atmosfer bileşenleri ile kimyasal reaksiyona girip asit yağmurlarına neden olarak su ve kara ekosistemindeki canlıların zarar görmesine neden olur. Ayrıca fosil yakıtların yanması sonucu oluşan CO<sub>2</sub>, atmosfere gelen güneş ışığını absorplaması sonucu sera etkisi yaparak sıcaklık artışına neden olur. Global sıcaklık artışı, buzulların erimesi, deniz seviyelerinin yükselmesi, anormal iklim değişiklikleri gibi çevresel sorunları getirir.



Şekil 2.1: Yıllık fosil yakıt üretimi ile dünya talebi arasındaki farkın yıllara göre değişimi

Hidrojen, bir enerji taşıyıcısı olarak bu sorunların çözümü için bir potansiyel oluşturmaktadır. Bu sebeple son yıllarda hidrojen enerjisi üzerinde yoğun araştırma ve geliştirme faaliyeti sürdürülmektedir. Temiz ve yenilenebilir hidrojen enerjisinin dünyanın artan enerji gereksinimini karşılayacağı bir gelecek için gelişmiş ülkeler çok yoğun bir şekilde büyük ölçekli teknolojik araştırma ve geliştirme programları yürütmektedirler (Osmanbaş, 2008).

Hidrojen dünyada en çok bulunan elementlerden biridir. Su, hidrojen ve oksijenden oluşur. Akarsu ve denizlerde çok miktarda bulunmaktadır. Hidrojen doğada saf halde bulunmaz. Ancak çeşitli yöntemlerle elde edilebilir. Bu sebeple yenilenebilir bir yakıttır. Bunun yanında yakıtlar içerisinde çevresel açıdan en temizidir. Birincil enerji kaynakları kullanarak hidrojen üretilip bunun gereksinim duyulan yerlere iletilerek çeşitli yöntemlerle enerjiye çevrilmesine hidrojen enerji sistemi denir.

Hidrojen yakıtının en önemli kullanım alanı ulaşım sektörü (otomobil, otobüs, uçak, tren ve diğer taşıtlar) olmaktadır. Hidrojen halen bir yakıt olarak uzay mekiği ve roketlerde kullanılmaktadır. Düşünülen diğer kullanım yerleri ise mobil uygulamalar (cep telefonu, bilgisayar, vs) ve yerleşik uygulamalar (yedek güç üniteleri, uzak mekanlarda güç gereksinimi, vs) dir.

Hidrojen enerji sistemi şu kısımlardan oluşur:

- Hidrojen üretimi
- Depolama ve iletim
- Enerji çevrimi

Hidrojen enerjisi konusunda son yıllarda meydana gelen gelişmeler, 2010 yılından itibaren hızlanan bir süreç içinde hidrojenin özellikle ulaşım sektöründe diğer yakıtların yerine geçeceği bir geleceği işaret etmektedir. Bu vizyonda hidrojenin çeşitli üretim yerlerinden kullanım yerlerine ulaşması için gereken dağıtım altyapısı ve hidrojen istasyonları da yer almaktadır (İder, 2009).

## **2.2. HİDROJEN ÜRETİMİ**

Hidrojen su, biyokütle veya fosil yakıtlardan termal, elektrolitik ve fotolitik proseslerle üretilir. Tüm bu proseslerin başlatılabilmesi için ısı, ışık, elektrik gibi bir enerjiye gereksinim duyulur. Hidrojen üretim yöntemleri şunlardır:

- Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi
- Biyokütleden hidrojen üretimi
- Termokimyasal prosesle hidrojen üretimi

- Fotobiyolojik prosesle hidrojen üretimi
- Elektrokimyasal proses ve su elektrolizi ile hidrojen üretimi
- Fotoelektrokatalitik prosesle hidrojen üretimi
- Fotokatalitik prosesle hidrojen üretimi

### **2.2.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi**

Ticari olarak fosil yakıtlardan H<sub>2</sub> üretimi pek çok yolla gerçekleştirilmektedir:

- Doğalgazın buhar reformasyonu
- Doğalgazın katalitik bozundurulması
- Ağır yağların kısmi oksidasyonu
- Kömürün gazlaştırılması

Günümüzde yaklaşık üretilen hidrojenin %95'i su buhar reforming'i ile elde edilmektedir. Buhar reforming'i, doğalgaz ve hafif hidrokarbonların nikel destekli katalizörler varlığında su buharı ile olan reaksiyonunu temel alan termal bir prosesdir. Proses sonucu hidrojen ve karbondioksit karışımı açığa çıkar. Hidrojen üretiminde ticari olarak etkin şekilde en çok kullanılan yöntemdir.

Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ile hidrojen üretimi diğer bir termal metottur. Bu üretim şeklinde hafif hidrokarbonlar kullanılabilirdiği gibi ağır yağlar da kullanılabilir. Fakat bu metotta oksidasyon saf oksijenle sağlanmakta, bu durum da maliyeti arttırmaktadır. Proses sonunda hidrojen karışımı açığa çıkar. Dolayısıyla prosesin saflaştırma maliyeti de vardır (Osmanbaş, 2008).

### **2.2.2. Biyokütleden Hidrojen Üretimi**

Biyokütleden hidrojen bir gazlaştırma işlevi ile elde edilebilir. Biyokütle bir reaktör içinde yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında işleme alınır. İşlem sonunda hidrojen,

metan, CO<sub>2</sub>, CO ve azot elde edilir. Gaz akımlarının yüksek sıcaklıkta bulunmalarından dolayı hidrojen içeriği artar ve bu işlem sonunda oldukça yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilir. Tüm sistem biyokütle hazırlama birimi ve reaktör dizaynı dışında kömür gazlaştırma santralına çok benzer. Ayrıca biyokütlenin daha düşük kalorifik değerinden dolayı kömür gazlaştırma santralından daha büyük bir alana kurulmuşlardır.

### **2.2.3. Termokimyasal Proses ile Hidrojen Üretimi**

Suyun termal olarak 3000K'ni aşan sıcaklıklarda dekompozisyonu ile hidrojen üretim prosesidir. Bu işlemin en büyük problemi reaksiyonu gerçekleştirmek için gerekli olan malzemelerin bu sıcaklığa dayanamamasıdır. Ayrıca çok fazla enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır.

### **2.2.4. Fotobiyolojik Proses ile Hidrojen Üretimi**

Biyolojik fermantasyon veya yüksek sıcaklıkta gazlaştırma ile biyokütleden hidrojen üretimidir. Biyoreaktörler içinde mikroorganizmalar kullanılarak hidrojen üretimi araştırılmaktadır ve bu modern proses kapsamında biyokütleden elektrik üretimi amaçlanmaktadır. Günümüzde yenilenebilir biyokütle hidrojen ekonomisine kaynak olabilecek niteliktedir.

### **2.2.5. Elektrokimyasal Proses ve Su Elektrolizi İle Hidrojen Üretimi**

Suyun doğru akım kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrılması işlemine elektroliz denmektedir. Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi çok kullanılan, basit bir endüstriyel prostestir. İlke olarak, bir elektroliz hücresi içinde, genelde düzlem bir metal veya karbon plakalar olan, iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı, elektrolit olarak adlandırılan iletken bir sıvı bulunmaktadır. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akarken elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrılmaktadır. Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1.23 volt yeterlidir. Tepkimenin yavaş olması ve başka nedenlerle, elektroliz işleminde daha yüksek gerilimlerde kullanılır. Hidrojen üretim hızı, gerçek akım şiddeti ile orantılı olduğundan, ekonomik nedenlerle yüksek akım yoğunlukları tercih edilmektedir. Bundan dolayı pratikte suyun ayrıştırılması için hücre başına uygulanan gerilim genelde 2 volt dolayındadır. Kuramsal olarak, her metreküp oksijen için 2,8 kW-saat elektrik

enerjisi yeterli olmakla birlikte, yukarıda özetlenen nedenlerle pratikte kullanılan elektrik enerjisi miktarı bir metreüp hidrojen üretimi için yaklaşık 4,5 kW-saat arasında değişmektedir. Buna göre elektroliz işleminin verimi %70 dolayında olmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar ve ilerleyen teknoloji sayesinde geliştirilen birkaç ileri elektroliz tekniği (ileri alkalın elektroliz, katı polimer membran elektrolizi ve seramik oksit elektrolit teknikleri gibi) ile bu alanda %90 verim elde edilmiştir (Osmanbaş, 2008).

### **2.2.6. Fotoelektrokimyasal Proses ile Hidrojen Üretimi**

Fotoelektrokimyasal proses, fotoelektrokimyasal ışık toplama sistemi yardımıyla suyun elektrolizini sağlama olarak tarif edilebilir. Sıvı elektrolit içine batırılmış bir yarıiletken güneş ışığına maruz bırakıldığında hidrojen ve oksijeni açığa çıkartacak kadar elektrik enerjisi üretebilir. Burada hidrojen açığa çıkaran reaksiyon sonucu elektronlar elektrolite bırakılırken, oksijen açığa çıkaran reaksiyonun da elektron ihtiyacı karşılanmış olur.

Fotoelektrokimyasal yöntem, hidrojenin güneş enerjisinden üretimi için verimli bir yöntem olarak kabul edilmekte olup, yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretimi ve hidrojen ekonomisine geçiş için büyük önem taşımaktadır. Burada güneş enerjisini absorbe eden ve yarıiletken bir diyot olan fotoelektrot, su molekülünün elektrolizi için gerekli voltajı üretmektedir. Fakat fotoelektrotların, düşük maliyetli ve yüksek verime sahip olması gerekmektedir. Günümüzde geliştirilen fotoelektrotlar % 10 civarında verime sahiptir. Dolayısıyla hala geliştirilmekte olan bir yöntemdir (Türe, 2006).

### **2.2.7. Fotokatalitik Proses ile Hidrojen Üretimi**

Fotokatalitik prosesle hidrojen, fotokatalizör varlığında güneş ışığından faydalanılarak suyun bileşenlerine ayrılması sonucu üretilir. Fotokatalizör olarak yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır. Suyun fotokatalitik olarak ayrışabilmesi için fotokatalizörün yüzeyinde, gelen fotonun absorplanması gerekmektedir. Absorpsiyon olayının gerçekleşebilmesi için fotonun enerji seviyesi yarıiletken maddenin bant aralığıyla uyumlu olmalıdır. Foton, katalizörün değerlik (valens) bandındaki elektronları uyarır. Uyarılmış elektronlar iletkenlik bandına doğru geçer. Uyarılmış elektronlar hidrojen gazını üretirken değerlik bandında geride bıraktıkları boşlukları da oksijen gazı üretimi sonucu oluşan elektronlar doldurur.

Son yıllarda hidrojen üretim teknikleri içinde kolay bir sistem olması açısından gelecek vaat eden verimli bir yöntemdir ve bu konuda günümüze kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Çalışmalar daha çok güneş ışığında aktif fotokatalizörler geliştirmek ve optimum reaksiyon şartlarını saptamak üzerinedir. Bu yüzden fotokatalitik prosesle suyun ayrışma reaksiyonunu incelemeyen önce reaksiyonu sağlayan fotokatalizörlerin yapısı incelenmelidir. İleriki bölümlerde daha ayrıntılı olarak suyun fotokatalitik ayrıştırılması ile hidrojen üretimine değinilecektir.

### 2.3. FOTOKATALİZÖRÜN TANIMI VE YAPISI

Katalizör, tepkime hızını artırarak tepkimenin kısa zamanda dengeye gelmesini sağlayan ve tepkime sonucunda kendisi değişime uğramayan maddedir. Bu tepkimeyi ışık ile gerçekleştiren katalizörlere ise fotokatalizör denilmektedir (Şahin, 2009). İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

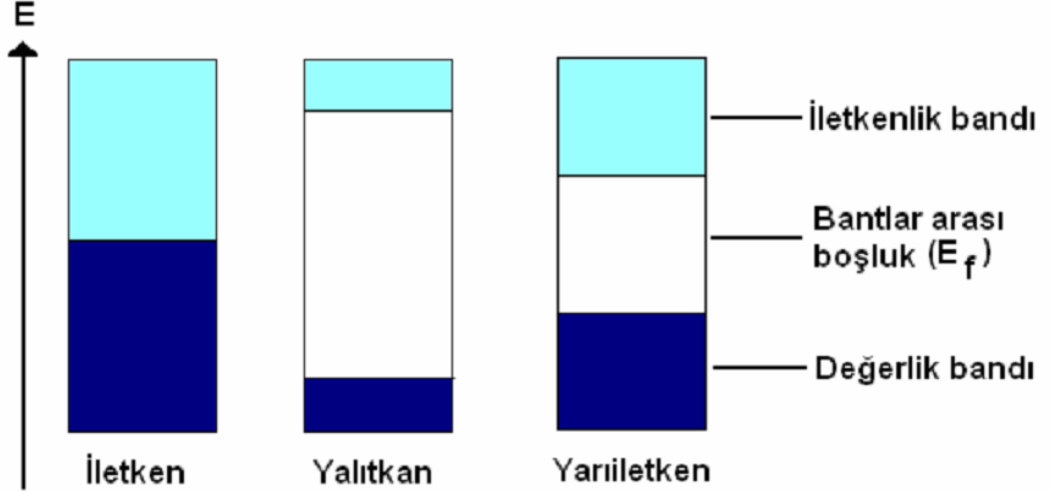
- Kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı.

Yukarıdaki özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur (Sayılkan, 2007).

Fotokatalitik sistemlerde fotokatalizör olarak genelde  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $SrTiO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  gibi yarıiletken maddeler kullanılır. Bu nedenle iletken, yarıiletken ve yalıtkan kavramları tanımlanmalıdır. Katılar elektronik yapılarına göre üç farklı gruba ayrılırlar:

### 2.3.1. İletkenler

Katıların band teorisine göre iletken maddelerde değerlik (valens) bandı ile iletkenlik bandı örtüşmektedir. Bunun sonucunda, Şekil 2.2’de de görüldüğü gibi, değerlik bandında bulunan elektronlar katı içerisinde serbestçe dolaşabilmekte ve mutlak sıfır noktasından daha yüksek sıcaklıklarda termal enerji kazanarak iletkenlik bandının alt seviyelerindeki boş olan enerji düzeylerine geçebilmektedir.



Şekil 2.2: Elektronik yapılarına göre katıların sınıflandırılması

### 2.3.2. Yalıtkanlar

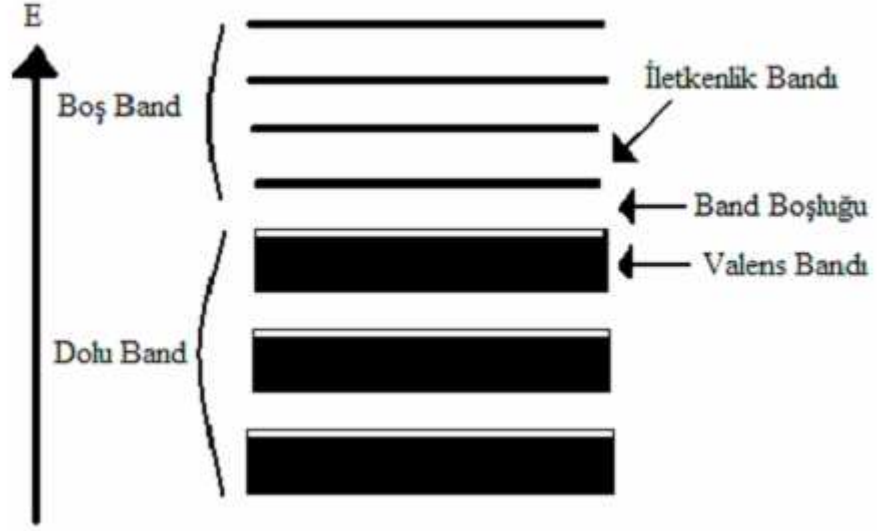
Yalıtkan bir maddenin elektronik yapısı Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, yalıtkan bir maddede değerlik bandı ile iletkenlik bandı oldukça büyük bir bant boşluğu ile birbirlerinden ayrılmaktadır. İki bant arasındaki enerji farkı E<sub>g</sub>, 5 eV’tan büyüktür. Bu nedenle; değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçemezler ve iletkenlik sağlanamaz.

### 2.3.3. Yarı İletkenler

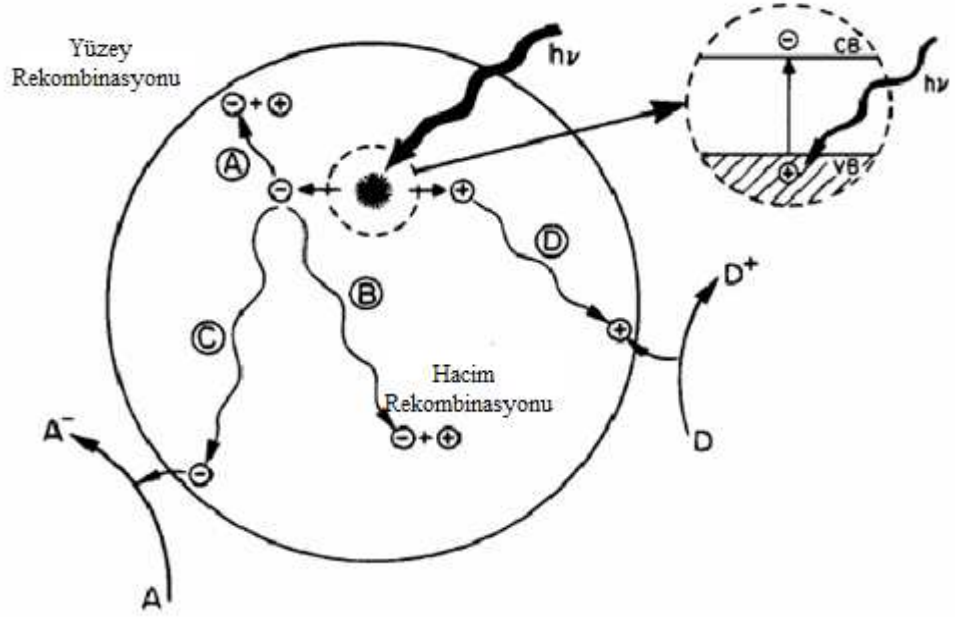
Yarı iletken maddeler iletkenliği yalıtkanlarınkı ile iletkenlerinki arasında yer alan maddelerdir. Yarı iletken maddelerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bant boşluğu 5 eV’tan küçük olduğu için oda sıcaklığında yarı iletkenin değerlik bandında



bulunan elektronlar termal olarak uyarılarak iletkenlik bandına geçmelerine olanak sağlayacak kadar enerjiye sahip olurlar. İletkenlik bandına geçen bu elektronlar, komşu atomlar arasındaki kovalent bağları kırarak katı içerisinde serbestçe hareket edebilirler. Uyarılan elektronların ayrıldığı kovalent bağlarda boşluklar meydana gelir ve iletkenlik bu boşlukların hareketiyle sağlanır. Düşük sıcaklıklarda elektronların termal enerjisi valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bant boşluğunu aşmaya yetmediğinden iletkenlik sağlanamaz ve madde bir yalıtkan gibi davranır. Yarı iletken bir maddenin elektronik yapısı şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3: Yarı iletken bir maddenin bant yapısı



Şekil 2.4: Fotokatalizörün ışık ile uyarılması sonucu elektron-boşluk çiftinin izleyebileceği yollar

Şekil 2.4'te bir yarıiletken fotokatalizörün ışık ile uyarılması sonucunda oluşan elektron-boşluk çiftlerinin izleyebileceği yollar gösterilmektedir. Bu yollar şöyle özetlenebilir:

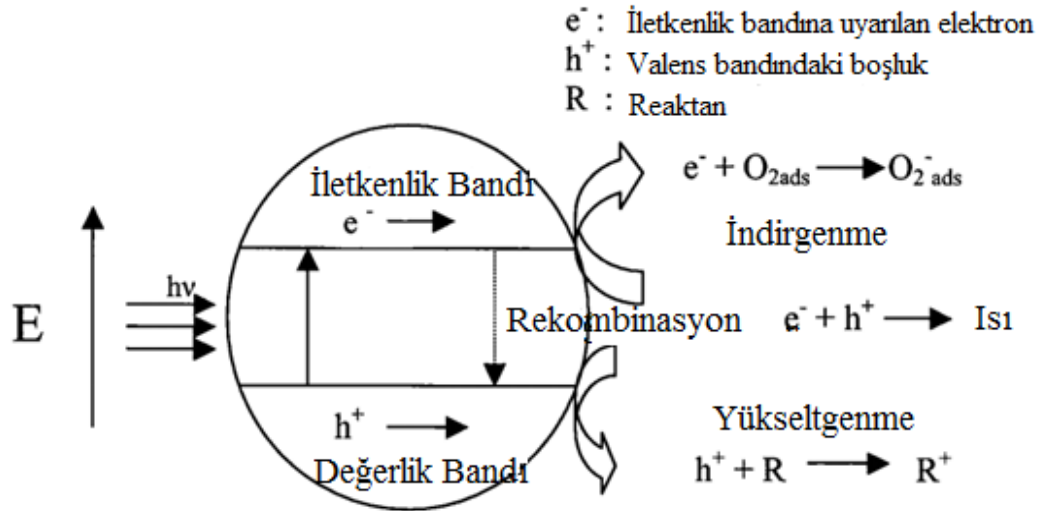
- Elektron-boşluk çifti, yarıiletken tanenin, yüzeyinde (A) ya da hacminde (B) tekrar bir araya gelebilir, bunun sonucunda da termal enerji açığa çıkarabilir.
- Uyarılma sonucu oluşan elektron-boşluk çifti yarıiletkenin yüzeyine doğru göç edebilir ve yarıiletken bu elektronlarını oksijen gibi bir elektron alıcıya vererek oksijeni redükleyebilir (C).
- Boşluk yüzeye doğru göç edip elektron verici bir türün elektronu ile birleşerek bu elektron verici türleri okside edebilir (D).

Elektron ve boşlukların takip ettikleri yol adsorplanan maddenin redox potansiyel seviyelerine ve yarıiletkenin değerlik ve iletkenlik bandı seviyelerine bağlıdır. Elektron transferinin gerçekleşmesi için, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan maddenin indirgenme potansiyeli, yarı iletkenin iletkenlik bant potansiyelinden düşük olmalıdır.

Elektronun uyarılması sonucu değerlik bandında oluşan boşluğun enerji seviyesi ise, adsorplanan maddenin yükseltgenme potansiyelinden daha büyük olmalıdır ki ancak bu koşulda fotokatalitik reaksiyon gerçekleşebilir. Bu şartı sağlayan bir yarıiletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ( $h\nu$ ) ile uyarıldığında, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı, değerlik bandında ise elektron boşluğu oluşur (Xiaobo, 2005).

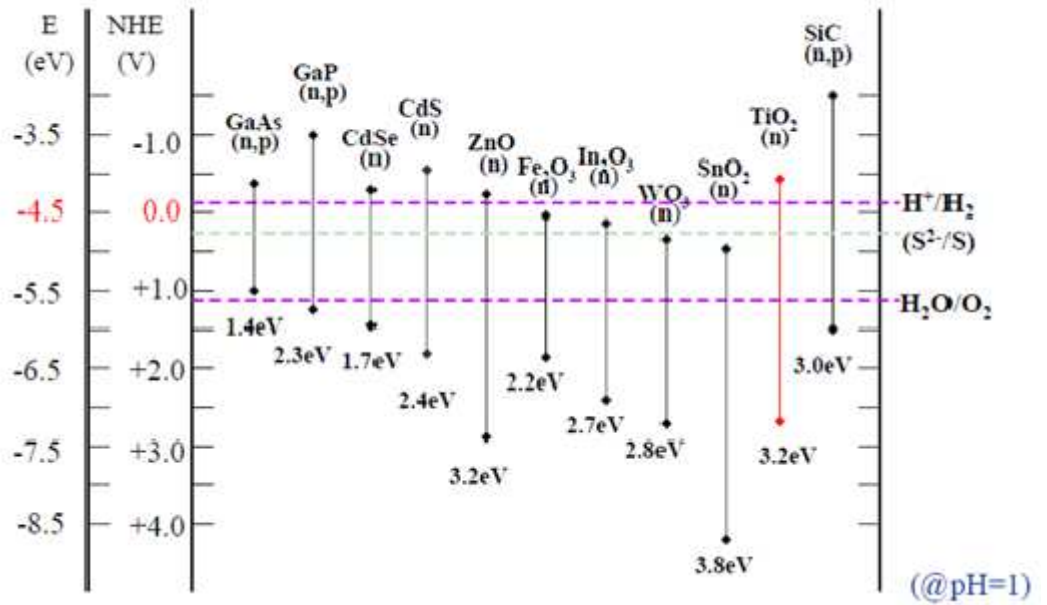
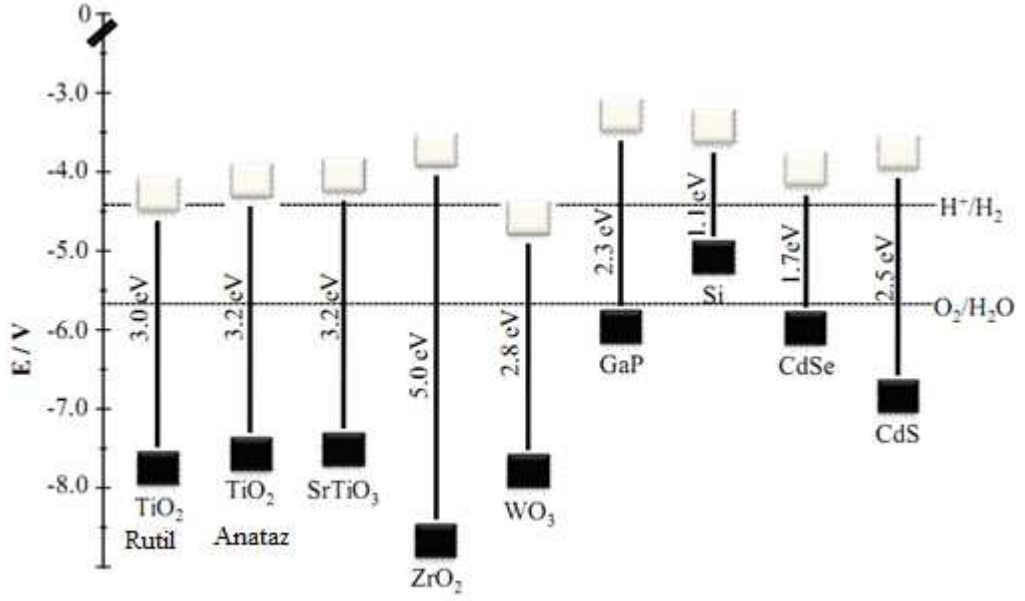
Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır. Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir. Bu açıklamalar ışığında, bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir:

- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
- Adsorplanmış fazda yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.



Şekil 2.5: Fotokatalizörün ışık ile uyarılması sonucu oluşan redoks reaksiyonları

Çeşitli metaloksit ve sülfürler ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnO}_2$  vb), yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bant boşluğu enerjisi yarıiletkenlere özgü sabit bir değer olup her bir yarıiletken için değişmektedir. Bu enerji fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır.



Şekil 2.6: Yarıiletkenlerin bant boşluğu enerjileri ve bant pozisyonları

Şekil 2.6'da bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri ve bant pozisyonları görülmektedir. Yarıiletken maddenin suyu fotokatalitik olarak ayrıştırabilmesi için değerlik bandının oksijenin oksidasyon enerji potansiyelinden düşük olması, iletkenlik bandının hidrojenin redüksiyon enerji potansiyelinden yüksek olması gerekmektedir

Şekilden de görüldüğü gibi  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  ve  $\text{Si}$  fotokatalizörleri bant pozisyonları suyun oksidasyon ve redüksiyon potansiyeleriyle uyumlu olmadığı için suyu ayrıştırma reaksiyonunu gerçekleştiremezken  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  fotokatalizörleri gerçekleştirebilir. Fakat bu kimyasal reaksiyonu katalizleyebilecek bant boşluğu enerjisine sahip olmalarına rağmen bazı fotokatalizörler çeşitli nedenlerle kullanılamazlar. Bu nedenler; yarıiletken maddenin çabuk korozyona uğraması ( $\text{CdS}$  gibi), bant boşluğu enerjisinin sadece UV ışıkla uyarılabilecek kadar geniş olması ( $\text{ZrO}_2$  gibi), sulu ortamda kararsız olması ( $\text{ZnO}$  gibi) şeklinde açıklanabilir. Yarıiletkenler arasında  $\text{TiO}_2$ , bant boşluğu enerjisinin değeri, bu enerji aralığının pozisyonu ve daha sonra anlatılacak olan birçok faktör açısından üzerinde en fazla çalışılan fotokatalizör olmuştur.

## 2.4. $\text{TiO}_2$ FOTOKATALİZÖRÜ

### 2.4.1. $\text{TiO}_2$ 'in Genel Kullanımı ve Özellikleri

$\text{TiO}_2$ , 20. yy'nin başlarından beri endüstride zehirli kurşun oksitlerin yerine beyaz boya için pigment maddesi olarak kullanılmaktadır.  $\text{TiO}_2$ 'nin fotoaktivite özelliği ilk olarak 1938 yılında ultraviole (UV) ışık altında boya degradasyonu yapılmasıyla gözlenmiştir. 1960'lı yıllarda  $\text{TiO}_2$ 'nin fotokimyasal gücü araştırılmaya başlanmıştır.  $\text{TiO}_2$ 'nin fotokatalitik aktivite özelliği, 1969 yılında, Honda ve Fujishima tarafından ortaya atılmıştır (Şam, 2007). 1972 yılında da Honda ve Fujishima, platin ve  $\text{TiO}_2$  elektrotlar kullanarak su molekülünü fotoelektrokimyasal olarak oksijen ve hidrojene ayırtmışlardır (Fujishima ve Honda, 1972). Honda-Fujishima'nın bu çalışması, fotokataliz tarihinin de başlangıcını oluşturmuştur. 1980'li yıllarda  $\text{TiO}_2$  fotokatalizörleri kullanılarak hidrojen üretimi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır.  $\text{TiO}_2$  yarıiletkeninin yanı sıra çeşitli yarıiletkenlerle de bu alanda çalışmalar yapılmış fakat  $\text{TiO}_2$  kadar etkin sonuçlar alınamamıştır (Li, 2007).

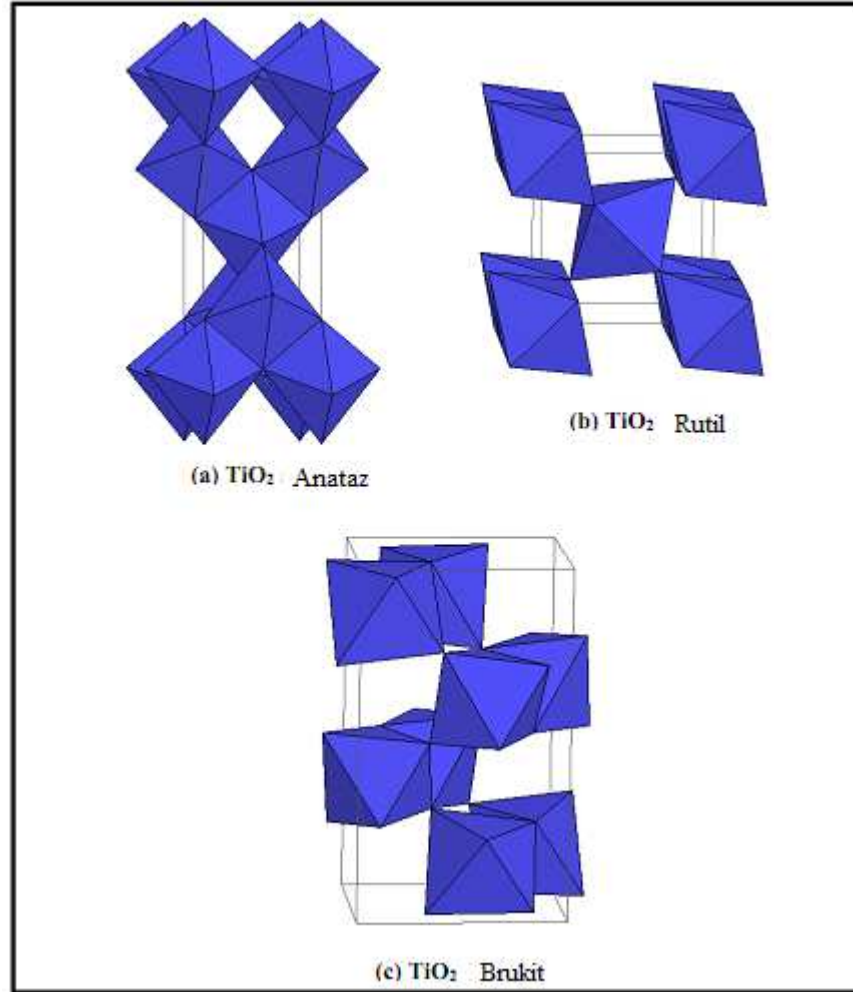
TiO<sub>2</sub>, günlük hayatımızda yer alan en önemli malzemelerden biri olup, boyalarda, gıda ürünlerinde ve kozmetikte yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO<sub>2</sub>, boya (toplam üretimin %51'i), plastik (%19), kağıt (%17) endüstrileri başta olmak üzere pek çok alanda kullanılır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik (UV korumalı güneş kremleri v.b. ürünlerde) sektörlerinde ve değişik titanat pigmentleri yapımında kullanılır (Mert, 2006). TiO<sub>2</sub>'nin fotokatalitik aktivite özelliğinin keşfedilmesi ile bu malzemenin kullanım alanları daha da genişlemiştir. UV ışığı ile etkileşerek suyun içindeki organik kirleticileri CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürerek zehirsiz hale getirir ve bakteri oluşumunu engeller. Suyu temizleyebilme etkisi gösterir. Bakteri hücrelerini yok ederek sterilize etme etkisi (anti bakteriyel özellik) gösterir. Tütün kokusu, benzin kokusu gibi buharlaşan organik bileşikler parçalayarak koku giderme etkisi gösterir. NO<sub>x</sub>, sigara dumanı ile kirlenmiş havayı temizleme ve is giderme etkisi gösterir. Yağlı eksoz gazları ile kirlenen dış cepheler TiO<sub>2</sub>'nin anti statik, süper oksidan ve hidrofilik olması nedeni ile hava şartlarının yardımı ile kendi kendini temizleyebilme etkisi gösterir. Bu özellik, yollarda temizlenmesi mümkün olmayan ortamların yağmur, kar gibi doğal hava şartları ile temizlenebilmesini, mağazalarda vitrinlerin camlarının temiz kalabilmesini, araçların yolda giderken görüş açısını ve mesafesini olumsuz yönde etkileyen kirli camın temizlenebilmesini, aynalarının temiz kalabilmesini sağlar (Şahin, 2009).

