



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



METAL OKSİT VE METAL SÜLFÜR
KATALİZÖRLÜĞÜNDE HİDROJEN ÜRETİMİ

Gizem YANALAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Aralık -2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Gizem YANALAK tarafından hazırlanan "Metal Oksit ve Metal Sülfür Katalizörlüğünde Hidrojen Üretimi" adlı tez çalışması 19/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

imza

Başkan

Prof. Dr. Emine Güler AKGEMCI

Üye

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Danışman

Doç. Dr. imren HATAY PATIR



Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.


Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü


Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 215M309 no'lu ve BAP tarafından 17201067 no'lu projeler ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all materials and results that are not original to this work.




Gizem YANALAK

Tarih: 19/12/2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METAL OKSİT VE METAL SÜLFÜR KATALİZÖRLÜĞÜNDE HİDROJEN ÜRETİMİ

Gizem YANALAK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İmren HATAY PATİR

2017, 88 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. İmren HATAY PATİR
Prof. Dr. Emine Güler AKGEMCİ
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Geleceğin enerji taşıyıcısı olarak görülen hidrojen, sürdürülebilir bir enerji kaynağı olma, yapısında karbon içermeme ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olma gibi avantajlarından dolayı, yenilenebilir enerji kaynakları arasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Özellikle sudan fotokatalitik ve elektrokatalitik hidrojen üretimi ucuz ve verimli yöntemler olarak kabul edilmektedir. Bu tez çalışmasında, metal oksit ve metal sülfür katalizörlerinin sudan fotokatalitik ve sıvı/sıvı arayüzlerdeki elektrokatalitik hidrojen üretim reaksiyonları üzerine katalitik etkisi araştırılmıştır.

İlk olarak, nanofiber ve yığın yapılarında dört farklı metal oksit katalizörü (NiO, Co₃O₄, Mn₃O₄, Fe₃O₄) sırasıyla elektro eğirme ve katı hal tepkimesi yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yapılar, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları kırınımı (XRD), UV-Vis spektroskopisi (UV) ve dönüşümlü voltmetri (CV) metotları kullanılarak karakterize edilmiştir. Nanofiber ve yığın halde sentezlenen bu yapılar, elektron verici olarak trietanolamin (TEOA), boyar madde olarak Eosin-Y kullanılarak, görünür bölge ışığı altında sudan fotokatalitik hidrojen üretimi için katalizör olarak kullanılmışlardır. Fotokatalitik hidrojen üretim aktiviteleri Mn₃O₄-B < Mn₃O₄-F < Co₃O₄-B < Co₃O₄-F < NiO-B < NiO-F sırasında bulunmuştur (B: yığın yapı, F: nanofiber yapı, sırasıyla 135 µmolg⁻¹h⁻¹, 196 µmolg⁻¹h⁻¹, 901 µmolg⁻¹h⁻¹, 5552 µmolg⁻¹h⁻¹, 937 µmolg⁻¹h⁻¹, 7757 µmolg⁻¹h⁻¹). Nanofiber katalizörler, lifsi yapıları nedeniyle katalizörün yüzey/hacim oranını arttırdığından yığın formlarına göre daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdikleri gözlenmiştir. Bunun yanında, sıcak enjeksiyon yöntemi ile tungsten sülfür ve molibden sülfür temelli katalizörler (MnWS₄, FeWS₄, CoWS₄, NiWS₄, MnMoS₄, FeMoS₄, CoMoS₄ and NiMoS₄) sentezlenerek, X-ışınları kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen bu yapılar sudan fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Tungsten sülfür temelli katalizörlerin katalitik aktivitelerinin MnWS₄ < FeWS₄ < CoWS₄ < NiWS₄ (sırasıyla 879 µmolg⁻¹, 1428 µmolg⁻¹, 2409 µmolg⁻¹ ve 5906 µmolg⁻¹), molibden sülfür temelli katalizörlerin katalitik aktivitelerinin ise MnMoS₄ < FeMoS₄ < CoMoS₄ < NiMoS₄ (sırasıyla 137 µmolg⁻¹h⁻¹, 188 µmolg⁻¹h⁻¹, 692 µmolg⁻¹h⁻¹ ve 2987 µmolg⁻¹h⁻¹) sırasında olduğu gözlenmiştir.

Son olarak, DCE fazında elektron verici olarak dekametilferrosenin (DMFc) ve su fazında asidik protonların kullanılmasıyla sıvı/sıvı arayüzey (su/1,2-dikloroetan (DCE)) sistemlerinde NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ hidrojen üretim reaksiyonunu katalizlediği rapor edilmiştir. Bu yapıların katalitik aktiviteleri, iki fazlı reaksiyonlar ve 4 elektrotlu dönüşümlü voltmetri yöntemleri ile araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalitik hidrojen üretimi, ITIES, metal oksit, metal sülfür

ABSTRACT

MS THESIS

HYDROGEN PRODUCTION BY USING METAL OXIDE AND METAL SULFIDE CATALYSTS

Gizem YANALAK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE
OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Assoc. Prof. Dr. İmren HATAY PATIR

2017, 88 Pages

Jury

Doç. Dr. İmren HATAY PATIR
Prof. Dr. Emine Güler AKGEMCİ
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Hydrogen as an energy carrier of the future has a very important place among renewable energy sources due to its advantages such as being a source of sustainable energy, not including carbon in the structure and having high energy density. Especially, the photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution from water is considered as cheap and efficient methods. In this thesis, the catalytic effect of metal oxide and metal sulfide catalysts has been investigated on the photocatalytic hydrogen evolution from water and the electrocatalytic hydrogen evolution at liquid liquid interfaces

Firstly, four types of metal oxide catalysts in the nanofibers and bulk forms (NiO, Co₃O₄, Mn₃O₄, Fe₃O₄) have been synthesized by electrospinning method and solid state method, respectively. They were characterized by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), ultra visible spectroscopy (UV) and cyclic voltammetry (CV). These synthesized nanofibers and bulk forms have been used as catalysts for the photocatalytic hydrogen evolution from water under the visible light irradiation by using triethanolamine as an electron donor and Eosin-y dye as a photosensitizer. It is found that the photocatalytic hydrogen evolution activities follow the order as: Mn₃O₄-B < Mn₃O₄-F < Co₃O₄-B < Co₃O₄-F < NiO-B < NiO-F (B: bulk structure, F: nanofiber structure, 135 μmolg⁻¹h⁻¹, 196 μmolg⁻¹h⁻¹, 901 μmolg⁻¹h⁻¹, 5552 μmolg⁻¹h⁻¹, 937 μmolg⁻¹h⁻¹, 7757 μmolg⁻¹h⁻¹ respectively). The nanofiber catalysts demonstrated much higher photocatalytic activity than bulk forms due to the effect of the increased surface to volume ratio deduced from the fibrous character. In addition, tungsten sulfide and molybdenum sulfide based catalysts (MnWS₄, FeWS₄, CoWS₄, NiWS₄, MnMoS₄, FeMoS₄, CoMoS₄ and NiMoS₄) were synthesized by hot injection method and characterized by X-ray Powder Diffraction (XRD). These synthesized structures were used as a catalyst for the photocatalytic hydrogen evolution reaction from water. The results showed that the catalytic activity of tungsten sulfide based catalysts followed the order: MnWS₄ < FeWS₄ < CoWS₄ < NiWS₄, (879 μmolg⁻¹, 1428 μmolg⁻¹, 2409 μmolg⁻¹ and 5906 μmolg⁻¹ respectively), the catalytic activity of molybdenum sulfide based catalysts followed the order : MnMoS₄ < FeMoS₄ < CoMoS₄ < NiMoS₄ (137 μmolg⁻¹h⁻¹, 188 μmolg⁻¹h⁻¹, 692 μmolg⁻¹h⁻¹ and 2987 μmolg⁻¹h⁻¹ respectively).

Finally, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄ catalysts have been reported to catalyze the hydrogen evolution reaction in liquid-liquid interface (water/1,2-dichloroethane (DCE)) system using decamethylferrocene (DMFc) as the donor and acidic protons in the water phase in the DCE phase. The catalytic activities of these structures were investigated by two-phase reactions and 4-electrode cycling voltammetry methods.

Keywords: Photocatalytic hydrogen production, ITIES, metal oxide, metal sulfide

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. İmren HATAY danışmanlığında hazırlanmış ve Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım süresince, tezimin hazırlanmasında, araştırılmaların yapılmasında ve tamamlanmasında bilimsel destek ve maddi-manevi yardımlarını esirgemeyen, yönlendiren ve yetiştiren değerli hocam Sayın Doç. Dr. İmren HATAY PATİR'a, lisans sürecinden beri destekleyen, çalışma imkanı veren S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e, tezimin her aşamasında bilgi ve önerilerini aldığım, tecrübelerini benimle paylaşan değerli doktora öğrencisi çalışma arkadaşım Emre Aslan'a, tez boyunca kullanmış olduğum maddelerin sentez ve karakterizasyon kısmında yardımlarını esirgemeyen Karaman Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL'e ve doktora öğrencisi Abdalaziz Aljabour'a desteklerinden dolayı sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen, beni bu günlere getiren aileme ithafen...

Sevgili Kardeşlerim İrem ve Ebrar Aleyna'ya...

Gizem YANALAK
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------------|
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT | v |
| ÖNSÖZ | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | ix |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Yenilenebilir Enerji Nedir? | 2 |
| 1.2. Hidrojen..... | 4 |
| 1.3. Hidrojen Elde Yöntemleri | 4 |
| 1.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi..... | 5 |
| 1.4.1. Fotokatalizör | 5 |
| 1.4.2. Nanofiberler (Nanolifler) | 6 |
| 1.4.3. Fotokatalitik Hidrojen Üretim Mekanizması | 7 |
| 1.4.4. Boyar Maddeler ile Hassaslaştırılmış Fotokatalitik Hidrojen Üretimi | 11 |
| 1.5. Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Hidrojen Üretimi..... | 13 |
| 1.5.1. Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Elektrokimyaya Giriş | 13 |
| 1.5.2. Arayüz Yapısı ve Elektriksel Çift Tabaka | 14 |
| 1.5.3. ITIES' in Termodinamiği | 16 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI | 23 |
| 2.1. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi | 23 |
| 2.1.1. Metal Oksit Katalizörler Kullanılarak Fotokatalitik Hidrojen Üretimi | 23 |
| 2.1.2. Metal Sülfür Katalizörleri Kullanılarak Fotokatalitik Hidrojen Üretimi | 26 |
| 2.2. Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Hidrojen Üretimi..... | 27 |
| 3. MATERYAL METOT | 31 |
| 3.1. Kullanılan Kimyasallar | 31 |
| 3.2. Kullanılan Cihazlar | 31 |
| 3.3. Analiz Yöntemleri..... | 32 |
| 3.3.1. UV-Visible Spektroskopisi | 32 |
| 3.3.2. Gaz Kromatografisi (GC) | 32 |
| 3.3.3. Dönüşümlü Voltametri (CV) | 32 |
| 3.3.4. X-ışınları Kırınım Cihazı (XRD)..... | 33 |
| 3.3.5. Taramalı Elektron Mikroskopu- Enerji Yayılımlı X-ışını Analizi (SEM-EDX) | 33 |
| 3.4. Katalizörlerin Sentezlenmesi | 33 |
| 3.4.1. Metal Oksit Katalizörlerinin Sentezi | 33 |
| 3.4.2. Metal Sülfür Katalizörlerinin Sentezi | 34 |
| 3.5. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi..... | 34 |
| 3.6. Sıvı/Sıvı Arayüzey Hidrojen Üretim Çalışmaları | 35 |

| | | |
|-----------------|--|-----------|
| 3.6.1. | Referans Elektrotların ve Organik Faz Elektrolitlerinin Hazırlanması | 35 |
| 3.6.2. | Dört Elektrotlu Potansiyostat..... | 36 |
| 3.6.3. | Sıvı/Sıvı Ara Yüzeyde Potansiyel Penceresi ve Dönüşümlü Voltametri | 38 |
| 3.6.4. | Arayüzey potansiyel farkının potansiyostatik olarak kontrolü | 39 |
| 3.6.5. | İki Fazlı Reaksiyonlar (Shake-Flask) | 40 |
| 4. | ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR..... | 41 |
| 4.1. | Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonları..... | 41 |
| 4.1.1. | X-Işınları Kırınım Analiz Sonuçları | 41 |
| 4.1.2. | SEM Analiz Sonuçları | 43 |
| 4.1.3. | EDX Analiz Sonuçları | 45 |
| 4.1.4. | UV-Vis Analiz Sonuçları..... | 48 |
| 4.1.5. | Dönüşümlü Voltametri Analiz Sonuçları | 48 |
| 4.2. | Metal Oksit ve Metal Sülfür Katalizörleri ile Fotokatalitik Hidrojen Üretimi | 49 |
| 4.2.1. | Metal Oksit Katalizörlüğünde Fotokatalitik Hidrojen Üretimi..... | 49 |
| 4.2.2. | Tungsten Sülfür ve Molibden Sülfür Tabanlı Katalizörlerin (NiWS ₄ , CoWS ₄ , FeWS ₄ , MnWS ₄ , NiMoS ₄ , CoMoS ₄ , FeMoS ₄ ve MnMoS ₄) Fotokatalitik Hidrojen Üretimleri..... | 54 |
| 4.2.3. | Fotokatalitik Hidrojen Üretiminin Mekanizması..... | 56 |
| 4.3. | Nanofiber ve Yığın Yapısında Bulunan Metal Oksit Katalizörleri ile Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Hidrojen Üretimi | 56 |
| 4.3.1. | DMFc Tarafından Hidrojen Üretimi: İki Fazlı Reaksiyonlar(Shake Flask)..... | 57 |
| 4.3.2. | Metal Oksit Katalizörlerinin Katalitik Özelliklerinin 4 Elektrotlu Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi..... | 62 |
| 5. | SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 66 |
| 5.1. | Sonuçlar..... | 66 |
| 5.2. | Öneriler | 68 |
| ÖZGEÇMİŞ | | 76 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | | |
|-------------------------------|---|--|
| $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ | : | Amonyum tetratıyomolibdat |
| $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ | : | Amonyum tetratıyotungstat |
| $^1\text{H NMR}$ | : | Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi |
| Ag | : | Gümüş |
| Ag_2SO_4 | : | Gümüş sülfat |
| AgCl | : | Gümüş klorür |
| ATP | : | Adenozin trifosfat |
| BACl | : | Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum klorür |
| BATB | : | Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum tetrakis(pentaflorofenil) borat |
| Bi_2O_3 | : | Bizmut oksit |
| BiVO_4 | : | Bizmut vanadat |
| CdS | : | Kadmiyum sülfür |
| CdSe | : | Kadmiyum selenür |
| CE | : | Karşıt elektrot |
| CH_3CN | : | Asetonitril |
| CH_4 | : | Metan |
| CNT | : | Karbon nanotüp |
| Co | : | Kobalt |
| $\text{Co}(\text{OH})_2$ | : | Kobalt (II) hidroksit |
| CO_2 | : | Karbondioksit |
| Co_3O_4 | : | Kobalt oksit |
| CoCl_2 | : | Kobalt (III) klorür |
| CoMoS_4 | : | Kobalt molibden sülfür |
| CoO | : | Kobalt (II) oksit |
| CoWS_4 | : | Kobalt tungsten sülfür |
| Cr | : | Krom |
| CrO_3 | : | Krom (VI) oksit |
| Cu_2WS_4 | : | Bakır tungsten sülfür |
| CV | : | Dönüşümlü voltametri |
| DCE | : | 1,2-dikloroetan |
| DMF | : | Dimetilformamit |
| DMFc | : | Dekametilferrosen |
| DMFcH^+ | : | Dekametilferrosen hidrit |
| e^- | : | Elektron |
| EDX | : | Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi |
| eV | : | Elektronvolt |
| EY | : | Eosin-Y |
| Fe | : | Demir |
| Fe_2O_3 | : | Demir (III) oksit |
| FeCl_2 | : | Demir (II) klorür |
| FeMoS_4 | : | Demir molibden sülfür |
| FESEM | : | Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu |
| FeWS_4 | : | Demir tungsten sülfür |
| FTO | : | Flor katkılı kalay oksit |
| Ga | : | Galyum |
| GC | : | Gaz kromatografisi |
| Ge | : | Germanyum |

| | | |
|-------------|---|---|
| GO | : | Grafen oksit |
| h^+ | : | Boşluk (hole) |
| H^+ | : | Proton |
| H_2 | : | Hidrojen gazı |
| H_2O | : | Su |
| H_2SO_4 | : | Sülfürik asit |
| HCl | : | Hidroklorik asit |
| HFCs | : | Hidrojen florür karbonlar |
| HOMO | : | En yüksek enerjili molekül orbitali |
| HRTEM | : | Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu |
| IHEA | : | Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği |
| In | : | İndiyum |
| IR | : | Kızılötesi |
| <i>IR</i> | : | Ohmik düşüş |
| ITIES | : | Birbirine karışmayan iki elektrolit çözelti arasındaki arayüz |
| İHP | : | İç Helmholtz düzlemi |
| KOH | : | Potasyum hidroksit |
| kV | : | Kilovolt |
| Li_2SO_4 | : | Lityum sülfat |
| LiCl | : | Lityum klorür |
| LiTB | : | Lityum tetrakis(pentaflorofenil) borat |
| LUMO | : | En düşük enerjili molekül orbitali |
| $MgCl_2$ | : | Magnezyum klorür |
| Mn | : | Mangan |
| Mn_3O_4 | : | Mangan oksit |
| $MnCl_2$ | : | Mangan (II) klorür |
| $MnMoS_4$ | : | Mangan molibden sülfür |
| $MnWS_4$ | : | Mangan tungsten sülfür |
| Mo | : | Molibden |
| Mo_2C | : | Molibden karbür |
| MoS_2 | : | Molibden sülfür |
| N_2O | : | Nitröz oksit |
| $NaBH_4$ | : | Sodyum bor tetrahidrür |
| NADPH | : | Nikotinamid adenin dinükleotit fosfat |
| NB | : | Nitrobenzen |
| Nb | : | Niyobyum |
| NIR | : | Yakın kızılötesi |
| Ni | : | Nikel |
| $NiCl_2$ | : | Nikel (II) klorür |
| $NiMoS_4$ | : | Nikel molibden sülfür |
| $NiMoS_4$ | : | Nikel molibden sülfür |
| NiO | : | Nikel (II) oksit |
| $NiWS_4$ | : | Nikel tungsten sülfür |
| nm | : | Nanometre |
| NO_3^- | : | Nitrat |
| O_2 | : | Oksijen |
| OA | : | Oleik asit |
| $^{\circ}C$ | : | Sıcaklık birimi (Celcius) |
| OHP | : | Dış Helmholtz düzlemi |
| PAN | : | Poliakrilonitril |

| | | |
|--------------------------------|---|--|
| Pd | : | Paladyum |
| PFCs | : | Perfloro karbonlar |
| Pt | : | Platin |
| QD | : | Kuantum nokta |
| R | : | Direnç |
| RE | : | Referans elektrot |
| S | : | Kükürt |
| Sb | : | Antimon |
| Se | : | Selenyum |
| SEM | : | Taramalı elektron mikroskopu |
| SF ₆ | : | Kükürt hekzaflorür |
| SiC | : | Silisyum karbür |
| Sn | : | Kalay |
| Ta | : | Talyum |
| Ta ₂ O ₅ | : | Talyum pentaoksit |
| TCD | : | Termal iletkenlik dedektörü |
| TEA ⁺ | : | Tetraetilamonyum katyonu |
| TEM | : | Geçirimli elektron mikroskobu |
| TEOA | : | Trietanolamin |
| THEME | : | Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı |
| Ti | : | Titanyum |
| TiO ₂ | : | Titanyum dioksit |
| TMA ⁺ | : | Tetrametilamonyum katyonu |
| UV | : | Ultraviyole |
| V | : | Volt |
| W | : | Tungsten |
| WO ₃ | : | Tungsten oksit |
| WS ₂ | : | Tungsten sülfür |
| XPS | : | X-ışını fotoelektron spektroskopisi |
| XRD | : | X-ışınları kırınım cihazı |
| YPT | : | Yardımlı proton transferi |
| ZnO | : | Çinko oksit |
| Zr | : | Zirkonyum |
| ZrO ₂ | : | Zirkonyum dioksit |
| λ | : | Dalga boyu |

1. GİRİŞ

Enerji, uygarlığımızın temelini oluşturmakla birlikte, ülkelerin gelişmişlik düzeylerini belirleyen en önemli faktörlerden birisi olarak görülmektedir. Enerjinin maliyeti ve kullanılabilirliği, yaşam kalitemizle ve uluslararası ilişkilerle yakından ilişkilidir (Fanchi, 2005).

18. yüzyılda gerçekleşen ve insanlık tarihinin dönüm noktalarından biri olarak görülen Sanayi Devrimi ile mevcut enerji kaynaklarına olan talep artmış, günümüzde ise teknolojik gelişmelerde kat edilen büyük mesafelerle orantılı bir enerji tüketimi söz konusu olmuştur. Her geçen gün artan enerji ihtiyacının % 87'lik gibi büyük bir bölümü kömür ve petrol kaynaklarından, % 6'sı yenilenebilir kaynaklardan ve % 7'si ise nükleer enerji tarafından karşılanmaktadır (Bayraç, 2009). Bu enerji ihtiyacının önemli bir bölümünü kapsayan fosil yakıtların yakın bir zamanda tükenmesi ise, dünya enerji talebinde karşılaşılabilecek bir problem olarak görülmektedir. Aynı zamanda fosil enerji kaynaklarının yanması sonucunda açığa çıkan metan (CH₄), karbondioksit (CO₂), kükürt heksaflorür (SF₆), nitroz oksit (N₂O), perfloro karbonlar (PFCs), hidrojen florür karbonlar (HFCs) gibi sera gazları, iklim dengelerinin bozulmasına, küresel ısınmaya ve asit yağmurlarına neden olabilmektedir (Özmen, 2009). Fosil yakıtların çevreye olan etkileri bunlarla da sınırlı değildir. Örneğin petrol taşıyan tankerlerin neden olduğu kazalar ile yüz binlerce ton petrol denize yayılarak geri dönüşü olmayan bir kirliliğe sebep olmaktadır. Ayrıca kömür madenlerinde, olası metan gazı patlamaları, bölgede çalışanlar için ciddi bir sağlık riski oluşturmaktadır (Kumbur ve ark., 2005).

Bu nedenle çevresel etkileri daha az olan, yenilenebilir, sürdürülebilirliği olan, ülkelerin enerji taleplerindeki dışa bağımlılıklarını azaltabilecek potansiyele sahip yeni enerji kaynakları arayışına girilmiştir. Günümüzde fosil enerji yakıtlarına alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakları ön plana çıkmaktadır.

Enerji yakıtı, ideal olarak aşağıdaki koşulları sağlamalıdır:

- Kolayca ve güvenli olarak taşınabilmeli,
- Taşıma esnasında enerji kaybı olmamalı veya çok az olmalı,
- Kullanım alanı geniş olmalı (Sanayide, evlerde, taşıtlarda),
- Depolanabilmeli ve güvenli olmalı,
- Temiz ve tükenmez olmalı, karbon içermemeli,
- Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli,
- Hafif olmalı,

- Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli,
- Ekonomik olmalıdır.

1.1. Yenilenebilir Enerji Nedir?

Hayatımızın pek çok alanında tüketmekte olduğumuz enerji, kaynakları bakımından yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olmak üzere ikiye ayrılır. Yenilenebilir enerji, hiç tükenmeyeceği düşünülen, kendisini sürekli yenileyen, fosil kaynaklı olmayıp çevreye zarar vermeyen enerji kaynağı demektir. Güneş enerjisi başta olmak üzere yenilenebilir enerji kaynakları olarak; hidrojen, rüzgar, biyokütle, hidroelektrik, jeotermal ve dalga enerjisi sayılabilir. Bu alternatif enerji kaynaklarının ortak noktası, yenilenebilir olmakla birlikte sera gazı salınımı doğaya ya çok az miktarda olmakta ya da hiç olmamaktadır.

Güneş enerjisi; güneş ışınlarından elde edilen ve en yaygın bulunan enerji kaynakları arasındadır. Dünya atmosferinin dışında güneş enerjisinin şiddeti yaklaşık olarak 1370 W/m^2 değerindedir, ancak yeryüzüne ulaşan miktarı atmosferden dolayı $0-1100 \text{ W/m}^2$ değerleri arasındadır (Kumbur ve ark., 2005). Güneş enerjisinin dünyaya ulaşan bu küçük bir bölümü dahi, insanlığın mevcut enerji tüketiminin çok üzerindedir. Güneş enerjisinin kullanım kolaylığı, yenilebilirliği, çevre dostu olması, karmaşık proses ihtiva etmemesi gibi avantajlarının olması yanı sıra depolanmasında yaşanan güçlükler, yatırım maliyetinin yüksek olması, geniş alanlara kurulum gerektirmesi gibi dezavantajları da mevcuttur.

Rüzgâr enerjisi; küresel ısınmaya neden olmayan, rüzgarın hızına endeksli, rüzgar türbinlerinden elde edilen enerji çeşididir. Rüzgar türbinleri, rüzgarın kinetik enerjisini mekanik enerjiye dönüştüren sistemlerdir. Rüzgar santrallerinin kurulum kolaylığı, ülkelerin enerji konusunda olan dışa bağımlılıklarını minimum seviyeye indirmesi ve bakım maliyetlerinin düşük olması rüzgar enerjisinin avantajları arasındadır. Buna karşın rüzgar santralleri, görsel ve estetik olarak rahatsız etmekte, radyo ve televizyon alıcılarında parazitler oluşturmakta, kuş ölümlerine neden olmakta ve gürültü kirliliğine sebebiyet vermektedir (Hayli, 2001).

Biyokütle enerjisi; bitkisel, hayvansal ve endüstriyel organik atık maddelerin fermantasyonu ile elde edilebilmektedir. Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olan biyokütle içeriğindeki karbon, bitkilerin havadaki karbondioksiti parçalaması sonucu elde edildiği için atmosferdeki karbondioksit artışına neden olmamaktadır. Biyokütle,

her yerde yetiştirilebilen, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, çevreye zararsız, elektrik üretebilen stratejik bir enerji kaynağıdır (Çukurçayır ve Sağır, 2008). Ancak su ihtiyacının fazla olması ve düşük verim eldesi biyokütle enerjisinin dezavantajları arasında görülmektedir.

Hidroelektrik enerji; santraller yardımıyla suyun akış hızına bağlı olarak güç kazanması ve bu kazanılan potansiyelin elektriğe dönüştürülmesi ile elde edilen bir enerjidir. Teknik ömrü uzun olup, ilk yatırım maliyeti yönünden de doğalgaz santrali dışında diğer termik ve nükleer santrallerle rekabet edecek konumdadır. İşletilmesi ekonomiktir, çevrecidir, yerleşim yerlerinin su ihtiyacını karşılar ve su taşkınlıklarını önlemede kullanılmaktadır (Gençoğlu, 2002). Yağışlara endeksli olması ve bölgede yaşayan canlıların yer değişimine sebebiyet vermesi dezavantajları arasındadır.

Jeotermal enerji; yer kabuğunun magma tabakasında birikmiş olan ısının oluşturduğu ve sıcaklıkları atmosferik sıcaklığın üzerinde olan sıcak su, buhar ve gazlar olarak tanımlanan bu enerji çeşidi, genel olarak çevre yönünden temiz bir enerjidir (Kumbur ve ark., 2005). Doğal kaynaklar kullanıldığı için temiz, ekonomik, kesintisiz güç üretebilmektedir. Doğal suların içindeki minerallerden dolayı hidrojen sülfür ve karbondioksit açığa çıkmakta, bu gazların giderimi için geri-basma (reenjeksiyon) işlemi gerekmektedir.

Dalga enerjisi; deniz ve okyanusların yüzey dalgalarının yarattığı itme gücünden yararlanılarak üretilen bir yenilenebilir enerji türüdür. Güç kaynağının sonsuz ve bol olması, çevre kirliliğini dolaylı olarak azaltması, iş sahası açması, elektrik şebekesinin olmadığı uzak alanlara elektrik sağlaması, tuzlu suyun tatlı suya çevrilip ihtiyaç bulunan bölgeye pompalanması ve kıyıların korunması gibi alanlara yeni bir yaklaşım getiren temiz bir enerji çeşididir (Sağlam ve Uyar, 2005). Ancak deniz trafiğini aksatabilecek olması ve bölgedeki deniz canlıları üzerindeki olumsuz etkileri dalga enerjisinin dezavantajları arasındadır.

Hidrojen enerjisi; dünyada bol bulunan elementlerden biri olan hidrojenden sağlanmaktadır. Doğada serbest olarak bulunmayıp bileşikler halinde yer alan hidrojen, doğal bir enerji kaynağı değildir. Çeşitli hammaddelerden üretilmektedir ve bununla birlikte geleceğin alternatif bir enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir. Hidrojenin doğada bol bulunması nedeniyle gelecekte elektriğin yerini alacağı düşünülmektedir (Solmaz, 2009).

1.2. Hidrojen

Önemli bir yakıt ve enerji taşıyıcısı olan hidrojenin potansiyeli, yaklaşık 200 yıl öncesine dayanmaktadır. 1805 yılında Isaac de Rivaz hidrojenle çalışan erken içten yanmalı motoru icat etmiştir (Aslan, 2007). Ancak 1970'li yıllara kadar 'hidrojen enerjisi', 'hidrojen ekonomisi' ve 'hidrojen enerji sistemi' gibi kavramlar enerji literatürlerinde yer almamıştır. 1974 yılında ABD Florida'da, Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü tarafından düzenlenen 'Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı' (THEME) bu konuların yayılması ve hidrojen enerjisi kullanımına başlangıç oluşturmasını amaçlamış ve bu toplantı ile Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği'ni (IHEA) kurmuştur (Ural ve Karaca, 2016).

Hidrojen en basit atom yapısına sahip, bir elektron ve bir protondan meydana gelen, iki atomlu, normal şartlar altında renksiz, gaz halinde, kokusuz ve toksik olmayan bir elementtir. Hidrojenin iki izotopu bulunmaktadır; bunlar sıvı halde bulunan döteryum ve yapay olarak üretilen katı haldeki trityumdur. Yapısında karbon ihtiva etmeyen hidrojen, fosil yakıtların yanmasıyla meydana gelen çevresel problemlere yol açmaz. Doğal bir enerji kaynağı olmayan hidrojen, kömür, biyokütle, doğalgaz ve su gibi hammaddelerin kullanımı ile hem fosil yakıtlardan, hem de yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilmektedir.

1.3. Hidrojen Elde Yöntemleri

Günümüzde hidrojenin büyük bir kısmı fosil yakıtların (benzin, kömür, doğalgaz gibi) hammadde olarak kullanımıyla termokimyasal yöntemlerle sağlanmaktadır. Doğal gazın katalitik buhar ıslahı, termal parçalama, petrolün kısmi oksidasyonu ve kömürün gazlaştırılması gibi yöntemler hidrojen eldesinde kullanılabilir. Ayrıca klor-alkaliden karşıt klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve margarin sanayinde kimyasal hidrojenasyon işlemleri, hidrojenin yan ürün olarak elde edildiği yöntemler arasında sayılabilmektedir (Solmaz, 2009).

Biyokütle gazlaştırma (piroliz) yöntemi, bitkisel, hayvansal, şehir ve endüstri atıklarının düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta hidrojen, karbon monoksit, karbondioksit, metan ve nitrojene dönüşmesi işlemidir.

Elektroliz yöntemi ile hidrojen eldesinde ise su, oksijen ve hidrojene ayrışmaktadır. Elektroliz, elektrolit sıvısına daldırılmış iki elektrot kullanılarak doğru akım yardımıyla suyun ayrıştırılması işlemidir. Su, katotta hidrojene; anotta ise oksijene

ayrışmaktadır. Çok saf hidrojen üretmek için kullanılan bu yöntemde, % 70 verime ulaşılmasına rağmen, elektroliz için gerekli yüksek akımın maliyeti arttırmamasından dolayı yaygın olarak kullanılmamaktadır (Ural ve Karaca, 2016).

Yenilenebilir enerji metotlarında ise hidrojen, suyun termal parçalanma yöntemi, fotokimyasal, fotoelektrokimyasal, fotobiyolojik ve biyokütle gibi yöntemlerden elde edilmektedir. Suyun termal parçalanmasında hammadde su olup, minimum 2500 °C' de hidrojen ve oksijene ayrıştırılmaktadır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli malzemelerin bu sıcaklığa dayanamaması en büyük dezavantajıdır. Fotobiyolojik yöntemlerde yeşil bitkiler, özellikle yeşil alg ve siyanobakterileri güneş ışığını kullanarak hidrojen üretmektedirler. Fotokimyasal ve fotoelektrokimyasal sistemlerde ise güneş ışığı doğrudan enerji kaynağı olarak kullanılarak sudan hidrojen elde edilebilmektedir. Fotokimyasal ve fotoelektrokimyasal yöntemlerde de ışık absorplayan bir yarı-iletken ile anot, katot veya ikisinin de kullanımı ile hidrojen eldesi söz konusudur (Öztürk ve ark., 2011).

1.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Su ve güneş ışınlarının bol bulunması, temiz olması ve doğal enerji kaynakları olması nedeniyle sudan fotokatalitik hidrojen üretimi, çevreye kirletici yan ürün vermeyen, yüksek verim sağlayabilen, düşük maliyetli ve umut vaat edici bir yöntemdir. Bu sistemlerde kullanılan yarıiletken katalizörler, kararlı olma, korozyona uğramama, görünür bölgedeki ışığı absorplayabilme, uygun band seviyesine sahip olma, kolay temin edilebilme gibi özellikleri ile fotokatalitik hidrojen üretiminde önemli bir rol oynamaktadır (Zhu ve Zäch, 2009).

1.4.1. Fotokatalizör

Kimyasal tepkimelerde reaksiyon hızını yükselten ve hiçbir değişikliğe uğramadan reaksiyondan çıkan maddelere katalizör adı verilmektedir. Işık kaynağı ile aktifleşerek bir tepkimenin hızını arttıran yarıiletken maddelere ise fotokatalizör denilmektedir. Fotokatalizörler, kendi üzerine yansıyan ışığı soğururlar ve soğurdukları enerji kadar uyarılarak daha yüksek enerjili hale gelirler. Bu enerjiyi ardından reaktif maddeye aktararak tepkimeyi başlatırlar. İdeal bir fotokatalizörün fotokatalitik özellikleri aşağıda belirtilmiştir;

- Kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli,

- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Geniş yüzey alanına ve nano boyutta saf kristal yapısına sahip olmalıdır.

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

Fotokatalitik sistemlerde günümüze dek TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , WO_3 , ZnO , Ta_2O_5 , CoO , BiVO_4 , CdSe , CdS , Bi_2O_3 , SiC gibi fotokatalizörleri üzerinde çalışılmıştır (Li ve ark., 2015). Bunun dışında d^0 konfigürasyonuna sahip Ti, Zr, Nb, Ta ve W geçiş metalleri ile d^{10} konfigürasyonuna sahip Ga, Ge, In, Sn ve Sb geçiş metallerinin suyun ayrışması için uygun band aralığına sahip katalizör oldukları belirtilmiştir (Maeda ve Domen, 2007). Ayrıca Pt grubu metallerinin hidrojen üretimi için uygun band aralıklarına sahip olmaları ve yüksek fotokatalitik aktivite göstermelerinden dolayı günümüze dek kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Fukuzumi ve ark., 2013). Ancak bu değerli metal grubunun doğada az bulunması ve pahalı olması nedeniyle hidrojen üretiminde alternatif katalizör ve yardımcı katalizör arayışı devam etmektedir. Cr, Ni, Mn, Fe ve Co gibi birinci sıra geçiş metalleri ve bunların bileşiklerinin doğada bol bulunması nedeniyle fotokatalitik hidrojen üretiminde yardımcı katalizör ve katalizör olarak kullanılabilirler (Li ve ark., 2015). Bu çalışmada ise kullanmış olduğumuz nanofiber ve yığın halde sentezlenmiş geçiş metallerini içeren oksit ve sülfür türevlerinin fotokatalitik hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılması amaçlanmaktadır.

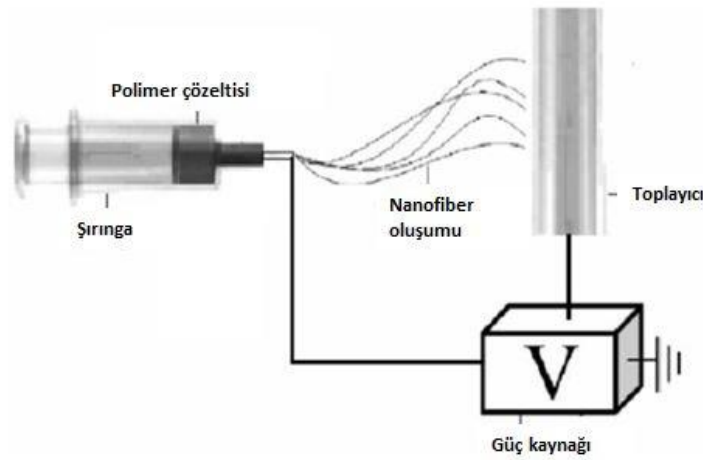
1.4.2. Nanofiberler (Nanolifler)

Nanofiberler, bir mikrondan daha düşük çapta olan, geniş yüzey alanına sahip lifsi yapılardır. Nanofiberler, çeşitli lif üretim teknikleri sayesinde gelişigüzel veya oryante olmuş, kabuk-öz, içi boş, gözenekli ve çok kanallı mikro-tüp olarak üretilmektedirler (Kıyak ve Cakmak, 2014). Bilinen yaklaşık olarak 8 çeşit nanofiber üretim tekniği bulunmaktadır. Bu yöntemler; faz ayırma yöntemi, çizme yöntemi, kalıp sentez yöntemi, elektro eğirme yöntemi, lazer buharlaştırma yöntemi, eriyik püskürtme yöntemi, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ve kendiliğinden toplanma yöntemidir (Ramarkrishra ve ark., 2005). Nanofiber eldesi için geliştirilen

yöntemlerden günümüze dek en yaygın kullanılan yöntem elektro eğirme (elektrospinning) metodudur (Selda ve ark., 2015). Bu nedenle tez kapsamındaki nanofiber katalizörleri de elektro eğirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir.

Elektro Eğirme Yöntemi

Temel olarak elektro eğirme yönteminde kullanılan üretim düzeneği ana parçaları; yüksek voltajlı bir güç kaynağı, şırınga veya metal iğne gibi bir besleme ünitesi ve toplayıcıdan meydana gelmektedir (Şekil 1.1). Bu metotta öncelikle polimerin homojen çözeltisi hazırlanmaktadır. Ucunda metalik iğne bulunduran şırınga içerisinde polimer çözeltisi alınarak şırınga pompasının kullanımı ile çözelti sabit bir hızla iğneye aktarılmaktadır. Şırınga ucundaki iğne bir yuvaya oturtularak bu yuva ile güç kaynağı birbirine bağlanmaktadır. Şınganın karşı doğrultusuna bir toplayıcı levha yerleştirilmektedir. Uygun şartlar sağlandığında çözelti ile toplayıcı arasında bir gerilim uygulanmakta ve bu durumda çözelti toplayıcıya doğru yönelim göstererek uzun, ince ipliksi yapılar meydana getirmektedir. Toplayıcı üzerinde bu oluşan ipliksi yapılar biriktirilerek fiber oluşumu sağlanmaktadır (Süslü, 2009; Selda ve ark., 2015).

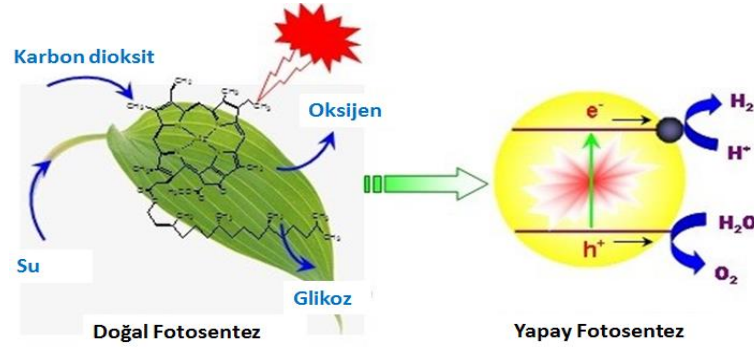


Şekil 1.1. Elektro eğirme düzeneği (Kizildag ve ark., 2016)

1.4.3. Fotokatalitik Hidrojen Üretim Mekanizması

Fotokatalitik sistemlerde hidrojen, fotokatalizör varlığında güneş ışığından yararlanarak suyun bileşenlerine ayrılması sonucu elde edilmektedir. Fotokatalitik hidrojen üretiminin doğada bilinen en iyi örneği, klorofilin fotokatalizör olarak kullanıldığı yeşil bitkilerin yapmış olduğu fotosentezdir. Klorofil burada üzerine düşen güneş ışınlarını absorplayarak elektronlarını yüksek enerjili bir düzeye aktarır, uyarılan

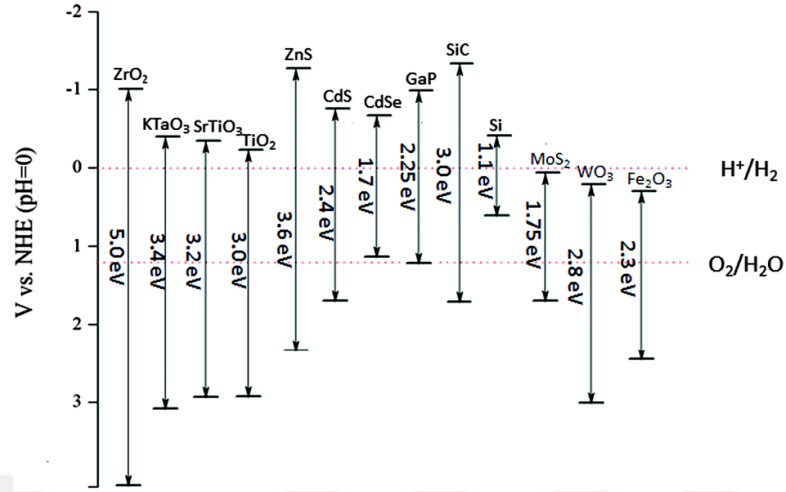
elektronlar da buradan taşıyıcı sistemlere aktarılarak Adenozin trifosfat (ATP), Nikotinamid adenin dinükleotit fosfat (NADPH) yapımı sağlanmaktadır. Bu sebeple fotokatalitik olarak suyun ayrışma mekanizması yapay fotosentez olarak da adlandırılmaktadır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Yeşil bitkiler tarafından yapılan fotosentez ve suyun fotokatalitik ayrışması (yapay fotosentez) (Wang, 2017)

Güneş ışığı spektrumu 3 bileşenden meydana gelmektedir; ultraviyole (UV) bölge ışınları (<400nm), görünür bölge ışınları (400-800 nm) ve kızılötesi ışınlar (>800 nm). Ultraviyole bölge, toplam güneş ışınlarının % 4'ünü, görünür bölge % 53'ünü ve kızılötesi bölge ise % 43'ünü oluşturmaktadır. Ancak su molekülleri bu bölgelerdeki ışınları absorblayamadığından, bu işlemi gerçekleştirebilecek bir fotokatalizöre ihtiyaç vardır (Justi, 2012). Bu nedenle fotosentezden esinlenerek yapılan fotokatalitik sistemde kullanılan yarıiletken katalizörler, reaksiyonun ana basamağını oluşturmaktadırlar. Bu konuda yapılan ilk çalışma 1972 yılında Honda ve Fujishima tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan fotoelektrokimyasal çalışmada TiO_2 anot; Pt ise katot görevinde kullanılarak hidrojen elde edilmiştir. TiO_2 üzerine UV ışığı düşürüldüğünde, TiO_2 elektrodunda uyarılmış elektronlar ve orbital boşlukları oluşmaktadır. Uyarılan bu elektronlar Pt elektroda aktararak hidrojen üretimi gerçekleşirken, orbital boşlukları da suyu oksitleyerek oksijen üretimi sağlanmıştır (Fujishima ve Honda, 1972). Honda ve Fujishima'nın bu çalışması ardından günümüze dek hidrojen üretimi adına birçok katalizör araştırılmıştır. Bu katalizörler arasında yer alan TiO_2 , kararlı, korozif olmama, çevreye zarar vermeme, ucuz ve bol bulunabilme gibi özellikleri ile birçok alanda araştırma konusu olmuştur (Linsebigler ve ark., 1995). Ancak TiO_2 'nin geniş band aralığına (~3,2 eV) sahip olmasından dolayı, sadece UV bölge ışığı ile uyarılabilmesi ve elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşme hızlarının (rekombinasyon) yüksek olması fotokatalitik aktivitesini düşürmektedir (Li ve ark., 2015). Bu nedenle güneş ışığı

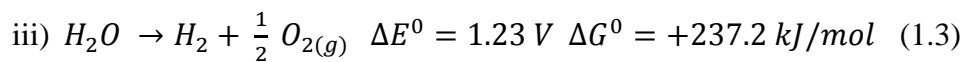
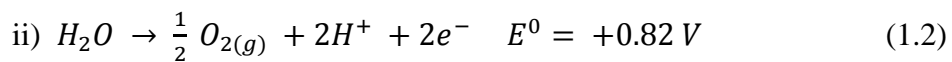
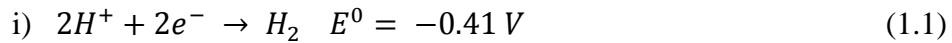
altında daha aktif, görünür bölgede de güneş ışınlarını absorplayabilecek özellikte katalizör ve fotokatalizör arayışları sürdürülmektedir.



Şekil 1.3. Bazı yarı-iletkenlerin band pozisyonları (Liu ve ark., 2014)

Fotokatalitik olarak suyun ayrışmasında katalizör üzerine düşürülen UV ışığı fotokatalizör yüzeyi tarafından absorplanmaktadır. Absorpsiyonun gerçekleşmesi için yarıiletken maddenin band aralığı ile fotonun enerji seviyesi birbirleriyle uyumlu olmalıdır (Şekil 1.3). Buna göre kullanılan yarıiletkenin iletkenlik bandının hidrojenin indirgenme potansiyelinden daha negatif bir değerde olması gerekirken, yarıiletkenin değerlik bandının da suyun yükseltgenme potansiyelinden daha pozitif bir değere sahip olması gerekmektedir. Bu sebeple aşağıdaki reaksiyonlarda da belirtildiği üzere katalizörün band aralığı minimum 1.23 eV ($\lambda < 1000$ nm) olmalıdır. Diğer yandan gerçekleşebilecek enerji kaybının da hesaba katılması ile yarıiletkenin band aralığının 1.5-2.5 eV aralığında uygun olabileceği belirtilmiştir (Walter ve ark., 2010; Li ve ark., 2015).

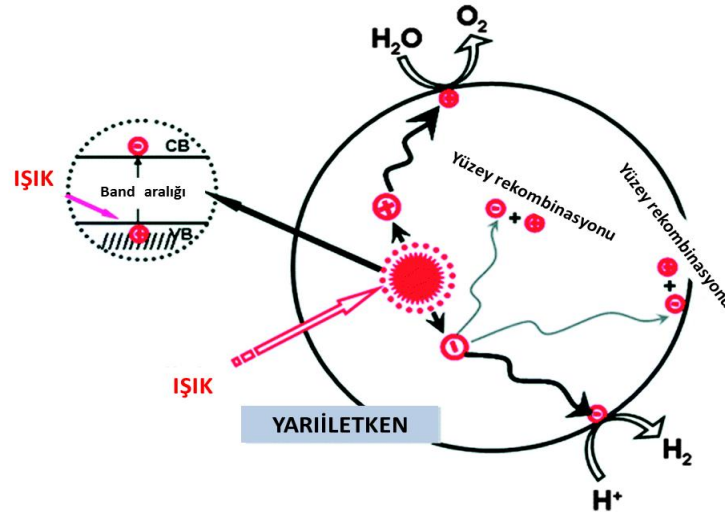
Genel olarak suyun ayrışma mekanizması suyun indirgenmesi ve yükseltgenmesi olarak iki yarı reaksiyon üzerinde ilerlemektedir;



Burada foton enerjisi kimyasal enerjiye dönüşmekle birlikte Gibbs Serbest Enerjisi pozitif bir değer almaktadır (Li ve ark., 2015). ΔG^0 değerinin pozitif yüksek değere sahip olması da reaksiyonun istemsiz yani kendiliğinden gerçekleşmediğinin göstergesidir. Yani saf su kendi kendine güneş ışınlarını absorplayamamakta, bu nedenle de reaksiyonu aktive edebilecek bir yarıiletken ihtiyacı duyulmaktadır.