#### 2.4.2. TiO<sub>2</sub>'nin Yapısı

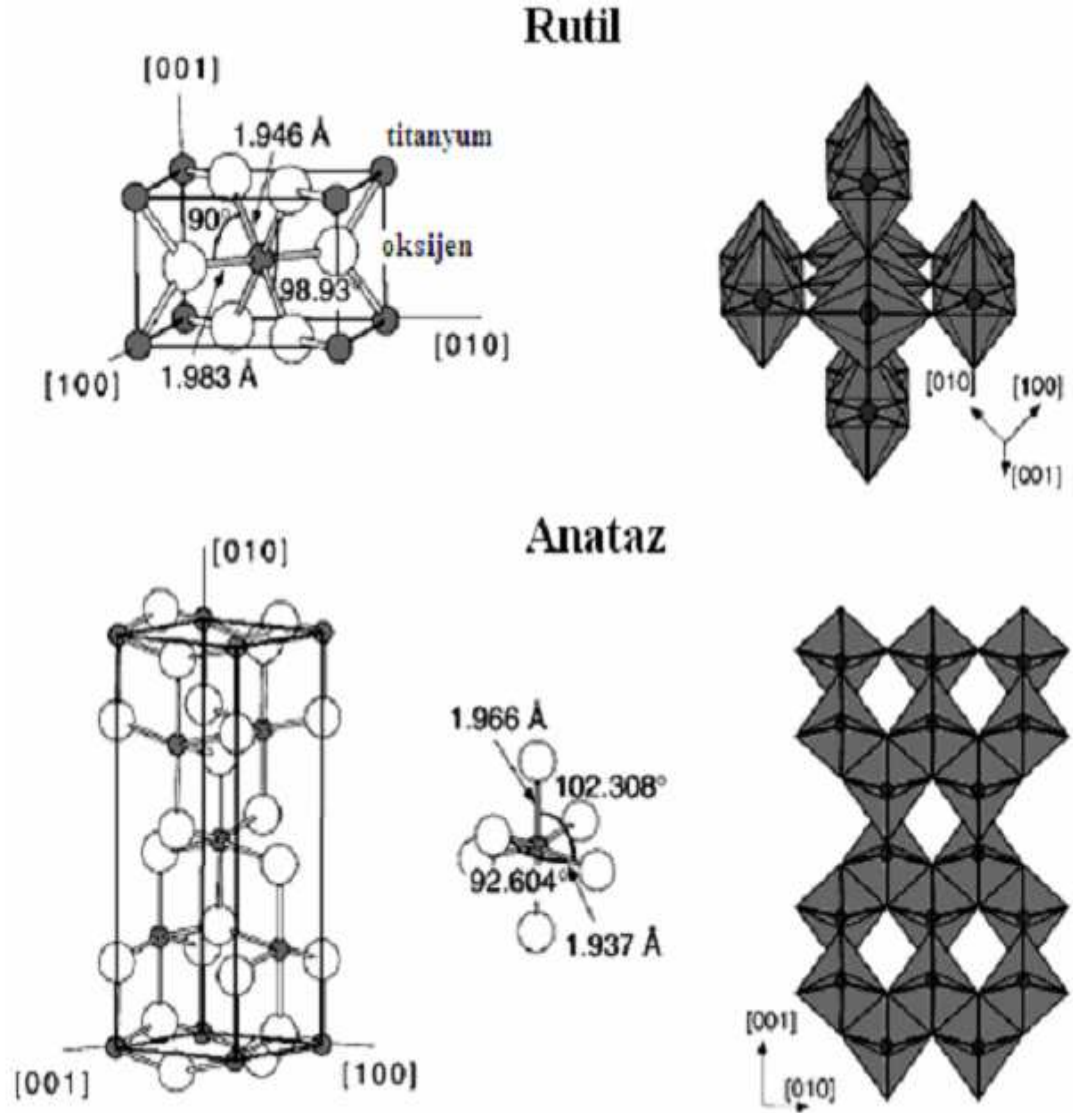
TiO<sub>2</sub>, doğada aynı kimyasal yapıya sahip 4 farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Bunlar; amorf, brookit, anataz ve rutildir. Brookit formu çok az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Amorf TiO<sub>2</sub> hemen hemen hiç XRD piki vermediği gibi, fotokatalizör olarak hiçbir etkinliği yoktur (Chang, 2004). Anataz ve rutil, tetragonal yapıda iken brookit ortorombik yapıya sahiptir. Şekil 2.7'de TiO<sub>2</sub>'nin brookit, anataz ve rutil kristallerinin birim hücrelerini ve bu hücrelerin bağlanma şekilleri gösterilmektedir (Somasundaram, 2006).

Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisinden anataz fazdaki TiO<sub>2</sub>'nin daha fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir. Rutil ve anatazın yapısı TiO<sub>6</sub> oktahedral zincir yapısıyla açıklanabilir. Bu iki kristal yapı her bir oktahedronun farklı şekilde deformasyonu sonucu birbirinden farklı oktahedral zincir oluşturmuştur. Şekilde anataz ve rutil formlarının birim hücrelerindeki atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir. Kristaldeki her bir Ti<sup>4+</sup> iyonu 6

adet  $O^{2-}$  iyonu tarafından çevrelenmektedir. Rutil kristallerinin oktahedral yapısı düzenli değildir ve ortorombik distorsiyon (bükülme) göstermektedir. Diğer taraftan, anataz, rutile göre daha az distorsiyona uğramıştır. Anataz yapısındaki Ti-Ti arasındaki bağ uzunluğu ( $3.79 \text{ \AA}$  ve  $3.04 \text{ \AA}$ ) rutil formundakinden ( $3.57 \text{ \AA}$  ve  $2.96 \text{ \AA}$ ) daha büyükken, Ti-O arasındaki bağ uzunluğu ise ( $1.934 \text{ \AA}$  ve  $1.980 \text{ \AA}$ ) rutil ile kıyaslandığında ( $1.949 \text{ \AA}$  ve  $1.980 \text{ \AA}$ ) daha kısadır (Chang, 2004).



Şekil 2.7:  $TiO_2$  fotokatalizörünün farklı kristal yapıları ve bağlanma şekilleri



Şekil 2.8: Anataz ve rutil fazları için atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve açıları

Kafes yapısındaki bu fark  $\text{TiO}_2$ ' nin iki formu arasında farklı kütle yoğunluklarına ve elektronik bant yapısına sebep olmaktadır. Bu farklılık anataz formunun rutil formundan daha aktif olmasını açıklar (Chang, 2004).

Bant boşluğu enerjisi, maddenin elektrik iletkenliğini sağlayan minimum ışık enerjisidir. Anataz  $\text{TiO}_2$  için bant boşluğu enerjisi 3,2 eV olup bu değer ultraviyole ışıpta 388 nm dalgaboyuna karşılık gelmektedir. Rutil  $\text{TiO}_2$  için ise 3,0 eV olup ultraviyole ışıpta karşılık gelen değer 413 nm dalga boyudur. Değerlik bant enerjileri her iki faz



için de aynı olup, anataz kristal formunun iletkenlik bant enerjisi, rutil kristal formunkinden yaklaşık 0.2 eV kadar daha büyüktür (Chang, 2004).

Tablo 2.1: Rutil ve Anataz fazlarının karşılaştırılması

<b>Özellikleri</b>	<b>Rutil</b>	<b>Anataz</b>
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal
a latis sabiti	4.58 Å	3.78 Å
c latis sabiti	2.95 Å	9.49 Å
Özgül ağırlık	4.2	3.9
Kırılma indisi	2.71	2.52
Sertlik	6.0-7.0	5.5-6.0
Permittivity	114	31
Ergime noktası	1858 °C	Yüksek sıcaklıklarda rutil dönüşür

Rutil kristal yapısının, 413 nm'ye karşılık gelen görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bir avantaj gibi görünse de, kristal bozukluklarının anataz TiO<sub>2</sub> ile kıyaslanamayacak kadar fazla olması nedeni ile uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin çok kısa olması etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olmaktadır. Bu da, anataz TiO<sub>2</sub>'deki iletkenlik bant elektronlarının rutil TiO<sub>2</sub>'den daha fazla indirgeme gücü olduğu anlamına gelir. Bunda en önemli etken, rutil kristal yapısındaki bozukluktur. Bu bozukluklardan dolayı rutil fazın yüzeyde adsorbe olmuş miktarı da düşüktür. Bu da fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olmaktadır. Kristal yapı ne kadar düzenli ise (anataz formda olduğu gibi) fotokatalitik aktivite o kadar iyi olmaktadır (Sayılkan, 2007).

## 2.5. SUYUN FOTOKATALİTİK AYRIŞMA MEKANİZMASI

Sudan hidrojen ve oksijen üretilmesi için şu reaksiyonların gerçekleşmesi gerekmektedir:

$$E_{\text{overall}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) - E^{\circ}(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

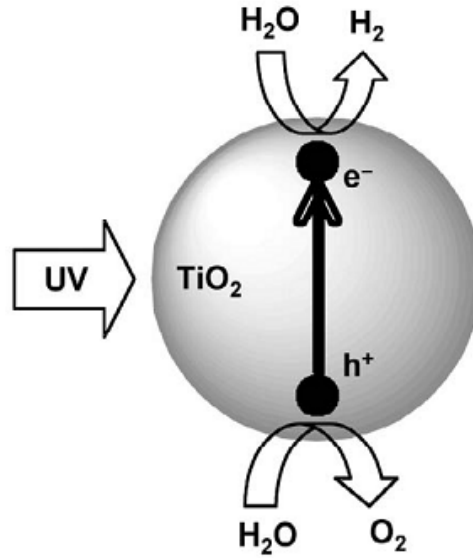


Bu reaksiyon endotermik bir reaksiyon olup gerekli olan Gibbs serbest enerji değişimi  $\Delta G^{\circ} = 2,46 \text{ eV}$  veya  $237,2 \text{ kJ/mol}$ 'dür. Toplam redoks reaksiyonunda 2 elektron transferi olmaktadır. Her bir elektron transferi için  $1,23 \text{ eV}$  enerji gereksinimi olmaktadır. Bu enerji de  $1008 \text{ nm}$  gibi infrared bölgesindeki ışınlar tekabül etmektedir. Su, güneş spektrumunun en düşük enerjili bölgesi olan infrared ışınlarını absorplayabilir. Fakat bu bölgenin enerjisi suyu fotokimyasal olarak ayırabilmek için çok düşüktür. Bu yüzden suyun fotokimyasal olarak ayrışabilme prosesinin gerçekleşebilmesi için ışığı absorplayabilecek bir yarıiletken maddeye gereksinim duyulur. Yarıiletken madde, ışığın sağladığı enerji varlığında değerlik ve iletkenlik bant seviyelerinin suyun redoks potansiyellerine uyması halinde suyu oksijen ve hidrojenine ayırabilir. Fakat bu reaksiyonun gerçekleşmesi için fotokatalizörün değerlik bandı seviyesinin suyun oksidasyon seviyesinden  $E^{\circ}(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$  daha pozitif, iletkenlik bandı seviyesinin ise suyun indirgenme potansiyelinden  $E^{\circ}(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$  daha negatif olması gerekmektedir (Grimes ve diğ., 2008).

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken heterojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Sayılkan, 2007). Dolayısıyla heterojen fotokataliz reaksiyonlarında önem teşkil eden diğer bir nokta fotokatalizör yüzeyinde suyun adsorpsiyon mekanizmasıdır.

Genelde araştırmalar pek çok avantajlı özelliğe sahip olması açısından  $\text{TiO}_2$  üzerinedir. Bunlar:

- Bant enerji pozisyonlarının, suyun redox reaksiyonları ile parçalanmasındaki enerji seviyelerine uyumlu olması,
- Korozyona karşı dayanıklılığının yüksek olması,
- Elektronik özellikleri, kristal yapısında değişiklikler yapılarak değiştirilebilmesi,
- Ucuz ve kolay bulunabilir olması,
- Çevreye dost olmasıdır.



şekil 2.9:  $\text{TiO}_2$ 'nin foton ile uyarılması

Sato ve White, (1981) suyun  $\text{TiO}_2$  yüzeyindeki adsorpsiyonunu şu şekilde açıklamıştır.  $\text{TiO}_2$ 'nin en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ( $h\nu$ ) ile uyarılması sonucu değerlik bandındaki elektron iletkenlik bandına geçer. Böylece değerlik bandından ayrılan elektronun yerinde  $h^+$  ile gösterilen pozitif bir elektron boşluğu oluşur.



Oluşan boşluklar da elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir ve redoks reaksiyonlarının oluşmasını sağlar. Suyun ayrışma reaksiyonları şu şekildedir: (Grimes ve diğ., 2008).



(2.7)

(2.8)



Son iki denklemin toplam reaksiyonu:

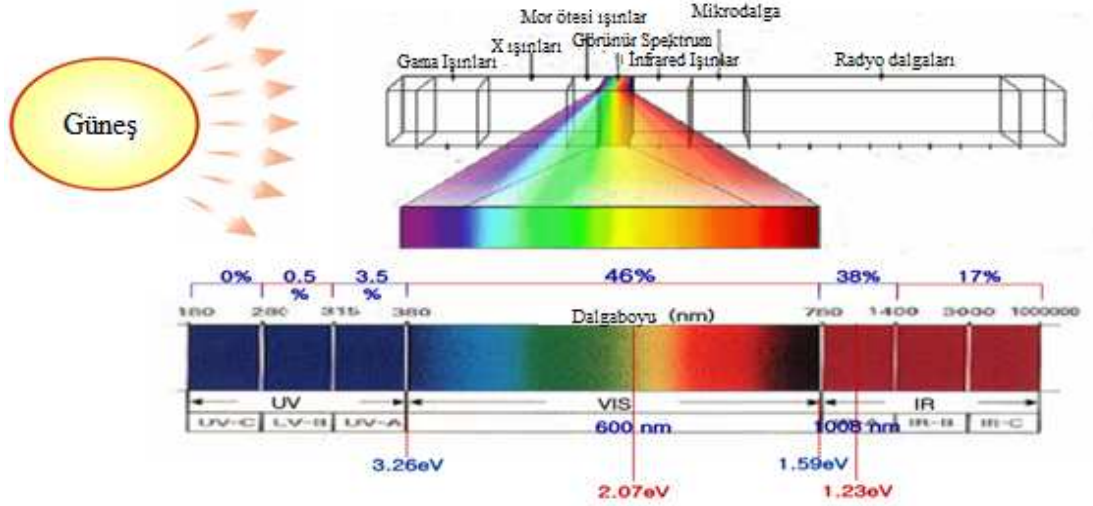
(2.10)

### 2.5.1. Hidrojen Üretimini Zenginleştirme Metotları

Güneş ışığı kullanılarak sudan hidrojen enerjisinin elde edilme verimi günümüze kadar yapılan çalışmalarda oldukça düşüktür. Düşük verimin nedenleri şunlardır:

- Foton ile uyarılan elektron-boşluk çiftinin yarıiletkenin hacminde veya yüzeyinde tekrardan hızlıca birleşmesi verimin düşmesine neden olur.
- Suyun bileşenleri olan moleküler hidrojen ve oksijene ayrılması endotermik bir reaksiyonken ters reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur. Dolayısıyla hidrojen ve oksijen kolaylıkla ters reaksiyona girerek verimin düşmesine neden olur.
- Bu reaksiyonu katalizleyebilme açısından pek çok avantajı bulunan  $TiO_2$ 'nin bant boşluğu enerjisinin 3,2 eV olmasından dolayı görünür alan ışımalarını az absorplamaktadır. Bu katalizör etkin bir şekilde güneş spektrumunun ultraviyole (UV) alan ışınmasıyla uyarılabilmektedir. Fakat şekil 2.10'da görüldüğü gibi görünür alan ışınması güneş spektrumunun %46'sını oluştururken ultraviyole ışık yalnızca %4'ünü oluşturmaktadır.  $TiO_2$ 'nin görünür alanda veriminin düşük olmasına neden olmaktadır (Meng ve diğ., 2007).

Verimin düşmesine sebep olan bu problemleri çözmek ve gün ışığında fotokatalitik hidrojen üretim verimini arttırmak için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. Elektron verici yardımcı kimyasal katkıları ilave edilerek, fotokatalizörlere soy metal yüklenerek, metal katyonu veya anyon doplanarak, boya ile hassasiyeti artırılarak, kompozit yarıiletkenler kullanılarak hidrojen üretim verimi artırılabilir.



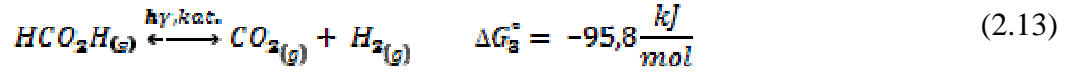
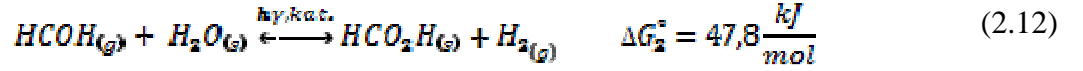
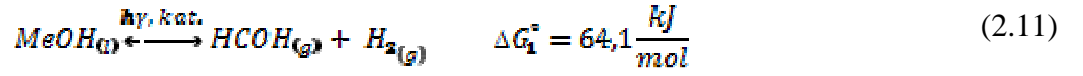
Şekil 2.10: Güneş spektrumu

#### 2.5.1.1. Elektron Verici Kimyasal Katkısı

Fotokatalizörün foton ile uyarılması sonucu değerlik bandındaki elektronun arkasında boşluk bırakmak üzere iletkenlik bandına geçişinden önceki bölümlerde bahsedilmiştir. Oluşan bu elektron-boşluk çiftlerinin hızlıca tekrardan birleşmesi suyun fotokatalitik olarak ayrışma reaksiyonunu zorlaştırır. Kurban reaktan veya boşluk yakalayıcı olarak da adlandırılan elektron verici reaktanlar suya ilave edilerek reaksiyon verimini artırır. Suyu verdiği elektronlar, fotokatalizörün uyarılması sonucu oluşan değerlik bandındaki boşluklar ile birleşir. Böylece fotokatalizörün elektron-boşluk çiftinin tekrardan birleşmesini engelleyerek verimi artırır.

Organik bileşikler (hidrokarbonlar) valens bant tarafından okside edilebildiği için fotokatalitik hidrojen üretiminde kurban reaktan olarak geniş çapta kullanılmaktadır. EDTA, metanol, laktik asit, etanol, CN-, formaldehit test edilmiş ve hidrojen üretimini

arttırdığı doğrulanmıştır. Verimi en çok arttırandan en az arttırana doğru EDTA > Metanol > Etanol > Laktik asit şeklinde sıralanmaktadır (Nada ve diğ., 2005). Hem bulunabilirliği yüksek hem de verimi en çok arttıran elektron donör olduğu için bu tez kapsamında kurban reaktan olarak metanol kullanılmıştır. Yapılan pek çok çalışmada sadece suyun dekompozisyonu incelendiğinde ayrılan oksijen ve hidrojenin tekrar birleşip ters reaksiyonu gerçekleştirmesi sonucu düşük verimler elde edilmiştir. Suya metanol katılmasıyla yapılan deneylerde verim yükselmiştir. Su ve katalizör varlığında metanolün reaksiyon mekanizması şekildeki gibidir: (Wu ve Lee, 2004)



Toplam reaksiyon:



İlk 2 reaksiyon pozitif Gibbs serbest enerjisine sahip olması bakımından herhangi bir uyarıcı olmadan oda sıcaklığında termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün değildir. Nitekim burada ışık ile uyarılma sonucu reaksiyon gerçekleşmektedir. Negatif Gibbs serbest enerjisine sahip olan 3. reaksiyon ise termodinamik olarak kendiliğinden oluşur ve hidrojenin ters reaksiyona girmesine bariyer oluşturur (Wu ve diğ., 2004).

Bu organik bileşiklerin dışında  $S^{2-}/SO_3^{2-}$  (Koca ve Şahin, 2002),  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  (Bamwenda ve Arakawa, 2001),  $IO_3^-/I^-$  (Domen, 2001) gibi inorganik bileşikler elektron donör olarak görev yapmaktadır.

Karbonat tuzlarının ilavesiyle de fotokatalitik hidrojen üretimi arttırılmaktadır.  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $C_2O_6^{2-}$  gibi karbonat türleri katalizör yüzeyinde, ışığa ile uyarılma sonucu oluşan boşluklar ile reaksiyona girerek hem stokiyometrik olarak hidrojen ve oksijenin oluşmasını sağlar hem de ters reaksiyonun gerçekleşmesini baskılar (Sayama ve diğ., 1992).

### 2.5.1.2. Metal İyonu Katkısı

TiO<sub>2</sub>'nin görünür alandaki fotokatalitik aktivitesini arttırmak için V, Cr, Fe, Mo, Ni, Ru gibi geçiş metalleri; Pt, Au, Pd, Rh, Ni, Cu, Ag gibi soy metalleri ve az bulunur metal iyonlarıyla (La, Ce, Er, Pr, Gd, Nd, Sm vb.) katkılandırma işlemi pek çok çalışmada denenmiştir. Yapılan araştırmalarda görülmüştür ki metal iyonu ile katkılandırma TiO<sub>2</sub>'nin görünür ışığa karşı aktivitesini arttırmaktadır. Bu artış metal iyonunun TiO<sub>2</sub>'ye yüklenme metoduna, yükleme miktarına ve yükleme derinliğine bağlı olarak değişir.

TiO<sub>2</sub> yapısına giren metal iyonları, TiO<sub>2</sub>'nin bant boşluğunda farklı enerji seviyelerini oluşmasına neden olur. Metal iyonu M<sup>n+</sup> şeklinde gösterilirse ışık ile uyarılma sonucu;



Reaksiyonları gerçekleşir. M<sup>n+</sup>/M<sup>(n-1)+</sup> enerji seviyesi TiO<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandından daha az negatif, M<sup>n+</sup>/M<sup>(n+1)+</sup> enerji seviyesi de TiO<sub>2</sub>'nin valens bandından daha az pozitif olmalıdır. Metallerin iletkenlik bandı TiO<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandından daha az negatif, değerlik bandı da TiO<sub>2</sub>'nin değerlik bandından daha az pozitif olduğu için TiO<sub>2</sub>'nin değerlik bandındaki ışıkla iletkenlik bandına uyarılan elektron metalin iletkenlik bandına geçer. Metal üzerinde biriken bu elektronlar metalin iletkenlik bandının da TiO<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandına yaklaşmasını sağlar. Yani enerji seviyesi daha negatif hale gelir. Metal partikülleri üzerine yığılan elektronlar yüzeyde adsorplanmış protonlara transfer olur. Böylece daha fazla proton hidrojen molekülüne indirgenir ve fotokatalitik aktivite artmış olur. Her ne kadar soy metaller elektron ve boşlukların tekrardan birleşmesi oranını azaltsa da soy metal yüklü katalizör varlığında saf sudan hidrojen üretmek oldukça zordur. Çünkü yüklerin birleşmesi tamamen engellenememiştir ve geri reaksiyonun termodinamik olarak gerçekleşmesi elverişlidir. Bu problemleri ortadan kaldırmak için suya elektron donör veya karbonat tuzları ilavesi yapılmalıdır.

Fotokatalitik reaksiyonun gerçekleşmesi için yakalanan elektron ve boşluğun yüzeye ulaşması gerekmektedir. Dolayısıyla metal iyonu TiO<sub>2</sub>'nin yüzeyine yakın yerlere doplanmalıdır ki elektron ve boşluğun transferi daha iyi gerçekleşsin. Metal iyonunun derin bir şekilde yüklenmesi sonucu, metal iyonu elektron ve boşluklar için geri

birleşme merkezi gibi davranır. Çünkü derin yüklemelerde elektron ve boşluk parçacıklarının arayüze transferi daha zor gerçekleşir.

TiO<sub>2</sub>'yi metal ile katkılandırma fotokatalitik hidrojen üretimini arttıran bir metottur. Yalnız Pt gibi bazı metaller oldukça pahalıdır. Dolayısıyla fotokatalitik aktiviteyi zenginleştiren daha düşük maliyetli Cu, Ni, Ag gibi metaller kullanılabilir (Meng ve diğ., 2007).

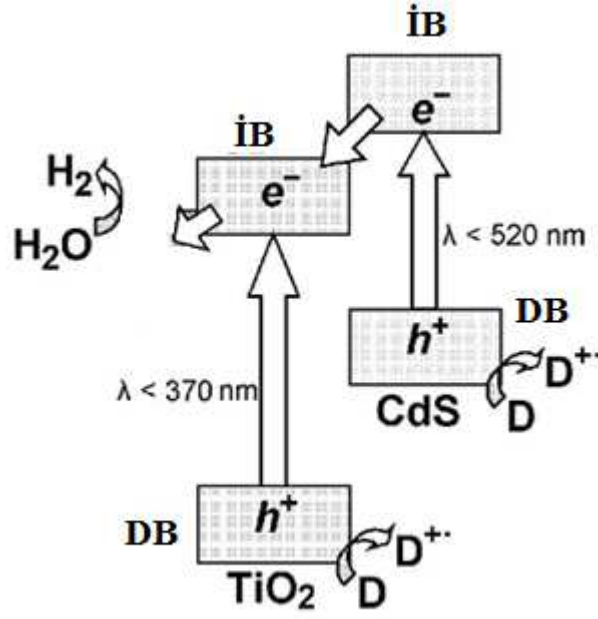
### 2.5.1.3. Kompozit Yarıiletkenler

Fotokatalitik hidrojen üretimine uygun birbirine uyumlu iki yarıiletkenin kompozit oluşturmak üzere çiftleşmesi görünür ışıktaki hidrojen üretimini arttıran diğer bir metottur. Büyük bant boşluğu enerjisine sahip yarıiletken, daha negatif iletkenlik bant seviyesine sahip küçük bant boşluğu enerjili yarıiletkenle kompozit oluşturduğunda küçük bant aralıklı yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronlar büyük bant aralıklı yarıiletkene geçiş yapar. Suyun ayrışma reaksiyonunda bu kompozit yarıiletkenlerden görünür ışıktaki iyi verim alınabilmesi için;

- Yarıiletkenlerin fotokorozyona uğramaması,
- Bant aralığı dar olan yarıiletkenin görünür ışığa duyarlı olması,
- Düşük bant aralıklı yarıiletkenin iletkenlik bandının büyük bant aralıklı yarıiletkenin iletkenlik bandından daha düşük seviyede olması,
- Bant aralığı geniş olan yarıiletkenin iletkenlik bant seviyesinin sudan hidrojen oluşum potansiyelinden (EH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) daha negatif olması,
- Elektron transferinin çok hızlı gerçekleşmesi gerekir (Meng ve diğ., 2007).

Bant aralığının dar olması bakımından CdS görünür ışıktaki fotoaktivite göstermektedir. Fakat çok çabuk fotokorozyona uğramaktadır. Pek çok araştırmacı bu konuda çalışmalar yapmıştır. Ortama EDTA, S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> gibi fotoanodik ayrışmayı engelleyici yardımcı kimyasallar katılarak hidrojen verimi artırılmıştır. Fotokorozyonu önlemek üzere yapılan diğer bir çalışma da CdS'ü stabilize etmek için bir destek madde ile kompozit oluşturmaktır (Ogisu, 2009).





Şekil 2.11: Kompozit yarıiletkenlerin foton ile uyarılması sonucu hidrojen üretimi

So ve diğ. (2004) CdS-TiO<sub>2</sub> kompozit yarıiletkenini kullanarak fotokatalitik hidrojen üretimini incelemiştir. CdS'de oluşabilecek fotokorozyonu önlemek için ortama Na<sub>2</sub>S eklenmiştir. CdS-TiO<sub>2</sub> kompozitinin görünür ışığa duyarlı (520 nm'ye kadar) olduğu ve yüksek verimde hidrojen üretimi yapabildiği analiz edilmiştir.

Kompozit yarıiletkenlerden yüksek verim alınmasına rağmen yukarıda bahsedilen şartlara uygun, birbiriyle uyumlu yarıiletkenler bulunması oldukça zordur.

#### 2.5.1.4. Anyon ile Katkılandırma

N, F, C, S, P gibi anyonların TiO<sub>2</sub>'nin yapısına girişim yapmasıyla TiO<sub>2</sub>'nin görünür alandaki absorpsiyonu ve görünür alandaki hidrojen üretim verimi artmaktadır. Metal katyonlarının TiO<sub>2</sub>'ye girişiminde elektron ve boşluklar metal katyonlarını geri birleşme merkezi gibi kullanırken, anyon ile katkılandırma işleminde bu durum daha az gerçekleşmektedir. Böylece fotokatalitik aktivite daha etkinleşmektedir.

Metal olmayan bir elementin TiO<sub>2</sub>'ye katkılandırılması ilk olarak 1986'da Sato ve çalışma arkadaşları tarafından denenmiştir. Sato ve diğ. (1986) ticari titanyum hidroksitten kalsinasyon ile toz halinde N-TiO<sub>2</sub> katalizörünün elde etmişlerdir. Elde

edilen N-TiO<sub>2</sub>'nin aktivitesi karbonmonoksit ve etanın oksidasyon reaksiyonları ile takip edilmiş ve görünür alanda standart TiO<sub>2</sub>'den daha yüksek fotokatalitik aktivite verdiği görülmüştür. Fakat bu buluş 2001'e kadar pek dikkat çekmemiştir. Asashi ve çalışma arkadaşları (2001) C, N, F, P ve S anyonlarının anataz fazındaki TiO<sub>2</sub>'nin yapısına girmesini ve oksijen ile yer değiştirmesini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada görülmüştür ki; azotun TiO<sub>2</sub>'ye katkılanmasında oksijenin 2p bandı ile azotun p bandı birbirine girişim yapmak suretiyle TiO<sub>2</sub>'nin bant aralığını daraltarak görünür ışığa duyarlı bölgeye kaydırmıştır. Kükürt de aynı şekilde bant aralığını daraltmasına rağmen kükürdün iyon çapı TiO<sub>2</sub>'nin yapısına girmek için çok büyüktür. Karbon ve fosfor katkıları fotokatalitik aktiviteyi fazla arttırmaz. Çünkü C ve P katkıları çok derine girişim yapar ve foton ile uyarılan parçacıkların yüzeye transferi zorlaşır.

TiO<sub>2</sub> yapısına anyon girişimi iyon implantasyonu, mekano-kimyasal sentez, yüksek sıcaklıkta gazla muamele, hidrotermal, sol-jel ve ıslak yöntem gibi pek çok fiziksel veya kimyasal metotla yapılabilir. Anyon ile katkılama özellikle de azot ile doplama hidrojen üretiminde gelecek vaat etmesi bakımından geniş kapsamda çalışılan bir konudur.