Yarıiletken fotokatalizörün uygun band aralığına sahip olması durumunda ise meydana gelecek reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir:

- Fotokatalizörün ışığı absorplaması ve bu enerji ile uyarılması,
- Fotouyarılma sonrası yüklerin oluşması (elektron ve orbital boşlukları),
- Oluşan yüklerin yüzeye ayrı ayrı göç etmesi,
- Yüzeyde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi.



Şekil 1.4. Fotokatalitik reaksiyonda yük ayırma prosesi (Zhang ve ark., 2016a)

Yukarıda bahsedilen gerçekleşmesi beklenen bu redoks reaksiyonları dışında, uyarılmış elektron ve orbital boşlukları suyun ayrışmasını sağlamadan yeniden birleşerek Şekil 1.4'te de gösterildiği gibi yüzey ve hacim rekombinasyonu oluşturabilirler. Bu durum ise fotokatalitik aktiviteyi düşüren bir etmendir.

Bununla birlikte bir fotokatalizörün aktivitesi;

- Saflık derecesi ve kristal yapısı,
- Parçacık boyutu ve yüzey alanı,
- Kullanılan ışık kaynağının şiddeti ve süresi,
- Ortamın pH'ı,

- Katkı maddesinin (dopant) türü ve miktarı,
- Yardımcı katalizör türü ve miktarı,
- Yarıiletkenin kararlılığı gibi parametrelere bağlıdır.

Kullanılan fotokatalizörlerde kristal boyutu fotokatalitik aktivite için önemli bir parametredir. Kristal boyutu arttıkça yapının band aralığı da boyuta bağlı olarak artış göstereceğinden, yarıiletken üzerine gönderilen ışığı absorplama oranında azalmaya neden olacaktır. Böyle bir durumda fotokatalitik aktivitede düşüş gözlenecektir. Bununla birlikte kristal boyutunun artması, elektron ve boşlukların yüzeye göç etmesi için alacağı mesafeyi de arttıracak anlamına gelmektedir. Böylece elektron-boşluk çifti (ekziton) yüzeye yakın bölgelerde yüzey rekombinasyonuna uğramakta ve fotokatalitik aktivitede düşüşe neden olabilmektedir. Bu nedenle uygun boyutta parçacıklar sentezlenmeli, yüzey rekombinasyonuna uğrama olasılığı düşürülmelidir.

Ayrıca fotokatalitik hidrojen üretiminde verimi arttırmak, görünür bölgedeki ışık absorpsiyonunu sağlayabilmek amacıyla farklı yöntemler geliştirilmiştir. Örneğin, fotokatalizör üzerine yardımcı katalizör yüklenerek yüzeyde aktif bölgelerin artırılması fotokatalitik aktiviteyi arttırıcı etmenlerden bir diğeridir. Kullanılan katalizörün metal iyonu ile katkılanması (doping), çok bileşenli yarıiletkenlerin birarada kullanımı, yapay fotosentezden esinlenilmiş birden fazla bileşenli Z şeması gibi band aralığını düzenleyici etmenler ile fotokatalitik aktivite arttırılabilmektedir. Bir diğer fotokatalitik aktiviteyi arttırma yöntemi ise görünür bölgedeki ışınları absorplama özelliğine sahip boyar madde kullanımıdır. Bu tez çalışmasında da katalizör olarak kullanmış olduğumuz nanofiber ve yığın halde sentezlenmiş metal oksit ve nanoparçacık yapısına sahip metal sülfürlerin geniş band aralığına sahip olmaları nedeniyle görünür bölgedeki ışığı absorlayabilecek boyar maddeler kullanılarak katalizörlerin fotokatalitik hidrojen aktivitelerinin arttırılması amaçlanmıştır.

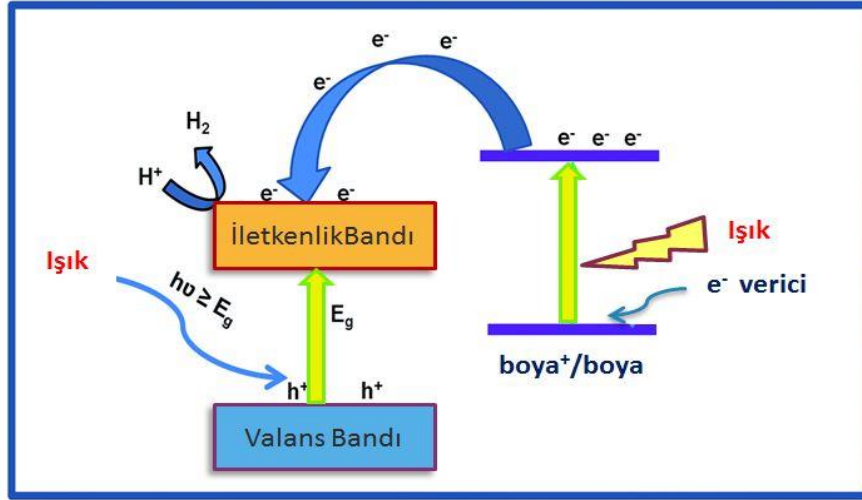
1.4.4. Boyar Maddeler ile Hassaslaştırılmış Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Suyun ayrışmasında kullanılan yarıiletken maddelerin önemli özelliklerinden biri de band genişliğinin ve band seviyelerinin suyun ayrışmasını sağlayabilecek yapıya sahip olmasıdır. Hidrojen üretiminde kullanılacak olan yarıiletkenler geniş band aralığına sahip ise boyar maddeler kullanılarak bu yarıiletkenlerin görünür bölgede de absorpsiyon yapması sağlanabilmektedir. Boyar madde ile hassaslaştırma çalışmalarına dair literatürde birçok çalışma mevcuttur. O'Regan ve Grätzel'in 1991'deki raporuna göre, 1970'li yıllarda çeşitli boyalar keşfedilmiş ve bazıları da fotokatalitik çalışmalarda

kullanılmıştır (Anderson ve ark., 1979; Borgarello ve ark., 1981; O'regan ve Grätzel, 1991; Fang ve ark., 2014). Boya ile hassaslaştırılmış fotokatalitik hidrojen üretiminde boya ile yarıiletken ara yüzeyinde verimli yük ayrımının sağlanması ve boyanın görünür bölge ışığını iyi absorplaması, düşük maliyetli olması gibi birçok avantajları bulunmaktadır.

Boyar maddeler ile hassaslaştırılmış sistemlerde kullanılan boyar maddenin bazı özelliklere sahip olması gerekir;

- Görünür bölge ışığını ve mümkünse yakın-kızılötesi (NIR) bölgesindeki ışığı absorplamalı,
- Yarıiletkenin yüzeyine tutunacak gruplar içermeli,
- Elektrokimyasal ve optik kararlılığa sahip olmalı,
- En düşük boş molekül orbital seviyesi (LUMO), fotouyarılmış elektronların yarıiletkene aktarımını kolaylaştırmak için yarıiletkenin iletkenlik bandından daha negatif olmalıdır.



Şekil 1.5. Boya ile hassaslaştırılmış fotokatalitik hidrojen üretim mekanizması

Buna göre boyar madde ile hassaslaştırılmış fotokatalitik hidrojen elde edilmesinde ilk basamakta boya molekülleri güneş ışınlarını absorplayarak uyarılmaktadır. Uyarılan elektronların yarıiletkene aktarılabilmesi için boyar maddenin LUMO seviyesinin yarıiletkenin iletkenlik bandından daha negatif bir seviyede olması gerekmektedir. Sistemin sürekliliğinin sağlanması için de ortamdaki boyar maddeye elektron sağlayabilecek bir elektron verici maddenin (enerji seviyesi boyar maddenin en yüksek enerjili dolu molekül orbital seviyesinden (HOMO) daha negatif olacak şekilde)

bulunması gerekmektedir (Şekil 1.5). Bununla birlikte yarıiletkenin yüzey alanı, kararlılığı, elektron transfer özelliği, boya ile enerji seviyeleri uyumu, düşük maliyetli olması ve toksisitesi gibi parametreler de önem arz etmektedir (Zhang ve ark., 2016b). Şimdiye kadar rutenyum bazlı boyalar, ftalosiyanın, metal porfirin, geçiş metal kompleks boyaları, Eosin Y, Rose Bengal, Merocyanine, Cresyl violet ve Riboflavin gibi çeşitli boyar maddeler kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir (Chowdhury ve ark., 2015). Bu tez çalışmasında ise fotokatalitik hidrojen üretiminde ucuz olması, suda iyi çözünebilmesi ve 520 nm civarındaki görünür bölgede absorpsiyon yapabilme gibi özelliklerinden dolayı Eosin-Y boyar maddesi kullanılmıştır (Wang ve ark., 2016).

1.5. Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Hidrojen Üretimi

1.5.1. Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Elektrokimyaya Giriş

Elektrokimya alanında geniş bir çalışma aralığına sahip olan sıvı/sıvı arayüzeyi, birbiriyle karışmayan ya da oldukça az karışabilen (ideal olarak sıfır) ve herbiri bir elektrolit içeren iki sıvı çözücü temas ettirildiğinde oluşan arayüz olarak tanımlanabilmektedir (Hatay, 2010). Bu arayüz ITIES (an Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions) olarak da adlandırılabilir. Burada, çözücülerden biri genellikle su, diğer faz ise su ile ideal olarak karışmayan polar organik bir çözücüdür. Genel olarak 1,2-dikloroetan (DCE), nitrobenzen (NB), 1,6-diklorheksan, benzonitril ve oktanol organik faz için kullanılan yaygın çözücülerdir.

ITIES ile ilgili ilk elektrokimyasal çalışma, Nernst ve Riesenfeld tarafından 1902'de yapılmıştır. 1970'li yıllara kadar ise kapsamlı deneyler yapılmamakla birlikte iyon transfer reaksiyonları ile elektrokimyasal yöntemleri bu alanda uygulamaya başlayan Fransız Claude Gavach olmuştur (Reymond ve ark., 2000). Koryta ve arkadaşlarının ITIES'in polarize edilebilirliği hakkındaki çalışmaları (1985–1986), birçok çalışmayı tetikleyerek yeni bir çalışma alanı haline getirmiştir (Sanchez Vallejo ve ark., 2012). Günümüzde ise arayüzeyde gerçekleşen mevcut reaksiyonlar, biyoloji ve kimyada birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Elektrokimyasal çalışmalarda ITIES'in büyük ilgi görmesinin başlıca iki sebebi vardır. Bunlardan birincisi, sağlanan arayüzeyin biyomimetik özellik gösterebilmesidir. Özellikle ilaçlardaki mevcut aktif maddelerin hücre zarından transferleri ile ITIES'teki yük transferlerinin benzer özellik taşımasıdır (Starks ve ark., 1994; Kong ve Kakiuchi, 2000; Beni ve ark., 2005). Diğer

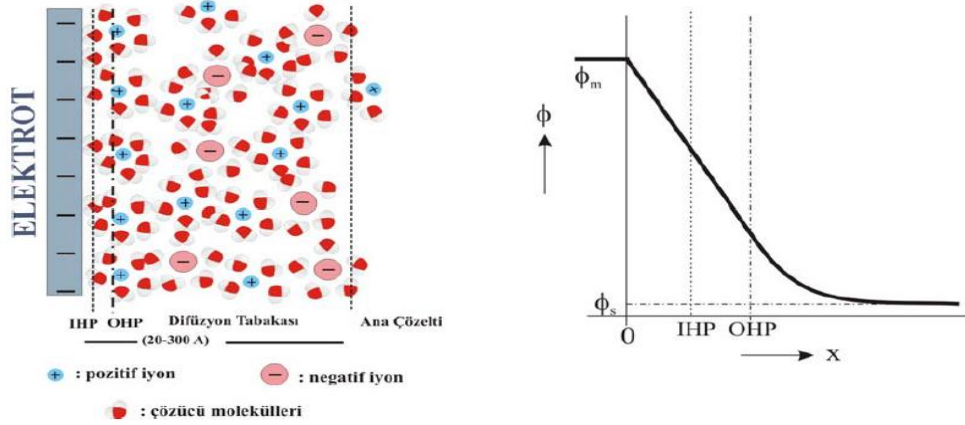
bir neden ise, amperometrik sensör (Senda ve ark., 1991), iyon seçici elektrot (Samec ve ark., 1977), elektrokimyasal ekstraksiyon (Mousavi ve ark., 2000), güneş enerjisi dönüşümleri (Itagaki ve ark., 1999), kataliz (Samec, 2004) ve monolayer oluşumu (Su ve ark., 2004) gibi birçok uygulama alanında kullanılabilirliği söz konusudur.

1.5.2. Arayüz Yapısı ve Elektriksel Çift Tabaka

Sıvı/sıvı arayüz yapılarının aydınlatılmasına yönelik birçok araştırma yapılmıştır. Arayüz homojen olmayan moleküler bir yapıya sahiptir. Oluşturulan arayüz zamana bağlı değiştiğinden keskin bir sınır halinde mi yoksa dağınık bir yapıda mı olduğu konusunda yorum yapmak oldukça zordur. Arayüz yapısı hakkındaki bilgiler, moleküler dinamik hesaplamalar, kapasitans, yüzey gerilim ölçümleri ve bazı deneysel spektroskopik araştırmalardan elde edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalar, metal/elektrolit arasındaki arayüz potansiyel değişimi ile sıvı/sıvı arayüz yapısının benzer özelliklerde olduğunu göstermiştir.

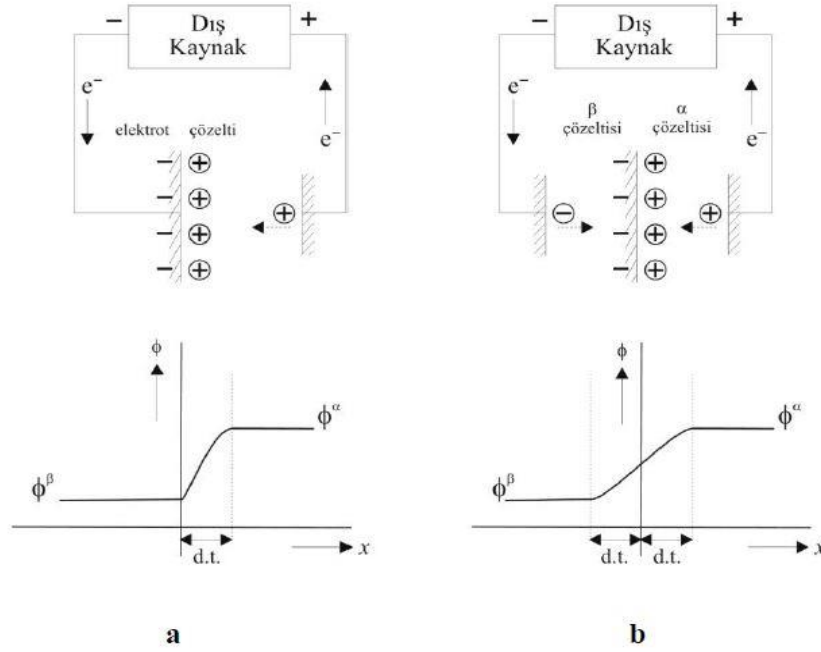
Elektrolit içeren sıvıya bir metal daldırıldığında metal ile elektrolit arasında bir arayüz meydana gelir ve metal negatif (veya pozitif) bir yük yüklenir. Bununla birlikte çözelti içerisindeki pozitif (veya negatif) yükler elektroda doğru toplanır ve bu durum arayüzde bir gerilim farkı oluşturur. Arayüzün her iki tarafında da zıt işaretli yüklerin birikmesi sonucu bu bölgede elektriksel çift tabaka meydana gelir. Elektriksel çift tabaka başlıca iki bölgeye ayrılır:

- i) Elektroda yakın olan bölgede çözücü molekülleri ile seçimli olarak yüzeye adsorplanmış iyonları bulandıran *İç Helmholtz Tabakası (İç Helmholtz Düzlemi, İHP)*,
- ii) Arayüzün çözeltiye doğru olan iç kısmında ise çözücü molekülleri ile sarılmış ve elektrot yüzeyinde biriken yükün tersi olan anyon ya da kationların yer aldığı *Dış Helmholtz Tabakası (Dış Helmholtz Düzlemi, OHP)*.
- *Difüzyon tabakası* ise, bu tabakaların ardından gelen ve iyonların elektrot yüzeyine doğru belirli bir kuvvetle hareket ettiği varsayılan tabaka olarak düşünülür. Buradaki yük dağılımından dolayı, potansiyel-uzaklık değişimi tabakalara göre farklılık gösterir. Gouy-Chapman-Stern Modeli'ne göre potansiyel değişimi, Helmholtz tabakalarında büyük ölçüde ve doğrusal olarak azalırken, difüzyon tabakasında üstel olarak azalma gösterir (Bard ve ark., 1980) (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Metal/elektrolit arayüzeyinde bulunan elektriksel çift tabaka ve potansiyel farkın uzaklıkla değişim grafiği (Bingöl, 2007)

Metal/elektrolit arayüzeyler ile sıvı/sıvı arayüzeyler birçok yönden benzer özellik göstermesine rağmen, sıvı/sıvı arayüzeylerin oldukça farklı özellikleri de vardır. Bunlardan en önemlisi iki arayüzey arasındaki aşırı yük dağılımları arasındaki farktır. Şekil 1.7’de görüldüğü üzere her iki arayüzey de aşırı yük özelliği taşıyabilmektedir. Ancak, katı elektrotlarda metalik taraftaki aşırı yük tamamen elektronik işlemlerden kaynaklanır ve metal yüzeyi boyunca dağılır. Elektrolit tarafında ise, metaldeki aşırı yükü karşılayacak şekilde zıt yüklü iyonlar birikir ve potansiyel düşüşü bu tabakada gerçekleşir (Şekil 1.7a). Bunun aksine, sıvı/sıvı arayüzeylerde her iki tarafta oluşan aşırı yük bölgesi iyonlar içerdiğinden, polarizasyon tamamen iyonik bir olaydır (Şekil 1.7b). Bu durumda potansiyel düşüşü, bitişik iki difüzyon tabakasında meydana gelen potansiyel değişimlerine göre tanımlanır ve bu özellik birçok farklılığın ortaya çıkmasına neden olur (Koryta, 1979). Bu farklılığı açıklamak için araştırmacılar tarafından çeşitli modeller önerilmiştir.



Şekil 1.7. Arayüzlerdeki aşırı yük dağılımları a) Metal/elektrolit arayüzü b) Elektrolit sıvı/sıvı arayüzü, d.t.; difüzyon tabakası kalınlığı (Tomaszewski, 2000)

1.5.3. ITIES' in Termodinamiği

1.5.3.1. Galvani Potansiyel Farkı

Termodinamiksel olarak vakum altındaki (boşluktaki) bir mol yüklü i iyonu bir sıvı fazın içerisine taşındığı kabul edilirse; bu yük transferini gerçekleştirmek için gerekli olan iş, elektrokimyasal potansiyel olarak tanımlanabilir:

$$\tilde{\mu} = \mu_i + z_i F \phi \quad (1.4)$$

z_i ; iyonun değerlik sayısı, F ; Faraday sabiti ve ϕ ; iç potansiyeli (galvani potansiyeli) göstermektedir. μ_i (kimyasal potansiyel) ise iyon-dipol etkileşimleri, dağılım kuvvetleri gibi iyon ve çevresi arasındaki tüm kısa mesafeli etkileşimleri gösterir ve genellikle elektrokimyasal potansiyelin kimyasal katkısı olarak isimlendirilir. İdeal bir çözeltide μ_i aşağıdaki gibi yazılır:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.5)$$

μ_i^0 ; standart kimyasal potansiyel, a_i ; i iyonunun aktivitesi olmak üzere Eşitlik 1.4 yeniden düzenlenirse:

$$\tilde{\mu} = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi \quad (1.6)$$

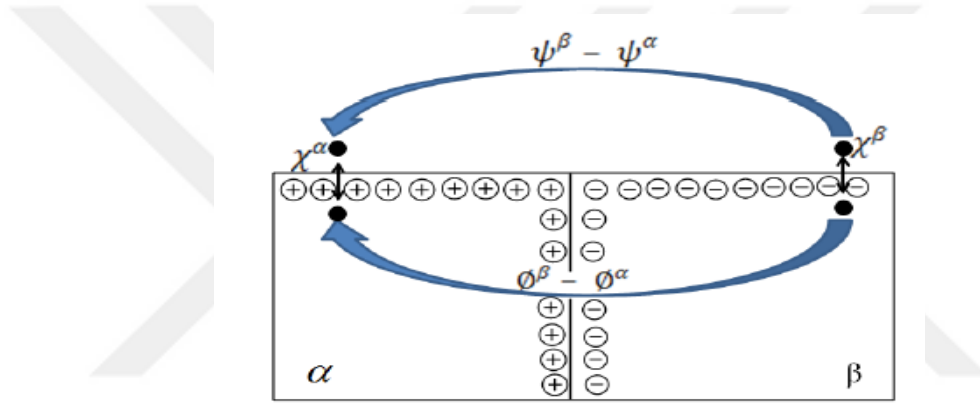
$z_i F \phi$; bir yükü transfer etmek için gerekli olan elektriksel işle ilgili. Temel elektrostatiğe göre elektriksel iş $z_i F \phi$ iki terimi kapsar:

- Yüzey tabakanın geçilmesiyle ilgili elektrostatik terim: $z_i F \chi$
- Fazın yüküyle ilgili elektrostatik terim: $z_i F \psi$

χ : Sıvı fazın yüzey potansiyelidir ve moleküler dipollerin yüzeyde seçimli yönelimlerinden kaynaklanır.

ψ : Dış potansiyel olarak isimlendirilir ve yüklü nesnenin yüzeyi ve vakum arasındaki potansiyel farktır. Bu yüzden iç potansiyel ya da Galvani potansiyeli, yüzey potansiyeli ve dış potansiyelinin toplamı olarak tanımlanır.

$$\phi = \chi + \psi \quad (1.7)$$



Şekil 1.8. Temas halinde bulunan iki faz arasındaki Yüzey potansiyeli, Dış potansiyel (Volta potansiyeli) ve Galvani potansiyel farkları (Girault, 2004)

Şekil 1.8’ de görüldüğü gibi elektriksel olarak iletken fazlar ‘α’ ve ‘β’ temas ettirildiği zaman, her iki fazdaki yük taşıyıcılar (iyon veya elektronlar) solvasyon Gibbs enerjilerindeki farktan dolayı iki faz arasında dağılırlar. Bu istemli davranış, arayüzey boyunca Galvani potansiyel farkın kurulması için elektriksel alan kuvveti sıfırdan farklı olan bir arayüzey oluşturur ve bu durumda aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\phi^\beta - \phi^\alpha = (\chi^\beta - \chi^\alpha) + (\psi^\beta - \psi^\alpha) \quad (1.8)$$

$$\Delta_\alpha^\beta \phi = \Delta_\alpha^\beta \chi + \Delta_\alpha^\beta \psi \quad (1.9)$$

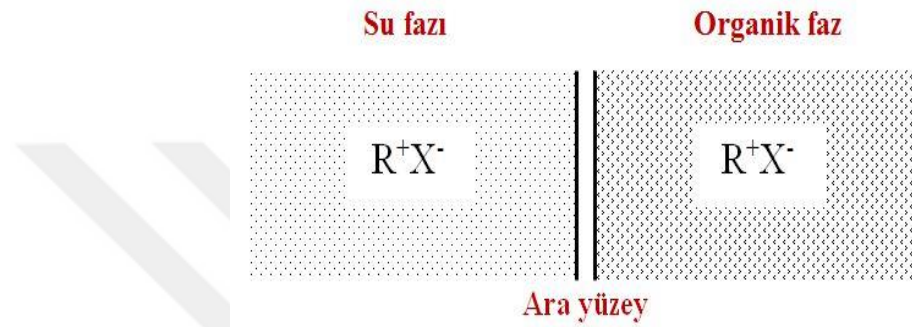
$\Delta_\alpha^\beta \phi$; iki faz arasındaki Galvani potansiyel farkını ifade etmektedir.

1.5.3.2. ITIES'in Polarizlenmesi

Birbiriyle karışmayan iki sıvı faz arasında akım uygulandığı zaman Galvani potansiyel farkı meydana gelir ve bu durum polarizlenemeyen ve ideal polarizlenebilen arayüz olmak üzere başlıca iki farklı davranış olarak gözlenir (Jay ve Cantley, 1986).