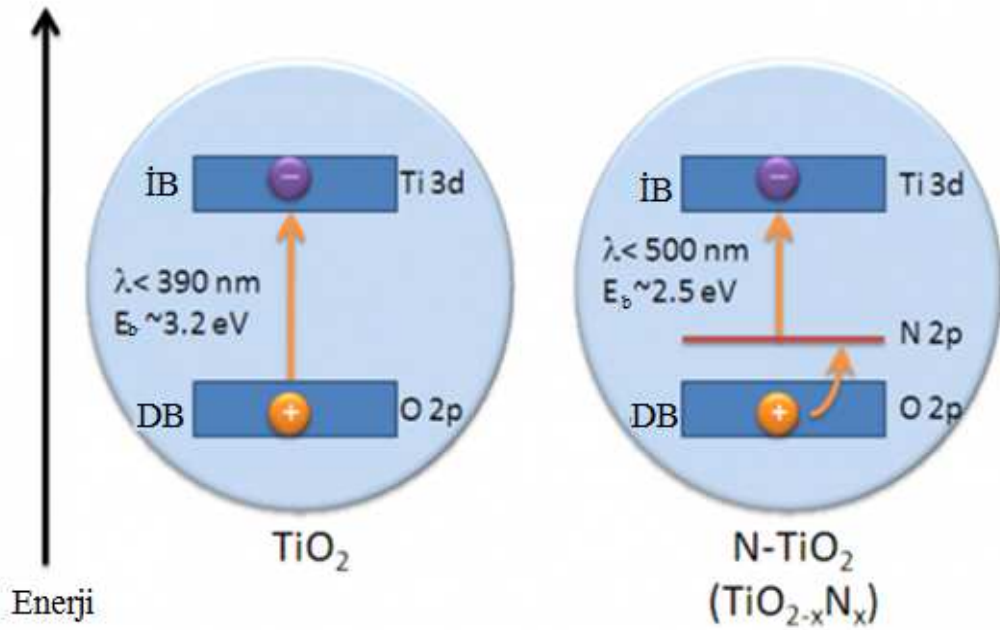
TiO<sub>2</sub>'nin anyon ile katkılanması mekanizmasına ilişkin 3 ana fikir ortaya atılmıştır:

- Bant boşluğunun daralması: Asashi ve diğ. (2001) azotun 2p bandı ile anataz fazındaki TiO<sub>2</sub>'nin 2p bandının enerjilerinin yakın olması dolayısıyla birbirine girişim yapması sonucu hibrit bir bant oluşturduğunu ve böylece daralan bant boşluğu ile görünür ışığa duyarlı N-TiO<sub>2</sub> elde edildiğini ileri sürmüşlerdir.
- Safsızlık enerji seviyesi: Irie ve diğ. (2003) azot atomlarının TiO<sub>2</sub>'nin yapısındaki oksijen atomlarıyla yer değiştirmesiyle saf TiO<sub>2</sub>'nin valens bandının daha yukarısında safsızlık enerji seviyesinin oluştuğunu ve UV ışıkla uyarı yapıldığında hem valens bandındaki hem de yeni safsızlık bandındaki elektronlar uyarılırken görünür ışıkla uyarıldığında sadece safsızlık bandındaki elektronların uyarıldığını belirtmişlerdir.
- Oksijen Boşlukları: Ihara ve diğ. (2003) azotun yapıya girmesiyle yapıda oksijen kısımlarında kusurlar oluştuğunu ve bu kusurların tekrar oksidasyonu önleyici etkisi olduğunu öne sürmüşlerdir.

Azotun yapıya girişimini sağlamak için birçok metot geliştirilmiştir. Titanyumhidroksit ile ürenin ısıtılması yöntemiyle (Kobayakawa ve diğ., 2004), alkilamonyum tuzlarıyla anataz formundaki  $TiO_2$ 'yi nitride ederek (Gole ve diğ., 2004), Titanyum bipiridin gibi organik azotlu komplekslerden direkt sentezlenerek (Sano ve diğ., 2004) toz halindeki  $TiO_2$ 'yi  $NH_3$ (%80)/Ar gazı ile  $550^\circ C$ 'de muamele ederek (Mrowetz ve diğ., 2004)  $TiO_2$  azot ile katkılandırılabilir.

$TiO_2$ 'nin azotla katkılandırılması sonucu şekil 2.12'de görüldüğü üzere oksijenin 2p bandı ile azotun p bandı birbirine girşim yaptığından değerlik bandı yukarı doğru kayar ve oksijenin oluşum potansiyelinden daha pozitif bir seviyeye gelir. Bu yüzden oksidasyon yeteneği azalır. Bununla beraber oksidasyon yeteneğinin azalması hidrojen üretim performansını etkilemez. Çünkü azotun girişim yapmasıyla iletkenlik bandı seviyesinde bir değışim olmaz ve elektronlar protonları indirgeyerek görevini yerine getirir (Meng ve diğ., 2007).

Azot ile katkılandırılmış  $TiO_2$  hidrojen üretimi yapabilmektedir. Fakat yine de elektron-boşluk parçacıklarının yeniden birleşme ihtimali saf  $TiO_2$ 'ye göre daha fazladır. Bu yüzden soy metal katkısı yapılabilir veya elektron donör olarak görev yapan kimyasallar ortama eklenebilir.

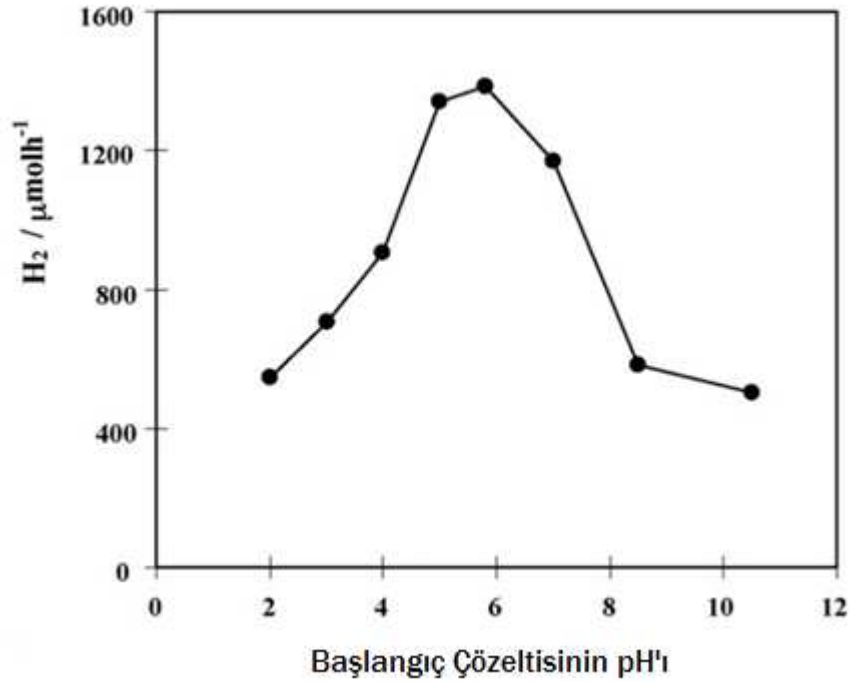


Şekil 2.12:  $TiO_2$ 'nin azot ile katkılandırılması

### 2.5.2. Su Ayrışma Reaksiyonuna Etki Eden Faktörler

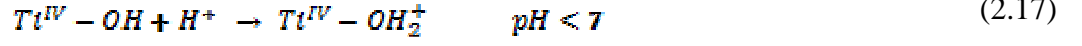
Suyun fotokatalitik ayrışmasıyla hidrojen üretim verimi fotokatalizör etkinliğine bağlı olduğu gibi birçok fiziksel dış faktöre de bağlıdır. Bu fiziksel faktörler; başlangıç çözeltisinin pH'ı, fotokatalizör miktarı (konsantrasyonu), fotokatalizörün partikül büyüklüğü, reaksiyondaki ışık şiddeti ve süresi olarak sayılabilir.

Fotokatalitik reaksiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri başlangıçtaki ortam pH'ıdır. Çünkü ortam pH'ı yüzeyde gerçekleşen reaksiyonları etkiler. Fotokatalizör yüzeyi ile su arasındaki elektrostatik etkileşimler ortam pH'ına bağlı olarak değişir (Sreethawong ve diğ., 2007). Su-metanol karışımında Pt ile katkılanmış  $TiO_2$ 'nin hidrojen üretim testinde başlangıç pH'ının etkisini incelemiştir. 200 ml suya 20 ml metanolün eklendiği deneyde başlangıç pH'ı 5,8'dir. Şekil 2.13'te, pH'ın 2 ile 10,5 aralığında değiştirilmesiyle üretilen hidrojen miktarı incelendiğinde en iyi verimin pH 6 civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 2.13: Çözelti pH'ının hidrojen üretimine etkisi

Başlangıç pH'ının hidrojen üretim verimine etkisi oldukça karmaşık bir prostir. pH fotokatalizör yüzeyindeki türlerin iyonlaşma hallerini etkiler.



pH değişimi ile bu türlerin TiO<sub>2</sub> yüzeyindeki adsorpsiyonu değişir. Asidik pH'ta TiO<sub>2</sub> yüzeyi pozitif yüklenirken bazik pH'ta negatif yüklenir. Asidik pH'ta pozitif yüklü yüzey ile hidronyum katyonu birbirini iterek yüzeyde hidrojene indirgenecek hidronyum katyonunun yüzeye adsorpsiyonunu engeller. Bu durum hidrojen veriminin düşmesine neden olur. Ayrıca asidik koşullarda katalizör partikülleri birleşerek agnomere olduklarından yüzey alanı azalır. Bu durum da fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olur.

Bazik pH'ta ise negatif yüklü fotokatalizör yüzeyi ile elektron donörün fotokatalizör yüzeyindeki adsorpsiyonu engellenir. Ayrıca fotokatalizörün valens bandından uyarılan elektronlar yüzeydeki negatif yükten dolayı yüzeye kolayca transfer olamazlar. Dolayısıyla elektron ve boşluklar tekrardan birleşerek hidrojen üretim verimini düşürür.

Sonuç olarak başlangıç pH'ı hem reaktan türlerinin karakteristiğinde hem de reaksiyon mekanizmasında önemli rol oynamaktadır. Hidrojen aktivitesi için en uygun pH 6 civarındadır.

Fotokatalitik reaksiyonu etkileyen diğer bir faktör fotokatalizör miktarıdır. Fotokatalizör konsantrasyonu yüksek ise sıvının yoğunluğu ışığın moleküllere yeterince nüfuz etmesini engeller. Dış kısımda fotokatalizörün ışığı absorplama gücü artarken merkezdeki partiküller ışık yoğunluk tarafından engellendiği için yeterince uyarılamaz. Yani yüksek fotokatalizör konsantrasyonu fotokatalitik aktiviteyi düşürür. Ayrıca fazla miktarda katalizör kullanıldığında sedimantasyon, agnomerasyon gibi istenmeyen durumlar söz konusu olur. Optimum fotokatalizör miktarı deneyler sonucu bulunur. Zira fotoreaktör geometrisine, karıştırma derecesine, lamba gücüne bağlı olarak değişir.

Fotokatalizörün partikül büyüklüğü de fotokatalitik reaksiyon veriminde önem teşkil etmektedir. Partikül büyüklüğünün küçük olması yüzey/hacim oranının artması demektir. Reaktanın katalizör yüzeyinde ulaştığı alan ne kadar büyük olursa birim

zamanda ürüne dönüşen reaktan miktarı o kadar fazla olacaktır. Yani yüksek yüzey/hacim oranı fotokatalitik hidrojen üretimini arttırır. Dolayısıyla nanoboyutlu, yüksek yüzey/hacim oranına sahip katalizörlerin fotokatalitik aktivitesi daha yüksektir (Sreethawong ve diğ., 2007).

Fotokatalitik reaksiyon verimi ışık şiddetine ve ışık görme süresine doğrudan bağlıdır. Düşük ışık yoğunluğu söz konusu ise ışık şiddeti arttıkça doğrusal olarak hidrojen üretimi de artar. Orta yoğunluktaki ışık şiddeti için hidrojen üretimi ışık şiddetinin karesiyle doğru orantılı artarken yüksek yoğunluktaki ışık şiddetinden bağımsızdır (Tek, 2008).

Tüm bu parametrelere ek olarak fotokatalizörün çeşidine, yüzey morfolojisine, kristal yapısına, ortama elektron donör olarak katılan yardımcı kimyasalın çeşidine ve konsantrasyonuna bağlı olarak fotokatalitik aktivite değişir.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. MALZEME

##### 3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler

Bu çalışma kapsamında yapılan su parçalama ile hidrojen üretimi reaksiyonlarında test edilmek üzere  $TiO_2$  (P25) destekli metal katkıli katalizörler ve azot doplu  $TiO_2$  destekli metal katkıli katalizörler hazırlanmıştır. Destek madde üzerine Ag ve In olmak üzere 2 farklı metal hidrazin hidrat yardımıyla indirgenerek ıslak metotla katkılandırılmıştır. Azot doplu titanyum dioksitin ve metal ile katkılandırılmış azot doplu titanium dioksit katalizörlerin hazırlanma işlemlerinde kullanılan kimyasal malzemeler ise şunlardır:

Tetra-n-butilortotitanat ( $C_{16}H_{36}O_4Ti$ ) >%98)	(Merck,
Tetra isopropil ortotitanat ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) >%97)	(Merck,
Amonyak çözeltisi	(%25)
Degussa P25	(Aerosil)

Gümüş nitrat ,  $\text{AgNO}_3$

Indium (III) nitrat pentahidrat,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Hidrazin hidrat

Destile su

### **3.1.2. Su Parçalanması ile Hidrojen Üretimi Reaksiyonların da Kullanılan Malzemeler**

Su parçalanması ile hidrojen üretimi reaksiyonlarını gerçekleştirmek üzere quartz malzemedan yapılmış, 500 ml hacimli üç boyunlu bir reaktör kullanılmıştır. Sistemin dengeye gelmesi için etkin bir karıştırma sağlamak üzere bir manyetik karıştırıcı, ultrasonik banyo ve sıcaklık kontrolü için termometre kullanılmıştır. Reaksiyonlar da kullanılan kimyasal malzemeler şunlardır:

Destile Su,  $\text{H}_2\text{O}$

Metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$

(Sigma Aldrich, %99)

Yüksek saflıkta Azot,  $\text{N}_2$

### **3.1.3. Gaz Kromatografisi (GC) Kalibrasyonunda Kullanılan Malzemeler**

Su parçalanması reaksiyonları sonucunda gerçekleşen hidrojen üretim miktarlarını hesaplamak için gaz kromatografisi cihazında hidrojenin kalibrasyonu yapılmıştır. Kalibrasyonlar Agilent marka 6890N model gaz kromatografisi cihazında gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografisi analizi için gerekli gazlar şunlardır:

Yüksek saflıkta He, Ar

(BOS, % 99)

Yüksek saflıkta kuru hava, % 21  $\text{O}_2$  - % 79  $\text{N}_2$

(BOS, % 99)

Reaksiyon ürünlerinin kalibrasyonunda kullanılan kimyasal maddeler şunlardır:

Hidrojen,  $\text{H}_2$

%4.8

Azot,  $\text{N}_2$

%99.99



### **3.1.3. Metilen Mavisi Degradasyonunda Kullanılan Malzemeler**

Metilen mavisi degradasyonunu gerçekleştirmek üzere boraks malzemedan yapılmış, 250 ml hacimli beher kullanılmıştır. Sistemin dengeye gelmesi için etkin bir karıştırma sağlamak üzere bir manyetik karıştırıcı, ultrasonik banyo ve sıcaklık kontrolü için termometre kullanılmıştır. Reaksiyonlar da kullanılan kimyasal malzemeler şunlardır:

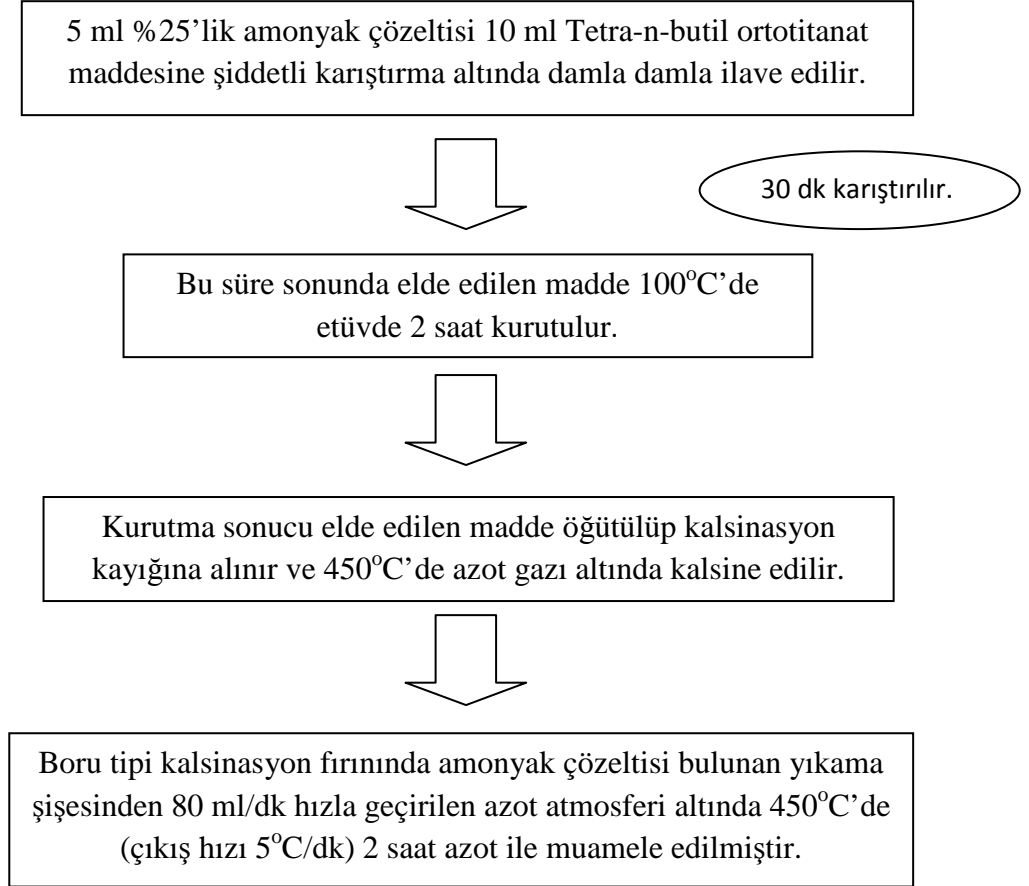
Metilen mavisi

Destile su

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. Yaş Yöntemle Azot Katkılı Titanyum Dioksit Hazırlanması

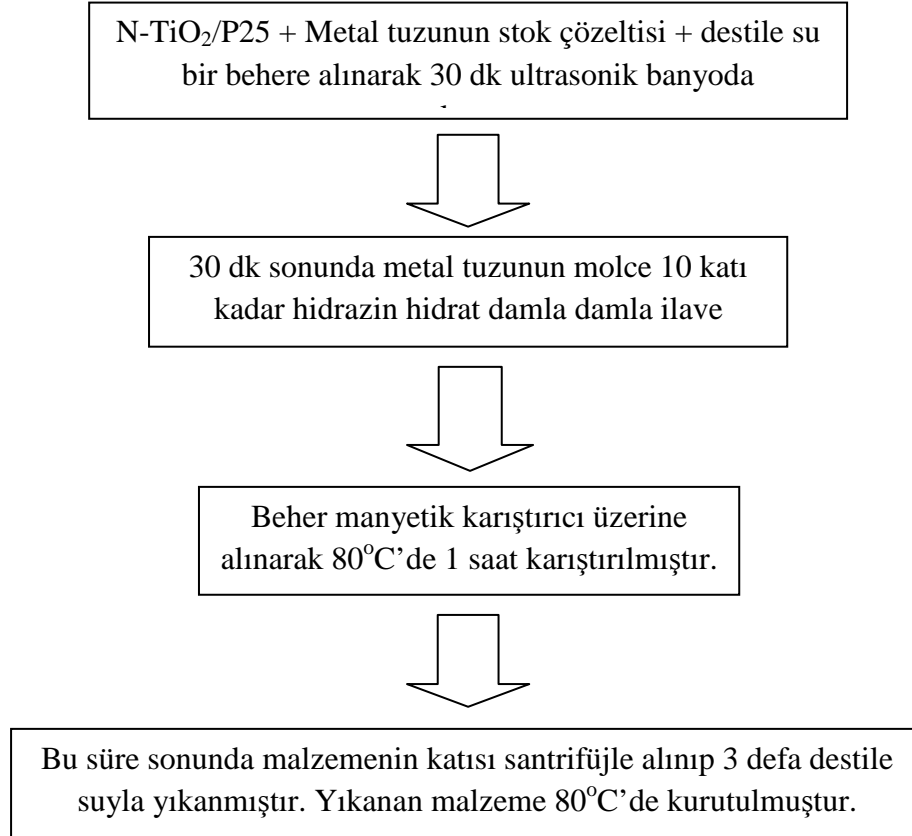
Su parçalanması ile hidrojen üretimi ve metilen mavisi degradasyonu reaksiyonlarını gerçekleştirmek üzere hazırlanan azot katkılı titanyum dioksit katalizör yaş yöntem ile hazırlanmıştır. Yaş yöntemde titanyum başlangıç maddelerinin sulu amonyak çözeltisiyle hidrolizini takriben yüksek sıcaklıkta azot ile muamele işleminin sonucunda katalizörler elde edilmiştir. Titanyum kaynağı olarak tetra-n-butil orto titanat, tetra isopropil orto titanat ve titanyum tetraklorür olmak üzere 3 farklı başlangıç maddesi kullanılmıştır. Azot kaynağı olarak da sulu amonyak çözeltisi kullanılmıştır.



Elde edilen malzeme N-TiO<sub>2</sub>(TBT) olarak adlandırıldı.

### 3.2.2. N-TiO<sub>2</sub> Destek Maddesinin Metal ile Katkılandırılması

Azot ile katkılandırılmış titanyum dioksit destek katalizörü üzerine metal katkısı hidrazin hidrat yardımıyla yapılmıştır. Metal katkısı Ag ve In olmak üzere 2 farklı metalin tuzlarının hidrazin hidrat tarafından destek madde üzerine indirgenmesiyle yapılmıştır. Metallerin nitrat tuzları kullanılmıştır. Metal ile katkılandırma işlemi molce 50 µmol metal/g TiO<sub>2</sub> ve 500 µmol metal/g TiO<sub>2</sub> oranında yapılmıştır. Molce düşük bir miktar kullanıldığı için metal tuzlarının stok çözeltileri hazırlanarak hata en aza indirilmeye çalışılmıştır. Metali indirgeyici madde olan hidrazin hidrat metal mol miktarının 10 katı kadar ilave edilmiştir. Ag ve In metalleri aşağıdaki prosedüre göre molce 50 µmol metal/g TiO<sub>2</sub> oranında destek üzerine doplanmıştır. Bu katalizörler sırasıyla Ag-N-TiO<sub>2</sub> (50µmol), In-N-TiO<sub>2</sub> (50µmol), Ag-P25(500µmol), In-N-TiO<sub>2</sub>(50µmol), şeklinde adlandırılmıştır. Bu metallerden de Ag metali 25, 50, 100, 500 µmol metal/g P25 oranında doplanarak gümüşün konsantrasyonunun değişmesiyle katalizör aktivitesindeki değişim incelenmiştir. Bu katalizörler de sırasıyla Ag-P25(25), Ag-P25(50), Ag-P25(100), Ag-P25(500) şeklinde adlandırılmaktadır.



### 3.2.3. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri

#### 3.2.3.1. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini

XRD analizi, UV ışınından daha kuvvetli, gama ışınından daha zayıf bir ışın olan X-ışınının kullanılmasıyla yapılan bir analizdir. Katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapıların belirlenmesinde kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Katı maddelerdeki atomik ve moleküler düzenlenmelerin ve düzlemler arası uzaklıkların anlaşılmasını sağlar. Cihazın çalışma prensibi, katı numuneye X-ışınının gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanır. Gönderilen ışın, düzenli olarak dizilmiş atomlardan oluşan katı numuneyle karşılaştığı zaman kırınım gerçekleşir. Katıyı oluşturan atomik düzenlenme ya dalgayı dağıtma kapasitesine sahiptir ya da dalgaboyunun büyüklüğüne denk gelecek kadar boşluklara (d) sahiptir. X-ışınlarının dalga boyu ( $\lambda$ ), katıların sahip oldukları düzlemler arası boşluklara denk gelecek kadar kısadır. Farklı atomik düzenlenmelere sahip katılar ışını farklı açıyla ve şiddetle kırarlar. X-ışınları katıya çarptığı zaman, kırılarak birim hücre içinde düzenli bir biçimde dizilmiş atomlar tarafından “Bragg Bentano” yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilir. Katı numuneye çarpan ve yansıyan ışın “Bragg” açısı adı verilen belirli bir  $\theta$  açısına sahiptir. Bragg yasasına ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) göre, X-ışınlarının sahip olduğu dalga boyu, atomik düzenlenmeler arasındaki boşluklar ve yansıma açısı ile bir ilişki içerisindedir.

Cihazda gonyometre merkezine yerleştirilmiş, paralel X-ışınları üreten bir kollimatör bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibine göre gonyometrenin döndürülmesiyle belirli yansıma açıları ayarlanır ve istenilen dalga boyundaki X-ışını kristal üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansır. Bir kristalin kırınım diyagramı, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri (pikleri) içerir. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi ve pik genişliklerinden de kristalit boyutu hesaplanabilir. Kristalit boyut, Scherer denklemi ( $t = C\lambda / B\cos\theta$ ) kullanılarak hesaplanır. Burada  $\lambda$ , X-ışınının dalga boyu olup birimi angström ( $\text{Å}$ )’dür. B, 100’lük pik için yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (FWHM);  $\theta$ , Bragg açısı ya da yansıma açısı; C kristalit şekle göre değişen bir faktör ve t ise kristalit boyut olup birimi angström ( $\text{Å}$ )’dür.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri, Cu/K $\alpha$  ( $\lambda=1.5405$ ) radyasyonu üreten, Rigaku marka D/Max-2200 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 2°/dak. tarama hızıyla 10° ile 90° açıları arasında yapılmıştır.

### 3.2.3.2. Diffuse Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizi

DRS analizi, fotokatalizörlerin ışığı absorplama yeteneğinin ölçülmesinde kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Difüz reflektans spektroskopisi UV bölgeden IR bölgeye kadar uygulanabilir. Bu geniş aralıkta bir ışık spektrumudur ve her bir molekül farklı dalga boylarındaki ışığı absorplamaktadır. Bu absorpsiyon spektrumu molekül içindeki yapısal gruplara tekabül eden absorpsiyon bandlarını göstermektedir. Ultraviyole veya görünür bölgedeki ışımının absorpsiyonu, katalizörün dış yüzeyindeki elektronların uyarılma enerjisine tekabül etmektedir.



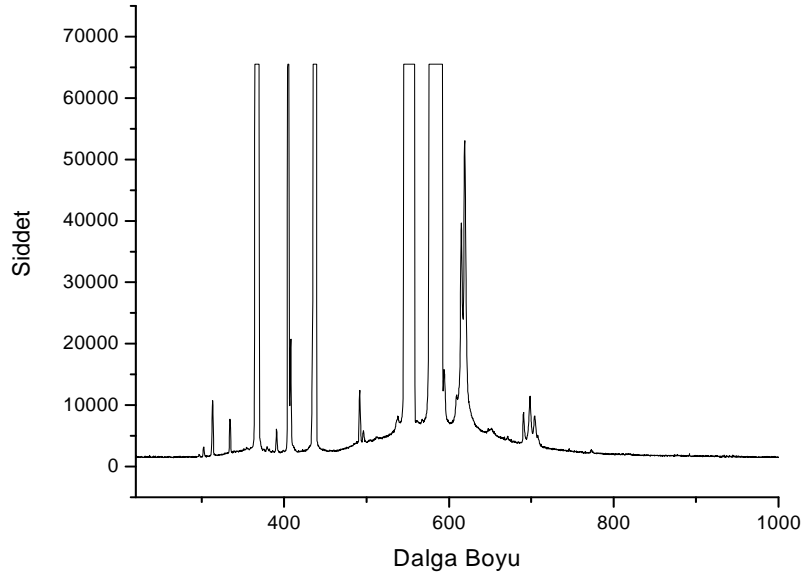
Şekil 3.4: Diffuse Reflektans Spektroskopi Cihazı

Bu analiz için şekil 3.4'te görülen Ocean Optics USB-4000 marka spektrofotometre kullanılmıştır. Referans maddesi olarak saf baryum sülfat alınmıştır. Ölçümler 220-1000 nm arasında gerçekleştirilmiştir. Bu analiz yöntemi toz numunelere kolaylıkla uygulanabilmektedir. Ayrıca sıvı numunelerin de absorpsiyon spektrumu elde edilmektedir. Diffuse reflektans spektroskopisinde örnek hazırlamak için standart bir

yöntem yoktur. Spektrofotometreye ait program sisteme bağlı olan bilgisayarda açılır. Öncelikle  $BaSO_4$  numune kabına toz halde konulup referans absorpsiyonu alınır. Daha sonra numune toz halde numune kabına konulup absorpsiyonu alınır. Cihaz kendi bünyesinde gerekli hesaplamaları yapıp programda direkt olarak numuneye ait absorbans eğrisini verir. Bu analiz yardımıyla hem absorbans ölçümü yapılmakta hem de bant boşluğu enerjisi hesaplanmaktadır.

### 3.2.4. Su Parçalanması ile Hidrojen Üretimi Reaksiyonlarının Çalışma Şartları

Bu çalışma kapsamında yapılan su parçalanması ile hidrojen üretimi reaksiyonları quartz malzemedan yapılmış, 500 ml hacimli, üç boyunlu ve yuvarlak dipli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda sıvı ortam metanol-su karışımı kullanılmıştır. Metanol:su oranı hacimce 1:10 olarak seçilmiştir. Işık kaynağı olarak orta basınçlı civa lambası kullanılmıştır. Şekil 3.5'te lambanın emisyon spektrumu gösterilmiştir.

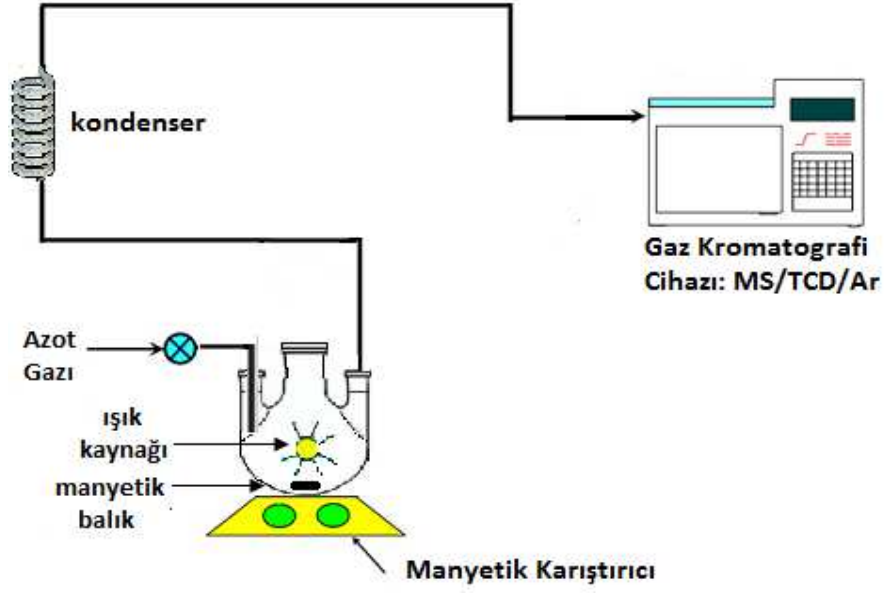


Şekil 3.5: Orta Basınçlı Hg Lambasının Emisyon Spektrumu



Şekil 3.6: Fotokatalitik hidrojen üretiminin yapıldığı reaksiyon düzeneği

Reaksiyon başlatılmadan önce şu işlemler uygulanmıştır: Katalizör, sıvı ortamda homojen dağılımı sağlamak için 15 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur. Ardından 45 dk boyunca sistem içerisinde karanlıkta manyetik karıştırıcı ile etkin bir şekilde karıştırılmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon dengesine gelmesi için beklenen bu sürede de ortamdaki oksijen, karbondioksit gibi gazların uzaklaştırılabilmesi için 100 ml/dk hızla yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiştir. 45 dk sonunda sistemin dengeye gelmesi ve safsızlık gazlarından tamamen arındırılması sonucunda ışık açılarak reaksiyon başlatılmıştır. Şekil 3.6'da reaksiyon düzeneği görülmektedir. Üç boyunlu reaktörün boyunlarından birinden silikon boru yardımı ile yüksek saflıkta azot gazı geçirilip oluşması beklenen hidrojen molekülleri taşınarak diğer boyundan tekrar silikon boru vasıtası ile GC'ye gönderilmiştir. Şekil 3.8'de görüldüğü üzere reaktör çıkışı ile GC arasına oluşması muhtemel su buharını tutmak için soğutucu yerleştirilmiştir. Üçüncü boyun sıkıca kapatılıp kelepçelenmiştir. 6 saat boyunca ışık karşısında tutulan quartz reaktörden saat başı çevrimiçi olarak GC'ye numune enjekte edilmiştir.