Polarizlenemeyen Arayüzeyler

İdeal olarak polarizlenemeyen arayüzeyleri aşağıdaki şekilden yola çıkarak açıklamaya çalışalım:



Hücre 1.1. İdeal olarak polarizlenemeyen sıvı/sıvı arayüzey hücre

Hücre 1.1'de görüldüğü gibi organik (β) ve su fazında (α) 1:1 oranında R⁺ katyonu ve X⁻ anyonuna ayrışabilen R⁺ X⁻ elektrolitinin çözünmesiyle meydana gelen bir arayüzeyde Nernst eşitliği her iki iyonun da uyarlandığında elektrokimyasal potansiyelleri denge anında eşit olacaktır.

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{R^{+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{R^{+}}^{\beta}}{a_{R^{+}}^{\alpha}} \right) \quad (1.10)$$

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi = \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{X^{-}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{X^{-}}^{\beta}}{a_{X^{-}}^{\alpha}} \right) \quad (1.11)$$

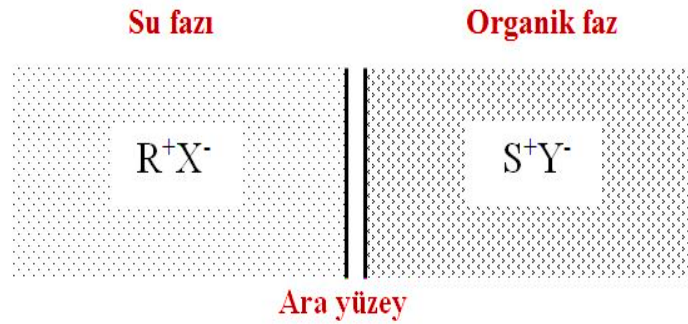
Hücre 1.1'de hem katyon hem de anyon her iki fazda da bulunabildiğinden dolayı, arayüzdeki elektriksel potansiyel farkına her iki iyonun da katkısı olacaktır. Ayrıca, katyon ve anyonun konsantrasyonları eşit olduğu için oluşan Galvani potansiyel fark,

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi = \frac{\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{R^{+}}^{\circ} + \Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{X^{-}}^{\circ}}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\gamma_{R^{+}}^{\beta} \gamma_{X^{-}}^{\alpha}}{\gamma_{R^{+}}^{\alpha} \gamma_{X^{-}}^{\beta}} \right) \quad (1.12)$$

şeklinde. Buradaki $\Delta\beta^\alpha \phi$, elektrolit konsantrasyonlarından bağımsız ve tamamen bir fazdan diğer faza R^+ ve X^- iyonlarının transfer yeteneklerine bağlıdır ve tuzun dağılımı ile belirlenir. Bu potansiyel fark ayrıca dağılım potansiyeli olarak da isimlendirilir. Bu şekildeki ITIES yapısı, elektrokimyasal olarak polarizlenemeyen arayüzey (non-polarisable interface) olarak ifade edilir (Samec, 1988). Bu tip arayüzeydeki Galvani potansiyel farkının potansiyostatik olarak kontrolü mümkün olmamaktadır.

İdeal Olarak Polarizlenebilen Arayüzeyler ve Polarizasyon Aralığı

Hücre 1.2’de belirtildiği üzere su fazında çözülmüş ve oldukça hidrofilik 1:1 oranında RX elektroliti ile, organik fazda çözülmüş ve oldukça hidrofobik 1:1 oranında SY elektrolitlerini içeren sıvı/sıvı arayüzeyler, ideal polarizlenebilen arayüzey (ideal polarisable interface) olarak ifade edilir (Koryta, 1979). Bu çalışmada da sulu faz içerisinde çok hidrofilik bir tuz olan lityum klorür (LiCl) ile organik faz içerisinde çok lipofilik bir tuz olan BATB (Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum tetrakis(pentaflorofenil)) borat tuzları kullanılmıştır. Burada önceki sistemlerin aksine Galvani potansiyel farkı iyon aktivitelerinin yerine elektriksel çift tabakadaki elektrik yükü ile kontrol edilmektedir.



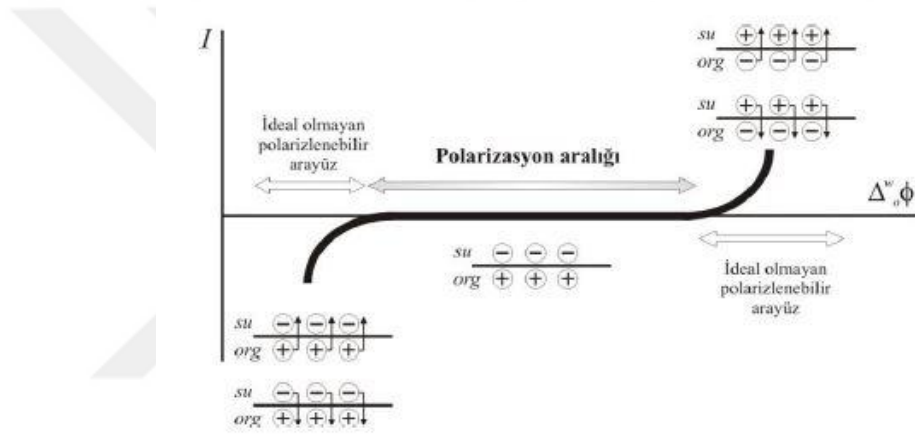
Hücre 1.2. İdeal olarak polarizlenebilen sıvı/sıvı arayüzey

Arayüzey polarizlenebilir olduğu zaman, dışarıdan bir voltaj kaynağı ile iki faz arasında uygulanan potansiyel fark kimyasal dengeye ulaşmak için elektriksel akım gerektirir. İki faz arasında uygulanan potansiyel fark sonucunda oluşacak elektriksel akım ihmal edilebilecek kadar düşük ise, bu arayüzey polarizlenebilir olarak adlandırılır. Düşük akımın elde edildiği bu potansiyel aralığı potansiyel pencere veya polarizasyon aralığı olarak adlandırılır.

Polarizasyon aralığında herhangi bir iyonun diğer faza transferi söz konusu değildir. İdeal olarak polarizlenmiş bu arayüzey daha yüksek veya daha düşük

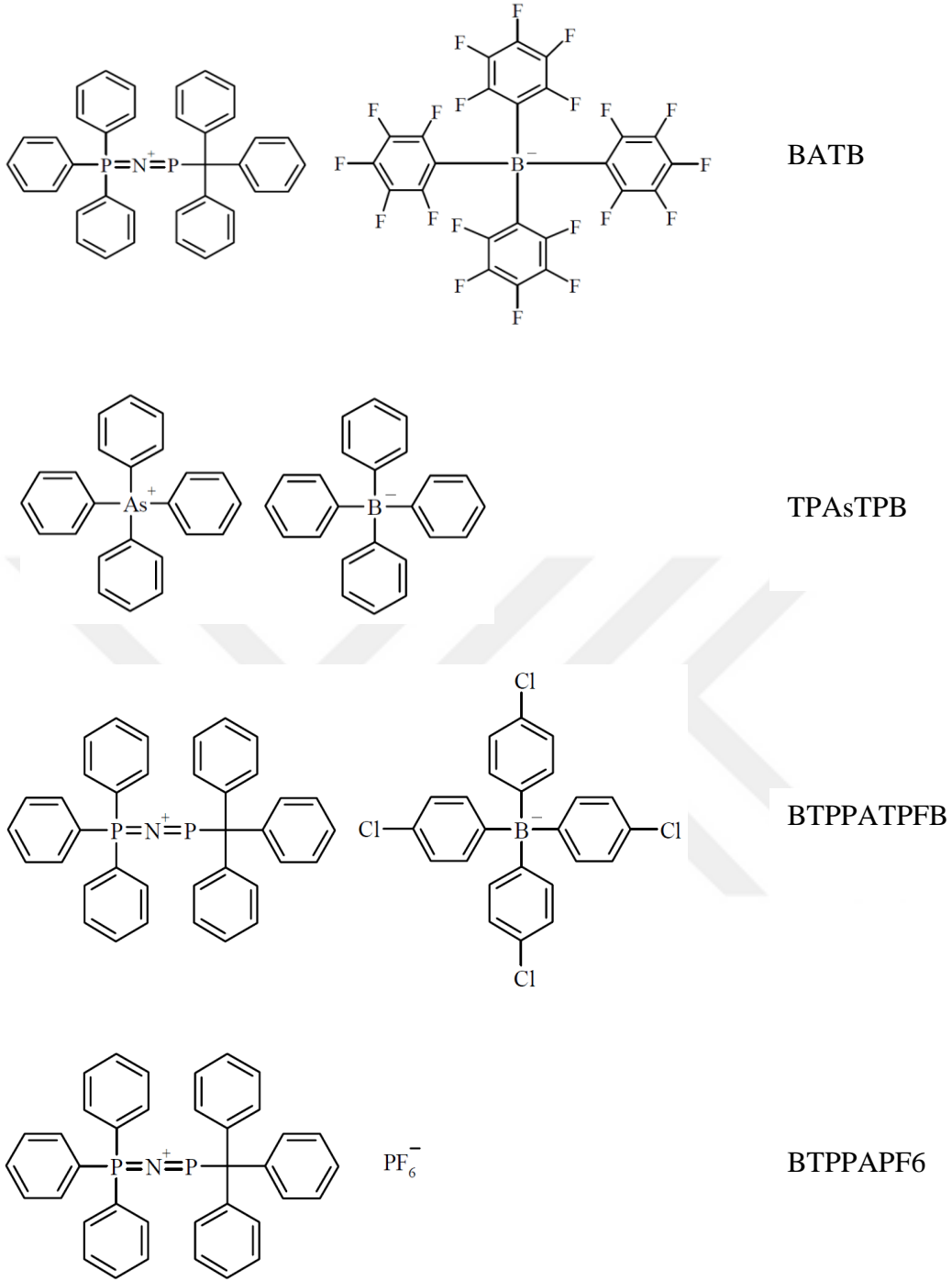
potansiyellere maruz bırakıldığı zaman, fazlarda bulunan elektrolit iyonlar diğer fazlara transfer olmaya başlar ve arayüzey ideal olmayan polarizlenebilir arayüzey haline gelir.

Örneğin, uygulanan potansiyel yeterince yüksek değerlere getirildiği zaman, su fazındaki katyon (R^+) veya organik fazdaki anyon (Y^-) bitişik faza transfer olur. Potansiyelin ters yönde uygulanması ile yeterince negatif potansiyellere ulaştığında ise su fazındaki anyon (X^-) veya organik fazdaki katyon (S^+) bitişik faza transfer olur. Sonuç olarak, her iki tarafı sistemin içerdiği iyonların transferine göre sınırlandırılmış olan potansiyel aralığı elde edilir (Samec, 1988). Potansiyel penceresi olarak adlandırılan bu potansiyel aralığı boyunca arayüzey davranışları şematik olarak Şekil 1.9'da verilmiştir.



Şekil 1.9. Polarizlenebilir arayüzeylerdeki potansiyel penceresinde arayüzey reaksiyonlarının şematik gösterilişi (Tomaszewski, 2000)

Metal/elektrolit arayüzlerinde olduğu gibi, Faradayik işlemler sadece polarizasyon içerisinde potansiyostatik kontrol ile sağlanabilir. Bu aralık, organik ve su fazları içerisinde sırasıyla daha hidrofobik ve daha hidrofilik destek maddelerin kullanılmasıyla genişletilebilir. Bu şekilde tuzların bitişik faza transferi için daha yüksek enerji gereksinimi sağlanabilir. Bu yüksek enerji gerekliliği polarizasyon aralığımızın geniş olmasına neden olur. Su fazı için kullanılan en yaygın destek elektrolit LiCl, Li_2SO_4 ve $MgCl_2$ gibi alkali ve toprak alkali metal tuzlarıdır. Organik faz için kullanılan destek maddelerde oldukça çeşitlidir. Bunlardan en çok kullanılan elektrolitlerin yapıları Şekil 1.10'da verilmiştir.

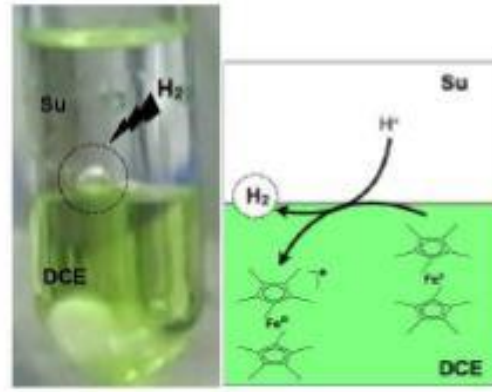


Şekil 1.10. Organik faz için genel olarak kullanılan destek elektrolitler

1.5.4. Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Hidrojen Üretimi

Sıvı/sıvı arayüzeylerde hidrojen üretim reaksiyonunu gerçekleştirmek için, Bölüm 3.6'da da ayrıntılı anlatılacağı üzere, su fazında asidik sulu çözelti ve organik fazda 1,2 diklorethan kullanılmıştır. Organik faza eklenen elektron vericiler (DMFc, osmosen, ferrosen, dekametilferrosen, dekametilosmosen) ile su fazındaki protonların

hidrojene indirgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir. Elektron verici olarak DMFc kullanıldığında su fazındaki protonlar, yardımcı proton transferi ile DMFc tarafından hidrojene indirgenerek reaksiyon tamamlanmaktadır. Arayüzey burada proton olarak rol oynamaktadır. Proton indirgenmesiyle hidrojen üretimini sağlanan bu metottaki hidrojen verimi, büyük oranda kullanılan asidin gücüne bağlıdır (Hatay, 2010).



Şekil 1.11. Su/DCE arayüzeyinde elektron verici DMFc tarafından hidrojen üretimi (Hatay ve ark., 2009)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

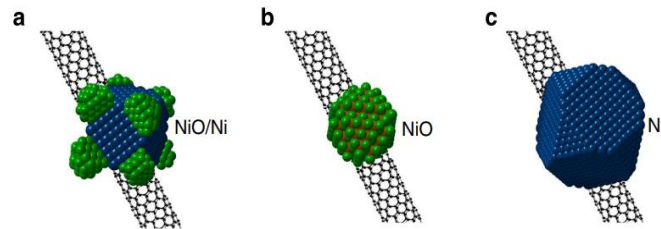
2.1. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

2.1.1. Metal Oksit Katalizörler Kullanılarak Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Liang ve ark. tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada azot katkıli grafen oksit- Co_3O_4 nanokristalinden oluşan bir hibrit sisteminin katalizör olarak kullanılmasıyla çalışılmıştır. Co_3O_4 ile grafen ayrı ayrı denendiğinde çok düşük katalitik aktivite elde edilmesine rağmen, yapıya azot katılanmasıyla birlikte hibrit yapısının yüksek performansta oksijen ürettiği belirtilmiştir (Liang ve ark., 2011).

Yuan ve ark. tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada Ni katkıli Co_3O_4 katalizörünün elektrokimyasal kapasitörler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Nano tabaka (nanosheet) halinde elde edilen yapı iki aşamada sentezlenmiştir; ilk aşamada Ni köpük üzerine $\text{Co}(\text{OH})_2$ elektrodepozisyon yöntemi ile kaplanmış, ikinci aşamada termal olarak Co_3O_4 formuna dönüştürülmüştür. Ni katkıli Co_3O_4 nano tabakasının yüksek kararlılığa ve geniş elektroaktif yüzey alanına sahip olduğu sonucu rapor edilmiştir (Yuan ve ark., 2012).

Gong ve ark. tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada, nikel oksit/nikel (NiO/Ni) yapısı, karbon nanotüp (CNT) ile bağlanarak NiO/Ni-CNT formu elde edilmiş ve bu katalizörün elektrokatalitik hidrojen üretimi üzerine etkisi incelenmiştir. NiO/Ni-CNT katalizörü, düşük sıcaklıkta hidroliz yöntemi ile sentezlenmiş ardından 300°C 'de ve ~ 1.5 torr basınç altında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Hidrojen üretimi katalitik aktivitesi Ni-CNT ve NiO-CNT yapıları ile karşılaştırılmış ve NiO/Ni-CNT katalizörünün hidrojen üretim aktivitesinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 2.1)



Şekil 2.1. (a) NiO/Ni-CNT, (b) NiO/CNT ve (c) Ni/CNT yapılarına ait şematik gösterim (Gong ve ark., 2014)

Zhang ve ark. tarafından 2014 yılında gerçekleştirilen çalışmada, Co_3O_4 kuantum nokta fotokatalizörü, kübik yapıda ve ters misel metodu ile sentezlenmiştir. Yardımcı katalizör kullanımı olmadan Co_3O_4 kuantum nokta yapısı ile yığın formları da

sentezlenerek hidrojen üretim aktiviteleri birbirleriyle kıyaslanmıştır. Elektron verici olarak ortamda etanol kullanılmış, fotokatalitik hidrojen üretimleri ultraviyole ışık altında incelenmiştir. Bu şartlar altında Co_3O_4 yığın yapısının $3,03 \mu\text{mol h}^{-1}$ hidrojen ürettiği, kuantum nokta yapısının ise $5,46 \mu\text{mol h}^{-1}$ hidrojen ürettiği rapor edilmiştir. Aynı çalışma şartları görünür bölge ışık altında uyarlandığında ise kuantum nokta yapısının $1,1 \mu\text{mol h}^{-1}$ hidrojen ürettiği, yığın yapısının ise hidrojen üretmediği gözlenmiştir. Co_3O_4 kuantum nokta yapısının yüzey alanının daha fazla olması böylece yüzeyinde daha çok aktif bölgeler bulundurması ve yük ayrımını sağlayarak yüklerin yüzeye göç mesafesinin azalması sebepleri ile daha fazla hidrojen ürettiği gözlenmiştir (Zhang ve ark., 2014).

Zhang ve ark. tarafından 2015 yılında gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise, p tipi kuantum nokta (QD) yapısında Co_3O_4 ters misel metodu ile sentezlenmiş, bu çalışmada reaksiyon ortamı değiştirilerek fotokatalitik hidrojen üretimi araştırılmıştır. Elektron verici olarak etanol yerine trietanolamin kullanılmış ve sisteme Eosin-Y boyar maddesi eklenmiştir. Deneyle öncelikle karanlık ortamda, Eosin-Y boyar maddesi, Co_3O_4 -QD ve Co_3O_4 -QD/EY ile ayrı ayrı çalışılmış ve fotokatalitik hidrojen üretim veriminin her sistemde de çok düşük olduğu gözlenmiştir. Görünür bölgede ışık kaynağı altında Co_3O_4 -QD/EY sistemi kullanılarak çalışıldığında ilk 7 saat içerisinde $67,2 \mu\text{mol h}^{-1}$ ($\sim 13\,440 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) hidrojen üretimi gözlenmiştir (Zhang ve ark., 2015).

Yan ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada ise, çekirdek/kabuk yapısında (core/shell) 3 boyutlu $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ nano tabakasının elektrokimyasal hidrojen üretimi incelenmiştir. $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün çekirdek yapısının yüksek elektriksel iletkenliği, kabuk yapısının ise hidrojen üretimi için yüksek katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiş, hidrojen üretimi için platine yakın bir verime sahip olduğu rapor edilmiştir (Yan ve ark., 2015).

Gao ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, karbon katkılı Co_3O_4 nanopartikülleri fotokatalizör olarak kullanılmış ve görünür ışık altında, ortamda yardımcı katalizör bulunmadan fotokatalitik hidrojen üretimi incelenmiştir. Çalışma kapsamında 300 W'lık ksenon ark lambası filtrelenerek sadece görünür bölgede çalışılmıştır. Ortamda elektron verici olarak etanol kullanılarak karbon katkılı Co_3O_4 fotokatalizörünün, karbon içermeyen Co_3O_4 yapısı ile hidrojen üretimleri karşılaştırılmıştır. Karbon katkılı Co_3O_4 nanopartiküllerinin $0,85 \mu\text{mol h}^{-1}$; Co_3O_4 katalizörünün ise $0,57 \mu\text{mol h}^{-1}$ hidrojen ürettiği rapor edilmiştir (Gao ve ark., 2015).

Chua ve ark. tarafından 2016 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$ yapısının fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi araştırılmıştır. Çalışmada Co_3O_4 yardımcı katalizör görevinde kullanılarak, sol-jel spin kaplama yöntemiyle WO_3 filmi üzerine kaplanmıştır. Fotoelektrokimyasal ölçümler, 3 elektrotlu sistemde Ag/AgCl referans elektrot, Pt karşıt elektrot ve yardımcı katalizör/ WO_3 kaplı FTO camı ise çalışma elektrodu olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir. WO_3 yardımcı katalizörsüz kullanıldığında hidrojen üretim miktarı $3,2 \mu\text{mol h}^{-1}$ iken, Co_3O_4 yardımcı katalizörü ile denendiğinde % 34'lük bir artış ile $4,3 \mu\text{mol h}^{-1}$ hidrojen üretimi rapor edilmiştir (Chua ve ark., 2016).

Ray ve ark. (2016) hidrotermal metot ile sentezlenen $\text{Pd-Mn}_3\text{O}_4$ nanokompozit katalizörünün elektrokatalitik hidrojen üretim aktivitesini araştırılmıştır. Sentezlenen nanokompozitin yapısı XRD, XPS, EDX, TEM, FESEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Yardımcı katalizör olarak kullanılan Pd oranı değiştirilerek (sırayla Pd içerikleri % 12.9, % 18.8 ve % 37.8) en yüksek hidrojen üretim aktivitesinin % 18.8 oranında Pd katkılı Mn_3O_4 katalizörüne ait olduğu rapor edilmiştir (Ray ve ark., 2016).

Wu ve ark. tarafından (2016) elektro eğirme yöntemini kullanarak sentezledikleri $\text{Ni}(\text{Ni}@\text{NiO}@\text{CrO}_3)$ nanofiber yapısını, elektrokatalitik hidrojen üretimi reaksiyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. İçeriğindeki Cr oranı değiştirilerek (% 5, % 10 ve % 15) $\text{Ni}(\text{Ni}@\text{NiO}@\text{CrO}_3)$ yapıları sentezlenmiş, en iyi hidrojen üretim aktivitesinin % 10 Cr içeriğine sahip nanofiber yapısında olduğu belirtilmiştir. Ayrıca çalışılan bu nanofiberin yüksek aktivite göstermesi, CrO_3 nanopartikülünün yapı içerisinde iyi bir şekilde dağılması ve Ni nanotel yapısının yüksek iletkenlik gücü ile ilişkilendirilmiştir (Wu ve ark., 2016).

Wang ve ark. tarafından 2017 yılında yapılan bir çalışmada, $\text{NiO}_x\text{-BCNTs}$ hibrit yapısı, elektrokatalitik hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmıştır. Giriş maddeleri olarak $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve melamin kullanılarak yapı sentezlenmiştir. SEM, XRD, HRTEM, XPS analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. 3 elektrotlu dönüşümlü voltametri ile katalizör, çalışma elektrodu görevinde; grafit elektrot, yardımcı elektrot olarak ve doymuş kalomel elektrot da referans elektrot olarak kullanılarak elektrokatalitik aktivitesi incelenmiş, $\text{NiO}_x\text{-BCNTs}$ 'in yüksek hidrojen üretim aktivitesi gösterdiği rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2017a).

Yan ve ark. (2017) 3 boyutlu paladyum mangan oksit-indirgenmiş grafen oksit (Pd/Mn₃O₄@rGO) hibrit katalizörünü elektrokatalitik hidrojen üretimi reaksiyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Öncelikle Mn₃O₄ ve rGO elektrodepozisyon tekniği ile sentezlenmiş, ardından Pd tuzu indirgenerek Mn₃O₄@rGO yapısına bağlanmıştır. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonları yapıldıktan sonra elektrokatalitik hidrojen üretiminde elektrokatalizör olarak kullanılan yapının % 85.87 oranında (10 saat sonunda) katalitik aktiviteye ulaştığı ve yüksek kararlılık gösterdiği rapor edilmiştir (Yan ve ark., 2017b).

2.1.2. Metal Sülfid Katalizörleri Kullanılarak Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Yang ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, amorf yapıdaki NiWS ve CoWS elektrokatalizörlerinin hidrojen üretim aktiviteleri incelenmiştir. NiWS ve CoWS katalizörlerinin, MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se) yapısındaki katalizörlerle olan çalışmalara oranla daha iyi hidrojen üretimi gösterdiği rapor edilmiştir. Bunun sebebi ise, NiWS ve CoWS yapılarındaki Ni ve Co'nun, yüzeydeki aktif bölgelerin yoğunluğunu artırması ile ilişkilendirilmiştir (Yang ve ark., 2015).