Şekil 3.7: Fotokatalitik hidrojen üretiminin şematik gösterimi



Şekil 3.8: Fotokatalitik hidrojen üretimi ve GC ile analiz deney düzeneği

### 3.2.5. Reaksiyon Ürünlerinin Gaz Kromatografisi (GC) ile Analizi

Bu çalışma kapsamında yapılan su parçalanma reaksiyonları sonucu oluşan hidrojen analizleri gaz kromatografisi (GC) cihazında gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografisi analizleri, bir karışımda bulunan bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla yapılır. Bu



yöntemle, kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirine çok yakın bileşenlerden oluşan karışımları kolayca ve kısa sürede ayırmak mümkündür. Ayrılma işlemi, karışımdaki bileşenlerin hareketli (taşıyıcı gaz) bir faz yardımıyla, sabit bir faz içinden geçerek değişik hızlarda hareket etmeleri esasına dayanır. Burada hareketli faz taşıyıcı gaz ve sabit faz ise kolondur. Ayrılma işlemi kısaca şu şekilde gerçekleşir:

Ayrılması istenen karışım, bir şırınga yardımıyla kolon girişinde bulunan enjeksiyon portuna verilir. Kolondan önce yer alan yüksek sıcaklıktaki fırında bileşenler buharlaşarak gaz fazına geçerler. Fırın sıcaklığı, bileşenlerin bozulmayacağı bir sıcaklıkta olmalıdır. Genellikle bileşenlerin kaynama noktalarının biraz üzerindeki sıcaklık değerleri tercih edilir. Fırında gaz fazına geçen bileşenler, taşıyıcı gaz yardımıyla taşınarak kolon boyunca farklı hızlarda sürüklenirler. Bileşenler kolondan ayrılmış olarak ve farklı zamanlarda ayrı ayrı bantlar halinde çıkarlar. Dışarı çıkan maddenin kompozisyonu kolonun çıkışında bulunan hassas bir detektör yardımıyla tespit edilir ve spektrum haline getirilir. Bu detektör bileşenlerin mevcudiyetini kolondan çıkış sırasına göre kalitatif ve kantitatif olarak gösterecek kapasitededir. Spektrumda bulunan her pik ayrı bir bileşeni gösterir. Spektrumda görülen ilk kolondan önce çıkan bileşenlere aittir. Kolonu daha geç terk eden bileşenlere ait pikler spektrumda daha geç gözlemlenirler.

Gaz kromatografisinde taşıyıcı gaz olarak genellikle helyum, hidrojen ve argon kullanılır. Taşıyıcı gazın mutlaka yüksek saflıkta olması gerekir. Çünkü saf olmayan gaz hassasiyeti azaltarak, sonuçların doğruluğunu etkiler. Sabit faz olarak ya dolgulu ya da kapiler kolonlar kullanılır. Kapiler kolonların etkinlikleri daha fazladır. Kapiler kolonların iç duvarı sabit faz sıvısı ile ince bir film tabakası halinde kaplanmıştır. Kolon seçiminde sabit fazın polaritesi, iç çap, film kalınlığı ve kolon uzunluğu önemlidir. Apolar bir sabit faz, apolar bileşikler için daha sıkı tutacaktır. İç çap seçimi yapılırken örnek konsantrasyonu göz önüne alınmalıdır. Örnek konsantrasyonu kolon kapasitesini aşarsa bozuk pikler ile karşılaşılabilir. Film kalınlığı bileşenlerin kolonda alıkonma zamanına etki eder. Kalın filmler bileşenlerin kolonda alıkonma zamanını artırırken, ince film ile kaplı kolonlarda bileşenler daha az süre kalır. Buradan çıkarak çok uçucu bileşenlerin ayrılmasında kalın filmlerin kullanılması gerektiği sonucuna varılabilir.

Enjekte edilen örneğin sadece bir kısmı kolona gönderilirken kalan kısmı atılır. Kolondan atılan örnek miktarının kolona giden örnek miktarına oranına split oranı

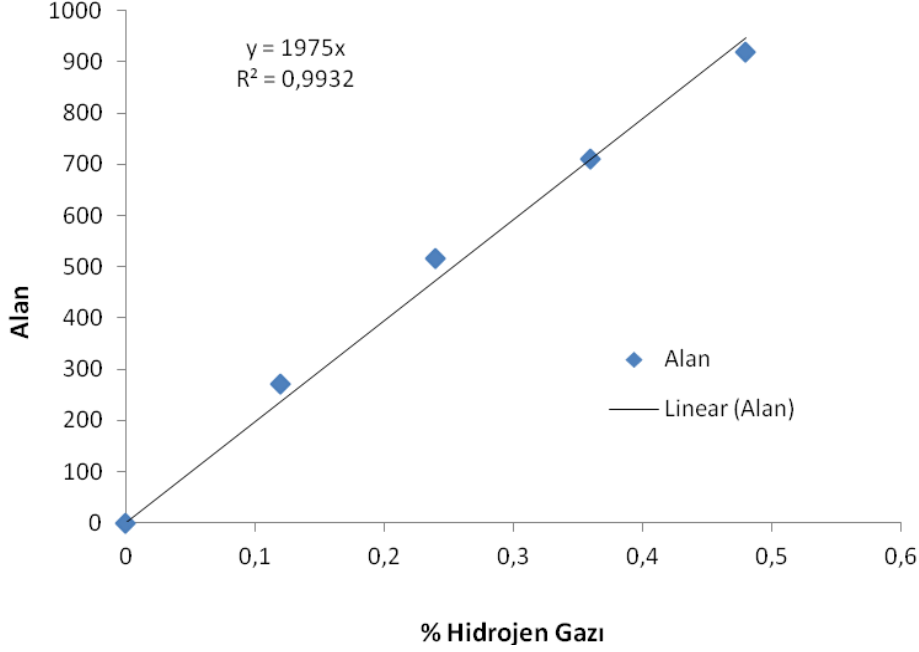
denir. Bileşenlerin kolondan geçişi sırasında sıcaklık sabit kalıyorsa buna izotermal analiz, değişiyorsa sıcaklık programlı analiz denir. Sıcaklık programlı analiz geniş kaynama aralığına sahip bileşenlerin bulunduğu karışımları ayırmaya yarar. Sıcaklık programlı analizlerde bileşenlerin kolonda alıkonma zamanı kolon uzunluğundan çok sıcaklığa bağlıdır. Kolon uzunluğunun yüksek olması analiz sonunda çıkan piklerin temiz olmasını sağlar.

Kolondan ayrılan bileşenlerin kompozisyonlarını tespit eden detektör numune konsantrasyonuna bağlı olarak akım üreten sistemdir. En yaygın olarak kullanılan dedektöre türü, ısısal gaz iletkenliği ilkesinden yararlanılarak geliştirilen ısısal iletkenlik dedektörüdür (TCD - Thermal conductivity dedector). Seçici olmayan, yani her tür örneğe uygulanabilen bu dedektörler, özellikle kapiler kolonların kullanılmaya başlamasından sonra yerlerini daha duyarlı dedektörlere bırakmışlardır. Bu tür dedektörlerden birisi olan elektron yakalama dedektöründe kolondan çıkan gazlar beta ışınlarına maruz bırakılır. Beta tanecikleri ile yani yüksek enerjili elektronlarla çarpışan moleküller iyonlaşırlar ve bir elektron akımı oluştururlar. Isısal iletkenlik dedektörüne oranla 100 kat daha duyarlı olan elektron yakalama dedektörleri, doymuş hidrokarbonlara karşı duyarlı değildirler. Alev iyonlaşma dedektörü (FID - Flame ionization detector) adıyla bilinen bir başka tür dedektörde ise kolondan çıkan gazlar, hidrojen- oksijen gazları ile karıştırılır ve yakılır. Oluşan pozitif yüklü iyonlar daha negatif bir elektrodada doğru çekilerek elektrik akımı oluştururlar. Alev iyonlaşma dedektörü de seçimli bir detektör olup  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  gibi alevde iyonlaşmayan moleküllere karşı duyarlı değildir. Seçimli bir detektör olup C - H bağı içeren hemen hemen bütün bileşiklere cevap verir.

Bu çalışma kapsamında yapılan su parçalanması ile hidrojen üretimi reaksiyonları sonucunda elde edilen hidrojen miktarlarını gözlemlemek için; 30 m uzunluğunda, 320  $\mu m$  iç çapında ve 10  $\mu m$  film kalınlığındaki Agilent MS kolona ve TCD dedektöre sahip Agilent marka 6890N model gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak argon gazı tercih edilmiştir. Reaksiyon ürünlerinde geniş kaynama aralığına sahip bileşenler bulunmadığından izotermal analiz yapılmıştır. Reaksiyon örneklerinin analizinde kullanılan analiz programı aşağıda verilmiştir.

$T_{\text{enjeksiyon}}$	Oda sıcaklığı
$T_{\text{fırın}}$	40 °C
$T_{\text{detektör}}$	200 °C
Sıcaklık programı	İzotermal
Detektör	TCD ( Thermal Conductivity Dedector )
Split oranı	4/1
Kuru hava akışı	400 ml/dk
Ar (taşıyıcı gaz) akışı	20ml/dk

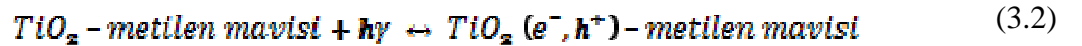
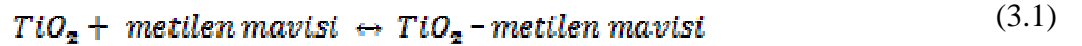
Su parçalanma reaksiyonları sonucunda gerçekleşen hidrojen üretim miktarlarını hesaplamak için gaz kromatografisi cihazında bilinen kompozisyonlara sahip hidrojen gazı karışımlar ile kalibrasyonlar yapılmıştır. Kalibrasyonlarda kullanılmak üzere hidrojenin yüksek saflıkta azot ile seyreltilmesi sonucu 5 adet gaz karışımı hazırlanmıştır. Numuneler gaz kromatografisi ile analiz edilerek artan ve azalan miktarlara karşılık gelen alanlar belirlenmiştir. Buna göre, hidrojen gazının zamanla değişen miktarlarına karşılık gelen alanlar arasında grafik çizilerek kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Hidrojen üretim miktarların hesaplarında kullanılan kalibrasyon eğrisi şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Hidrojen Kalibrasyon Eğrisi

### 3.2.6. Metilen Mavisi Bozunma Reaksiyonunun Mekanizması ve Çalışma Şartları

Metilen mavisi fotokatalitik reaksiyonlarda çok kullanılan bir organik boyadır ve kolay bulunabilen bir malzemedir. Bu tez çalışmasında da deneylerde fotokatalizör maddenin aktivite ölçümlerinin takibinde kullanılmıştır. Metilen mavisi sulu çözeltisi içerisinde ışık ortamında fotokatalizörün ilavesiyle şu reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Fotokatalizör yüzeyine adsorplanan su molekülleri, valens banttaki boşluklar ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini ve hidrojen iyonlarını oluşturur.  $TiO_2$ 'nin valens bandından değerlik bandına uyarılan elektronlar ise adsorplanan oksijenle reaksiyona girerek kararsız oksijene dönüştürür.





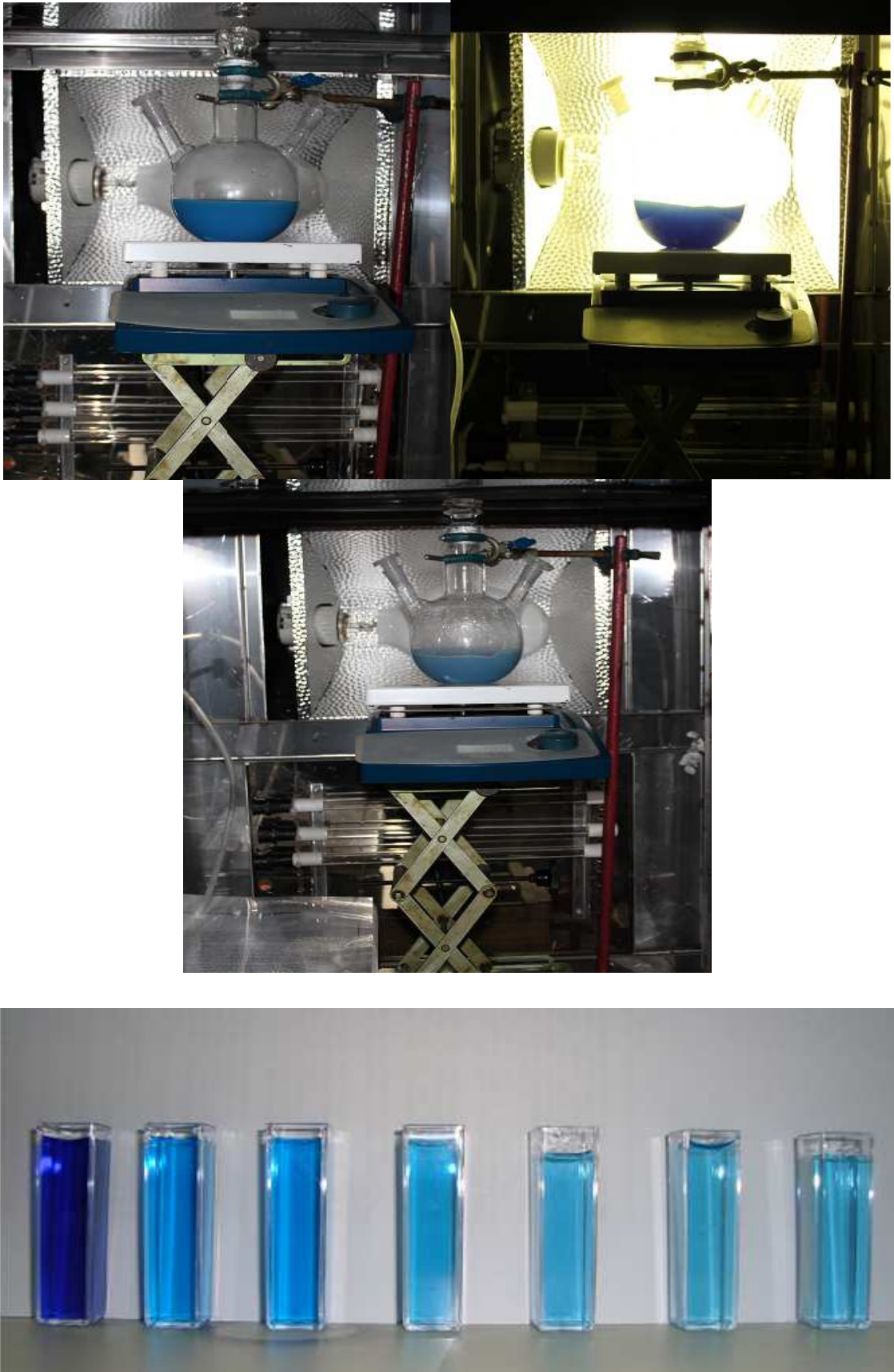
Adsorplanan hidroksil iyonları da valens banttaki boşluklar tarafından yükseltgenir.



Bu reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler kararsız radikaller olduğu için stabil değildir ve hemen ortamdaki boya ile reaksiyona girerek boyayı degrade eder (Chern ve Wu, 2006).



Bu çalışma kapsamında metilen mavisi bozundurma reaksiyonu quartz malzemeden yapılmış, 3 boyunlu, yuvarlak dipli 500 ml kapasiteli bir balonda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda kullanılmak üzere önceden 100 ppm'lik metilen mavisi stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu 100 ppm'lik çözelti deneylerde 20 ppm'e seyreltilerek kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak su ayrıştırılması deneyinde de kullanılan orta basınçlı cıva lambası kullanılmıştır. 20 ppm konsantrasyonunda olacak şekilde 200 ml metilen mavisi sulu çözeltisi balona konulup içine 0,1 g katalizör de ilave edildikten sonra sıvı ortamda homojen dağılımı sağlamak için 10 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. 10 dk sonunda manyetik karıştırıcı yardımıyla etkin karıştırma sağlamak üzere karanlıkta 50 dk daha tutulmuştur. Yapılan denemelerde sistemin adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine gelmesi için 1 saat karanlıkta tutmanın yeterli olduğu görülmüştür. Bu 1 saatin sonunda ilk örnek karanlıkta alınıp ışık açılmıştır. Işık açıldıktan sonra ilk bir saat içinde 15 dakikada bir, ikinci ve üçüncü saat boyunca da yarım saatte bir örnek alınmıştır.



Şekil 3.10: Metilen mavisi bozunma reaksiyonu

Her alınan örnek 0,45 mikronluk filtrelerden geçirilerek koyu renkli cam şişelere konulup şişeler de karanlıkta bekletilmiştir. 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakikalarda örnekler alındıktan sonra üçüncü saatin sonunda deney sonlandırılmıştır. Şekil 3.10'da metilen mavisi bozunma reaksiyonu başında, ortasında ve sonunda deney görünümü ile en altta da deney boyunca alınan örneklere yer verilmiştir.

### 3.2.7. Metilen Mavisi Konsantrasyonundaki Değişiminin UV-Vis Spektrofotometrede Analizi

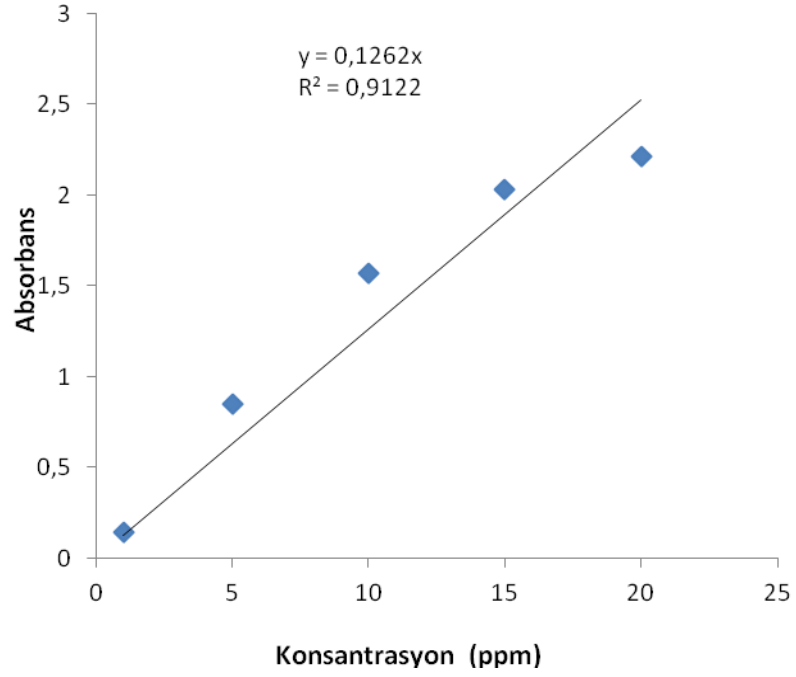
Reaksiyon sonlandığında belirli zaman aralıklarında alınan sıvı numunelerin absorpsansı şekil 3.11'de görülen Ocean Optics UV4000 marka spektrofotometre yardımıyla ölçülmüştür. Referans maddesi olarak destile su kullanılmıştır. Metilen mavisine ait görünür alandaki maksimum absorpsans değeri 664 nm'de görülmüştür.



Şekil 3.11: Diffuse reflektans cihazı ile sıvı örnek absorpsans analizi

Okunan absorpsans değerlerinden metilen mavisi konsantrasyonuna geçebilmek amacıyla bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan

metilen mavisi standartlarının absorbanlarının ölçülmesinin ardından konsantrasyon ile absorban arasında grafik oluşturulmuş ve kalibrasyon denklemleri elde edilmiştir. Metilen mavisine ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.12’de görülmektedir.



Şekil 3.12: UV-vis spektrofotometre cihazından elde edilen metilen mavisine ait kalibrasyon eğrisi



## 4. BULGULAR

### 4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI

#### 4.1.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapılarının belirlenmesinde ve fazlarının tespitinde XRD analizlerinden yararlanılmıştır. Ölçümler 2°/dak. tarama hızıyla 10° ile 80° açıları arasında yapılmıştır. XRD analizi yapılan katalizörlerin kristalit boyutları “Line Broadening Metodu” denilen metoduyla 100’lük saçılım piki kullanılarak Debye-Scherrer denkleminde (4.1) yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{C\lambda}{B \cos\theta} \quad (4.1)$$

D : Ortalama kristalit boyut

C : Kristalin şekline göre 0.8 - 1 arasında değişen faktör (0.9 alınmıştır)

$\lambda$  : X-ışınının dalga boyu (1.54056’ya eşittir)

$\beta$  : 100’lük pikin radyan cinsinden maksimum yarı yükseklikteki genişliği

$\theta$  : Yansıma açısı (Bragg açısı)

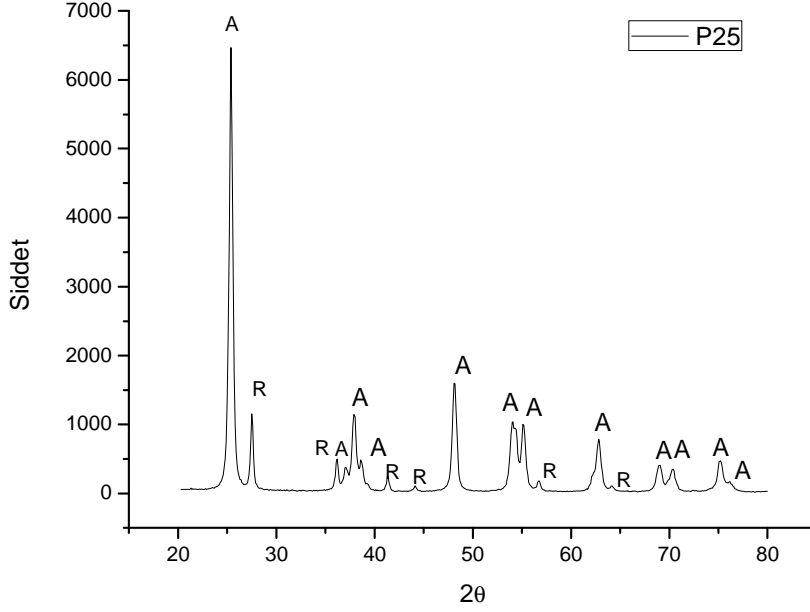
Ölçümler sonucu elde edilen XRD diyagramları peakfit programında yeniden düzenlenerek maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği ( $\beta$ ) yerine kullanılan ve 100’lük pike karşılık gelen FWHM (full width half maximum) değeri hesaplanır. FWHM değeri radyana dönüştürülüp denkleminde yerine konulur ve böylece katalizörlerin ortalama kristalit boyutları hesaplanmış olur.

#### 4.1.1.1. Hazırlanan TiO<sub>2</sub> Katalizörlerine Ait XRD Analiz Sonuçları

Tez kapsamında cesitli metodlar kullanılarak hazırlanan titanyum dioksit katalizörlerinin XRD sonuçları görülmektedir.

Ticari TiO<sub>2</sub> ( Degussa P25) ait x-ışını kırınımı sonuçları Şekil 4.1’teki gibidir. Anataz ve rutil faza ait pikler şekilde gözükmemektedir. A ile gösterilenler anataz fazı, R ile gösterilenler rutil

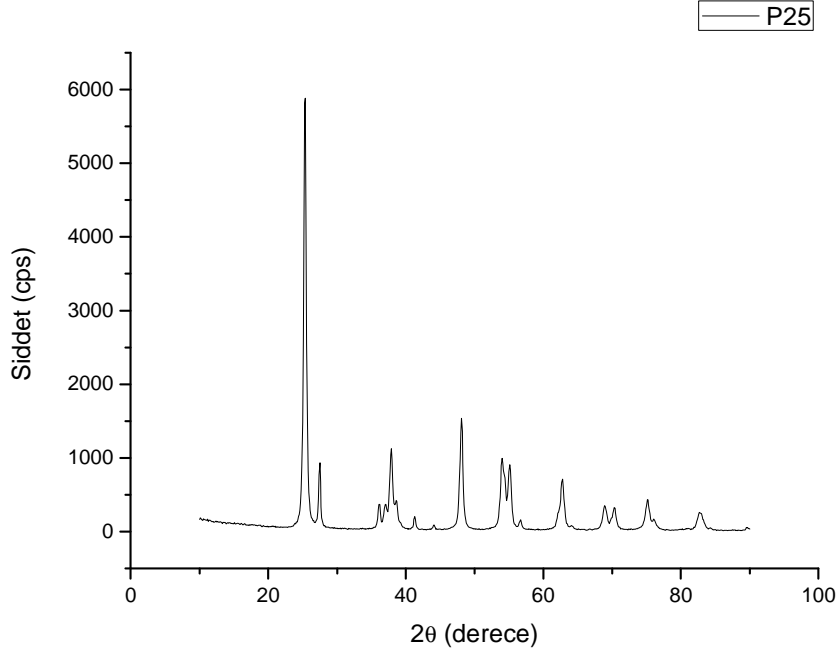
fazı ifade etmektedir. P25 3.0 eV band aralığı enerjisine sahiptir bu da yaklaşık 413nm dalga boyunda ışık ile uyarılabileceğini göstermektedir (Hsieh ve diğ., 2009).



Şekil 4.1 : P25'e ait XRD Diyagramı

Yaş metotla hazırlanan azot ile katkılandırılmış titanyum dioksit katalizörünün XRD analiz sonuçları şekil 4.2'deki gibidir.

N-TiO<sub>2</sub> (TBT) katalizörlerinin XRD verilerinde TiO<sub>2</sub> katalizörünün anataz fazına ait pikler görülmektedir.



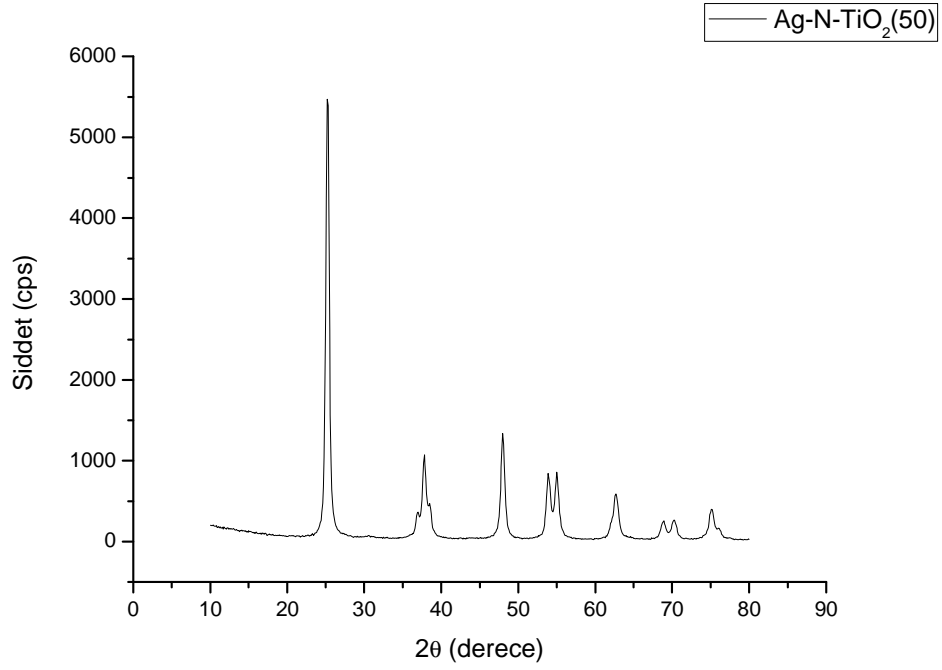
Şekil 4.2 : N-TiO<sub>2</sub>' e ait XRD Diyagramı

Debye-Scherrer denkleminde yararlanılarak bu katalizörlerin kristalit boyutları hesaplanmıştır ve bu değerler tablo 4.1'de yer almaktadır.

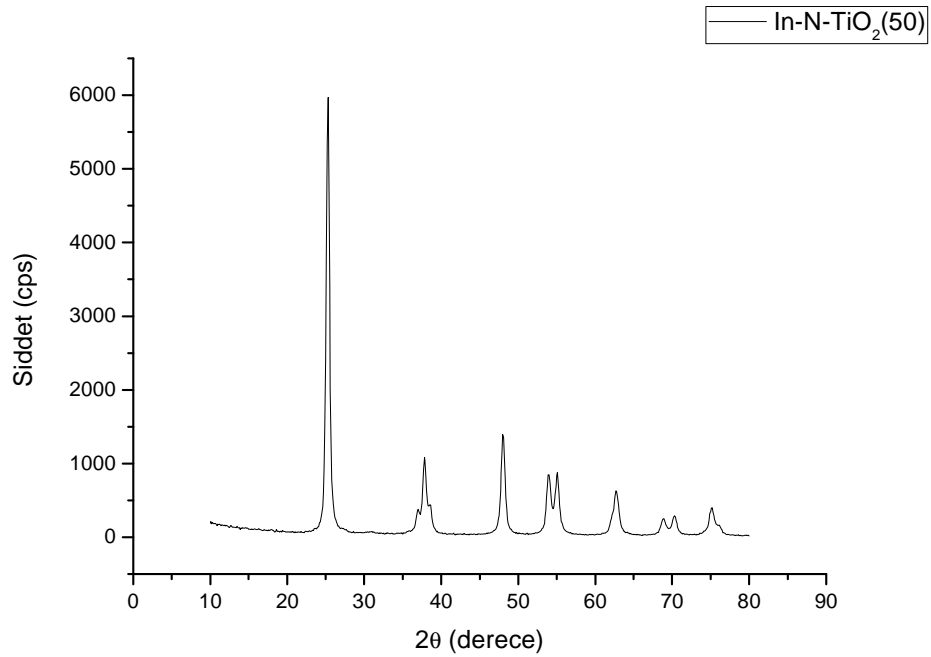
Tablo 4.1: P25 ve Azot katkılı titanium dioksit katalizörlerinin kristal boyutları

Katalizör	Kristal Düzen	Kristalit Boyutu (nm)
TiO <sub>2</sub> (P25)	Anataz	15,2
N-TiO <sub>2</sub> (TBT)	Anataz	15,4

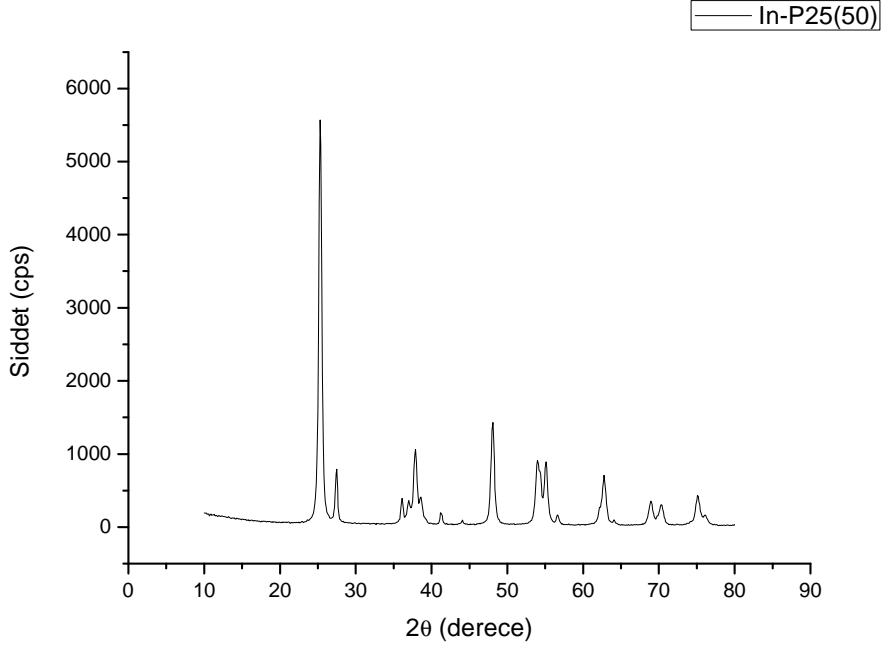
Bu aşamadan sonra TiO<sub>2</sub> ve azot katkılı titanium dioksit katalizörlerine 2 farklı metal tuzu olan gümüş ve indiyum tuzlarını molce 50 µmol/1gr TiO<sub>2</sub> üzerine hidrazin hidrat ile indirgeyerek hazırladık. Şekil 4.3'te Ag-N-TiO<sub>2</sub>, şekil 4.4'te In-N-TiO<sub>2</sub>, şekil 4.5'de In-N-P25'e ait katalizörlerin XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Tablo 4.2'de de bu katalizörlere ait hesaplanmış kristalit boyutları verilmiştir.