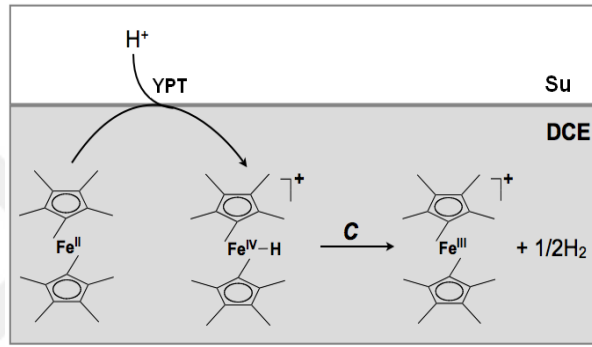
Wang ve ark. tarafından 2017 yılında yapılan bir çalışmada elektrokatalitik hidrojen üretiminde NiMoS₄/Ti elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. Bu yapı hidrotermal metot ile sentezlenmiş, pH 13'te KOH ile 3 elektrot sisteminde yüksek katalitik aktivite ve kararlılık gösterdiği rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2017b).

Han ve ark. tarafından 2016 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada fotokatalitik hidrojen üretiminde MoS₂ yardımcı katalizör olarak kullanılarak hidrojen üretimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. MoS₂ yapısının günümüze dek yapılmış sentez yöntemleri ve CdS, CdSe, grafen, karbon nitrit ve TiO₂ gibi katalizörler üzerindeki etkisi detaylıca rapor edilmiştir (Han ve Hu, 2016).

Tran ve ark. (2013) elektrokatalitik hidrojen üretiminde kobalt tungsten sülfür ve nikel tungsten sülfür katalizörleri (MWS_x, M= Ni, Co) araştırılmıştır. SEM, HRTEM, XPS ile katalizörlerin yapısı karakterize edilmiştir. NiWS_x ve CoWS_x katalizörlerinin hidrojen üretim aktiviteleri karşılaştırıldığında, Co'nun içsel katalitik özellikleri ve yapının yüzey alanını artırması ile daha iyi elektrokatalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir (Tran ve ark., 2013).

2.2. Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Hidrojen Üretimi

Hatay ve ark. tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada 1,2-dikloroetan ve su fazları arasındaki sıvı/sıvı arayüzey hidrojen üretimi incelenmiştir. Asidik sulu çözelti ve elektron verici olarak DMFc içeren DCE fazının kullanılması ile hidrojen üretim reaksiyonu, DMFc tarafından su fazından DCE fazına arayüzeyden yardımcı proton transferiyle başlamış ve daha sonra DCE fazında proton indirgenmesi reaksiyonu gerçekleşmiştir. Arayüzey bu noktada proton pompası görevi görüp, doğrudan sudan gelen protonları kullanarak hidrojen üretimini sağlamıştır. Şekil 2.2’de genel reaksiyon mekanizması görülmektedir (Hatay ve ark., 2009).



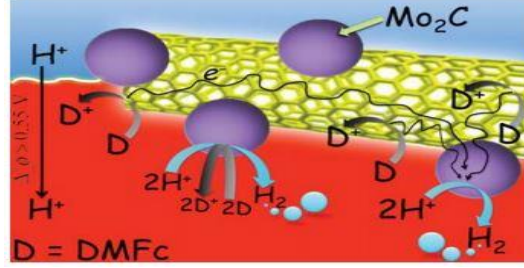
Şekil 2.2. DMFc ile proton indirgenmesi tarafından hidrojen üretiminin mekanizması (Hatay, 2010)

Hatay ve ark. tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada ise MoS₂ katalizör olarak kullanılmış ve DMFc tarafından hidrojen üretim üzerine etkisi sıvı/sıvı arayüzeylerde araştırılmıştır. Organik fazda elektron verici olarak DMFc kullanılmış, su fazında da asidik ortamda MoS₂ parçacıkların dağıtılarak hidrojen üretim reaksiyonunun katalizi incelenmiştir. Reaksiyon ürünleri gaz kromatografisi, UV-Vis spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri ile karakterize edilmiştir (Hatay ve ark., 2011).

Nieminen ve ark. tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada sıvı/sıvı arayüzeylerde, platin ve paladyum nanoparçacıklarının hidrojen üretimi üzerinde etkileri araştırılmıştır. Sistem DCE-su fazında oluşturulmuş, DMFc elektron verici maddesi de organik fazda kullanılarak su fazındaki protonların katalizör yardımıyla suya indirgenmesi sağlanmıştır. Bu reaksiyon, hem iki fazlı reaksiyonlar ile hem de elektrokimyasal olarak denenmiş ve kataliz doğrulanmıştır (Nieminen ve ark., 2011).

Sıvı-sıvı arayüzeylerde Bian ve ark. tarafından 2013 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, Mo₂C nanotel yapısı ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) destekli Mo₂C katalizörlerinin DMFc tarafından hidrojen üretim reaksiyonu üzerine etkileri

incelenmiştir. Şekil 2.3'te gösterildiği üzere, organik fazda bulunan DMFc tarafından sağlanan elektronlar, hızlı bir yük aktarımını sağlayan karbon nanotüp üzerinden Mo₂C katalizörünün aktif bölgelerine ulaşabileceği rapor edilmiştir. Reaksiyon sonunda alınan ölçümlerde Mo₂C nanotel yapısının 1 saatte 1,676 µmol, Mo₂C-MWCNT yapısının ise 1,99 µmol hidrojen üretimi gösterdiği rapor edilmiştir.



Şekil 2.3. Mo₂C katalizörü varlığında sıvı/sıvı arayüzey hidrojen üretimi (Bian ve ark., 2013)

Ge ve ark. tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada sıvı/sıvı arayüzeylerde (DCE/su fazı) zayıf elektron verici olan dekametilososenin fotouyarılma ile protonları indirgelediği rapor edilmiştir. Hidrojen üretim mekanizması ve kinetiği, gaz kromatografisi, dönüşümlü voltametri, UV/Vis spektroskopisi ve ¹H NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır (Ge ve ark., 2013).

Scanlon ve ark. tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada sıvı/sıvı arayüzeylerde Mo₂C, MoB, W₂C, WC, ve B₄C katalizörlerinin hidrojen üretimi üzerine etkileri Pt'e alternatif olarak araştırılmıştır. Gerekli yapı analizleri yapılmış ardından iki fazlı reaksiyonlarda kinetik çalışmaları gerçekleştirilerek reaksiyon mertebeleri bulunmuştur. Mo₂C ve MoB katalizörlerinin diğer yapılara oranla daha etkin hidrojen üretimi sağladığı sonucuna ulaşılmıştır (Scanlon ve ark., 2013).

Aslan ve ark. tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada su/DCE arayüzeyindeki organik elektron verici DMFc tarafından hidrojen üretim reaksiyonunun katalizinde WS₂ mikroparçacıkları katalizör olarak kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında katalitik etki gaz kromatografisi, UV-Vis spektroskopisi ve 4-elektrotlu voltametri metotları ile incelenmiştir. Çalışma sonunda yapılan kinetik hesaplamalar ile WS₂ mikroparçacıklarının kullanıldığı reaksiyonun katalizörsüz reaksiyona göre 171 kat daha hızlı gerçekleştiği rapor edilmiştir (Aslan ve ark., 2014).

Aslan ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan bir başka çalışmada ise, 25-35 nm çapında sentezlenmiş olan Cu nanoparçacıkları, sıvı/sıvı arayüzey sistemlerinde

hidrojen üretim katalizörü olarak kullanılmıştır. Bu nanoparçacıklar asidik su fazında dağıtılmış, organik fazda kullanılan elektron verici ile reaksiyonun katalizlendiği gözlenmiştir. Katalizör varlığında sistemin hidrojen üretim aktivitesinin 128 kat arttığı sonucu rapor edilmiştir (Aslan ve ark., 2015).

Rivier ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada decamethylruthenocene ($Cp_2^*Ru(II)$; $Cp^* = C_5Me_5$) tarafından sıvı/sıvı arayüzeylerde (su/1,2 dikloreten) hidrit yapısı oluşumu ve hidrojen üretimi araştırılmıştır. Farklı pH denemeleri yapılarak asidik ortamda optimum pH değerine ulaşılmış ve bu pH' taki asit su fazında proton kaynağı görevinde kullanılmıştır. Organik fazda ise elektron verici olarak kullanılan decamethylruthenocene elektronlarını aktararak bir ara basamak olan hidrit yapısı üzerinden hidrojen üretimini gerçekleştirmiştir (Rivier ve ark., 2015).

Özel ve ark. tarafından 2015 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, Cu_2CoSnS_4 (CCTS) nanofiber yapısı elektro eğirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve Pt'e alternatif bir katalizör olarak sıvı/sıvı arayüzeylerde hidrojen üretim katalizörü olarak kullanılmıştır. Sentezlenen fiber katalizörünün XRD, SEM, TEM ve EDX analizleri yapılmış, ardından elektron verici olarak DMFc kullanılarak hidrojen üretimi su/1,2 DCE ortamında protonla birleştirilmiş elektron transfer reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. 1 saatlik alınan ölçümlerde DMFc 0,12 μ mol hidrojen üretirken, DMFc+CCTS ortamında 4,6 μ mol hidrojen, DMFc+Pt de ise 2,9 μ mol hidrojen üretimi elde edildiği rapor edilmiştir (Ozel ve ark., 2015).

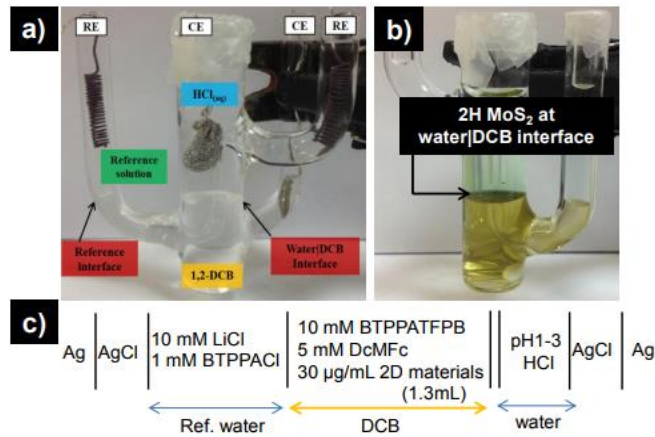
Özel ve ark. tarafından 2016 yılında yapılan bir başka çalışmada, Cu_2WS_4 katalizörü sıcak besleme metodu ile sentezlenerek sıvı/sıvı arayüzeylerde hidrojen üretim reaksiyonu üzerine katalitik etkisi çalışılmıştır. Kübik yapıda elde edilen katalizör, DMFc elektron verici maddesi ile su-DCE arayüzey sisteminde çalışılmıştır. İki fazlı sistemlerde MoS_2 ve WS_2 katalizörleri 0,9 ve 0,8 μ mol hidrojen üretimi gösterirken, aynı şartlar altında Cu_2WS_4 katalizörünün 4,9 μ mol hidrojen üretimi gösterdiği rapor edilmiştir. Katalizörsüz ortam (yalnız DMFc) ile mukayese edildiğinde ise MoS_2 , WS_2 ve Cu_2WS_4 katalizörlerinin hidrojen üretiminde sırayla 140, 170 ve 1000 kat bir artış gösterdikleri rapor edilmiştir (Özel ve ark., 2016).

Aslan ve ark. tarafından 2016 yılında yapılan bir çalışmada, sıvı/sıvı arayüzeylerde CoS-CNT katalizörünün hidrojen üretim aktiviteleri incelenmiştir. CoS-CNT nanokompozit yapısında sentezlenerek hidrotermal metotla elde edilmiştir. Karbon

nanotüpün etkisini incelemek amaçlı CoS katalizörü de sentezlenmiş, ardından XRD, SEM, TGA, TEM ve Raman spektroskopisi ile karakterizasyonları yapılmıştır. Hidrojen üretim aktivitesi su/1,2 dikloreten arayüzeyinde, TEOA elektron verici ortamında incelenmiştir. Katalizörsüz ortamda sadece DMFc varlığında elde edilen hidrojen miktarı ile CoS-CNT ve CoS katalizörleri varlığında üretilen hidrojen miktarları kıyaslandığında sırasıyla 1000 kat ve 300 kat bir artış gösterdiği rapor edilmiştir (Aslan ve ark., 2016b).

Aslan ve ark. tarafından 2016 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) destekli Cu nanoparçacıklarının elektron verici olarak lipofilik DMFc kullanılmasıyla sıvı/sıvı arayüzeylerde hidrojen üretimindeki katalitik etkisi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında bu kataliz reaksiyonunun hidrojen üretim aktivitesi hem iki fazlı reaksiyonlar ile hem de 4 elektrotlu hücre kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile doğrulanmıştır (Aslan ve ark., 2016a).

Hirunpinyopas ve ark. tarafından 2017 yılında yapılan bir başka çalışmada sıvı/sıvı arayüzey hidrojen üretiminde MoS_2 , WS_2 ve MoS_2 /grafen yapıları incelenmiştir. Su- diklorbenzen arayüzeyinde DcMFC (dekametilferrosen) organik fazda elektron verici olarak kullanılmıştır. MoS_2 katalizörünün en yüksek hız sabitine ulaştığı ($0,0132 \text{ dk}^{-1}$) ve katalizörsüz yapıya göre 3 kat daha yüksek bir kinetiğe sahip olduğu bulgusuna erişilmiştir (Şekil 2.4)



Şekil 2.4. (a) Su/DCB hücresi, (b) Su/DCB arayüzeyinde MoS_2 katalizörü ile hücrenin fotografik gösterimi (c) Voltametri ölçümlerinde kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi (Hirunpinyopas ve ark., 2017)(Aslan ve ark., 2015; Aslan ve ark., 2016b; 2016a)

3. MATERYAL METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışma içerisinde kullanılan mevcut kimyasal tuz ve çözücüler analitik saflıkta olup ilave olarak saflaştırılma işlemi yapılmamıştır.

- Amonyum tetratıyomolibdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, % 99.97 – Sigma-Aldrich
- Amonyum tetratıyotungstat $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$, \geq % 99.9 – Sigma-Aldrich
- Asetonitril (CH_3CN , % 99.9) –Roth
- Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum klorür (BACl , % 98) – Aldrich
- Dekametilferrosen (DMFc, % 99) – Alfa Aesar
- Demir (II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, % 99) – Merck
- Dimetilformamit (DMF,% 99) – Sigma-Aldrich
- Eosin-Y (EY, % 99,9) – Alfa Aesar
- Hidroklorik asit (HCl , % 37,5) – Merck
- Karbon nanotüp (CNT) – Sigma-Aldrich
- Kobalt (II) klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, % 99) – Merck
- Lityum klorür (LiCl , % 99) – Merck
- Lityum tetrakis(pentaflorofenil)-borat (LiTB , > % 70.0) – TCI
- Mangan (II) klorür dihidrat ($\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % 99) – Merck
- Metanol (> % 99,9) – Merck
- Nikel (II) klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, % 98) – Merck
- Oleik Asit (OA, % 90) – Sigma-Aldrich
- Oleyilamin – Sigma-Aldrich
- Poliakrilonitril (PAN) – Sigma-Aldrich
- Sodyum Bor Tetrahidür (NaBH_4 , % 96) – Alfa Aesar
- Kükürt tozu (% 99.98) – Sigma-Aldrich
- Sülfürik asit (H_2SO_4 , % 98) – Merck
- Tetrabütilamonyum hekza florofosfat ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{PF}_6)$, % 99) –
Fluka
- Toluen (> % 99,8) – Merck
- Trietanolamin (TEOA, % 97) – Sigma-Aldrich

3.2. Kullanılan Cihazlar

- UV-Visible Spektroskopisi – Shimadzu UV-1800
- Gaz Kromatografisi (GC) – Shimadzu GC-2010Plus

- İner Azot Atmosferi (Glove-box) – Innovative Technology IL-2GB
- Potansiyostat (CV) – CHI Instruments 760D
- X-ışınları Kırınım Cihazı (XRD-SAXS) – Bruker D8 Advance
- Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM-EDX) – Zeiss Evo LS-10

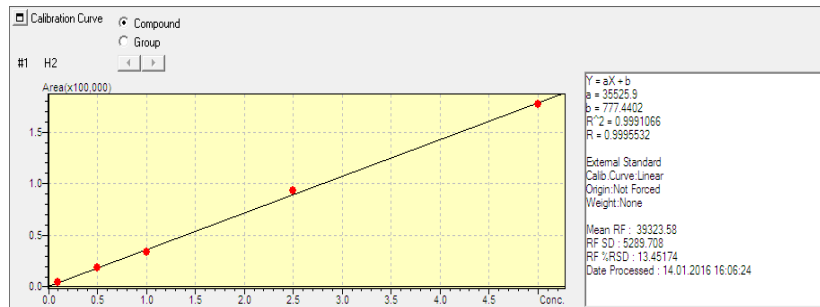
3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1. UV-Visible Spektroskopisi

Sentezlenen katalizörlerin optik band aralıklarının belirlenmesi ve boyar maddelerin hangi dalga boyunda ışık absorpsiyonu yaptıkları UV-Vis Spektroskopisi kullanılarak ölçülmektedir. Ayrıca hidrojen üretiminde kullanılan boyar maddelerin reaksiyon öncesi ve sonrası UV-Vis Spektroskopisi ölçümleri alınarak boyar maddenin kararlılığı ölçülebilmektedir.

3.3.2. Gaz Kromatografisi (GC)

Fotokatalitik hidrojen üretimi ve iki fazlı reaksiyonlarda elde edilen hidrojen miktarının kantitatif olarak hesaplanmasında gaz kromatografisinden yararlanılmaktadır. Öncelikle farklı yüzde oranlarında hidrojen içeren azot gazı numunelerinden 1'er ml gaz kromatografisine enjekte edilmekte ve bu ölçümlerden bir kalibrasyon grafiği çizilmektedir (Şekil 3.1). Ardından numune üzerinde biriken gaz bileşiminden 1 ml alınarak gaz kromatografisine enjekte edilmekte ve ölçüm sonucu oluşan kromatografik pikin altındaki alandan da hidrojen miktarı hesaplanmaktadır. Gaz kromatogramları, termal iletkenlik dedektörü (TCD) ve taşıyıcı gazı olarak argon kullanılarak Shimadzu GC-2010 cihazı ile elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Gaz kromatografisi kalibrasyon grafiği

3.3.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Kullanılan katalizörlerin değerlik band seviyeleri ve iletkenlik band seviyeleri, dönüşümlü voltametri (CV) cihazında 3 elektrotlu sistem kullanılarak elde edilen akım-potansiyel grafiğinden tayin edilmektedir. 4 elektrotlu voltametri sisteminde ise,

sıvı/sıvı arayüzeylerdeki katalizörlerin reaksiyonu katalizleyip katalizlemediği tayin edilmektedir.

3.3.4. X-ışınları Kırınım Cihazı (XRD)

Numuneye gönderilen X-ışınları ile maddenin kristal yapısı incelenmekte olup, kırılma ve dağılma verileri üzerinden yapının kalitatif analizleri ve saflıkları belirlenebilmektedir.

3.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu- Enerji Yayımlı X-Işını Analizi (SEM-EDX)

Nanofiber ve yığın yapısında bulunan katalizörlerin SEM görüntüleri alınarak yüzey yapıları incelenebilmektedir. SEM ardından alınan EDX ölçümleri ile de katalizör içeriğindeki atomlar ve birleşme oranları tayin edilmektedir.

3.4. Katalizörlerin Sentezlenmesi

3.4.1. Metal Oksit Katalizörlerinin Sentezi

Bu çalışmada, fotokatalitik ve elektrokatalitik hidrojen üretimini gerçekleştirmek için katalizör olarak yığın ve nanofiber yapılarında NiO, Fe₃O₄, Mn₃O₄, Co₃O₄ ve Co₃O₄-CNT sentezlenmiştir.

Yığın yapısındaki katalizörlerin sentezinde katı hal tepkimesi (solid state) yöntemi kullanılmıştır. Her bir metal oksitin ayrı ayrı sentezi için 2 mmol nikel (II) klorür, 2 mmol mangan (II) klorür, 2 mmol kobalt (II) klorür ve 2 mmol demir (II) klorür tuzları 12 ml saf su içerisinde homojen olarak karıştırılmıştır. Co₃O₄-CNT katalizörünün sentezinde aynı işlem uygulanmış ve ilaveten 100 mg CNT reaksiyon başlangıcında ortama ilave edilmiştir. Bulamaç haline gelen yapılar kroze içerisine alınarak 650 °C'de yarım saat açık havada yakma işlemine tabi tutulmuş, yıkama işlemi ardından metal oksit yığın formları elde edilmiştir.

NiO, Fe₃O₄, Mn₃O₄, Co₃O₄ ve Co₃O₄-CNT nanofiberlerin sentezinde ise, 12 mL dimetilformamit (DMF) içerisine 2'şer mmol nikel (II) klorür, mangan (II) klorür, kobalt (II) klorür ve demir (II) klorür tuzları ayrı ayrı ilave edilerek çözeltileri hazırlanmış ve homojenliği sağlamak için 60 dakika karıştırılmıştır. Sonraki aşamada, 60°C'deki sıcaklığa getirilen çözeltilere 0,720 g poliakrilonitril (PAN) (% 6 ağırlık/hacim) ilave edilmiş ve elektro eğirme için uygun hale getirilerek 48 saat süreyle sürekli karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen homojen çözeltinin hızı, şırınga pompası vasıtasıyla 0,3 mL / saat ilerleme hızında ayarlanmış ve kollektör ile şırınga arasında 15

kV'luk yüksek voltaj uygulanmıştır. Son olarak, nanofiberler sırasıyla 30 dakikalık tavlama işlemine tabi tutularak elde edilmiştir.

Bu çalışmanın katalizör sentez basamağında NiO, Mn₃O₄, Co₃O₄ ve Co₃O₄-CNT katalizörleri uygun formlarda sentezlenebildiği halde Fe₃O₄ katalizörü, Fe₂O₃ yapısında sentezlenebilmiştir. Fe₂O₃ katalizörünün taşıyıcı hareketliliğinin düşük olması ve yüksek rekombinasyon oranı gibi negatif etkilerinden dolayı fotokatalitik ve sıvı/sıvı arayüzey hidrojen üretiminde çalışılmamıştır (Boumaza ve ark., 2010; deKrafft ve ark., 2012; Carraro ve ark., 2014).

3.4.2. Metal Sülfür Katalizörlerinin Sentezi

Fotokatalitik hidrojen üretimini gerçekleştirmek için bir diğer katalizör grubu olan NiWS₄, CoWS₄, FeWS₄, MnWS₄, NiMoS₄, CoMoS₄, FeMoS₄ ve MnMoS₄ katalizörleri sıcak besleme metodu ile sentezlenmiştir.

0,5 mol MCl₂ (M= Ni, Co, Fe, Mn) tuzları ile molibden kaynağı olarak 0,5 mol amonyum tetratiyomolibdat (NH₄)₂MoS₄, tungsten kaynağı olarak da amonyum tetratiyotungstat (NH₄)₂WS₄ kullanılarak metal sülfür katalizörleri sentezlenmiştir. Tungsten sülfür bileşikleri için amonyum tetratiyotungstat ((NH₄)₂WS₄); molibden sülfür bileşikleri için ise amonyum tetratiyomolibdat ((NH₄)₂MoS₄), MCl₂ ile üç boyunlu balon içerisine alınarak üzerine oleyilamin eklenmiştir. Ardından içi dolu balon argon gazı altında 5 dakika karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bunun yanında bir tüp içerisinde 2 mol sülfür oleyilaminde çözülerek bir şırıngaya alınmıştır. Argon gazında bekletilen karışımın bulunduğu balon aynı zamanda hem ısı uygulanıp hem karışacak şekilde bir mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Sıcaklık 180°C' ye geldiğinde renk dönüşümünün gözlenmesiyle birlikte şırınga yardımıyla sülfür ortama enjekte edilmiştir. Daha sonra sıcaklığın 300°C' ye ulaşması beklenerek bu sıcaklıkta bir süre beklenilmiştir. Çözelti soğumaya alındıktan sonra santrifüj edilerek malzemenin çökmesi sağlanmıştır. Bu şekilde anlatılan sıcak besleme yöntemi ile tüm katalizörlere prosedür uygulanarak yapılar 300°C' de sentezlenmiştir.