Şekil 4.3 : 50 µmol'luk Ag-N-TiO<sub>2</sub>' e ait XRD Diyagramı



Şekil 4.4 : 50 µmol'luk In-N-TiO<sub>2</sub>' e ait XRD Diyagramı

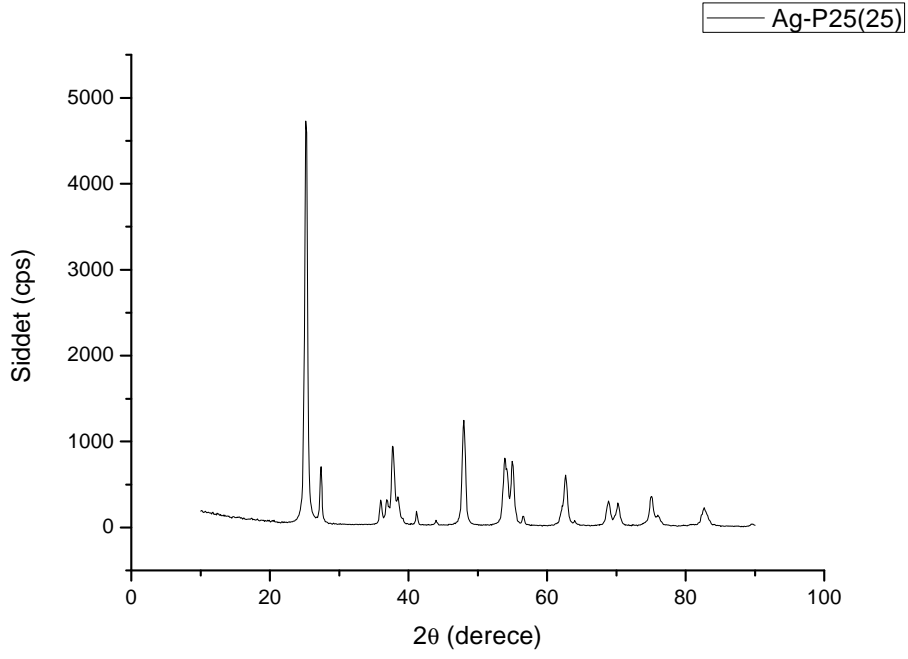


Şekil 4.5 : 50 µmol'luk In-P25' e ait XRD Diyagramı

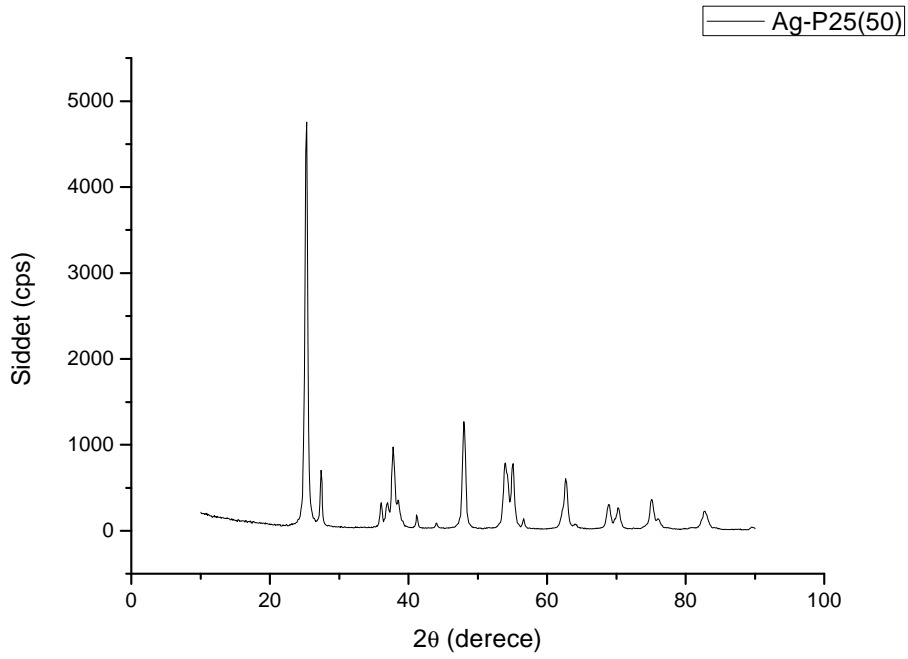
Tablo 4.2: Metal-N-TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin kristal boyutları

Katalizör	Kristal Düzen	Kristalit Boyutu (nm)
Ag-N-TiO <sub>2</sub>	Anataz	13,4
In- N-TiO <sub>2</sub>	Anataz	11,6
Ag- P25	Anataz	13,1

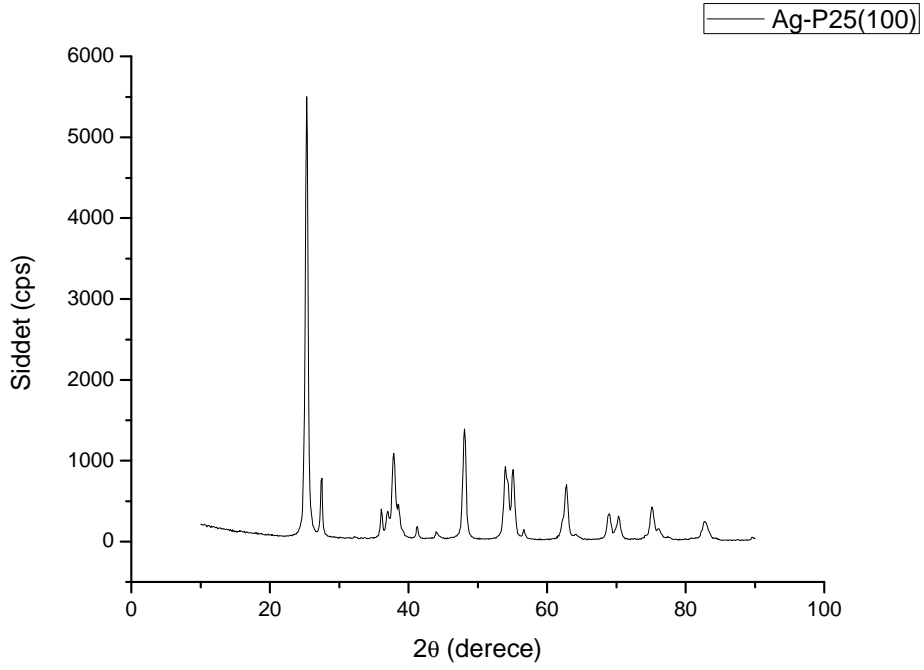
Çeşitli metallerle hazırlanan katalizörlerden gümüş metali ile katkılandırılan (P25) titanyum dioksit katalizörü seçilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda Ag tuzu kullanılarak katkılandırma işlemi yapılmasıyla elde edilen katalizörler şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9`da Ag-P25 (25), Ag-P25 (50), Ag-P25 (100) ve Ag-P25 (500) 'e ait XRD analizleri görülmektedir. Tablo 4.3'te farklı konsantrasyonda gümüş yüklenmiş katalizörlerin kristalit boyutları verilmiştir.



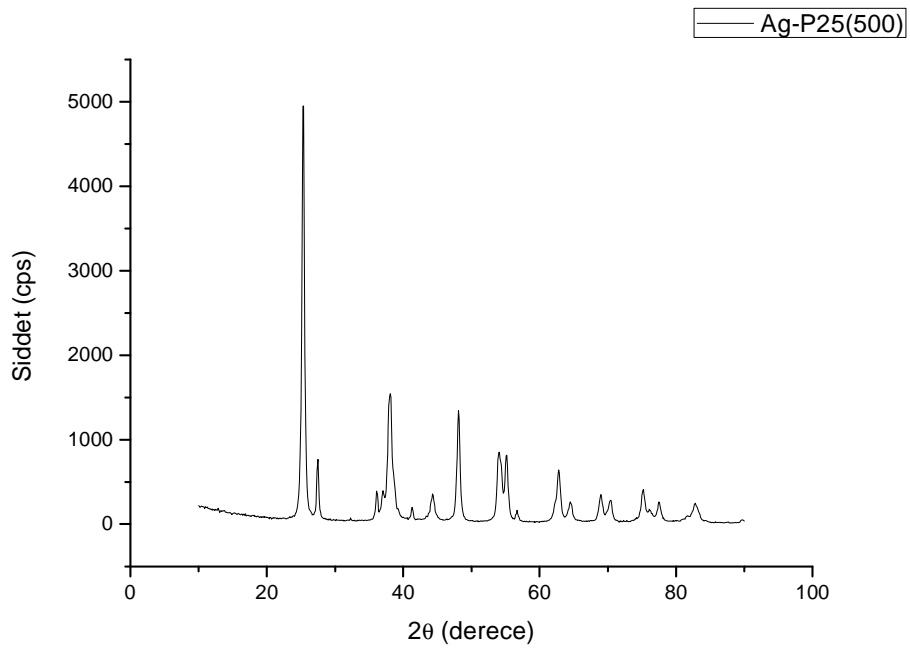
Şekil 4.6 : 25  $\mu\text{mol}$ 'luk Ag-P25' e ait XRD Diyagramı



Şekil 4.7 : 50  $\mu\text{mol}$ 'luk Ag-P25'e ait XRD Diyagramı



Şekil 4.8 : 100  $\mu\text{mol}$ 'luk Ag-P25'e ait XRD Diyagramı



Şekil 4.9 : 500  $\mu\text{mol}$ 'luk Ag-P25'e ait XRD Diyagramı

Tablo 4.3: Farklı konsantrasyonlarda gümüş yüklenmiş (P25) titanyum dioksit katalizörlerin kristalit boyutları

<b>Katalizör</b>	<b>Kristal Düzen</b>	<b>Kristalit Boyutu (nm)</b>
Ag- P25 (25)	Anataz	12,4
Ag- P25 (50)	Anataz	13,1
Ag- P25 (100)	Anataz	12,5
Ag- P25 (500)	Anataz	8,8

#### 4.1.2. Diffuse Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları

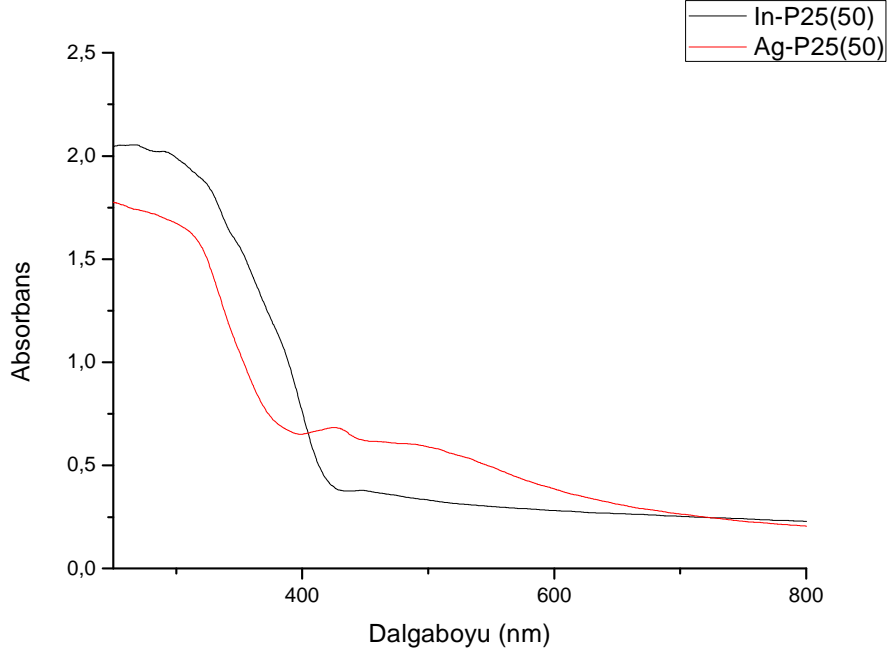
Titanyumdioksit (P25) , yaş metotla hazırlanan azot katkılı TiO<sub>2</sub>, P25 üzerine metal katkılı ve hem azot hem metal katkılı katalizörlerin bant boşluğu enerjileri diffuse reflektans spektroskopisi (DRS) ile aydınlatılmıştır. Analizler Ocean Optics DH-2000 BAL (UV-vİS-NIR ) marka cihazda yapılmış olup farklı dalga boylarındaki absorbanans spektrumları ölçülmüştür. Elde edilen bu grafikler sonucunda katalizörlerin bant aralığı enerjileri aşağıda verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Bant aralığı enerjisi} = \frac{1240}{\lambda} \quad (4.2)$$

$\lambda$  : Grafiğin X eksenini kestiği nokta ( nm)

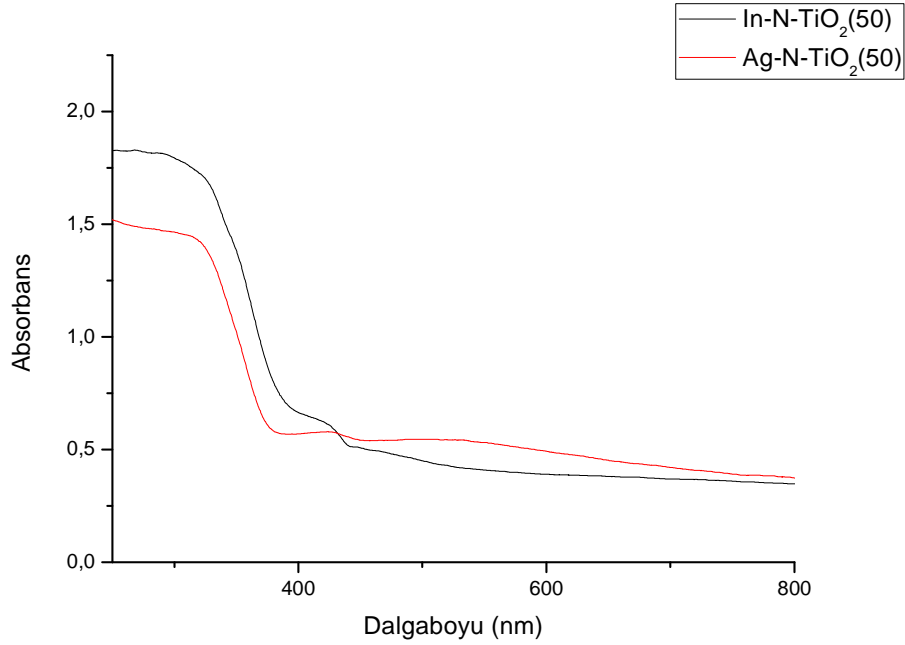
Şekil 4.10 'da Aynı oranda farklı metal katkıları ve hazırlanan P25 katalizörleri için elde edilen ışık absorpsiyonu sonuçları gösterilmiştir.





Şekil 4.10: 50  $\mu\text{mol}$ 'luk Ag-P25 ve In-P25 katalizörlerinin absorpsiyon özellikleri

Şekil 4.11'de Aynı oranda farklı metal katkıları ve hazırlanan azot katkılı titanium dioksit katalizörleri için elde edilen ışık absorpsiyonu sonuçları gösterilmiştir.



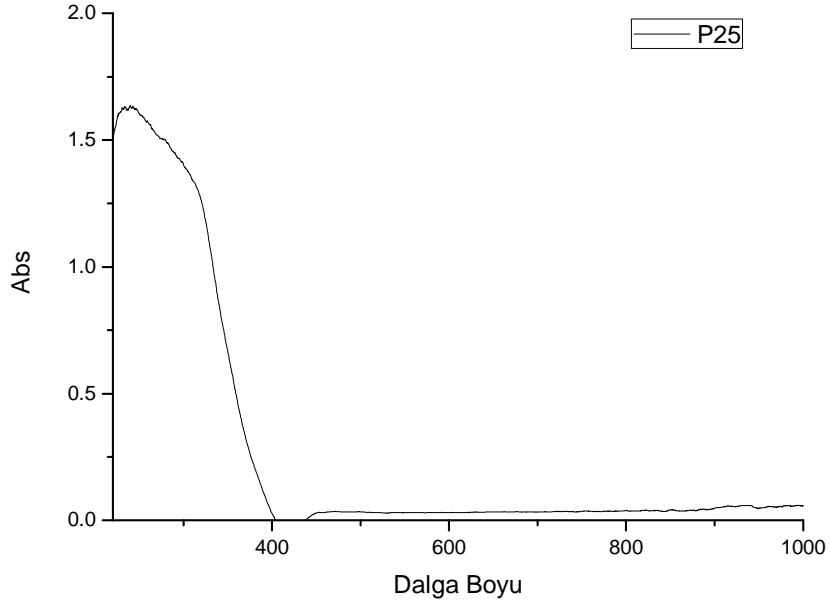
Şekil 4.11: 50  $\mu\text{mol}$ 'luk Ag-N-TiO<sub>2</sub> ve In-N-TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin absorpsiyon özellikleri

Bu grafiklerden yararlanarak eğrinin dönüm noktasından x eksenine doğru devam eden bir doğru çizilerek eksen kestirildiğinde, kesim noktası denklem 4.2’de yerine konularak bant boşluğu enerjisi hesaplanır. Azot katkılı titanyumdioksit katalizörlerin ve titanyum dioksitin tablo 4.4’de bant boşluğu enerjileri yer almaktadır.

Tablo 4.4: Aynı oranda metal katkılı katalizörlerinin bant aralığı enerjileri

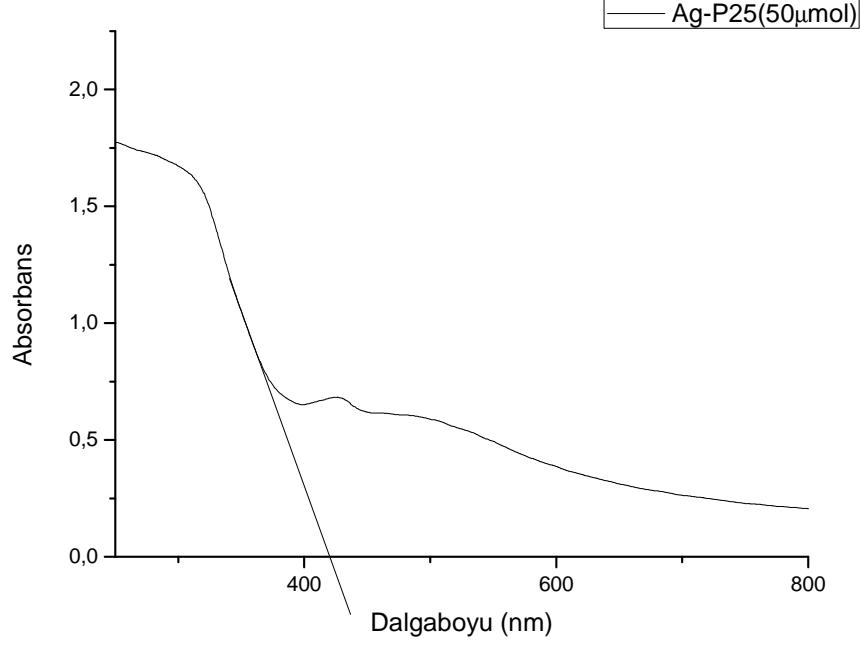
Katalizör	Kesim Noktası (nm)	Bant Aralığı (eV)
P25	379	3,27
N-TiO <sub>2</sub>	401	3,09
Ag-P25(50)	400	3,10
In-P25(50)	393	3,15
Ag-N-TiO <sub>2</sub> (50)	382	3,24
In-N-TiO <sub>2</sub> (50)	410	3,02

Şekil 4.12’de P25 katalizörüne ait ışık absorpsiyonu sonucu verilmiştir. Bu grafik yardımıyla da band aralığı enerjisi hesaplanmıştır.



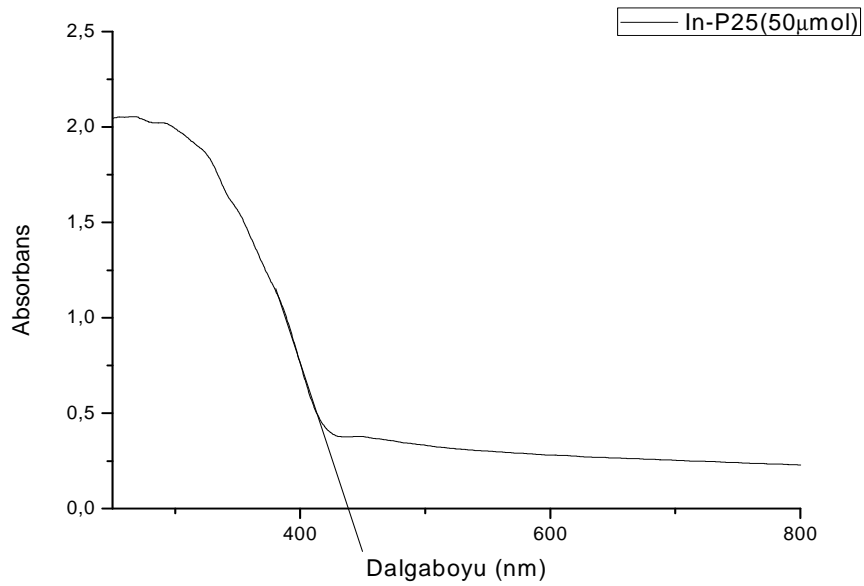
Şekil 4.12 : P25’e ait ışık absorpsiyonu grafiği

Şekil 4.13’de 50  $\mu\text{mol}$ ’luk Ag-P25 katalizörüne ait ışık absorpsiyonu sonucu verilmiştir. Bu grafik yardımıyla da band aralığı enerjisi hesaplanmıştır.



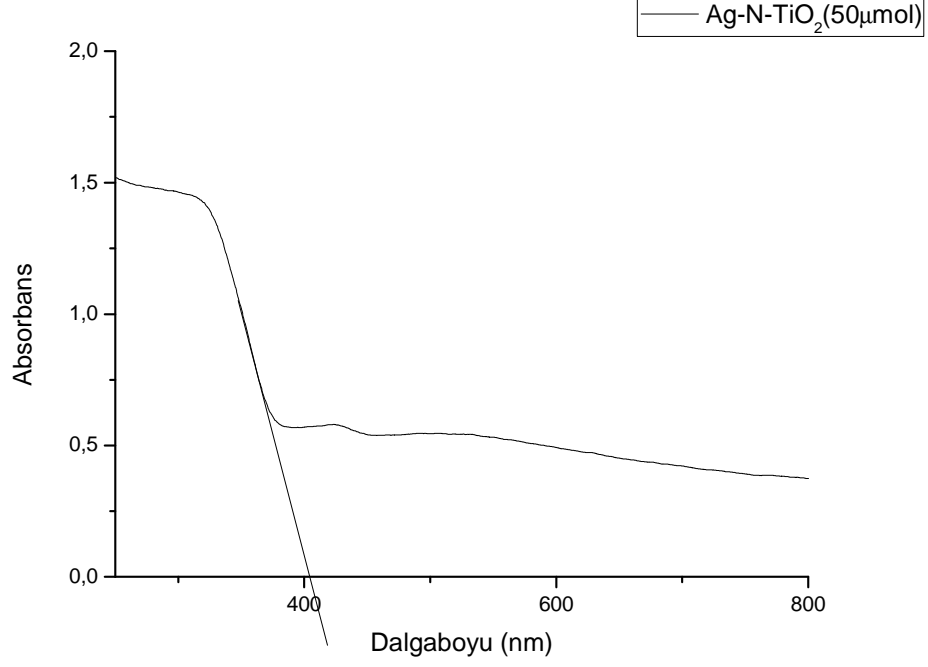
Şekil 4.13 : 50  $\mu\text{mol}$ ’luk Ag-P25’e ait ışık absorpsiyonu grafiği

Şekil 4.14’da 50  $\mu\text{mol}$ ’luk In-P25 katalizörüne ait ışık absorpsiyonu sonucu verilmiştir. Bu grafik yardımıyla da band aralığı enerjisi hesaplanmıştır.



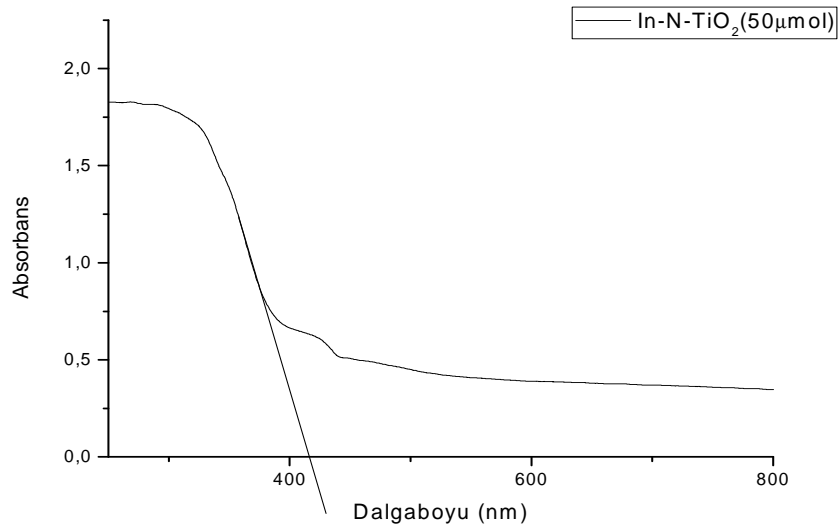
Şekil 4.14 : 50  $\mu\text{mol}$ ’luk In-P25’e ait ışık absorpsiyonu grafiği

Şekil 4.15’de 50  $\mu\text{mol}$ ’luk Ag-N-TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait ışık absorpsiyonu sonucu verilmiştir. Bu grafik yardımıyla da band aralığı enerjisi hesaplanmıştır.



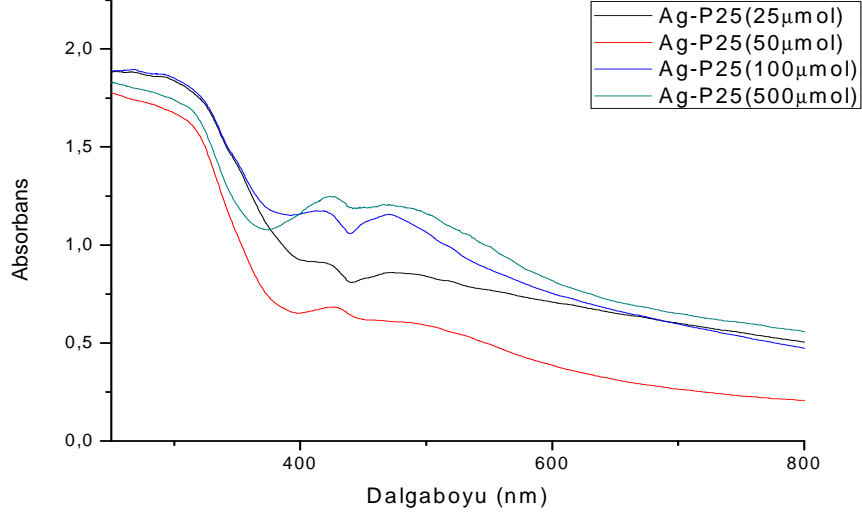
Şekil 4.15 : 50  $\mu\text{mol}$ ’luk Ag-N-TiO<sub>2</sub>’e ait ışık absorpsiyonu grafiği

Şekil 4.16’de 50  $\mu\text{mol}$ ’luk In-N-TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait ışık absorpsiyonu sonucu verilmiştir. Bu grafik yardımıyla da band aralığı enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 4.16 : 50  $\mu\text{mol}$ ’luk In-N-TiO<sub>2</sub>’e ait ışık absorpsiyonu grafiği

Şekil 4.17’de farklı konsantrasyonlarda gümüş tuzu katkılandırılarak yapılan Ag-P25 katalizörlerine ait ışık absorpsiyonu eğrileri tek bir grafikte toplanmıştır.



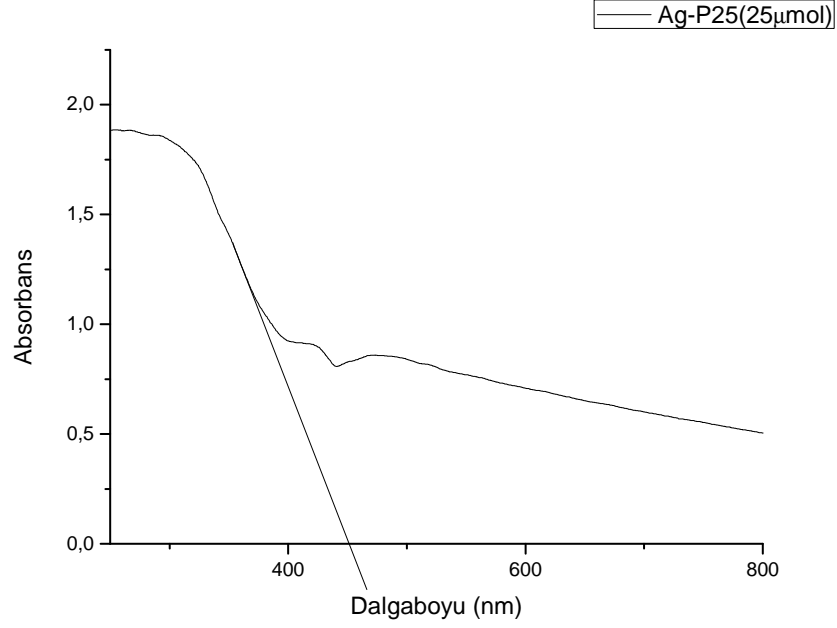
Şekil 4.17: Farklı konsantrasyonda gümüş yüklenmiş P25 katalizörlerinin ışık absorpsiyon özellikleri

Bu ışık absorpsiyonu eğrilerinden yararlanılarak metal-P25 katalizörlerinin bant aralığı enerjisi hesaplanmış ve tablo 4.5’te yer almaktadır. Metal-P25 katalizörleri P25 katalizörünün üzerine metal katkısı yapılmak suretiyle elde edildiği için referans madde olarak tabloda P25 katalizörüne ait bant aralığı enerjisi de verilmiştir.

Tablo 4.5: Molce farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Ag-P25 katalizörlerine ait bant aralığı enerjileri

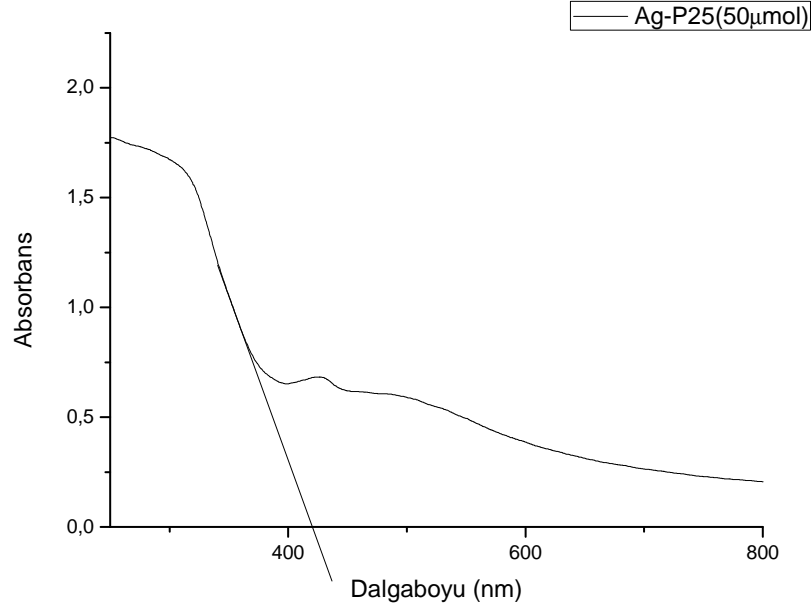
Katalizör	Kesim Noktası (nm)	Bant Aralığı Enerjisi (eV)
P25	379	3,27
Ag-P25 (25)	451	3,06
Ag-P25 (50)	420	3,08
Ag-P25(100)	474	3,09
Ag-P25(500)	418	3,10

Şekil 4.18’de 25 µmol’luk Ag-P25 katalizörüne ait ışık absorpsiyonu sonucu verilmiştir. Bu grafik yardımıyla da band aralığı enerjisi hesaplanmıştır.