3.5. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Sudan elde edilen fotokatalitik hidrojen üretiminde elektron verici madde olarak TEOA çözeltisi ve ışığı absorplama özelliğine sahip boyar madde Eosin-Y çözeltisi laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Bu çözeltiler içerisinden azot gazı geçirilerek mevcut çözünmüş oksijeni uzaklaştırılmıştır. Ardından kullanılacak olan katalizör

tartılarak reaksiyon kabına alınmıştır. Atmosferik kontrollü kabin (glovebox) içerisinde elektron verici madde ve boyar madde katalizör üzerine ilave edilmiştir. Reaksiyon esnasında hazırlanan çözeltinin homojen olarak dağılmasını sağlamak amacıyla ortama manyetik karıştırıcı balık eklenmiştir. Gaz giriş ve çıkışını engelleme amaçlı ise reaksiyon kabının ağzı kauçuk bir septumla kapatılmış ve üzeri parafin film ile sarılmıştır. Homojen dağılımın sağlanması için bir süre su banyosunda sonikasyon işlemi yapılmıştır. Son aşamada görünür bölgede ışık veren bir ışık kaynağı (300W ksenon lamba, $\lambda > 420$ nm) karşısına ve manyetik karıştırıcı üzerine reaksiyon kabı Şekil 3.2'deki gibi yerleştirilerek karıştırma işlemi başlatılmıştır. Belirli süre aralıkları ile reaksiyon kabının üst kısmındaki gaz bölümünden 1 ml şırınga yardımıyla numune alınarak gaz kromatografisine enjekte edilerek ölçümler alınmıştır. Kalibrasyon grafiğinden üretilen hidrojen miktarı hesaplanmıştır.



Şekil 3.2. Fotokatalitik hidrojen üretimine dair çalışma sistemi

3.6. Sıvı/Sıvı Arayüzey Hidrojen Üretim Çalışmaları

3.6.1. Referans Elektrotların ve Organik Faz Elektrolitlerinin Hazırlanması

3.6.1.1. Organik Destek Elektrolit Sentezi (BATB)

Çalışmalarda destek elektrolit maddeleri, su fazında H_2SO_4 ; organik fazda ise BATB (Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum tetrakis(pentaflorofenil)) borat) tuzu sentezlenerek kullanılmıştır (Su ve ark., 2004). Buna göre; 2:1 oranında 50 ml hazırlanan metanol-su karışımı içerisine her ikisi de 50 mmol olacak şekilde Bis(trifenilfosforanilidin) amonyum klorür (BACl) ve Lityum tetrakis(pentaflorofenil)borat (LiTB) dietil etarat tuzları ayrı ayrı çözülmüştür. Ardından yavaşça biri diğerine ilave edilerek reaksiyon başlatılmış ve 1 saat süreyle manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Elde edilen beyaz çökelek vakum altında süzülerek

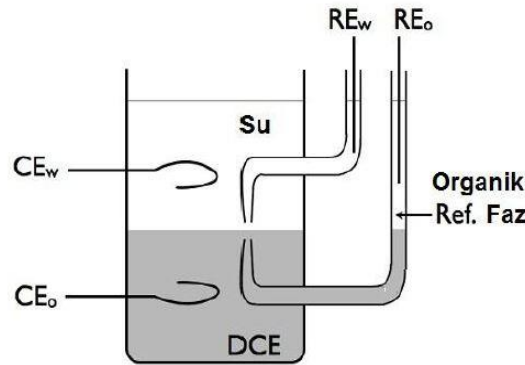
saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra oluşan tuz, aseton içerisinde çözdürülerek kristallenme yöntemi ile saflaştırılmıştır. BATB tuzunun yapısı Şekil 1.10'da verilmiştir.

3.6.1. Referans Elektrotların Hazırlanması

Referans elektrotlar su fazının içerdiği destek maddesinin anyonuna bağlı olarak Ag/AgCl veya Ag/Ag₂SO₄ telden oluşmaktadır. Bu referans elektrotlar laboratuvar şartlarında elde edilmiştir (Reymond, 1998). Buna göre, yüksek saflıkta (>% 99,99) olan gümüş tel, istenilen anyonun 0,1 M alkali tuzunu (LiCl veya Li₂SO₄ gibi) içeren çözeltiye daldırılmış ve birkaç damla uygun türde asit (HCl veya H₂SO₄) ilave edilmiştir. Gümüş tel güç kaynağına anot olarak tutturulduktan sonra, platin tel gibi inert bir tel çözeltiye daldırılarak katoda bağlanmıştır. Güç kaynağı 1,5 V'a ayarlanarak çalıştırıldıktan sonra, 1-1,5 saat sisteme güç uygulanmıştır. Elektroliz sonucu gümüş telin yükseltgenmesiyle oluşan gümüş iyonları ortamda bulunan anyon (Cl⁻ veya SO₄²⁻ gibi) ile birleşmektedir. Oluşan gümüş tuzu su fazında çözünmediğinden, anot (gümüş tel) üzerine birikerek gri-siyah tonlarda bir tabaka oluşturmuştur. Daha sonra sistemden çıkarılan Ag/AgX (X=Cl veya SO₄) teli su ile yıkanmış ve kurumaya bırakılmıştır.

3.6.2. Dört Elektrotlu Potansiyostat

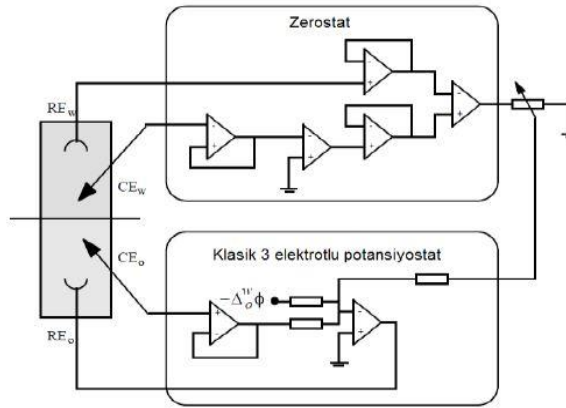
İlk defa Samec ve ark. (1977; 1979a) tarafından kullanılan 4-elektrotlu sistemler, genel olarak iki Luggin kapileri içeren borosilikat camdan yapılmış, 1.53 cm² geometrik alana sahip silindirik hücrelerdir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Deneylerde kullanılan dört-elektrotlu cam hücrenin şematik gösterimi

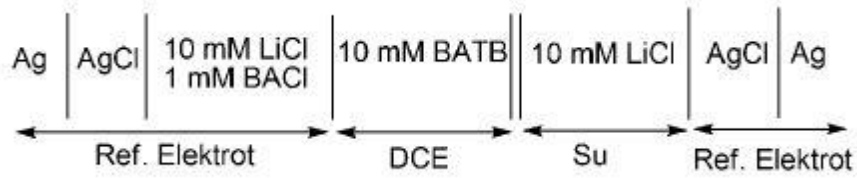
Çözeltinin direnci (R) iki Luggin kapileri arasında olduğu için, bu tasarımların yapılması ile birlikte ohmik düşüşün (IR) yok edilmesi de düşünülmüştür. Direnç iki kapiler arasındaki uzaklıkla da orantılı olduğu için, uzaklık azaltıldığı zaman direnç de

önemli derecede azalır. Ayrıca, R tamamen organik çözücünden kaynaklandığı için, organik fazın Luggin kapilerinin mümkün olduğunca yüzeye yakın tutulmasıyla direnç daha da azaltılabilir. Bununla birlikte, Luggin kapilerinin kullanılması da ohmik düşüşü tamamen yok etmek için yeterli değildir. Bundan dolayı, çıkış sinyalinin bir kısmının potansiyostata tekrar geri beslenmesi ile kalan IR düşüşü telafi edilebilir. Bu hücre tasarımı için ölçümlerde 4-elektrotlu potansiyostat kullanılır. Bu 4-elektrotlu potansiyostat, klasik 3-elektrotlu potansiyostata ek olarak zerostat ihtiva eder (Şekil 3.4). Organik faza ve su fazına bağlanan referans ve karşıt elektrotlar sırasıyla potansiyostata ve zerostata bağlanır. Potansiyel 3-elektrotlu potansiyostattan uygulanırken, zerostat ise çıkış sinyalinin bir kısmını tekrar potansiyostata göndererek IR düşüşünü telafi etmekte kullanılır. Zerostat, sulu fazın potansiyelini zahiri olarak sıfırda tutarken, potansiyostat organik fazdaki potansiyeli kontrol eder. $\Delta^w\phi$ (Galvani potansiyel farkı) organik faza göre sulu fazın iç potansiyelini göstermektedir (Samec, 1988; Lee, 1999; Tomaszewski, 2000).



Şekil 3.4. Elektrokimyasal hücreye bağlı 4-elektrotlu potansiyostat devresi

Arayüzeyin polarlanmasında kullanılan dönüşümlü voltametri deneyleri için CHI 760D potentiostat kullanılmıştır. Polarize sıvı/sıvı ara yüzeyler, sulu fazda hidrofilik ve organik fazda hidrofobik elektrolitlerin varlığında elde edilmektedir. Deneylerimizde kullanılan bir zemin (background) elektrokimyasal hücrenin bileşimi aşağıda gösterilmiştir (Hücre 4.1). Burada su ve DCE fazlarında sırasıyla LiCl ve BATB destek elektrolitleri kullanılmıştır. Polarizasyon potansiyeli aralığı (potansiyel penceresi) destek elektroliti içeren iyonların transferi ile sınırlandırılmıştır.

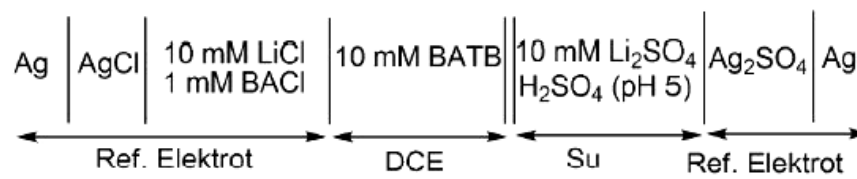


Hücre 4.1. Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi

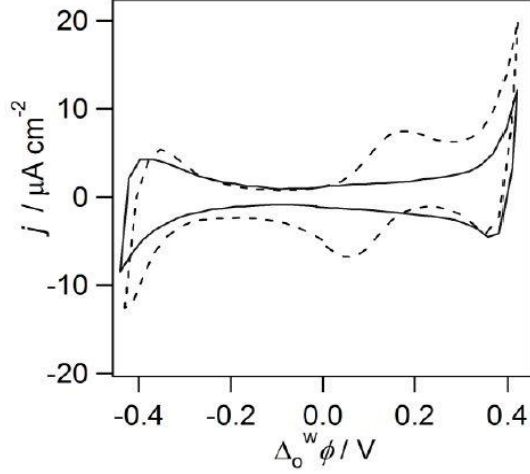
3.6.3. Sıvı/Sıvı Ara Yüzeyde Potansiyel Penceresi ve Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri günümüzde moleküler arayüzeylerde yük transfer reaksiyonlarını çalışmak amaçlı sıklıkla kullanılan bir metottür. Dönüşümlü voltametri sıvı/sıvı arayüzeylerde ilk defa Samec ve ark. tarafından (1979b; 1979a; 1979c) başarılı bir şekilde uygulanmış ve tetraalkilamonyum iyonlarının arayüzeyde tersinir iyon transferi araştırılmıştır.

Daha öncede belirtildiği gibi sulu ve organik faz destek elektroliti olarak çeşitli tuzların kullanılmasıyla, farklı aralıklarda potansiyel pencereleri elde edilebilmektedir (Ding, 1999). Elektrolit olarak su fazında Li_2SO_4 ve DCE fazında BATB kullanılmasıyla arayüzey, -0,4 V- 0,4 V sınırları içerisinde polarizlenebilmekte ve yaklaşık olarak 0,8 V'luk bir potansiyel penceresi elde edilebilmektedir. Hücre 4.2' nin kullanılmasıyla elde edilen dönüşümlü voltamogram ve kapasitans-potansiyel eğrisi Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Şekil 3.5'teki potansiyel penceresi pozitif potansiyellerde Li^+ veya TB^- iyonlarının transferi, negatif potansiyellerde SO_4^{2-} veya BA^{+} nın transferleri ile sınırlanmıştır. Yük transferinin standard Gibbs enerjisini belirlemek ve su/organik ara yüzeyi boyunca galvani potansiyel farkını hesaplamak için, ekstra termodinamik yaklaşım (TATB kabullenmesi) kullanılmaktadır. Bu kabule bağlı olarak su/DCE ara yüzeyinde tetrametilamonyum (TMA^+) katyonunun formal iyon transferi, 0,16 V olarak alınmaktadır (Wandlowski ve ark., 1990). Buradaki deneysel çalışmalarımız boyunca potansiyel penceresinin kalibrasyonu için, transfer potansiyelleri daha önceden bilinen tetrametilamonyum (TMA^+) iyonu (0,16 V) ve tetraetilamonyum (TEA^+) iyonu (0,019 V) kullanılmıştır (Hatay, 2010).



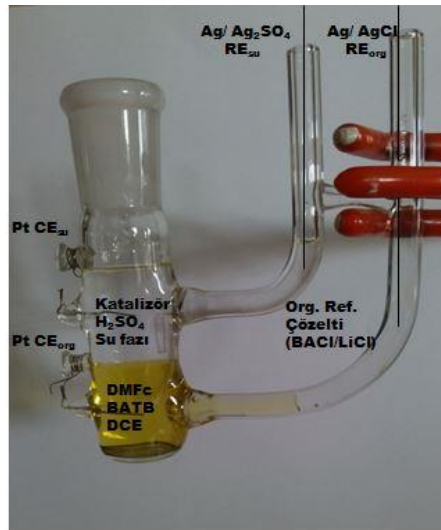
Hücre 4.2. Şekil 3.5'in elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal hücre



Şekil 3.5. Hücre 4.2 kullanılarak elde edilen TMA^{++} nın varlığında (- - -) ve yokluğunda (zemin,—) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

3.6.4. Arayüzey potansiyel farkının potansiyostatik olarak kontrolü

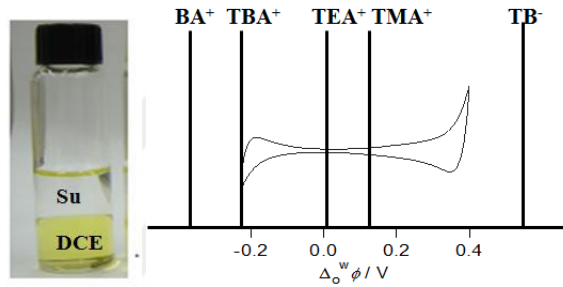
Arayüzey çalışmalarında mevcut kullanılan 4-elektrotlu hücre, Luggin kapileri bulunduran borosilikat camdan yapılmış silindirik yapıda bir malzemedir. İçerisinde yer alan referans elektrotlar (RE_w ve RE_o), gümüş/gümüş klorür veya gümüş sülfat telden yapılmışlardır. Bu elektrotlar su fazına ve organik fazla temas halinde olan diğer bir su fazına şekilde görüldüğü gibi ayrı ayrı daldırılırlar. (Şekil 3.6). Referans elektrotlar arasında potansiyel uygulanarak polarlanma sağlanır ve platin karşıt elektrotlar aracılığıyla ölçüm alınır. Saf platin telden yapılmış iki karşıt elektrot (CE_w ve CE_o) sırasıyla su ve organik fazlara sabitlenir ve böylece akım bu elektrotlar üzerinden taşınarak sağlanır.



Şekil 3.6. Su/dikloreten DCE arayüzeyinde hidrojen üretimi için elektrokimyasal hücrenin şekli

3.6.5. İki Fazlı Reaksiyonlar (Shake-Flask)

Arayüzey polarizasyonu herhangi bir potansiyel uygulanmadan da iyonların dağılımı ile kontrol edilebilmektedir. Buna göre organik fazda lipofilik ortak iyon özelliği, sulu fazda da hidrofilik ortak iyon özelliği gösteren tuzlar çözünerek arayüzey polarizasyonu kontrol edilebilir. Galvani potansiyel farkı arayüzeyde Nernst eşitliği ile hesaplanmaktadır. Şekil 3.7’de gösterildiği gibi farklı ortak iyonlar kullanılmasıyla arayüzeydeki Galvani potansiyel farkı değiştirilebilir. Böylece polarizlenemeyen arayüzey polarizlenebilir hale getirilebilir. Bu metot, dışarıdan bir voltaj uygulanmaksızın Galvani potansiyel farkının kimyasal olarak kontrol edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 3.7. Su/DCE arayüzeyinde çeşitli ortak iyonların kullanılması ile arayüzeyin polarizasyonu (Hatay, 2010)

Şekil 3.7’de gösterildiği gibi su/DCE arayüzeyinde, iki fazda da ortak iyon olarak TB^- , TMA^+ , TEA^+ , TBA^+ ve BA^+ kullanılarak Galvani potansiyel farkı sırayla $>0,59$, $0,160$, $0,019$, $-0,225$ ve $<-0,53$ V (Sabela ve ark., 1992) olacak şekilde ayarlanabilmektedir. Burada ortak iyonlar, sulu ve organik fazda destek elektrolitlerin çözünmesiyle sağlanmaktadır. Çalışma içerisinde sulu fazda $LiTB$ (Lityum tetrakis(pentaflorofenil)-borat), organik fazda $BATB$ (Bis(trifenilfosforanilidin)amonyum tetrakis(pentaflorofenil)) borat) çözülmesiyle açığa çıkan TB^- iyonları sayesinde potansiyel kontrolü sağlanmaktadır. TB^- iyonları su fazından organik faza geçtiğinde su fazındaki mevcut protonları da beraberinde sürükleyerek proton pompası olarak davranmaktadır. Bu çalışmadaki iki fazlı reaksiyonlar, 10 ml hacmindeki reaksiyon kaplarına eşit hacimlerde ortak iyon (anyon veya katyonlarını) içerecek şekilde hazırlanmıştır. DCE fazına DMFc ve asidik su fazına katalizör, atmosferik kontrollü kabin içerisinde eklenmiş, manyetik karıştırıcıda su ve organik fazları karıştırılmıştır. İki fazlı reaksiyon esnasında belirli süre aralıklarla her bir reaksiyon kabının üzerindeki gaz numunesinden 1 ml şırınga yardımıyla alınarak gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir.

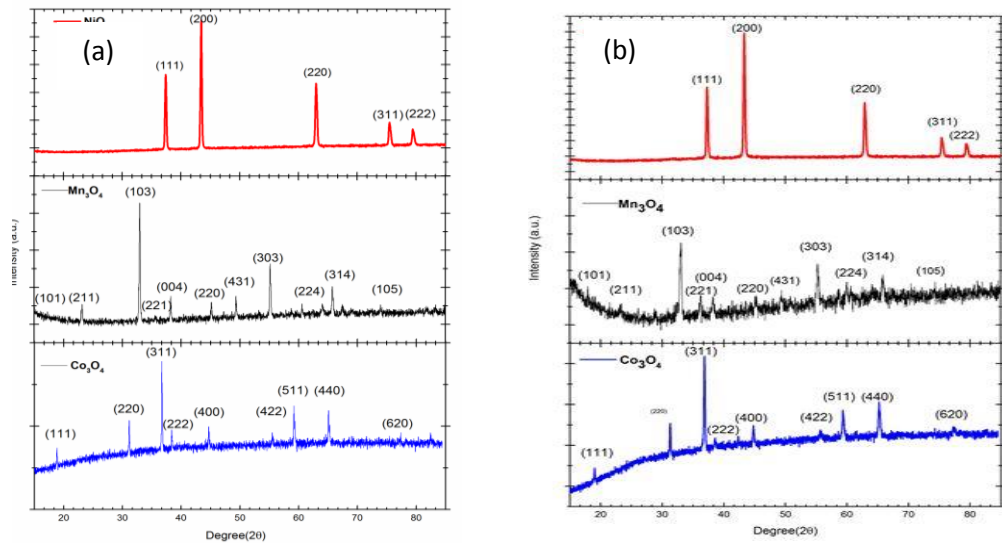
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

4.1. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyonları

4.1.1. X-Işınları Kırınım Analiz Sonuçları

4.1.1.1. Metal Oksit Katalizörlerinin X-Işınları Kırınım Analiz Sonuçları

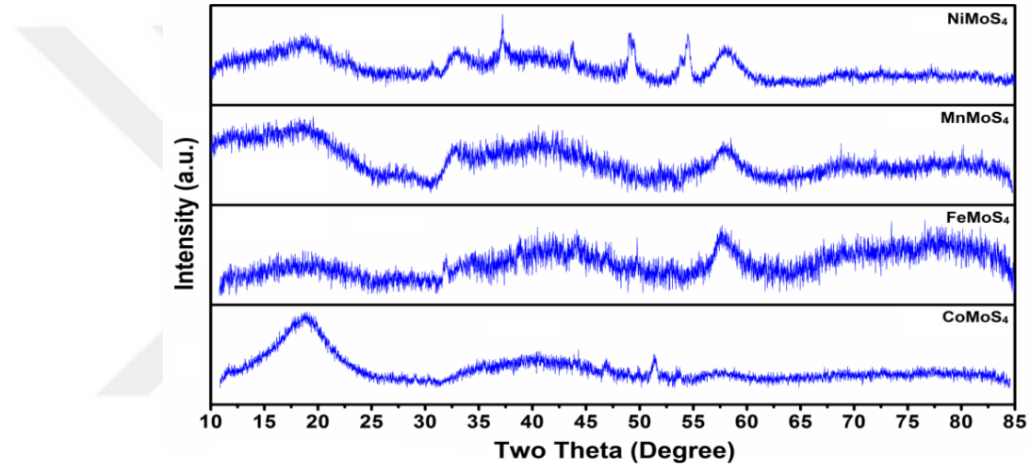
Sentezlenen katalizörlerin kristal yapılarının tayininde X ışınları kırınımı (XRD) analizlerinden yararlanılmıştır. Şekil 4.1 (a) ve (b)' de görüldüğü üzere, katalizörlerin nanofiber ve yığın formlarının yapısal incelemeleri karşılaştırılmalı olarak XRD analizi ile gösterilmiştir. Buna göre NiO nanofiber katalizörünün karakteristik yapısını belirten kesikli kırmızı pikler XRD kütüphanesinde bulunan NiO kırılma pikleri ile uyumludur ve buradan NiO nanofiber yapısının kübik yapıda olduğu doğrulanmaktadır (JCPDS card No. 04-0835). Benzer şekilde siyah kesikli pikler ile gösterilen Mn_3O_4 nanofiber katalizörünün de, XRD cihazının kütüphanesinde bulunan Mn_3O_4 ile uyumlu olduğu gözlenmiş ve tetragonal yapıda olduğu belirlenmiştir. Co_3O_4 yapısına ait şekilde görülen mavi kesikli piklerin bulunduğu XRD kırınım desenleri, $2\theta = 19.06^\circ$, 31.19° , 36.68° , 38.46° , 44.81° , 55.80° , 59.35° ve 65.18° pik pozisyonları ile bir kübik faz yapısını sergilemektedir (JCPDS 00-043-1003). (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) ve (440)'taki kırınım çizgileri, XRD kütüphanesinde bulunan Co_3O_4 pikleri ile uyumluluk içerisindedir. Yığın yapıdaki katalizörlerin XRD pikleri ise, nanofiber katalizörlerinin XRD pikleri ile eşdeğer çıkmıştır. Bu durumda katalizörlerin XRD spektrumlarının tümünde, yabancı madde veya diğer materyallerin karakteristik pikleri gözlenmemiştir (Han ve ark., 2004; Long ve ark., 2006; Gasparotto ve ark., 2011; Yao ve ark., 2013).



Şekil 4.1. (a) Metal oksit nanofiber yapılarına ait XRD spektrumları (b) Metal oksit yığın yapılarına ait XRD spektrumları

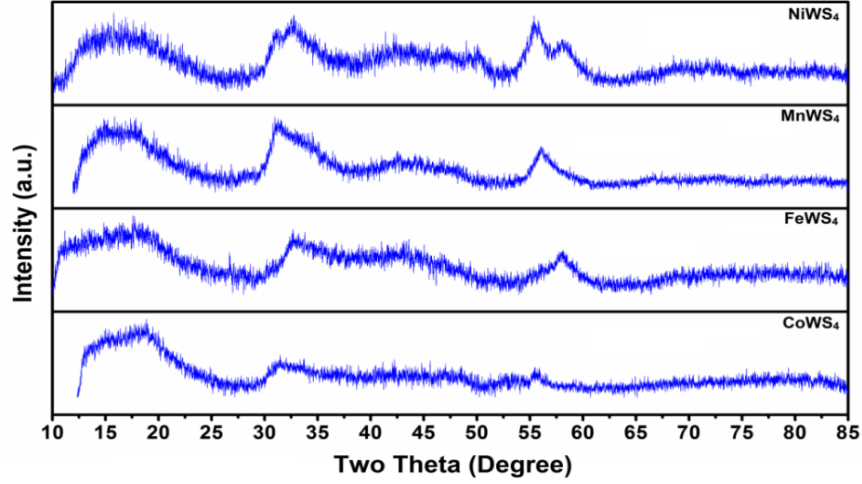
4.1.1.2. Tungsten Sülfür ve Molibden Sülfür Tabanlı Katalizörlerinin X- Işınları Kırınım Analiz Sonuçları

Şekil 4.2’de molibden sülfür tabanlı katalizörlerin XRD sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde sentezlenen katalizörlerin birbirine benzer karakterde yayvan pikler verdiği gözlenmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen malzemelerin kısmen kristallik özelliği gösterdiği anlaşılmaktadır. Ancak NiMoS₄ yapısının XRD sonucunda daha fazla kristal piki gözlenmiştir. Bu durum Ni⁺² iyonunun elektronegatiflik değerinin diğer katyonlardan daha büyük olmasından ve bunun sonucu olarak molibden ile daha iyi etkileşime girerek daha fazla kristallik oluşturmuş olmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Zheng ve ark., 2013).



Şekil 4.2. Molibden sülfür tabanlı katalizörlerin XRD sonuçları

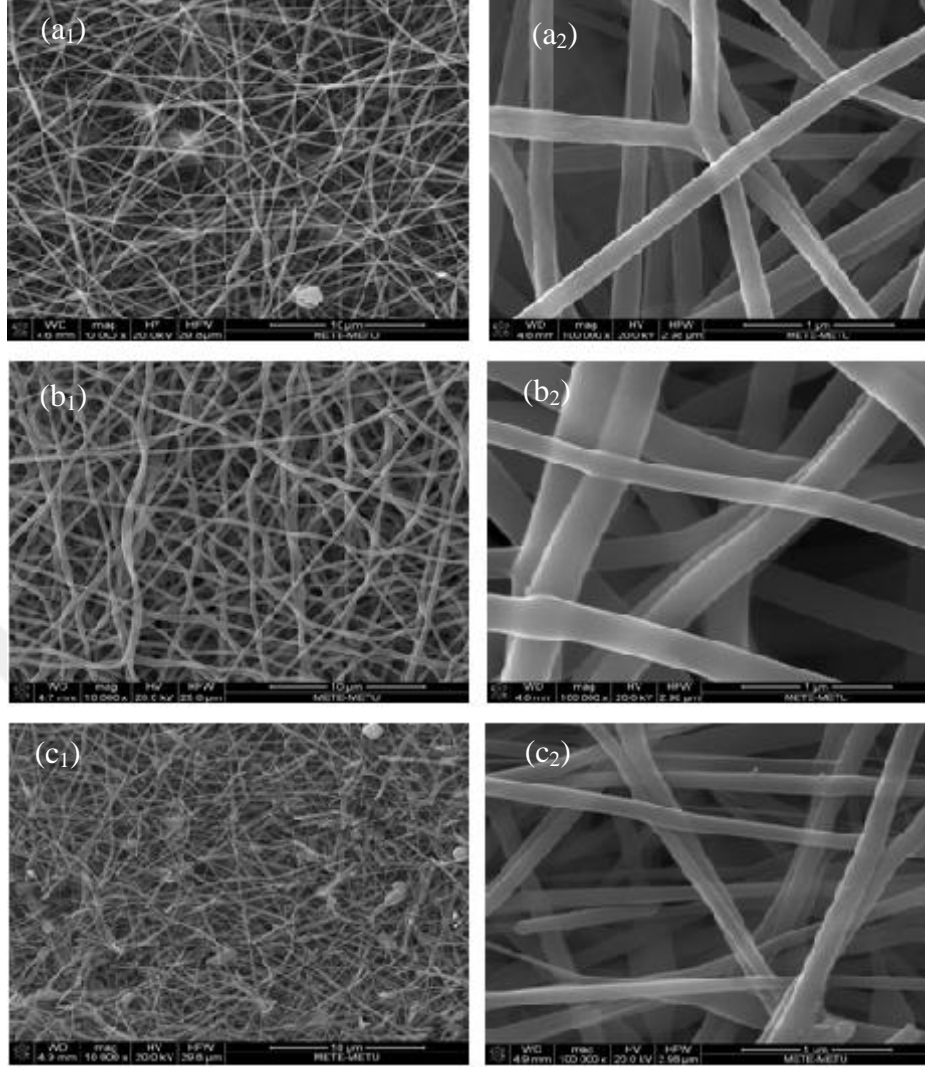
Şekil 4.3’te ise tungsten sülfür tabanlı katalizörlerin XRD sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, sentezlenen tungsten sülfür tabanlı katalizörlerin benzer karakterde olduğu, 15-20°; 30-35° ve 55-60°’ lerde yayvan pikler verdiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen malzemelerin kısmi kristallikte oldukları anlaşılmaktadır (Zheng ve ark., 2013) .



Şekil 4.3. Tungsten sülfür tabanlı katalizörlerin XRD sonuçları

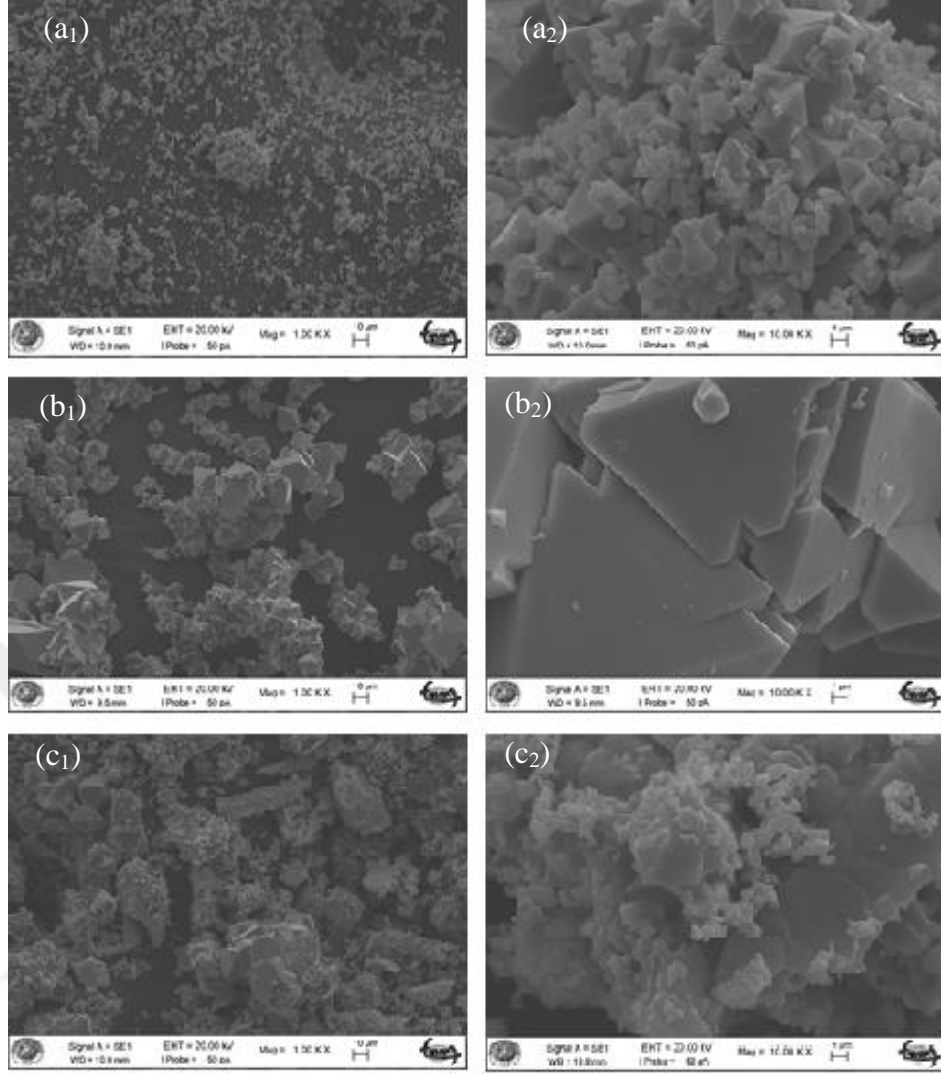
4.1.2. SEM Analiz Sonuçları

Elektro eğirme yöntemi kullanılarak sentezlenen nanofiber yapıları ile katı hal metodu kullanılarak sentezlenen yığın NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ yapılarının yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Elde edilen SEM analizi görüntülerinde NiO ve Co₃O₄ nanofiberlerinin genel olarak düzenli bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.4). Bu nanofiberlerin sırasıyla 165 ± 10 nm ve 240 ± 10 nm'lik parçacık boyutlarında olduğu gözlemlenmiştir. Mn₃O₄ nanofiber yapısının ise hafifçe pürüzlü bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu durumun 700 ° C'deki yüksek tavlama işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mn₃O₄ nanofiberi için 140 ± 10 nm çap aralığında olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.4. Nanofiber yapılarına ait SEM görüntüleri (a₁, a₂ NiO nanofiber yapısını; b₁, b₂ Co₃O₄ nanofiber yapısını; c₁, c₂ Mn₃O₄ nanofiber yapısını temsil etmektedir.)

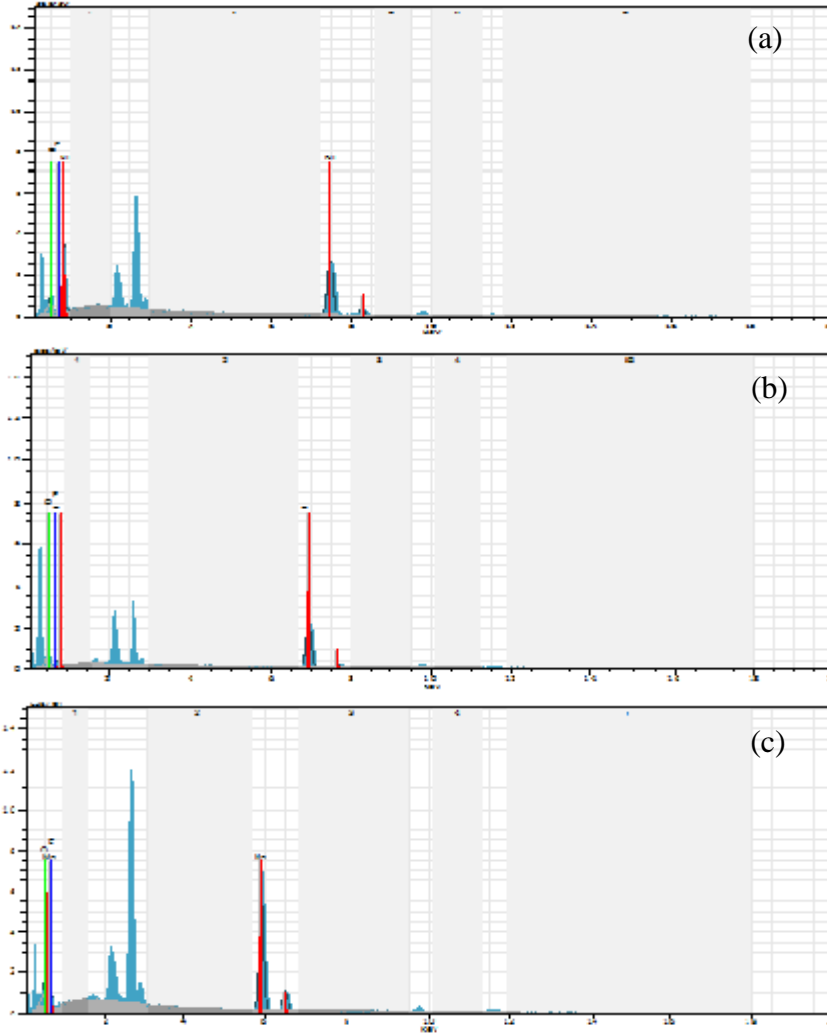
Şekil 4.5’de ise yığın yapılara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülere bakıldığında NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ yığın metal oksit katalizörlerin boyutları tam belirlenememekle birlikte mikrometre seviyesinde olduğu, düzensiz şekilli yapılar halinde bulunduğu ve bir araya toplanma eğiliminde olduğu görülmektedir. Molekül şekilleri için net bir ayırım olmamakla birlikte; NiO ve Co₃O₄’in kübik, Mn₃O₄’ in ise tabaka benzeri yapılarda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. Yığın yapılarına ait SEM görüntüleri (a₁,a₂ NiO yığın yapısını; b₁,b₂ Co₃O₄ yığın yapısını; c₁,c₂ Mn₃O₄ yığın yapısını temsil etmektedir.)

4.1.3. EDX Analiz Sonuçları

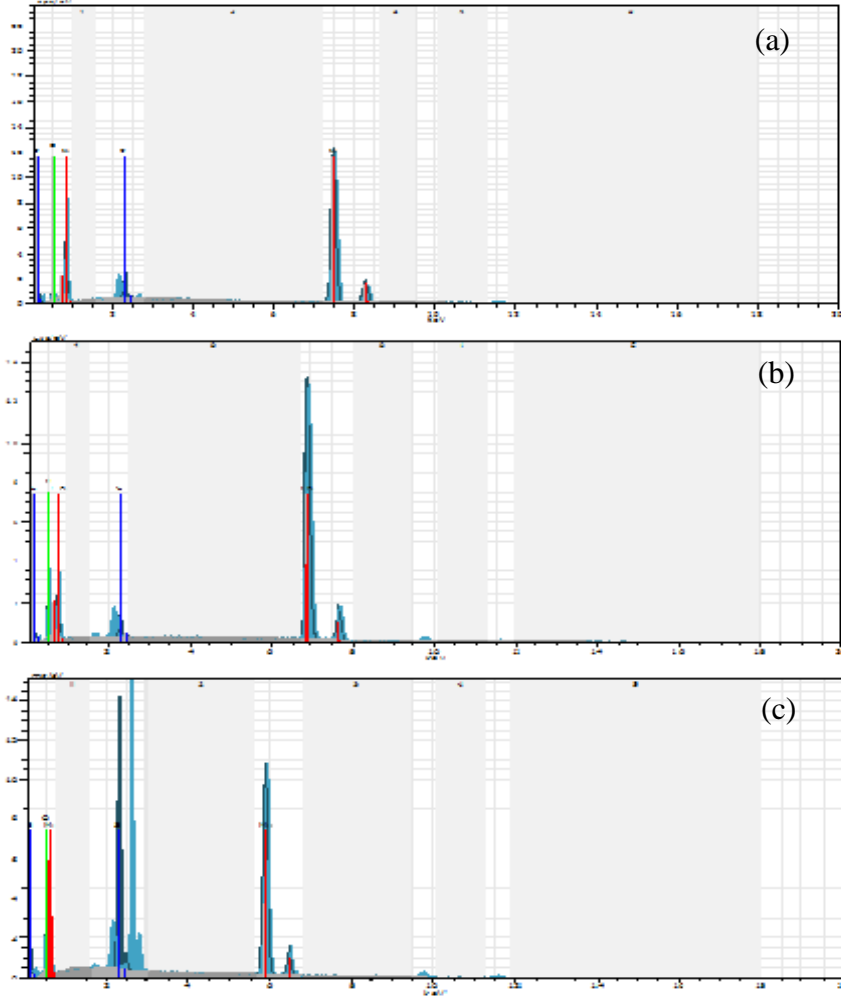
NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ nanofiber ve yığın yapılarının SEM analizlerinin ardından, X-ışınları Enerji Dağılım Spektrometresi (EDX) yöntemi kullanılarak elementel analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6, Şekil 4.7). EDX analizleri, SEM görüntüleri üzerinde farklı noktaların taranması ile elde edilmiştir. EDX analizi sonucunda yapıda metal (Ni, Co veya Mn) ve oksijen varlığı doğrulanmıştır (Tablo 4.1, Tablo 4.2). SEM analizi sırasında görüntülerin daha net olması için numuneler altın ile kaplandığından dolayı EDX spektrumlarında altına ait pikler görülmektedir (2 keV ve 10 keV civarındaki pikler). Bununla birlikte analiz sırasında gerçekleşmiş olabilecek küçük miktarlarda safsızlık görülmüştür.



Şekil 4.6. NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ nanofiberlerinin EDX spektrumu (a, NiO nanofiberini; b, Co₃O₄ nanofiberini; c ise Mn₃O₄ nanofiberini göstermektedir.)

Tablo 4.1. NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ nanofiberlerinin EDX sonuçları

| Element | Seri | Normal (% kütle)Unn. | Normal (% kütle) | Atom (% atom) | Hata (%) |
|---------|----------------|----------------------|------------------|---------------|----------|
| Nikel | K-serisi | 17.69 | 17.69 | 5.54 | 0.5 |
| Oksijen | K-serisi | 82.31 | 82.31 | 94.46 | 26.2 |
| | Toplam: | 100.00 | 100.00 | 100.00 | |
| Kobalt | K-serisi | 13.31 | 13.31 | 4.00 | 0.4 |
| Oksijen | K-serisi | 86.69 | 86.69 | 86.00 | 28.2 |
| | Toplam: | 100 | 100 | 100 | |
| Mangan | K-serisi | 43.57 | 82.13 | 57.25 | 0.7 |
| Oksijen | K-serisi | 9.48 | 17.87 | 42.75 | 1.1 |
| | Toplam: | 53.05 | 100.00 | 100.00 | |



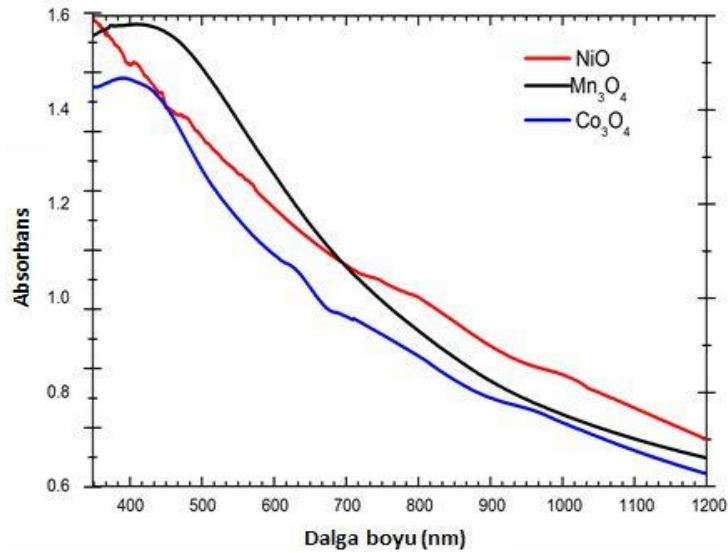
Şekil 4.7. NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ yığın yapılarının EDX spektrumu (a, NiO yığın yapısını; b, Co₃O₄ yığın yapısını; c ise Mn₃O₄ yığın yapısını göstermektedir.)

Tablo 4.2. NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ bulk yapılarının EDX sonuçları

| Element | Seri | Normal (% kütle)Unn. | Normal (% kütle) | Atom (% atom) | Hata (%) |
|---------|----------------|-------------------------|---------------------|------------------|-------------|
| Nikel | K-serisi | 71.15 | 87.45 | 65.51 | 1.9 |
| Oksijen | K-serisi | 10.22 | 12.55 | 34.49 | 1.4 |
| | Toplam: | 81.37 | 100.00 | 100.00 | |
| Kobalt | K-serisi | 82.82 | 91.24 | 73.87 | 2.1 |
| Oksijen | K-serisi | 7.95 | 8.76 | 26.13 | 1.2 |
| | Toplam: | 90.77 | 100 | 100 | |
| Mangan | K-serisi | 51.97 | 71.68 | 42.43 | 1.1 |
| Oksijen | K-serisi | 20.53 | 28.32 | 57.57 | 2.3 |
| | Toplam: | 72.50 | 100.00 | 100.00 | |

4.1.4. UV-Vis Analiz Sonuçları

Sentezlenen NiO, Mn₃O₄ ve Co₃O₄ nanofiber yapılarının optik özellikleri, UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiş ve spektrumları Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Bir geçiş metali olan Ni'in oksit bileşiklerindeki optik özellikleri, band aralığı içerisinde mevcut olan d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Nikel oksitteki Ni²⁺ ve O²⁻ arasındaki optik absorpsiyon özelliği ile ilgili literatür çalışmalarında da, en belirgin absorpsiyon piklerinin 430 nm'de ve 500 nm'de olduğu belirlenmiştir (Qi ve ark., 2008). Co₃O₄ nanofiber yapısında ise O²⁻ ile Co²⁺ ve O²⁻ ile Co³⁺ arasındaki yük transfer geçişleri sırasıyla 450 nm ve 672 nm'deki tepe noktalarında gözlenmiştir. Mn₃O₄ nanofiber yapısı için ise 450 nm'de absorpsiyon piki gözlenmiştir.



Şekil 4.8. NiO, Mn₃O₄ ve Co₃O₄ nanofiber yapılarının UV-Vis absorpsiyon spektrumları

4.1.5. Dönüşümlü Voltametri Analiz Sonuçları

Dönüşümlü Voltametri (CV) yöntemi kullanılarak metal oksit nanofiber yapılarının iletkenlik band seviyeleri hesaplanabilmektedir. Her nanofiber yapısının dönüşümlü voltametri (CV) taraması, Şekil 4.9'da gösterildiği gibi -1800 mV ile 2200 mV NHE (normal hidrojen elektrot) aralığında azot atmosferi altında potansiyel penceresinin sınırları belirlenmiştir. Ölçümler ise 30 mVs⁻¹ tarama hızında kaydedilmiştir. Bilindiği üzere indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli sırasıyla iletkenlik bandı (LUMO) ve değerlik bandı (HOMO) ile ilişkilidir. Böylece nanofiberlerin enerji seviyeleri hesaplanabilmektedir.

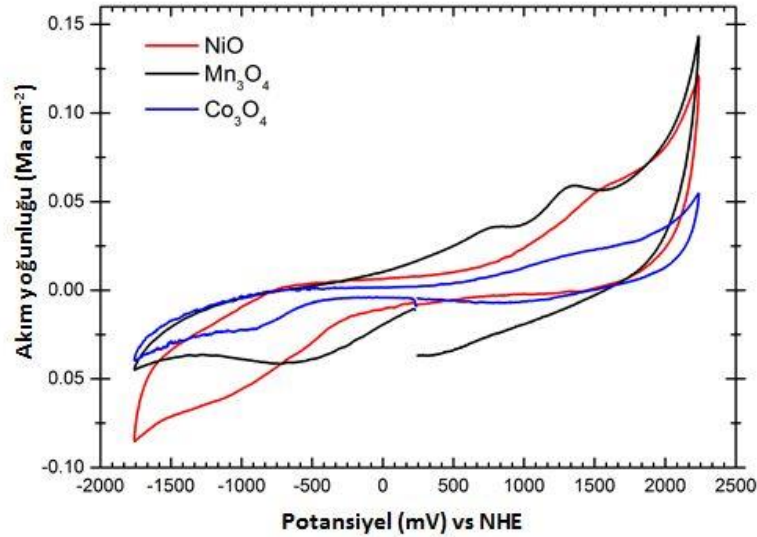
$$E_{VB} = - (E_{\text{onset, yük.}} + 4,75) \text{ (eV)} \quad (4.1)$$

$$E_{CB} = - (E_{\text{onset, ind.}} + 4,75) \text{ (eV)} \quad (4.2)$$

Tablo 4.3. NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ nanofiberlerin değerlik band, iletkenlik band ve band aralığı değerleri

| | $E_{\text{onset,yük.}} \text{ (eV)}$ | $E_{\text{DB}} \text{ (V)}$ | $E_{\text{onset,ind.}} \text{ (eV)}$ | $E_{\text{iB}} \text{ (V)}$ | Band Aralığı |
|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| NiO | - 5.891 | 1,141 | - 4.022 | -0,728 | 1.869 |
| Co₃O₄ | - 5.537 | 0,787 | - 4.137 | -0,613 | 1.41 |
| Mn₃O₄ | - 5.8 | 1,05 | - 4.435 | - 0,315 | 1.365 |

NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ nanofiber katalizörlerinin maksimum değerlik bandı ile minimum iletkenlik band seviyeleri Tablo 4.3'teki değerlerde belirlenmiştir. Değerlik ve iletkenlik band seviyeleri, Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2'de kullanılarak elektrokimyasal band boşlukları hesaplanabilmektedir. Buna göre, NiO nanofiberi için elektrokimyasal band boşluğu 1,87 eV, Co₃O₄ nanofiberi için 1,4 eV, Mn₃O₄ nanofiberi için 1,37 eV olarak bulunmuştur (A. Aljabour; Qi ve ark., 2008).