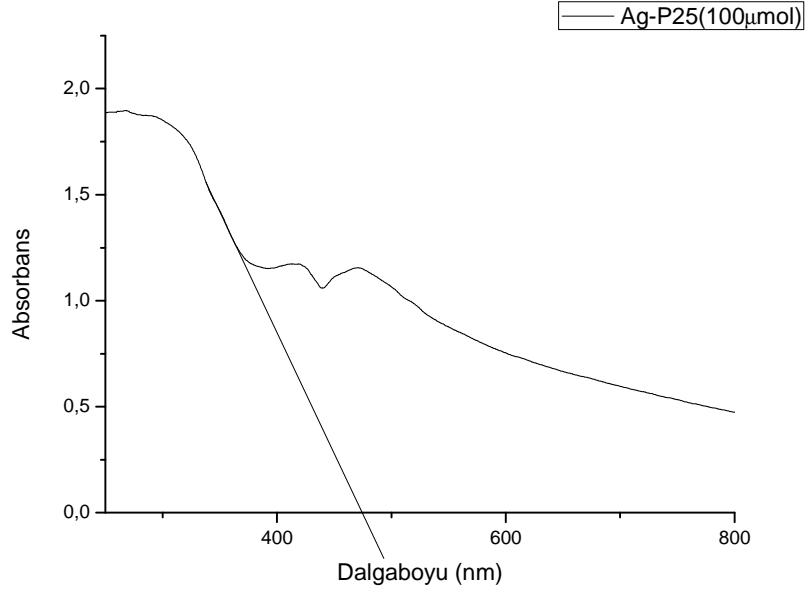
Şekil 4.18: 25  $\mu\text{mol}$ 'luk Ag-P25'e ait ışık absorpsiyonu grafiği

Şekil 4.19'de 50  $\mu\text{mol}$ 'luk Ag-P25 katalizörüne ait ışık absorpsiyonu sonucu verilmiştir. Bu grafik yardımıyla da band aralığı enerjisi hesaplanmıştır.



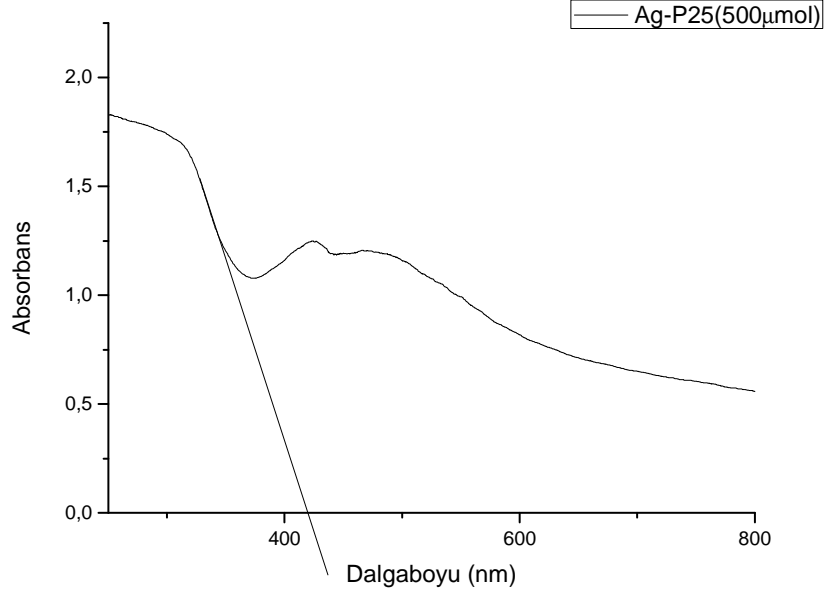
Şekil 4.19: 50  $\mu\text{mol}$ 'luk Ag-P25'e ait ışık absorpsiyonu grafiği

Şekil 4.20'da 100  $\mu\text{mol}$ 'luk Ag-P25 katalizörüne ait ışık absorpsiyonu sonucu verilmiştir. Bu grafik yardımıyla da band aralığı enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 4.20: 100 μmol'luk Ag-P25'e ait ışık absorpsiyonu grafiği

Şekil 4.21'de 500 μmol'luk Ag-P25 katalizörüne ait ışık absorpsiyonu sonucu verilmiştir. Bu grafik yardımıyla da band aralığı enerjisi hesaplanmıştır.

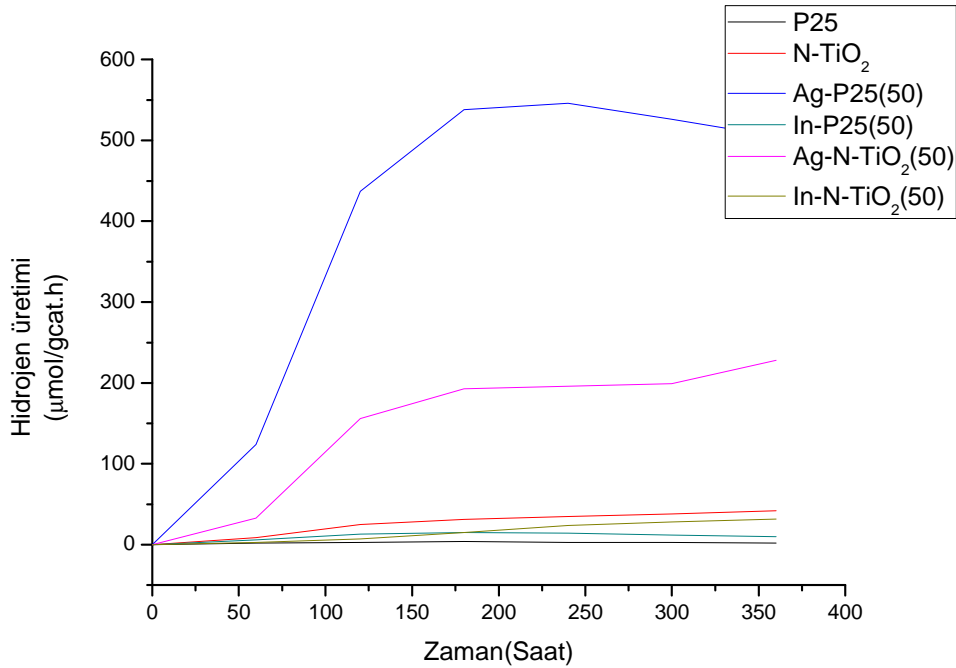


Şekil 4.21: 500 μmol'luk Ag-P25'e ait ışık absorpsiyonu grafiği

#### 4.2. FOTOKATALİTİK SU PARÇALANMASI DENEY SONUÇLARI

Fotokatalitik su parçalanması reaksiyonu başlık 3.2.4'de bahsedildiği şekilde yapılmıştır. Reaksiyon 1 saat karanlıkta, 6 saat ışıktaki üzere toplam 7 saat sürdürülmüştür. Karanlıkta 100 ml/dk hızla azot geçirilerek hem balonun atmosferindeki hem de cihaz içinde daha önceki analizlerden kalması muhtemel olan safsızlık oluşturacak gazların temizlenmesi sağlanmıştır. Bu süre içerisinde etkin karıştırma sağlanarak absorpsiyon-desorpsiyon dengesi de sağlanmıştır. Karanlık süresi boyunca hidrojen dedeksiyonu görülmemiştir. Karanlık süresi bittikten sonra azot gazının geçirilme hızı 20 ml/dk'ya düşürülüp ışık açılmıştır. İlk analiz ışık açıldıktan 1 saat sonra alınmış ve sonraki analizler de her saat başı online olarak gerçekleştirilmiştir.

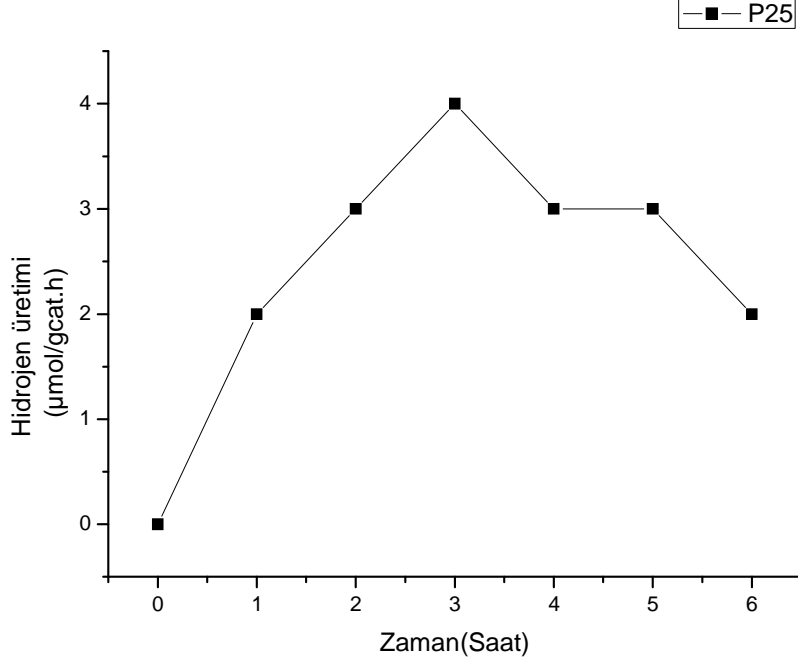
Şekil 4.22'de P25 ve azot katkili titanyum dioksit üzerine Ag ve In metal tuzları kullanılarak hazırlanan katalizörlerinin 1 gram katalizör başına saatte üretilen hidrojen miktarı verilmiştir. Yani bu grafikte hidrojen üretim reaksiyonunun hızı görülmektedir.



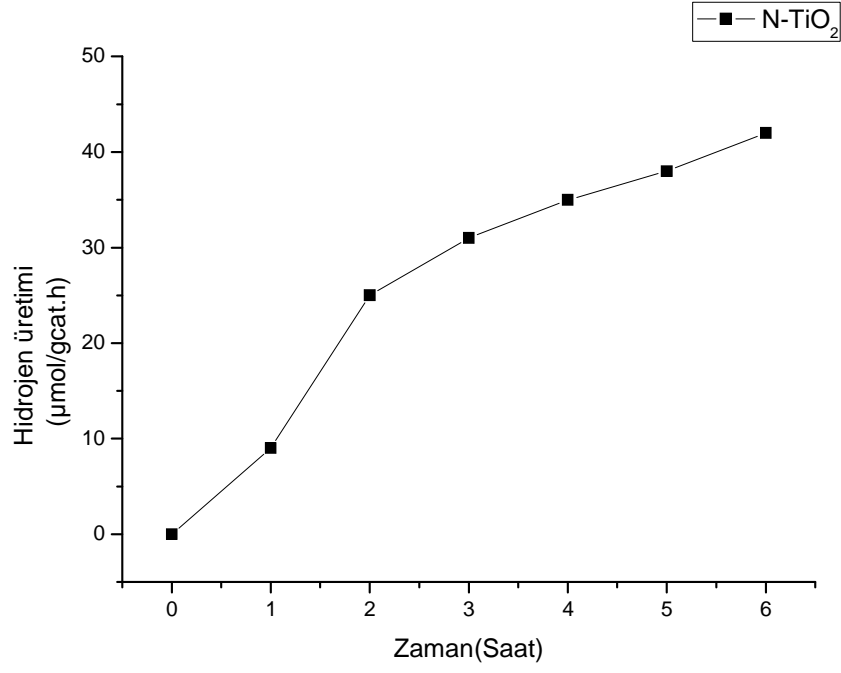
Şekil 4.22: Farklı metal tuzları kullanılarak sentezlenen P25 ve N-TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin hidrojen üretim hızı



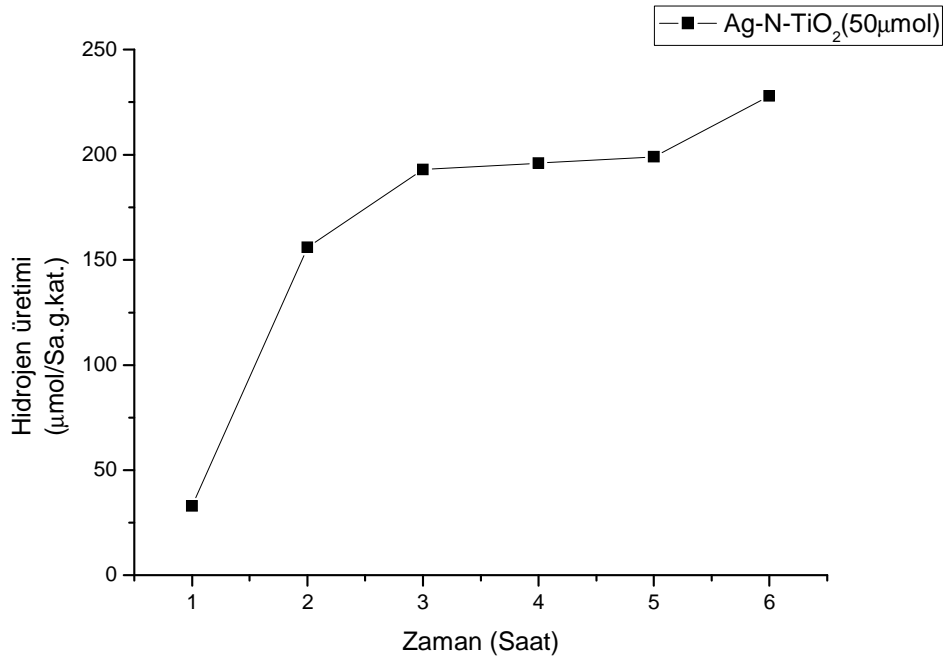
Bu grafikte de görüldüğü gibi azot katkıli katalizörlerden en iyi hidrojen aktivitesini veren Ag-P25 (50  $\mu\text{mol}$ ) katalizörü olduğu için bu katalizörün farklı konsantrasyonlardaki katalizörleri hazırlanarak bu katalizörlerin hidrojen üretim hızları görülmektedir.



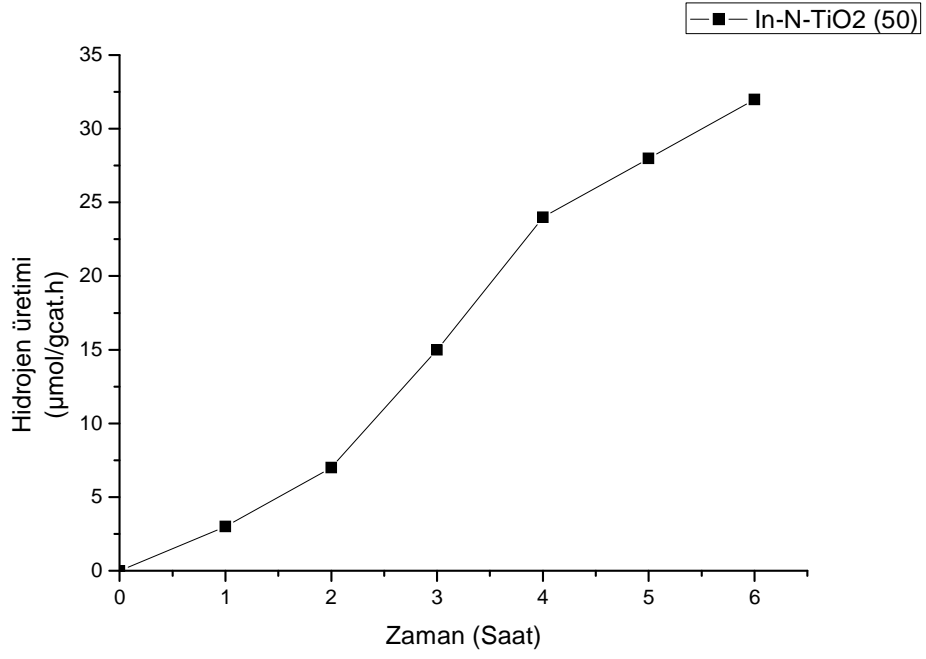
Şekil 4.23: P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı



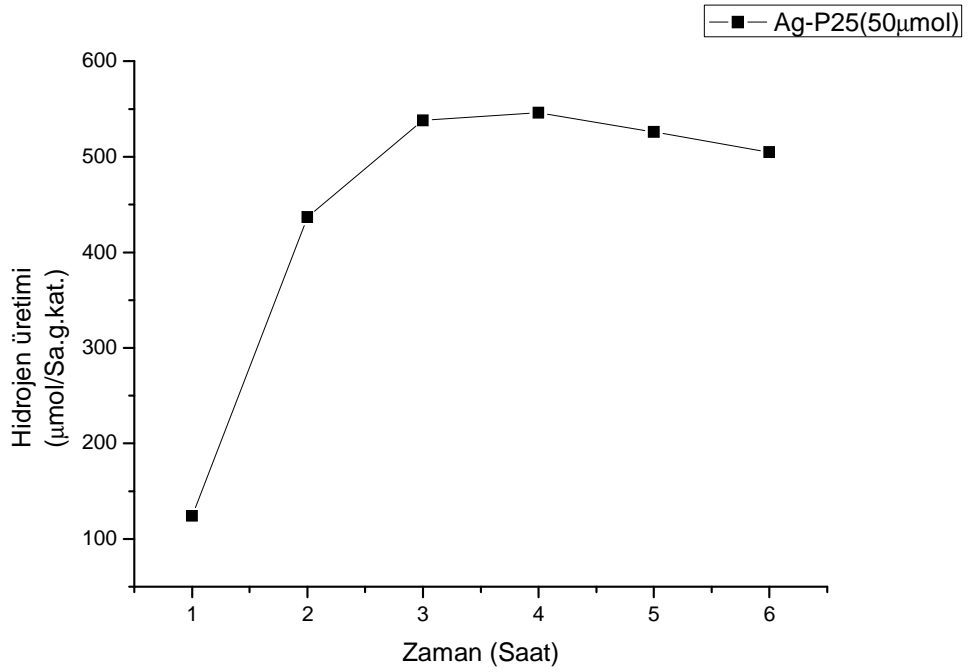
Şekil 4.24: N-TiO<sub>2</sub> katalizörünün hidrojen üretim hızı



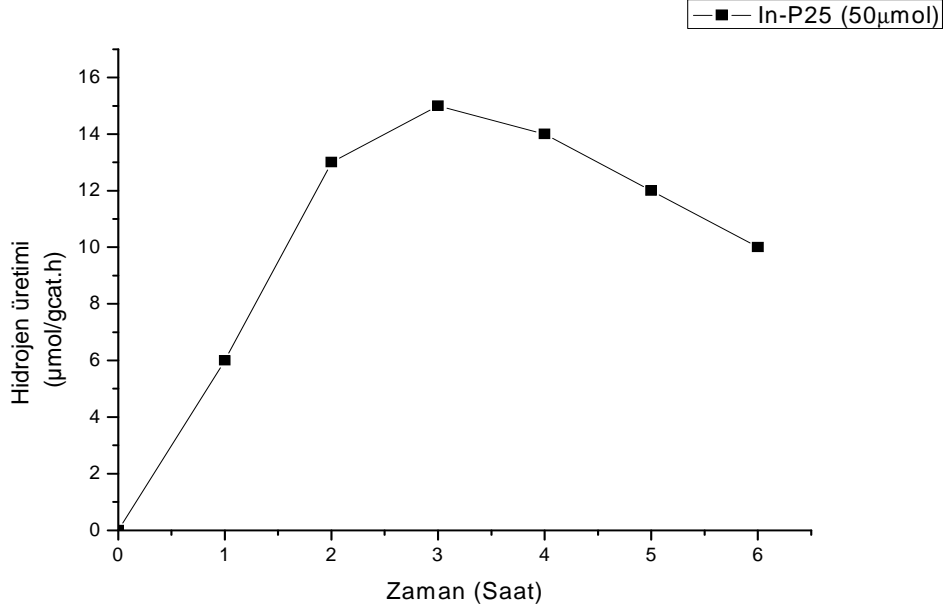
Şekil 4.25: 50 μmol`luk Ag -N-TiO<sub>2</sub> katalizörünün hidrojen üretim hızı



Şekil 4.26: 50 μmol`luk In -N-TiO<sub>2</sub> katalizörünün hidrojen üretim hızı

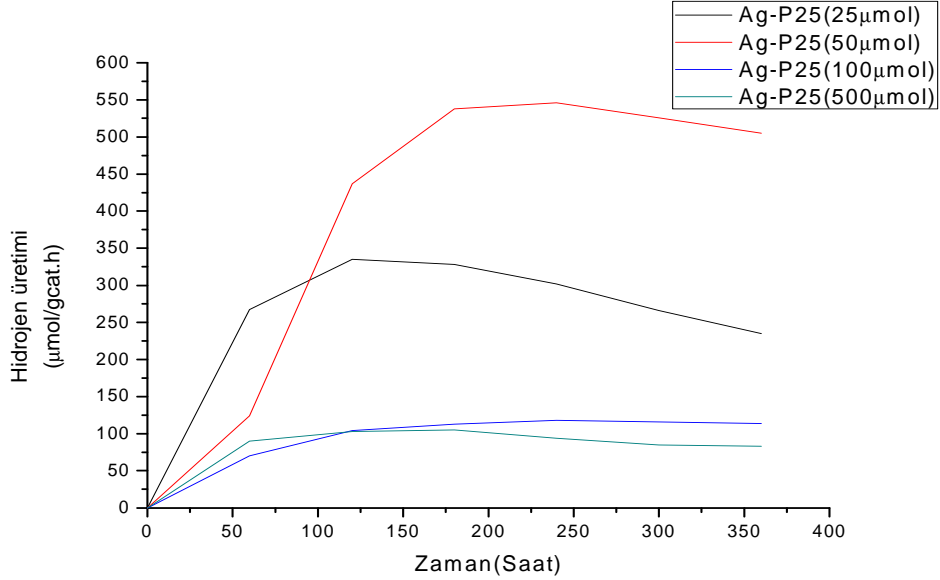


Şekil 4.27: 50 μmol`luk Ag -P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı

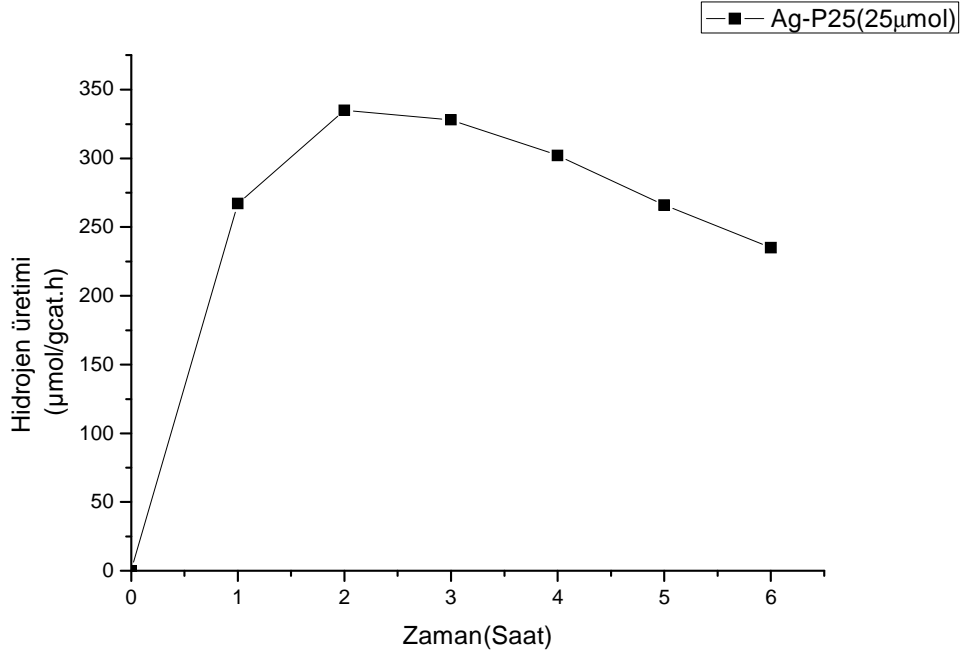


Şekil 4.28: 50 µmol`luk In-P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı

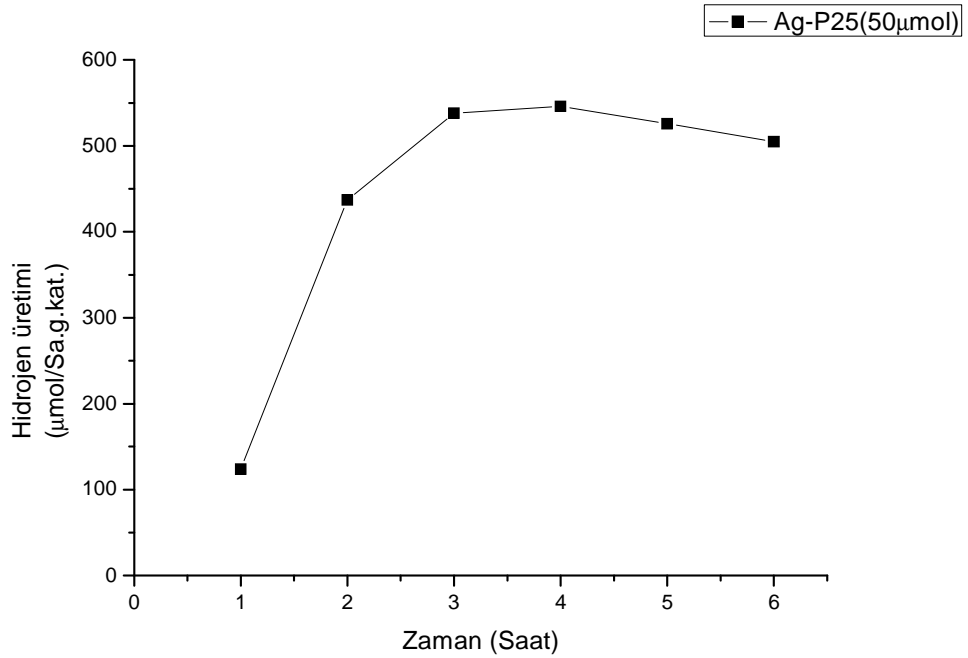
Şekil 4.29`da da farklı konsantrasyonlarda gümüş tuzu kullanılarak hazırlanan Ag-P25 katalizörlerine ait gram katalizör başına saatte açığa çıkan hidrojen miktarı verilmiştir. Ag-P25 (25), Ag-P25 (50), Ag-P25 (100) ve Ag-P25 (500) katalizörlerinin 6 saat boyunca açığa çıkardığı kümülatif hidrojen üretimi yer almaktadır.



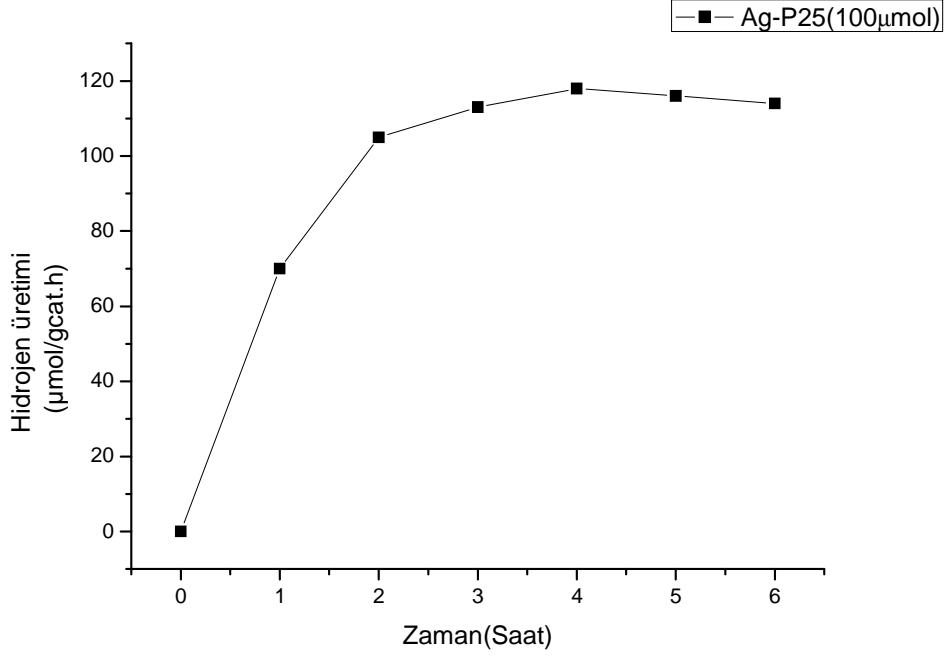
Şekil 4.29: Farklı konsantrasyonlarda nikel yüklenmiş azot katkılı titanyum dioksit katalizörlerinin hidrojen üretim hızı



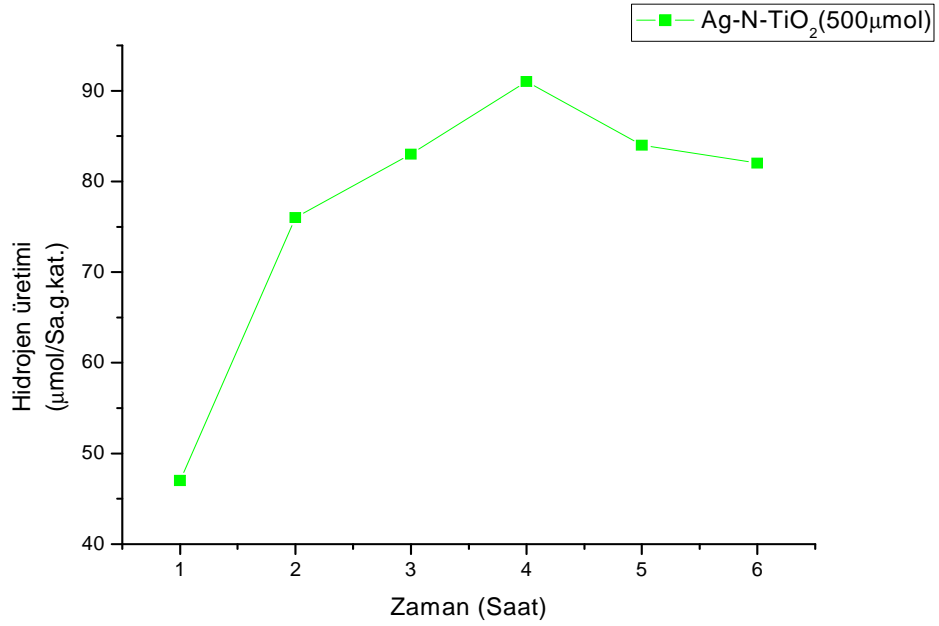
Şekil 4.30: 25  $\mu\text{mol}$  luk Ag-P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı



Şekil 4.31: 50  $\mu\text{mol}$  luk Ag-P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı



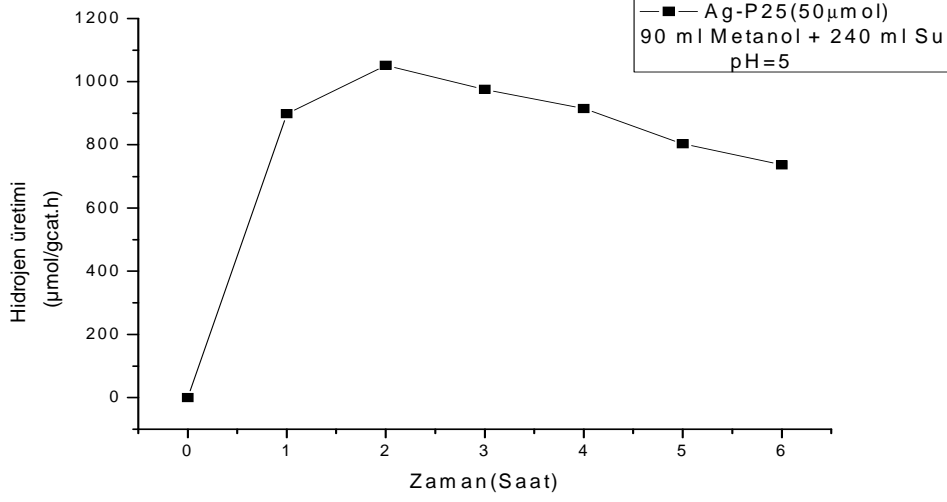
Şekil 4.32:  $100 \mu\text{mol}$  luk Ag-P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı



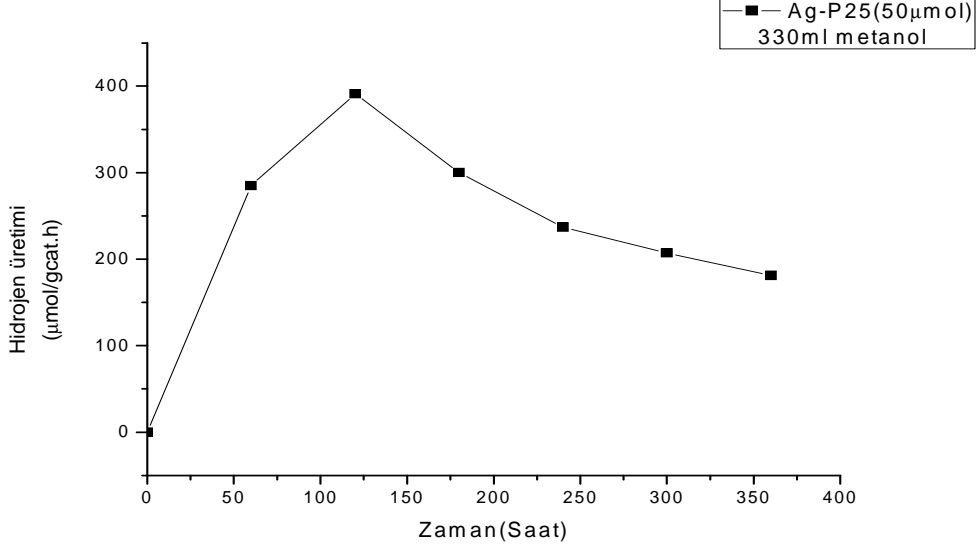
Şekil 4.33:  $500 \mu\text{mol}$  luk Ag-P25 katalizörünün hidrojen üretim hızı

Ortam metanolünün hidrojen üretimine etkisini incelemek amacıyla daha önceki çalışmalarda kullandığımız 30 ml metanol + 300 ml su çözeltisinin metanol miktarını 0 ml, 90 ml, 330 ml

metanol çözeltileri hazırlayarak hidrojen üretim miktarları belirlenmiştir. Sonuçta 0 ml metanol kullanılan çözeltide hidrojen üretimi gerçekleşmemiştir.



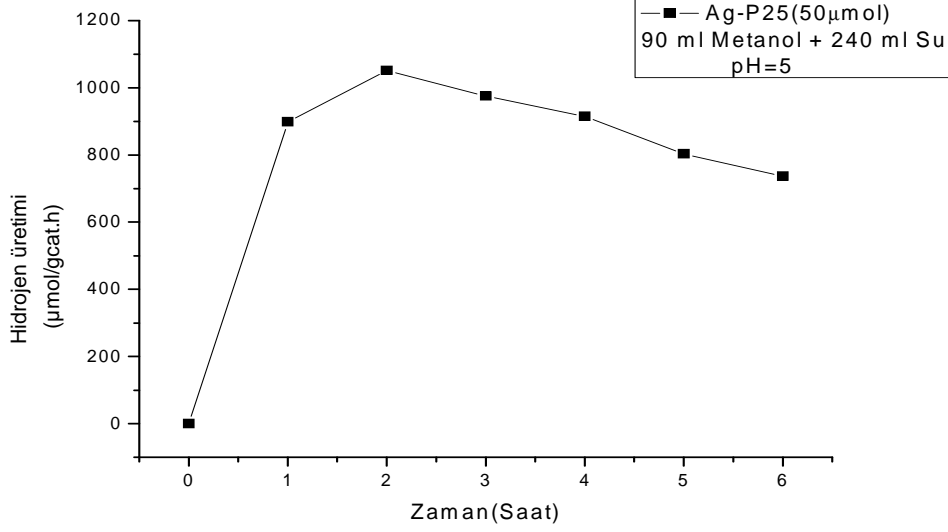
Şekil 4.34: 50 µmol`luk Ag-P25 katalizörünün %27`lik metanol çözeltisindeki hidrojen üretim hızı



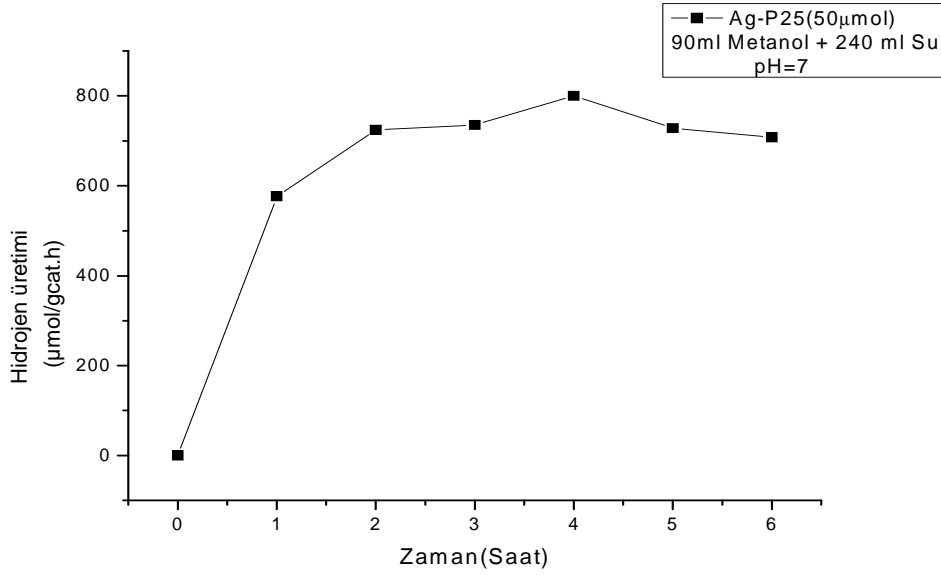
Şekil 4.35: 50 µmol`luk Ag-P25 katalizörünün %100`lük metanol çözeltisindeki hidrojen üretim hızı

Ortam pH`ının hidrojen aktivitesine etkisini incelemek için daha önce metanol miktarı değiştirilerek hidrojen aktivitesini ölçtüğümüz örnekler içerisinde en iyi aktiviteyi veren Ag-P25 katalizörünün %27`lik metanol çözeltisi ortamındaki pH miktarını için amonyak ile pH

5`den 7 ve 9` a çıkartarak farklı pH değerinde denemiştir.50  $\mu\text{mol}$ ` luk Ag-P25 örneğinin %27`lik metanol çözeltisi ortamındaki katalizöre ait farklı pH değerlerindeki hidrojen aktivitesi verilmiştir.

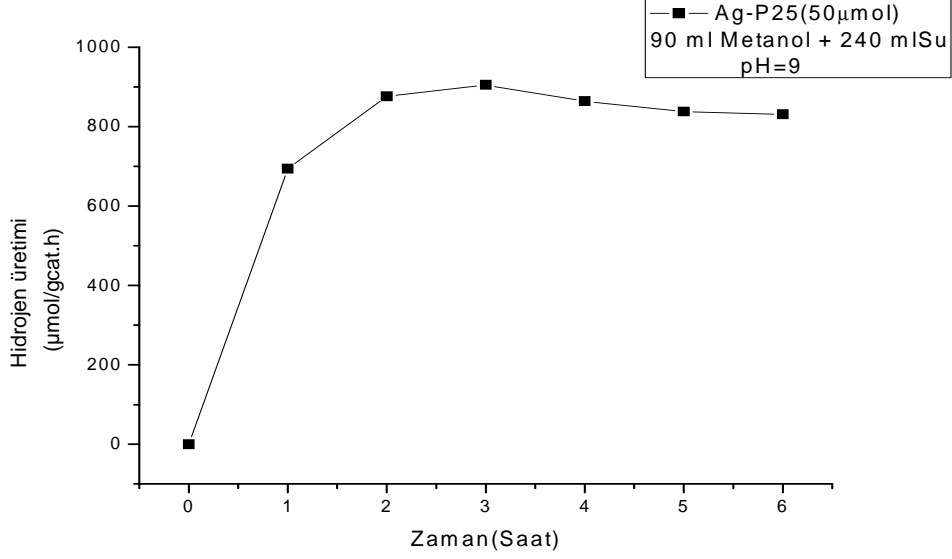


Şekil 4.36: pH=5 değerlerinde Ag-P25(50) katalizörünün %27`lik metanol çözeltisi ortamındaki hidrojen üretimi hızı



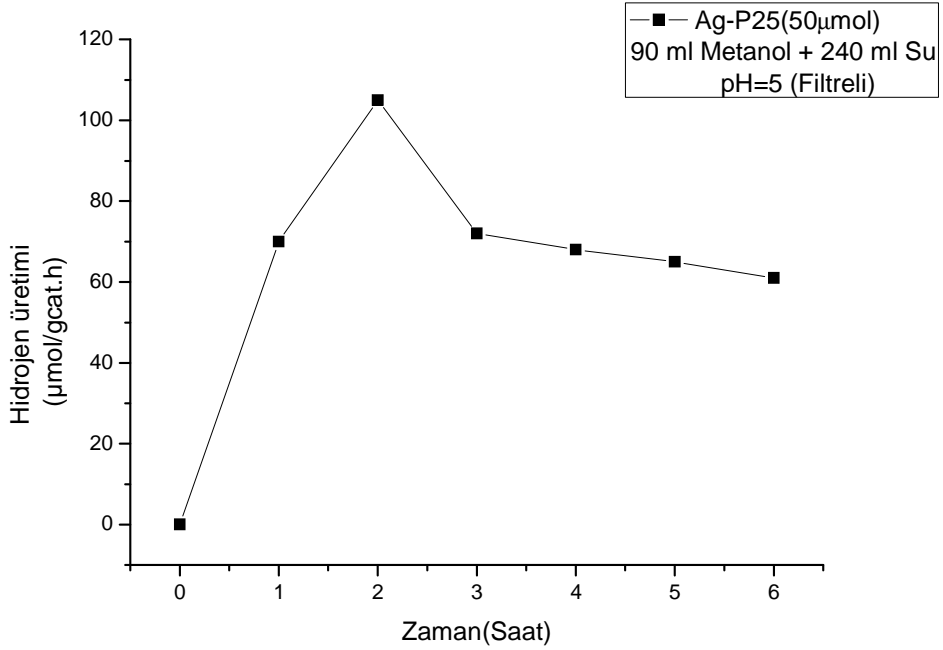
Şekil 4.37: pH=7 değerlerinde Ag-P25(50) katalizörünün %27`lik metanol çözeltisi ortamındaki hidrojen üretimi hızı





Şekil 4.38: pH=9 değerlerinde Ag-P25(50) katalizörünün %27'lik metanol çözeltisi ortamındaki hidrojen üretimi hızı

Son olarak bütün değiştirilmiş şartlarda en iyi hidrojen üretimini malzeme üzerinde hidrojen üretim hızını ölçerken kullandığımız Hg lambasındaki Uv ışınlarını filtreleyecek bir lamba kullanılarak hidrojen üretim hızı ölçülmüştür. Şekil 4.37 de Ag-P25(50) katalizörünün 90 ml metanol+240 ml su ortamında pH=5 iken filtre kullanılarak hidrojen üretimi hızı görülmektedir.



Şekil 4.39: pH=9 değerlerinde Ag-P25(50) katalizörünün %27'lik metanol çözeltisi ortamında filtre kullanarak ölçülen hidrojen üretimi hızı

#### 4.4. METİLEN MAVİSİ BOZUNMA REAKSİYONU DENEY SONUÇLARI

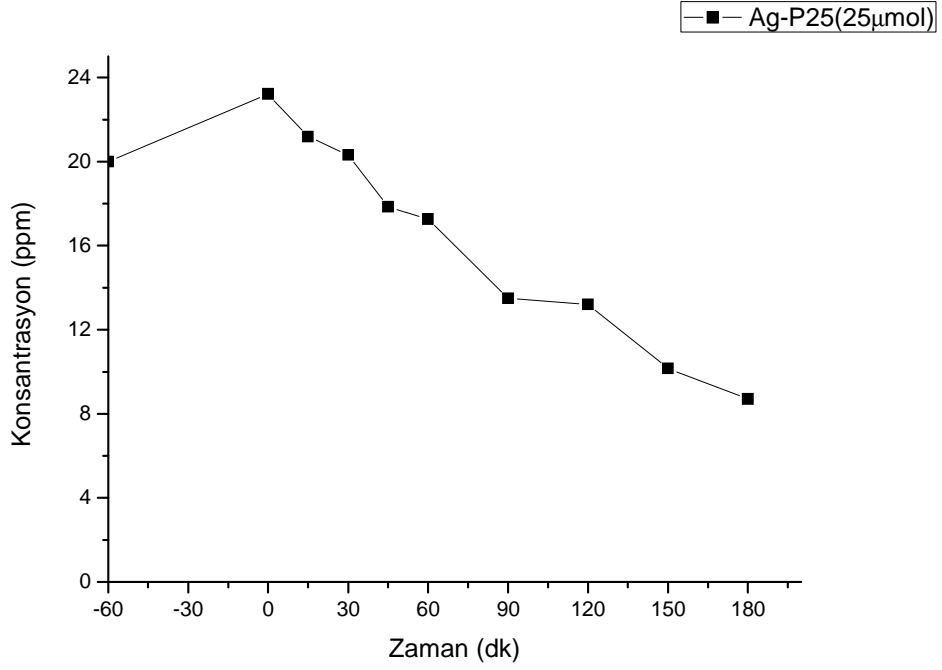
Metilen mavisinin ışık ortamında katalizör varlığında bozundurulması işlemi başlık 3.2.6 'da anlatıldığı gibi yapılmıştır. Metilen mavisi stok çözeltisinden alınan çözelti 20 ppm'e seyreltilip katalizör de ilave edildikten sonra ilk bir saat adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşıncaya kadar karanlıkta karıştırılmıştır. İlk örnek karanlıkta alınıp daha sonra ışık açılarak belirli aralıklarla numune alınmıştır. Alınan bu numunelerin sıvı absorbans ölçümü yapılmıştır. Bu absorbans ölçümleri daha önceden hazırlanmış olan kalibrasyon denkleminde yerine konularak konsantrasyon değerlerine geçilmiştir. Ayrıca her bir katalizör için bu fotokatalitik reaksiyonun hız sabiti hesaplanmıştır. Bu hesaplanan hız sabitleri yardımıyla fotokatalizörlerin aktivitesi karşılaştırılmıştır. Reaksiyon hız sabiti şu formülden yola çıkılarak hesaplanmıştır:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A$$

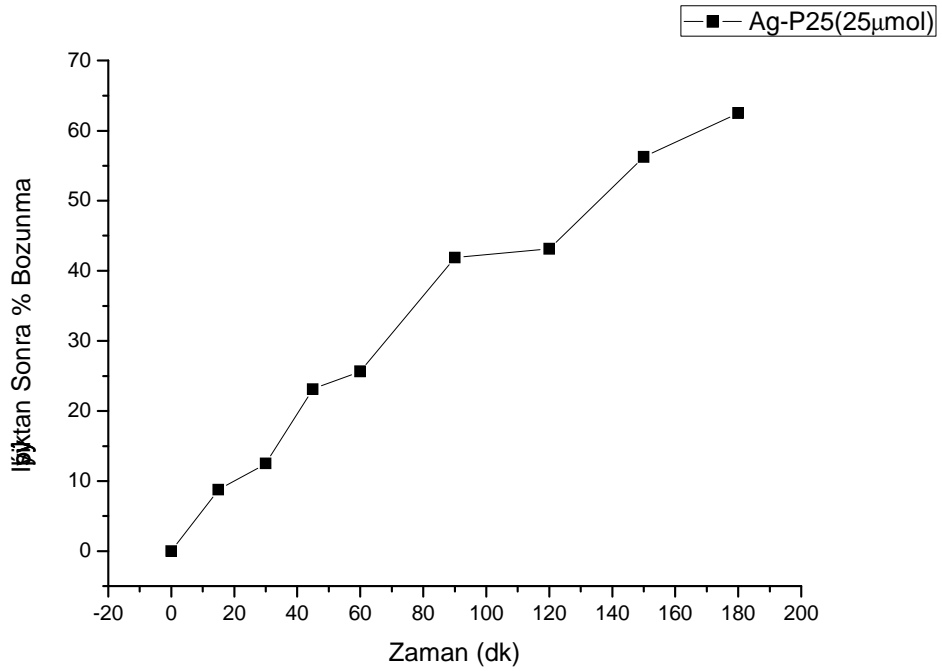
$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t k \cdot dt$$

$$\ln C_A / C_{A0} = -k \cdot t$$

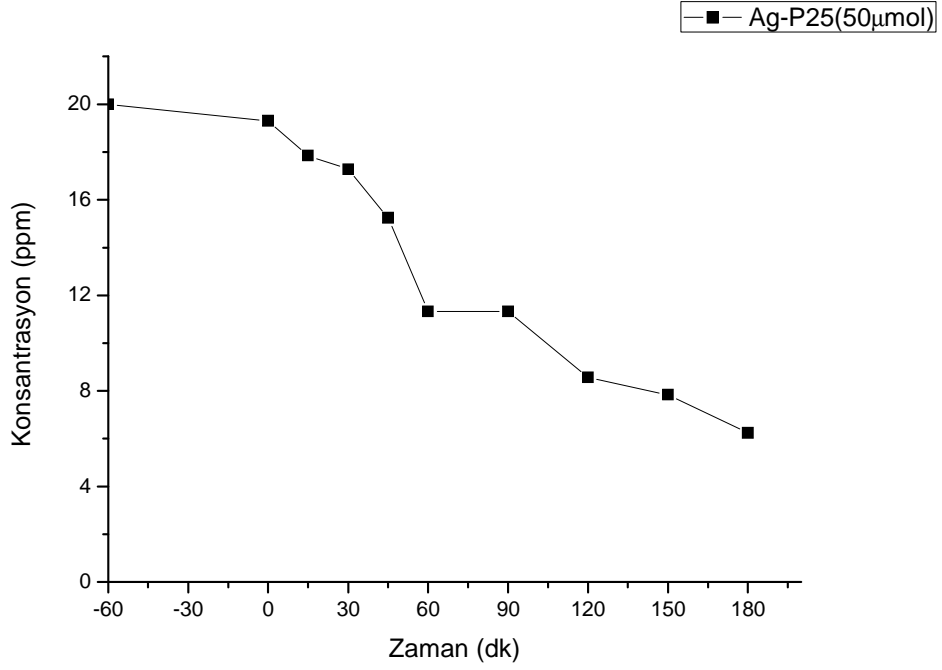
Formül' deki  $C_{A0}$  yerine bir saat karanlık sonrasında alınan (0. dakika) numunenin konsantrasyon değeri,  $C_A$  yerine de 180. dakikada alınan numunenin konsantrasyon değeri konularak 180 dakika ışıklı ortamda gerçekleşen bu reaksiyonun hız sabiti hesaplanmıştır.



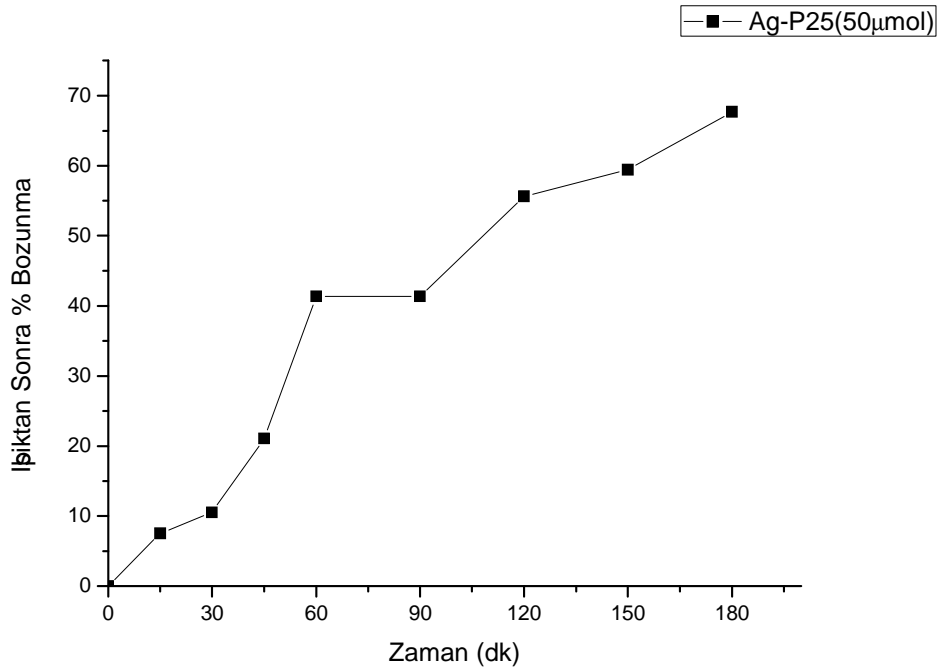
Şekil 4.40 : 25  $\mu\text{mol}^{-1}$  luk Ag-P25 katalizörünün metilen mavisi bozunmasına etkisi



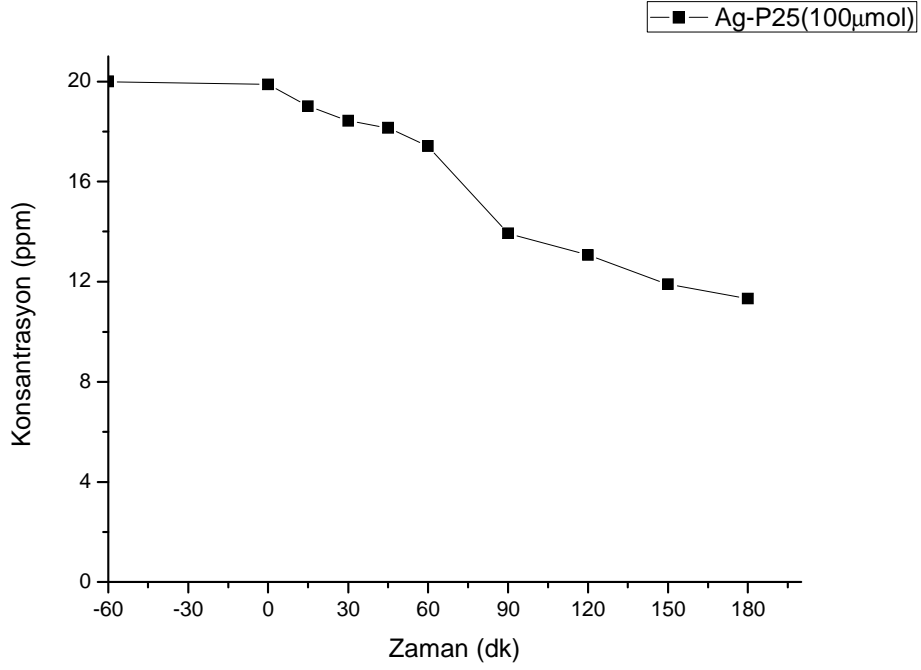
Şekil 4.41: 25  $\mu\text{mol}^{-1}$  lük Ag-P25 katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği



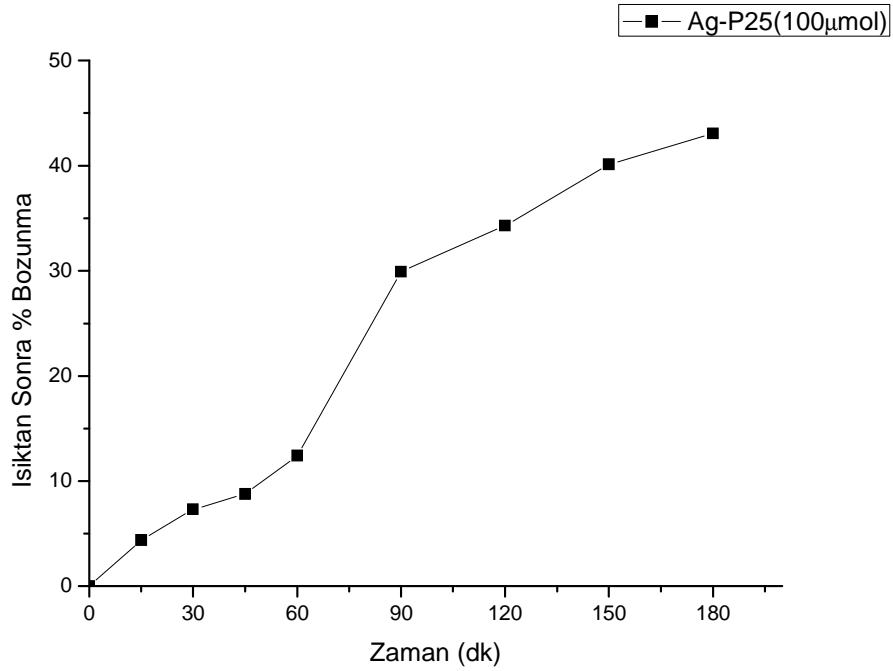
Şekil 4.42: 50  $\mu\text{mol}$  luk Ag-P25 katalizörünün metilen mavisi bozunmasına etkisi



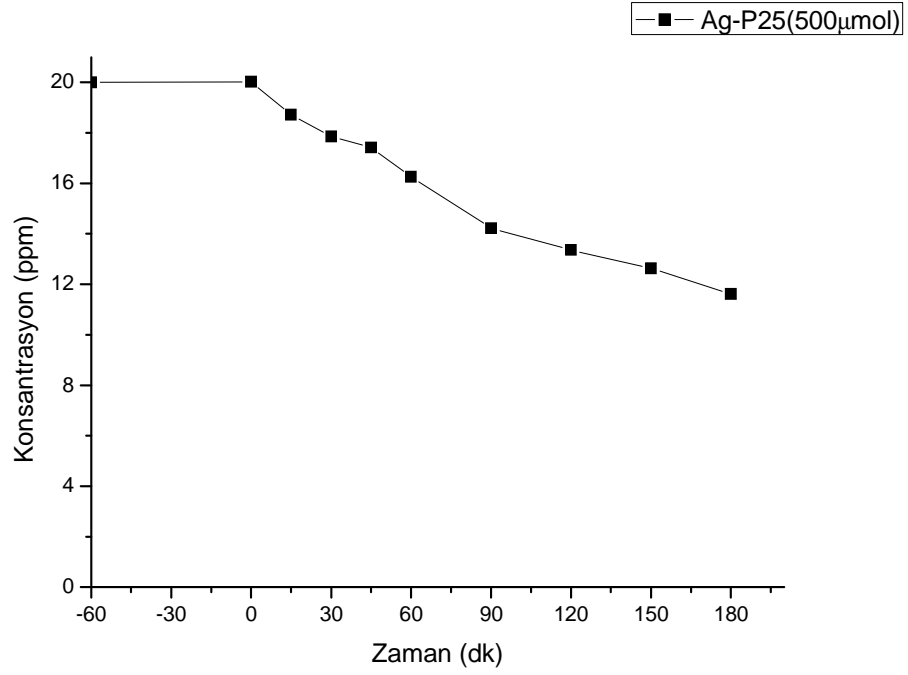
Şekil 4.43: 50  $\mu\text{mol}$  luk Ag-P25 katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği



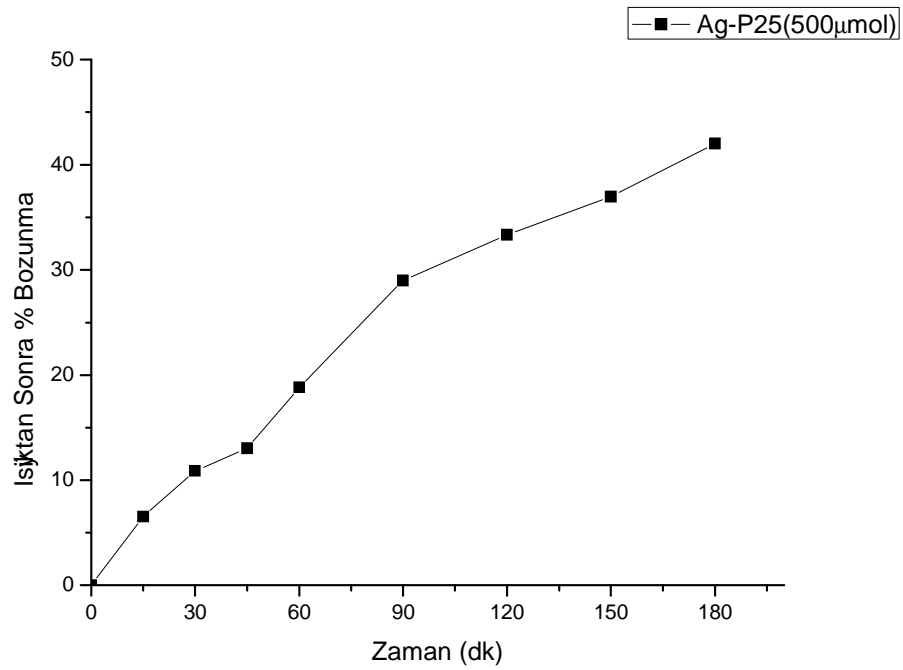
Şekil 4.44: 100 μmol` luk Ag-P25 katalizörünün metilen mavisi bozunmasına etkisi



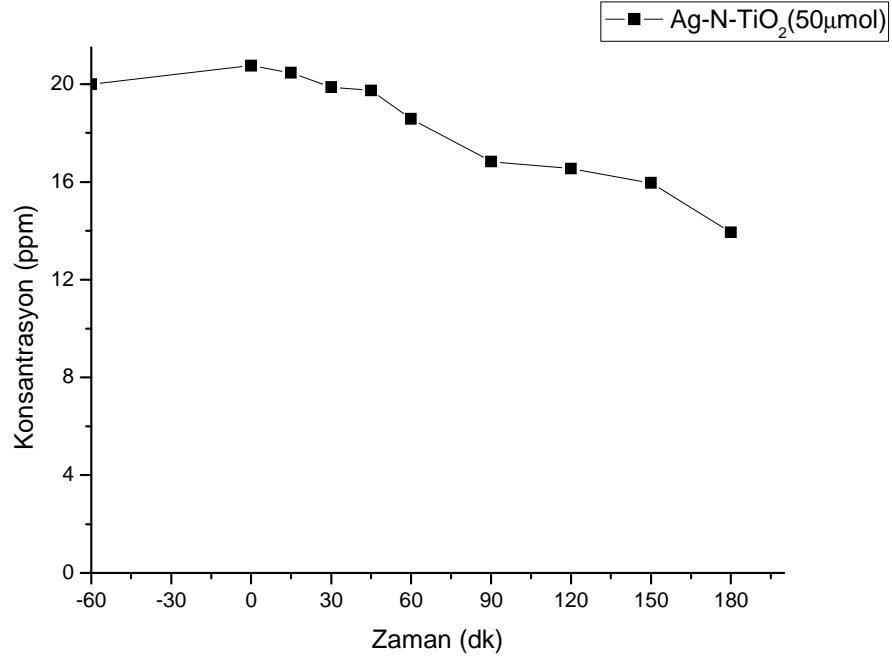
Şekil 4.45: 100 μmol` luk Ag-P25 katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği



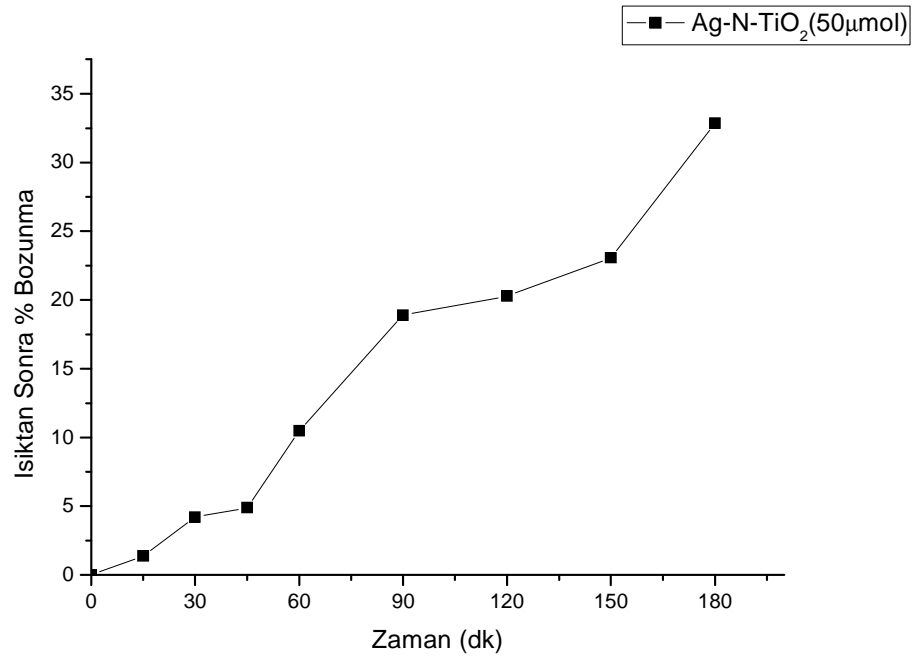
Şekil 4.46: 500 µmol` luk Ag-P25 katalizörünün metilen mavisini bozunmasına etkisi



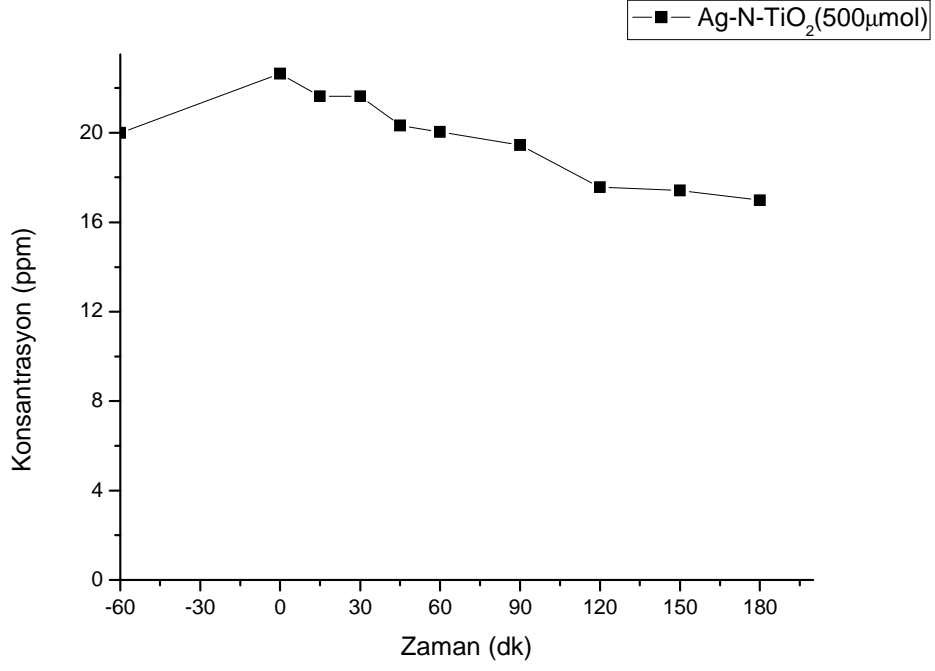
Şekil 4.47 : 500 µmol` luk Ag-P25 katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği



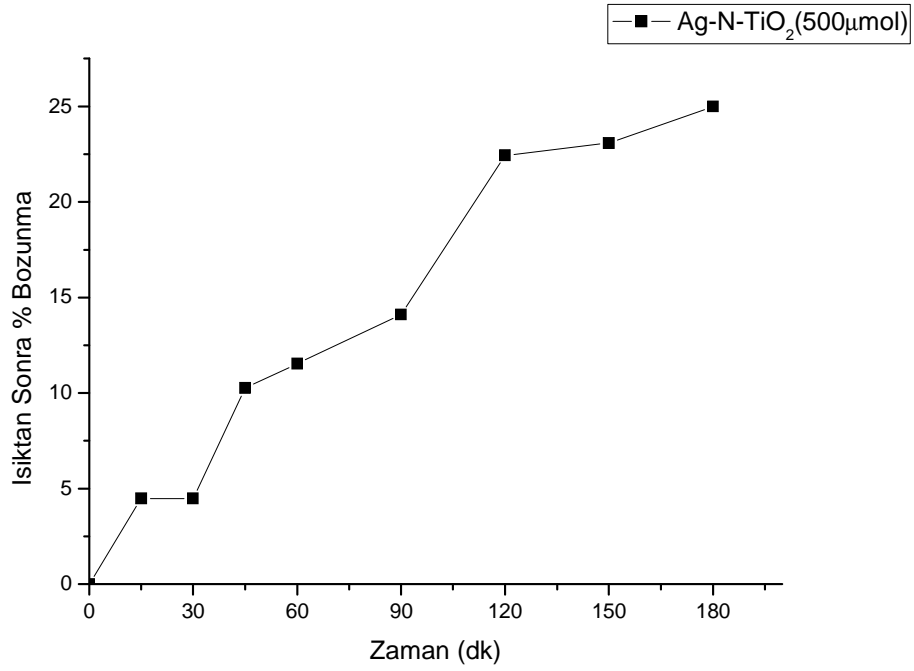
Şekil 4.48: 50  $\mu\text{mol}$  luk Ag-N-TiO<sub>2</sub> katalizörünün metilen mavisi bozunmasına etkisi



Şekil 4.49: 50  $\mu\text{mol}$  luk Ag-N-TiO<sub>2</sub> katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği



Şekil 4.50: 500  $\mu\text{mol}$  luk Ag-N-TiO<sub>2</sub> katalizörünün metilen mavisi bozunmasına etkisi



Şekil 4.51: 500  $\mu\text{mol}$  luk Ag-N-TiO<sub>2</sub> katalizörünün ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafiği



Tablo 4.6: Farklı konsantrasyonlarda Ag- P25 ve Ag-N-TiO<sub>2</sub> katalizörleri için metilen mavisi bozundurma reaksiyonu hız sabitleri

<b>Katalizör</b>	<b>C<sub>A0</sub> (ppm)</b>	<b>C<sub>A</sub> (ppm)</b>	<b>k (dk<sup>-1</sup>)</b>
Ag-P25(25μmol)	23,2	8,7	5,5x10 <sup>-3</sup>
Ag-P25(50μmol)	19,3	6,2	6,3x10 <sup>-3</sup>
Ag-P25(100μmol)	19,9	11,3	3,14 x10 <sup>-3</sup>
Ag-P25(500μmol)	20	11,6	3,0x10 <sup>-3</sup>
Ag-N-TiO <sub>2</sub> (50μmol)	20,8	13,9	2,24x10 <sup>-3</sup>
Ag-N-TiO <sub>2</sub> (500μmol)	22,6	17	1,58x10 <sup>-3</sup>

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında yapılan su parçalama ile hidrojen üretimi reaksiyonlarında test edilmek üzere  $\text{TiO}_2$  (P25) destekli metal katkılı katalizörler ve azot doplu  $\text{TiO}_2$  destekli metal katkılı katalizörler hazırlanmıştır. Destek madde üzerine Ag ve In olmak üzere 2 farklı metal hidrazin hidrat yardımıyla indirgenerek ıslak metotla katkılanmıştır. Hazırlanan P25 nanopartikülleri ile yüksek hidrojen üretimleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Metal katkısı Ag ve In olmak üzere 2 farklı metalin tuzlarının hidrazin hidrat tarafından destek madde üzerine indirgenmesiyle yapılmıştır. Metallerin nitrat tuzları kullanılmıştır. Metal ile katkılama işlemi molce 50  $\mu\text{mol}$  metal/g  $\text{TiO}_2$  ve 500  $\mu\text{mol}$  metal/g  $\text{TiO}_2$  oranında yapılmıştır. Molce düşük bir miktar kullanıldığı için metal tuzlarının stok çözeltileri hazırlanarak hata en aza indirilmeye çalışılmıştır. İlk etapta  $\text{TiO}_2$  (P25) ve azot doplu titanyumdioksit N- $\text{TiO}_2$  katalizörleri kullanılarak Ag ve In olmak üzere 2 farklı metal yüklenerek metal-N- $\text{TiO}_2$  ve metal-P25 katalizörleri sentezlenmiştir. Bu katalizörler içerisinde, en yüksek aktiviteyi Ag-P25 katalizörü, ikinci en yüksek aktiviteyi Ag-N- $\text{TiO}_2$  katalizörü göstermiştir. Hidrojen aktivitesi açısından en yüksek hidrojen miktarını elde ettiğimiz Ag-P25 katalizörü olduğu için gümüş metali kullanılarak farklı konsantrasyonlarda metal katkılı katalizörler elde edilmiştir. Sentezlenen tüm bu katalizörlerin, ilgili karakterizasyonları yapıp hidrojen aktivitesi deneyi ve metilen mavisi bozundurma testi gerçekleştirilerek fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

Hazırlanmış olan tüm katalizörlerin FWHM (full width half maximum) değerleri peakfit programında düzenlenerek elde edilmiştir. Bu değerlerden Debye-Scherrer denklemi yardımıyla kristalit boyutu hesaplanmıştır. Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9'da sırasıyla P25, N- $\text{TiO}_2$ , Ag-N- $\text{TiO}_2$  (50  $\mu\text{mol}$ ), In-N- $\text{TiO}_2$  (50  $\mu\text{mol}$ ), In-P25 (50  $\mu\text{mol}$ ), Ag-P25 (50  $\mu\text{mol}$ ), Ag-P25 (25  $\mu\text{mol}$ ), Ag-P25 (50  $\mu\text{mol}$ ), Ag-P25 (100  $\mu\text{mol}$ ) ve Ag-P25 (500  $\mu\text{mol}$ ) katalizörlerine ait XRD diyagramlarında metallere veya metal oksitlere ait pikler görülmemektedir. Hesaplanan bu değerler tablo 4.1'de gösterilmiştir. Tabloya bakıldığında her bir katalizörün kristalit boyutlarının 8 ile 15 nm arasında değişmekte olduğu görülmektedir. Katalizör hazırlama esnasında çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadığından azot, titanyum dioksit kristal yapısının içine girmemekte, sadece fiziksel olarak yüzeyine tutunmaktadır. Zira XRD diyagramlarına bakıldığında azota ait herhangi bir pik görülmemektedir. Görüldüğü üzere tüm katalizörlerin pikleri keskin ve diktir. Bu durum,

katalizörlerin kristalin bir yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. Kalsinasyon sıcaklıklarında bir farklılandırma olmadığı için katalizörlerin pik şiddetleri de birbirine yakındır.

Bolum 4.1.2 de titanyumdioksit (P25) , yaş metotla hazırlanan azot katkılı  $TiO_2$ , P25 üzerine metal katkılı ve hem azot hem metal katkılı katalizörlerin bant boşluğu enerjileri diffuse reflektans spektroskopisi (DRS) ile aydınlatılmıştır. Bu analizden elde edilen DRS grafiklerinden bant boşluğu enerjisi de denklem 4.2'den yararlanılarak hesaplanmıştır (Hsieh ve diğ. ,2009). Ultraviyole bölgedeki ışığı absorplamaktadır. Yani görünür alandaki fotokatalitik etkinliği düşüktür. Ayrıca, özellikle N- $TiO_2$  katalizörünün DRS eğrisinde açıkça görülmektedir ki 400 nm'den sonra eğri omuz vermektedir. Tablo 4.4'te verilen bant boşluğu enerjileri karşılaştırılmıştır. Azot katkılılandırma işlemiyle 3,27 olarak hesaplanan (P25)  $TiO_2$  katalizörünün bant boşluğu enerjisi düşmüş ve böylece görünür alan ışımaya daha duyarlı hale gelmiştir. Bu tabloda P25 ve azot katkılı  $TiO_2$  üzerine dopladığımız Ag ve In doplu katalizörlerinde bant aralıkları verilmiştir. Daha öncesinde yaptığımız testler sonucunda hazırlayacağımız diğer katalizörleride P25 üzerinden giderek hazırlamaya karar vermiştik. Şekil 4.17`de farklı konsantrasyonlarda hazırladığımız katalizörlerin ışık adsorpsiyon grafiğini görüyoruz. Buradada gördüğü üzere en iyi adsorpsiyon özelliğini Ag-P25(25 $\mu$ mol) göstermiştir. Tablo 4.5'te verilen bant boşluğu enerjileri karşılaştırıldığında, görünür alandaki en iyi adsorpsiyonu yapan katalizör olan Ag-P25(25  $\mu$ mol)'nin bant boşluğu enerjisi 3,06 olarak hesaplanmıştır. Metal katkılı katalizörlere referans olarak (P25) katalizörünün 390 nm'den sonra ışık adsorpsiyonu yoktur. Ultraviyole bölgedeki ışığı absorplamaktadır. Yani görünür alandaki fotokatalitik etkinliği düşüktür. Herhangi bir doplama islemi olmadan 3,27 olarak hesapladığımız (P25)  $TiO_2$  katalizörünün bant boşluğu enerjisi düşmüş ve böylece görünür alan ışımaya daha duyarlı hale gelmiştir.

Bölüm 4.2` de hazırlanan  $TiO_2$  ve N- $TiO_2$  kullanarak farklı konsantrasyonlarda Ag ve In doplu olarak hazırladığımız tüm katalizörlerin hidrojen aktiviteleri görülmektedir. P25 ve azot katkılı titanyum dioksit ve bu katalizörlerin Ag ve In doplu olarak hazırlanmış olan katalizörlerin fotokatalitik hidrojen aktivitelerinin karşılaştırmalı sonucu şekil 4.22'de verilmiştir. Referans katalizör olarak P25 katalizörlerinin 6 saat sonundaki kümülatif hidrojen üretimi 2.4  $\mu$ mol/saat.gkat olarak elde edilmiştir. Titanyum dioksiti azot ile katkılılandırma işlemi fotokatalitik hidrojen aktivitesinin artmasını sağlamıştır. Çünkü azotun yapıya girmesiyle titanyum dioksitin oksijeninin p bandıyla, azotun 2p bandı girişim yaptığı için değerlik bandı iletkenlik bandına yaklaşmış olur. Böylece bant boşluğu enerjisi düşer ve

görünür alandaki ışığa karşı duyarlılık artmış olur (Valentin ve diğ., 2006). 6 saat boyunca sürdürülen fotokatalitik hidrojen üretimi deneyinde en iyi aktiviteyi Ag-P25 (50 µmol) katalizörü göstermiştir. 6 saat sonunda kümülatif olarak üretilen hidrojen miktarı 505 µmol/saat.gkat olarak elde edilmiştir. Reaksiyon hızı 4. saate kadar artmış sonra azda olsa azalarak devam etmiştir. Şekil 4.24`de de görüldüğü gibi N-TiO<sub>2</sub> katalizörünün 6 saat sonunda kümülatif hidrojen üretimi 42 µmol/saat.gkat`tir.

Bu tez çalışması kapsamında yapılan çalışmaların çoğu hidrojen üretimini etkileyen parametreler üzerine yapılmıştır. Buna bağlı olarak öncelikle referans katalizörlerimizin hidrojen üretiminden bahsettikten sonra bu katalizörlere aynı konsantrasyonlarda Ag ve In doplama işlemi yapıldıktan sonraki halleriyle hidrojen üretimi ölçülmüştür. Ölçülmüş olan sonuçların tümü şekil 4.22 de görülmekte olup buradada görüldüğü gibi gümüş doplama işlemi yapıldıktan sonra hidrojen üretiminde çok büyük bir artış meydana gelmiştir.

Bu sonuçlardan sonra yapılacak olan çalışmalar Ag-P25 katalizörü üzerine devam edilmiştir. Gümüş konsantrasyonu 25, 50, 100, 500 µmol olarak P25 üzerine doplanmıştır. Şekil 4.29`da da farklı konsantrasyonlarda gümüş tuzu kullanılarak hazırlanan Ag-P25 katalizörlerine ait gram katalizör başına saatte açığa çıkan hidrojen miktarı verilmiştir. Ag-P25 (25 µmol), Ag-P25 (50 µmol), Ag-P25 (100 µmol) ve Ag-P25 (500 µmol) katalizörlerinin 6 saat boyunca açığa çıkardığı kümülatif hidrojen üretimi yer almaktadır. Şekildedede görüldüğü gibi en yüksek aktiviteyi Ag-P25 (50 µmol) katalizöründe 6 saat sonunda 505 µmol/saat.gkat olarak gözlenmektedir. Gümüş doplu katalizörlerin karşılaştırma yapıldığında genel olarak hidrojen aktivitelerinin 3. saate kadar artış gösterip 3. saatten sonra azalma meydana geldiği gözlenmektedir. Ayrıca farklı konsantrasyonlar karşılaştırma yapıldığında hidrojen aktivite miktarı Ag-P25 (50 µmol) > Ag-P25 (25 µmol) > Ag-P25 (100 µmol) > Ag-P25 (500 µmol) şeklinde gözlenmiştir.

Konsantrasyon değişiminin etkisi incelendikten sonra diğer bir etken olan metanol miktarı değişimi incelenmiştir. Önceki çalışmalarda kullandığımız 30 ml metanol miktarını 0 ml metanol, 90 ml metanol, 330 ml metanol çözeltileri hazırlayarak hidrojen üretim miktarları ölçülmüştür. Sonuçta saf suda hidrojen üretimi gerçeklemediği. Şekil 4.34` de 50 µmol`luk Ag-P25 katalizörünün %27`lik çözeltideki hidrojen üretim hızını ve şekil 4.35` de 50 µmol`luk Ag-P25 katalizörünün 330ml metanol çözeltisindeki hidrojen üretim hızı görülmektedir. Metanol miktarları karşılaştırıldığında da konsantrasyon miktarları karşılaştırıldığındaki gibi metanol miktarı arttırıldığında %27`lik çözeltide pik yapmış ancak

%100 metanol kullanıldığında ise hidrojen aktivitesi düşmüştür. Bu çözeltiler arasında en yüksek hidrojen üretimi 90 ml lik metanol çözeltisinde 6. Saat sonucunda 734  $\mu\text{mol/gkat.saat}$  olarak ölçülmüştür.

Metanol miktarı üzerine yapılan çalışmadan sonra en iyi aktiviteyi veren çözelti ortamındaki pH etkisi incelenmiştir. Ortam pH'ının hidrojen aktivitesine etkisini incelemek için daha önce metanol konsantrasyonu değiştirilerek hidrojen aktivitesini ölçtüğümüz örnekler içerisinde en iyi aktiviteyi veren Ag-P25 (50  $\mu\text{mol}$ ) katalizörü %27'lik metanol çözeltisi ortamındaki pH miktarını için amonyak ile pH 5`den 7 ve 9` a çıkartarak farklı pH değerinde denemiştir. Ag-P25 (50  $\mu\text{mol}$ ) örneğinin %27'lik çözelti ortamında katalizörüne ait sekil 4.36 ve 4.37`de sırasıyla pH 7 ve 9 değerlerindeki hidrojen aktivitesi verilmiştir. Ortam pH etkisi incelendiğinde en iyi aktivite 6 saat sonunda 831  $\mu\text{mol/gkat.saat}$  sonuçla pH 9 ortamında gözlenmiştir.

Hidrojen üretimine etki eden parametrelerin değiştirilerek yapıldığı ölçümlerin tümünün sonucunda 50  $\mu\text{mol}$  luk konsantrasyonla hazırlanan Ag doplu P25 katalizörünün 90 ml metanolluk ve pH` in 9 olduğu çözeltide en yüksek hidrojen aktivitesi ölçülmüştür.

Tüm hidrojen aktivitesi deneylerinin sonucunda bu deneyde kullandığımız lambanın UV bölgesindeki etkinliğini ölçmek amacıyla bir filtre kullanılarak deneyde kullandığımız 300W` luk yüksek basınçlı civa lambasının önüne filtre konularak lambanın UV bölgesindeki etkinliğini azaltıcı bir deney yapılmıştır. Bu deneyde daha önce konsantrasyon miktarı, metanol miktarı ve pH miktarı değiştirilerek yapılmış deneylerin sonucunda Ag-P25 (50  $\mu\text{mol}$ ) luk katalizörün 90 ml metanol kullanarak hazırlanmış çözeltide pH` in 5 olduğu ortamda deney tekrarlanmış ve 6 saat sonucunda hidrojen aktivitesinin 737  $\mu\text{mol/gkat.saat}$ ` den 62  $\mu\text{mol/gkat.saat}$ ` e düştüğü gözlenmiştir. Bu büyük düşüş hem kullanılan lambadaki ışınların görünür alanda yapılması gereken ortamı pek yansıtmadığı UV ışınlarının yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca buna paralel olarak kullandığımız Ag doplu P25 katalizöründe görünür alanda pek etkin olmadığı gözlenmiştir.

Bölüm 4.4` te metanol mavisi bozunma reaksiyonu sonuçları gözlenmektedir. Metilen mavisi stok çözeltisinden alınan çözelti 20 ppm`e seyreltilip katalizör de ilave edildikten sonra ilk bir saat adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine ulaşınca kadar karanlıkta karıştırılmıştır. İlk örnek karanlıkta alınıp daha sonra ışık açılarak belirli aralıklarla numune alınmıştır. Alınan bu numunelerin sıvı absorbans ölçümü yapılmıştır. Bu absorbans ölçümleri daha önceden hazırlanmış olan kalibrasyon denkleminde yerine konularak konsantrasyon değerlerine

geçilmiştir. Ayrıca her bir katalizör için bu fotokatalitik reaksiyonun hız sabiti hesaplanmıştır. Bu hesaplanan hız sabitleri yardımıyla fotokatalizörlerin aktivitesi karşılaştırılmıştır.

Bu bölümde Ag-P25 (25 µmol), Ag-P25 (50 µmol), Ag-P25 (100 µmol), Ag-P25 (500 µmol), Ag-N-TiO<sub>2</sub> (50 µmol) ve Ag-N-TiO<sub>2</sub> (500 µmol) katalizörlerine ait metilen mavisi bozunmasına etkisi ve ışık sonrası metilen mavisini % bozundurma grafikleri her bir katalizöre ait olmak üzere ayrı ayrı gösterilmiştir. 20 ppm'lik metilen mavisi konsantrasyonu, karanlıkta geçen 1 saatlik sürede, katalizörlerin adsorpsiyon yeteneğine göre 6 ile 17 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlara degrade olmuştur. Işıktaki geçen 3 saatlik süre sonunda metilen mavisi konsantrasyonunu Ag-P25 (25 µmol) katalizörü 8,7ppm` e, Ag-P25 (50 µmol) katalizörü 6,2ppm` e, Ag-P25 (100 µmol) katalizörü 11,3` e, Ag-P25 (500 µmol) katalizörü 11,6ppm` e, Ag-N-TiO<sub>2</sub> (50 µmol) katalizörü 13,9 ppm` e, Ag-N-TiO<sub>2</sub> (500 µmol) katalizörü 17 ppm` e düşürmüştür. Sekil 4.42, 44, 46, 48 ve 50` de bu katalizörlerin ışık sonrası % bozunma grafikleri gözlenmektedir. Metilen mavisi bozundurma testinde, karanlıkta geçen 1 saatlik süre sonunda ışık açılmıştır. Işık açıldıktan sonra Ag-P25 (25 µmol) katalizörü %25` ini, Ag-P25 (50 µmol) katalizörü %40` ini, Ag-P25(100 µmol) katalizörü %12` sini, Ag-P25 (500 µmol) katalizörü %18` ini, Ag-N-TiO<sub>2</sub> (50 µmol) katalizörü %13` unu, Ag-N-TiO<sub>2</sub> (500 µmol) katalizörü %11` ini bozundurmuştur. Tablo 6` da metilen mavisi bozundurma reaksiyonu hız sabitleri yer almaktadır. En yüksek degradasyon hızını, en iyi fotokatalitik aktiviteyi gösteren katalizör olan Ag-P25 (50 µmol) katalizörü vermiştir.

**KAYNAKÇA**

ARIES, A.M., ADAN, C., BAHAMONDE, A., GARCIA, M.F., 2007, Structure and Activity of Nanosized Iron-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Catalysts for Phenol Photocatalytic Degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 11–17.

ASAHI, R., MORIKAWA, T., OHWAKI, T., AOKI, K., TAGA, Y., 2001, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides, *Science*, 293, 269–271.

BAMWENDA, G.R., ARAKAWA, H., 2001, The Photoinduced Evolution of Suspension O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> From a WO<sub>3</sub> Aqueous Suspension in The Presence of Ce<sup>+4</sup>/Ce<sup>+3</sup>, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 70, 1-14.

BANDARA, J., UDAWATTA, C.P.K., RAJAPAKSE, C.S.K., 2005, Highly Stable CuO Incorporated TiO<sub>2</sub> Catalyst for Photocatalytic Hydrogen Production From H<sub>2</sub>O, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 4, 857–861.

CHANG, Y., 2004, *Supported TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Synthesis and Some Applications to Water Purification*, Master of Science, University of Calgary, Department of Chemistry.

CHERN, J. M., WU, C. H., 2006, Kinetics of Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 6450-6457.

DOMEN, K., ABE, R., SAYAMA, K., ARAKAWA, H., 2001, A New Type of Water Splitting System Composed of Two Different TiO<sub>2</sub> Photocatalysts (anatase, rutile) and a IO<sub>3</sub><sup>-</sup> / I<sup>-</sup> Shuttle Redox Mediator, *Chemical Physics Letters*, 344, 339-344.

FUJISHIMA, A., HONDA, K., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (5358), 37-38.

GOLE, J. L., STOUT, J. D., BURDA, C., LOU, Y. B., CHEN, X. B., 2004, Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> Photocatalysts and Their Transformation at Nanoscale, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 1230–1240.

GRIMES, C. A., VARGHESE, O. K., RANJAN, S., 2008, *Light, Water, Hydrogen The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, Springer Science + Business Media, LLC, New York, 978-0-387-33198-0.

GUO, L., JING, D., ZHANG, Y., 2005, Study on The Synthesis of Ni Doped Mesoporous TiO<sub>2</sub> and Its Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution in Aqueous Methanol Solution, *Chemical Physics Letters*, 415, 74–78.

HSIEH, C., FAN, W. S., CHEN, W. Y., LIN, J. Y., 2009, Adsorption and Visible-Light-Derived Photocatalytic Kinetics of Organic Dye on Co-doped Titania Nanotubes Prepared by Hydrothermal Synthesis, *Separation and Purification Technology*, 67, 312-318.

IHARA, T., MIYOSHI, M., TRIYAMA, Y., MARSUMATO, O., SUGIHARA, S., 2003, Visible-Light-Active Titanium Oxide Photocatalyst Realized by an Oxygen-Deficient Structure and by Nitrogen Doping, *Applied Catalysis B*, 42, 403-409.

IRIE, H., WATANABE, Y., HASHIMATO, K., 2003, Nitrogen Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> Powders, *Journal of Phys. Chem. B*, 5483-5486.

İDER, S.K., 2009, Hidrojen Enerji Sistemi, *Metalurji Dergisi*, 134. Sayı, [http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134\\_101105.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_101105.pdf).

KOBAYAKAWA, K., MURAKAMI, K., SATO, Y., 2004, Visible-Light Active N-Doped TiO<sub>2</sub> Prepared by Heating of Titanium Hydroxide and Urea, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170, 177–179.

KOCA, A., ŞAHİN, M., 2002, Photocatalytic Hydrogen Production by Direct Sun Light From Sulfide/Sulfite Solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 363–367.

KUDO, A., NIISHIRO, R., KATOA, H., 2005, Nickel and Either Tantalum or Niobium-Codoped TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> Photocatalysts with Visible-Light Response for H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> Evolution from Aqueous Solutions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 2241-2245.

LEE, J.S., *Nanocomposite Photocatalysts for Solar Hydrogen Production*, Pohang University of Science and Technology.



LI, Q., 2007, *Doped Titanium Oxide Photocatalysts: Preparation, Structure and Interaction With Viruses*, Doctor of Philosophy, University of Illinois Materials Science and Engineering.

MENG, N., MICHAEL, K.H. L., DENNIS, Y. C. L., SUMATHY, K., 2007, A Review and Recent Developments In Photocatalytic Water-Splitting Using TiO<sub>2</sub> for Hydrogen Production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 401–425.

MERT, H., 2006, *TiO<sub>2</sub>'nin Fotokatalitik Aktivitesinin Arttırılması, Askorbik Asit İle Modifiye Edilen TiO<sub>2</sub>'nin Karakterizasyonu ve Hidrokinonun Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonunun Modellenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

MORIKAWA, T., OHWAKI, T., SUZUKI, K., MORIBE, S., TERO-KUBOTA, S., 2008, Visible-Light-Induced Photocatalytic Oxidation of Carboxylic Acids and Aldehydes Over N-Doped TiO<sub>2</sub> Loaded with Fe, Cu or Pt, *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 56–62.

MROWETZ, M., BALCERSKI, W., COLUSSI, A. J., HOFFMANN, M. R., 2004, Oxidative Power of N-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Under Visible Light Illumination, *Journal Physical Chemistry B*, 108, 17269–17273.

NADA, A.A., BARAKAT, M.H., HAMED, H.A., MOHAMED, N.R., VEZİROĞLU, T.N., 2005, Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (7), 687-691.

OGISU, K., 2009, *Some (Oxy)sulfide Materials as Visible Light Driven Photocatalysts for Water Splitting Reaction*, Doctoral Thesis, Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo.

OSMANBAŞ, Ö. A., 2008, *Investigation of Electrocatalytic Activity of Various Macromolecular Complexes for Hydrogen Production from Water*, Yüksek Lisans, Marmara Üniversitesi.

PENG, T.Y., YI, H.B., KE, D.N., KE, D., ZAN, L., YAN, C.H., 2008, Photocatalytic H<sub>2</sub> Production From Methanol Aqueous Solution Over Titania Nanoparticles with Mesostructures, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 672–678.

SAYILKAN, F., 2007, *Nano-TiO<sub>2</sub> Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi*, Doktora, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

SANO, T., NEGISHI, N., KOIKE, K., TAKEUCHI, K., MATSUZAWA, S., 2004, Preparation of a Visible Light-Responsive Photocatalyst From a Complex of Ti<sup>4+</sup> With a Nitrogen-Containing Ligand, *Journal of Materials Chemistry*, 14, 380-384.

SATO, S., WHITE, J. M., 1981, Photocatalytic Water Decomposition and Water-Gas Shift Reactions Over NaOH Coated, Platinized TiO<sub>2</sub>, *Journal of Catal.*, 69, 128–139.

SATO, S., 1986, Photocatalytic Activity of NO<sub>x</sub>-doped TiO<sub>2</sub> in the Visible Light Region, *Chem Phys Lett*, 123, 126-128.

SAYAMA, K. ARAKAWA, H., 1992, Significant Effect of Carbonate Addition on Stoichiometric Photodecomposition of Liquid Water into Hydrogen and Oxygen from Platinum-Titanium(IV) Oxides Suspension, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 2, 150-152.

SHEFFIELD J.W., SHEFFIELD, Ç., 2007, *Assessment of Hydrogen Energy for Sustainable Development*, Springer, Dordrecht, 978-1-4020-6441-8.

SO, W.W., KIM, K.J., MOON, S.J., 2004, Photo-production of Hydrogen over the CdS-TiO<sub>2</sub> Nano-composite Particulate Films Treated with TiCl<sub>4</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 229–234.

SOMASUNDARAM, S., 2006, *Novel Approaches to Photoassisted Deposition of Semiconductors and Nanocomposite Materials*, Doctor of Philosophy, The University of Texas at Arlington.

SREETHAWONG, T., YOSHIKAWA, S., 2005, Comparative Investigation on Photocatalytic Hydrogen Evolution Over Cu-, Pd-, and Au- Loaded Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photocatalysts, *Catalysis Communication*, 6, 661–668.

SREETHAWONG, T., PUANGPETCH, T., CHAVADEJ, S., YOSHIKAWA, S., 2007, Quantifying Influence of Operational Parameters on Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution Over Pt-Loaded Nanocrystalline Mesoporous TiO<sub>2</sub> Prepared by Single-Step Sol–Gel Process with Surfactant Template, *Journal of Power Sources*, 165, 2, 861-869.

ŞAHİN, F., 2009, *Nano TiO<sub>2</sub> Sentezi ve Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ŞAM, E. D., 2007, *Saf ve Katkılı TiO<sub>2</sub> Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

TEK, S., 2008, *Photocatalytic Nanocomposites for Increased Optical Activity, Master of Science*, The Department Of Physics and The Institute of Engineering and Sciences of Bilkent University.

TÜRE, E., Fotoelektroliz Yoluyla Hidrojen Üretimi, *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Türkiye 10. Enerji Kongresi*, 27-30 Kasım 2006 İstanbul, Harbiye, 417-421.

VALENTIN, C.D., FINAZZI, E., PACCHIONI, G., SELLONI, A., LIVRAGHI, S., PAGANINI, M.C., GIAMELLO, E., 2007, N-doped TiO<sub>2</sub>: Theory and Experiment, *Chemical Physics*, 339, 44–56.

WU, N., LEE, M., 2004, Enhanced TiO<sub>2</sub> Photocatalysis by Cu in Hydrogen Production From Aqueous Methanol Solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1601–1605.

WU, N., LEE, M., PON, Z., HSU, J., 2004, Effect of Calcination Atmosphere on TiO<sub>2</sub> Photocatalysis in Hydrogen Production From Methanol/Water Solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 277–280.

XIAOBO, C., 2005, *Synthesis and Investigation of Novel Nanomaterials For Improved Photocatalysis*, Doctor of Philosophy, Case Western Reserve University, Department of Chemistry.

## ÖZGEÇMİŞ

12 Ekim 1987` de İstanbul` da doğdum. İlköğretimimi Reşat Nuri Güntekin İlköğretim okulunda tamamladıktan sonra lise eğitimimi Çamlıca Kız Lisesinde tamamladım. 2004 yılında Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandım. 2008 yılında mezun olduktan sonra 2009-2010 eğitim öğretim yılı bahar yarıyılında Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Programında yüksek lisans eğitimime başladım.