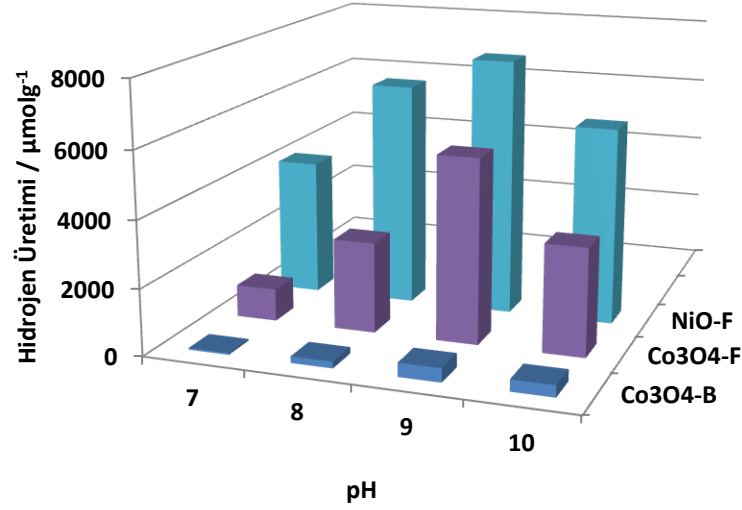
Şekil 4.9. NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ nanofiberlerinin dönüşümlü voltamogramları

4.2. Metal Oksit ve Metal Sülfür Katalizörleri ile Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

4.2.1. Metal Oksit Katalizörlüğünde Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ nanofiber ve yığın yapısında bulunan metal oksit katalizörlerinin TEOA elektron veici ortamında Eosin-Y boyar maddesi kullanılarak görünür bölgedeki ışık altında ($\lambda > 420 \text{ nm}$) fotokatalitik hidrojen üretimleri çalışılmıştır. Ortamın pH optimizasyonu için Co₃O₄-B, Co₃O₄-F ve NiO-F katalizörleri kullanılarak oluşturulan sistemde pH 7, 8, 9 ve 10 değerlerinde birer saatlik hidrojen üretimleri incelenmiştir. (Şekil 4.10). Hidrojen üretim miktarları pH 7'den 10'a doğru sırayla Co₃O₄-B yapısında $52 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $199 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $416 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve $351 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$

olarak bulunurken, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-F}$ yapısında ise $980 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $2740 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $5552 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve $3250 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ şeklinde elde edilmiştir. NiO-F katalizörlüğünde ise sırasıyla $4137 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $6785 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $7757 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve $5948 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ hidrojen üretim değerlerine ulaşılmıştır. Bu sistemde asidik ortamda pH değeri azaldıkça, elektron verici TEOA çözeltisi protonlanarak etkinliğini yitirmektedir. Bununla birlikte yüksek pH değerlerinde de ortamda proton sayısı azalacağından hidrojen üretim miktarı düşmektedir (Gonce ve ark., 2015). Bu nedenle $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-B}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-F}$ ve NiO-F katalizörlerinde sistemde optimum pH 9 değerinde sağlanmıştır ve bu değer diğer fotokatalitik çalışmalar ile uyum içerisindedir (Kimura ve ark., 1970; Abe ve ark., 2000; Choi ve ark., 2012b; Gonce ve ark., 2015; Gonce ve ark., 2016).

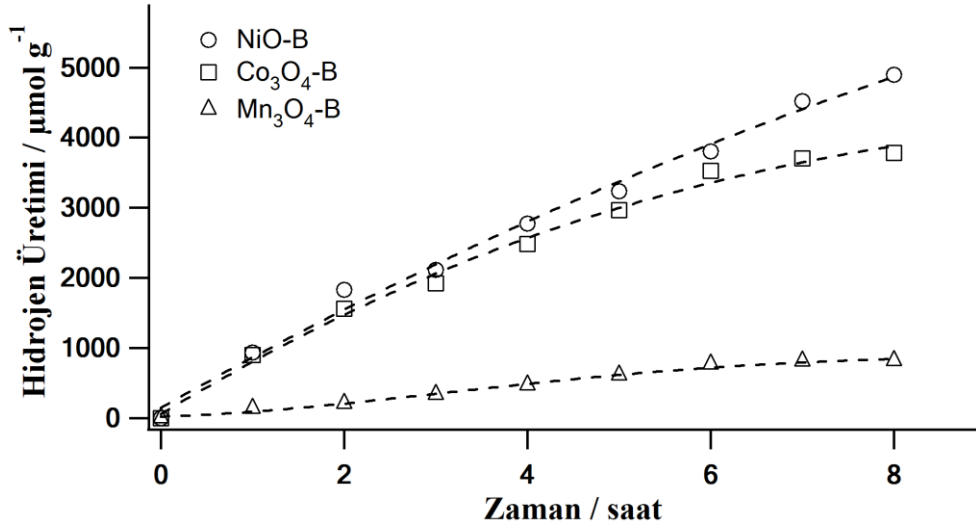


Şekil 4.10. Co_3O_4 yapısının farklı pH' lardaki hidrojen üretim miktarları

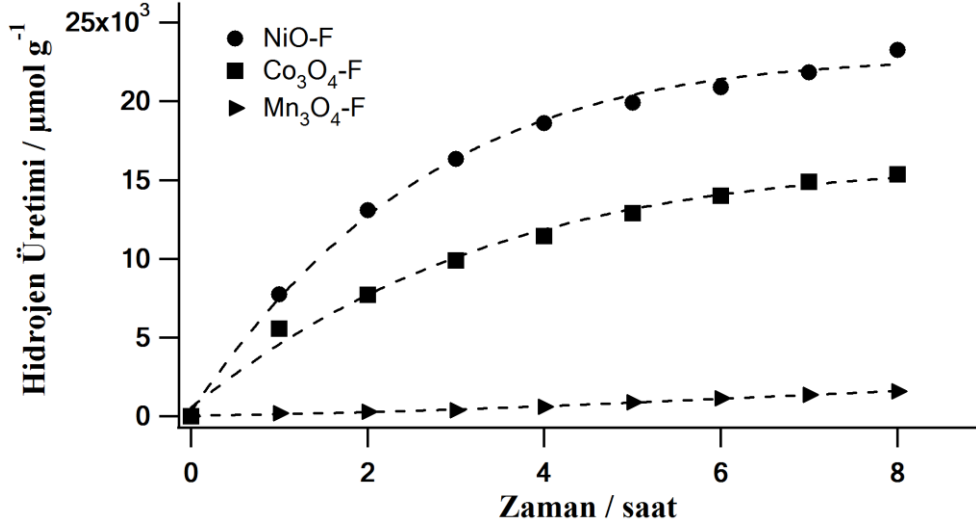
Nanofiber ve yığın halde sentezlenen metal oksit katalizörlerinin fotokatalitik hidrojen üretim aktiviteleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Görünür ışık altında, metal oksit katalizörlerinin hidrojen üretim aktiviteleri, 1 ile 8 saat aralığında zamana bağlı olarak çalışılmıştır. NiO , Co_3O_4 , Mn_3O_4 yığın yapılarında hidrojen üretim miktarları sırasıyla $937 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $901 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve $135 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Burada en yüksek fotokatalitik hidrojen üretim aktivitesinin NiO katalizörüne ait olduğu görülmektedir.

NiO , Co_3O_4 ve Mn_3O_4 nanofiber yapılarında ise hidrojen üretim miktarları sırasıyla $7757 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $5552 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve $196 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ olarak ölçülmüştür ve burada da en yüksek fotokatalitik hidrojen üretim aktivitesi NiO yapısında olduğu tayin edilmiştir. 8 saat sonundaki hidrojen üretim aktiviteleri NiO , Co_3O_4 ve Mn_3O_4 ' in yığın

formları için sırasıyla $4898 \mu\text{molg}^{-1}$, $3782 \mu\text{molg}^{-1}$ ve $815 \mu\text{molg}^{-1}$ olarak bulunurken, NiO, Co_3O_4 ve Mn_3O_4 nanofiber yapılarında da sırasıyla $23271 \mu\text{molg}^{-1}$, $15376 \mu\text{molg}^{-1}$ ve $1568 \mu\text{molg}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Sonuçlara dayanarak, metal oksit katalizörleri için üretilen hidrojen miktarları yığın Mn_3O_4 , nanofiber Mn_3O_4 , yığın Co_3O_4 , yığın NiO, nanofiber Co_3O_4 ve nanofiber NiO şeklinde sırasıyla artmaktadır. Bu sonuçlar da, metal oksitlerin nanofiber yapılarının yığın yapılarına oranla daha fazla hidrojen üretimi gerçekleştirdiğini göstermektedir. Nanofiber yapıların yığın yapısına göre daha verimli olması, 1-D çizgisel yapılı materyallerde ayrılan yüklerin yüzeye göç etme hızının yüksek olmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir (Thavasi ve ark., 2008; Wu ve ark., 2009; Özel ve ark., 2016). Ayrıca NiO, Co_3O_4 ve Mn_3O_4 katalizörlerinin iletkenlik band seviyelerinin, Eosin-Y boyar maddesinin LUMO seviyesine yakından uzağa NiO, Co_3O_4 , Mn_3O_4 sırasında bulunması, elektron aktarımının NiO-F yapısında en iyi olduğunu göstermektedir (Choi ve ark., 2012a; Gonca ve ark., 2016) (Şekil 4.17). NiO ve Co_3O_4 katalizörlerinin yüksek hidrojen üretim aktivitesi göstermesi ise, bu katalizörlerin yük ayırma verimlerinin daha yüksek olması ile açıklanabilmektedir (Merki ve ark., 2012; Tran ve ark., 2013; Zheng ve ark., 2013).

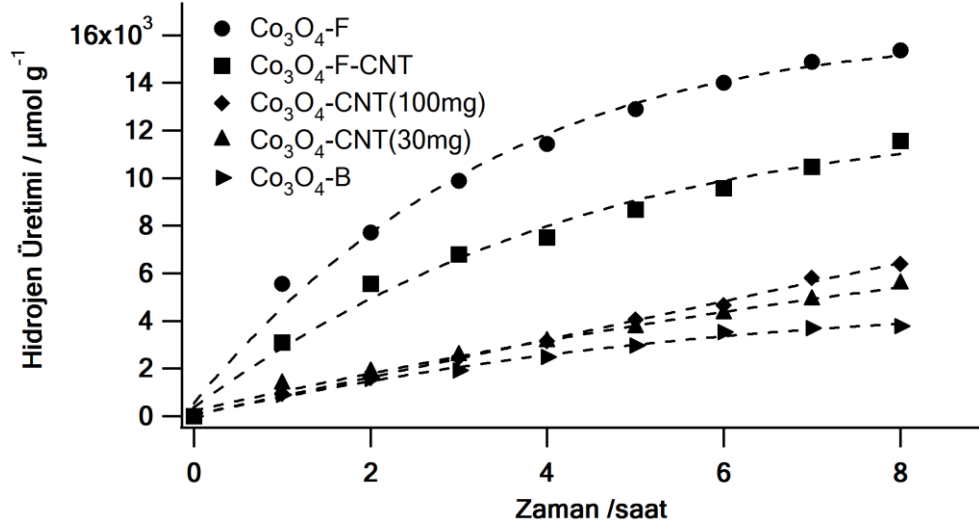


Şekil 4.11. NiO, Co_3O_4 ve Mn_3O_4 yığın yapılarına ait hidrojen üretim miktarları



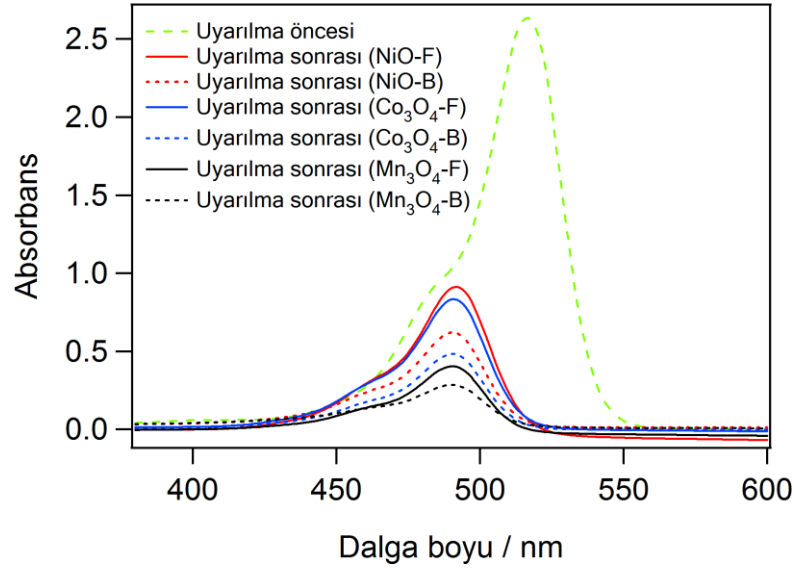
Şekil 4.12. NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ nanofiber yapılarına ait hidrojen üretim miktarları

CNT ile metal oksitlerin nanokompozit oluşturması ve bu elde edilen nanokompozitlerin hidrojen üretiminde kullanılması yönünde yapılan çalışmalarda Co₃O₄ katalizörü kullanılmıştır. Bu yapılar farklı oranlarda CNT (30 mg ve 100 mg) kullanılarak, Co₃O₄ katalizörünün yığın ve nanofiber yapılarına katılarak sentezlenmiştir. Şekil 4.13'te görüldüğü üzere hidrojen üretim miktarları karşılaştırılmıştır. Yığın yapısındakiler arasında Co₃O₄-CNT formları, Co₃O₄-B katalizörüne göre daha fazla hidrojen üretirken, kendi aralarında birbirine yakın miktarlarda hidrojen üretimi göstermişlerdir. Burada CNT miktarının artırılması ile hidrojen üretiminde paralel bir artış olmadığı sonucuna varılmıştır. Nanofiber yapılarında ise Co₃O₄-F yapısı kobalt grubunda en yüksek fotokatalitik aktiviteyi sağlarken, Co₃O₄-F-CNT katalizörü daha düşük hidrojen üretimi göstermiştir. 8 saatlik hidrojen üretim miktarları 15376 µmolg⁻¹ (Co₃O₄-F), 11562 µmolg⁻¹ (Co₃O₄-F-CNT), 6393 µmolg⁻¹ (Co₃O₄-CNT(100 mg)), 5536 µmolg⁻¹ (Co₃O₄-CNT (30 mg)) ve 3782 µmolg⁻¹ (Co₃O₄-B) olarak tayin edilmiştir.



Şekil 4.13. Co₃O₄-CNT nanofiber ve Co₃O₄-CNT yığın yapılarına ait hidrojen üretim miktarları

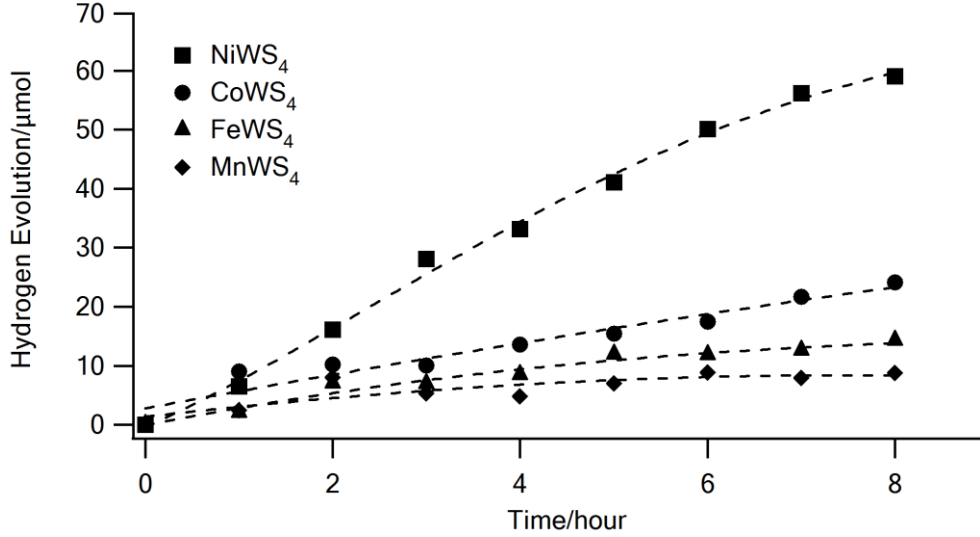
Fotokatalitik hidrojen üretimi çalışmalarında, sistemin kararlılığı boya konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. Boyanın bozunması, fotokatalitik reaksiyon öncesi ve sonrası UV-Vis spektroskopisi tekniği ile tayin edilebilmektedir. Şekil 4.14’ te de görüldüğü üzere her bir katalizörün, Eosin-Y boyar maddesi ile görünür bölge ışık kaynağı karşısında uyarılarak 8 saat sonundaki UV-Vis spektrumları alınmıştır. 8 saatlik ölçüm sonuçları, fotouyarılma öncesi Eosin-Y boyar maddesinin absorpsiyon ölçümü ile karşılaştırılmıştır. Eosin-Y boyar maddesinin karakteristik piki 520 nm olmakla birlikte metal oksit katalizörleri varlığında fotokatalitik reaksiyon sonrası 490 nm’ye kaydığı gözlenmiştir (Şekil 4.14). Fotokatalitik reaksiyon sonrası gözlenen bu pik kayması, Eosin-Y yapısındaki brom atomlarının bazik ortamda molekül yapısından ayrılarak, molekülün floresein benzeri bir boyar madde yapısına dönüşmesi ile ilişkilidir (Kimura ve ark., 1970; Abe ve ark., 2000). Ayrıca metal oksit nanofiber ve yığın katalizörlerinin fotokatalitik hidrojen üretim miktarları ile Şekil 4.14’teki hidrojen piklerinin orantılı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14. Metal oksit katalizörleri varlığında (F: nanofiber yapılar, B: yığın yapılar) 8 saat öncesi ve sonrasında fotokatalitik çalışmaların UV-Vis spektrumları

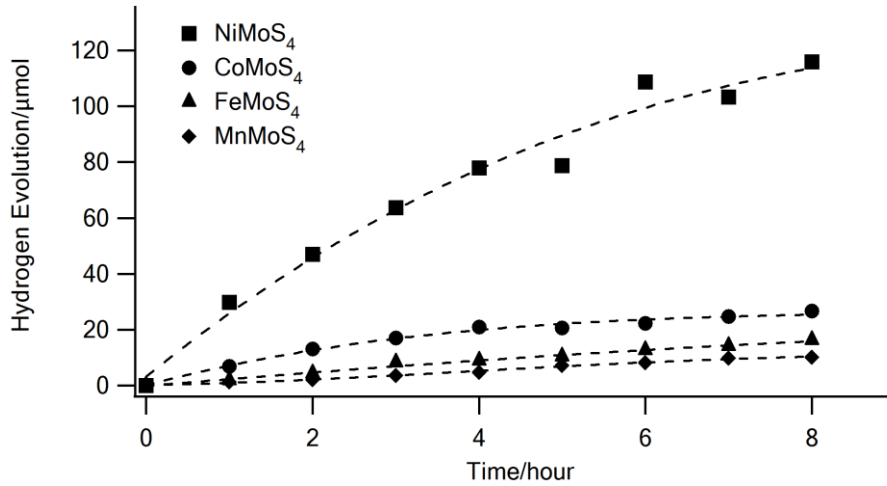
4.2.2. Tungsten Sülfür ve Molibden Sülfür Tabanlı Katalizörlerin (NiWS₄, CoWS₄, FeWS₄, MnWS₄, NiMoS₄, CoMoS₄, FeMoS₄ ve MnMoS₄) Fotokatalitik Hidrojen Üretimleri

Tungsten ve molibden tabanlı (NiWS₄, CoWS₄, FeWS₄, MnWS₄, NiMoS₄, CoMoS₄, FeMoS₄ ve MnMoS₄) üçlü metal sülfür katalizörlerin kullanılmasıyla TEOA elektron verici ve Eosin-Y boyar maddesi ortamında görünür bölgedeki ışık altında ($\lambda > 420$ nm) fotokatalitik hidrojen üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Metal oksit katalizörlerinde bulunan en uygun pH 9 değeri, tungsten ve molibden sülfür tabanlı katalizörlerin fotokatalitik çalışmalarında da kullanılmıştır. pH 9 ortamında W tabanlı MnWS₄, FeWS₄, CoWS₄ ve NiWS₄ katalizörleri sırayla $249 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $201 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $901 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve $646 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ hidrojen üretimi gözlenmiştir. 8 saat sonunda ise MnWS₄, FeWS₄, CoWS₄ ve NiWS₄ katalizörleri için sırasıyla $879 \mu\text{molg}^{-1}$, $1428 \mu\text{molg}^{-1}$, $2409 \mu\text{molg}^{-1}$ ve $5906 \mu\text{molg}^{-1}$ olarak hidrojen üretim değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. W tabanlı katalizörlere ait 8 saatlik fotokatalitik hidrojen üretim miktarları

Aynı şartlar altında Mo tabanlı MnMoS₄, FeMoS₄, CoMoS₄, NiMoS₄ katalizörleri için sırasıyla 137 µmolg⁻¹h⁻¹, 188 µmolg⁻¹h⁻¹, 692 µmolg⁻¹h⁻¹ ve 2987 µmolg⁻¹h⁻¹ hidrojen üretimi gözlenmiştir. 8 saatlik deneme sonunda ise MnMoS₄, FeMoS₄, CoMoS₄ ve NiMoS₄ katalizörleri için sırasıyla 1010 µmolg⁻¹, 1553 µmolg⁻¹, 2671 µmolg⁻¹ ve 11589 µmolg⁻¹ olarak hidrojen üretim değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 4.16).

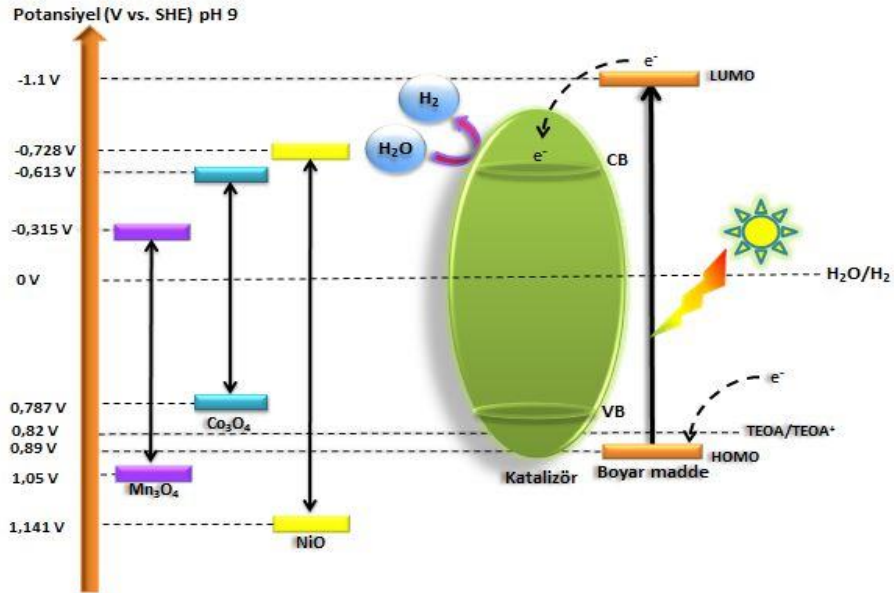


Şekil 4.16. Mo tabanlı katalizörlere ait 8 saatlik fotokatalitik hidrojen üretim miktarları

Molibden sülfür ve tungsten sülfür bazlı 3'lü metal sülfürlerde Ni ve Co'lu yapıların en yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur. Bunun nedeni de Ni ve Co'nun, Fe ve Mn'a göre daha iyi yük ayrımını sağlaması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir

4.2.3. Fotokatalitik Hidrojen Üretim Mekanizması

Şekil 4.17’de sudan fotokatalitik hidrojen üretimi reaksiyon mekanizmasında gösterildiği gibi Eosin-Y boyar maddesi, görünür bölge ışınlarına maruz bırakıldığında, üzerine gelen ışınları absorplayarak HOMO seviyesindeki elektronlarını, LUMO seviyesine uyarılmaktadır. Uyarılan bu elektronlar, boyanın LUMO seviyesinden daha pozitif seviyede olan katalizörün iletkenlik bandına geçmektedir ve ardından suda bulunan H^+ iyonları ile reaksiyona girerek hidrojen üretimini sağlamaktadırlar. Reaksiyon devamlılığının sağlanması için, ortamda elektron verici olarak kullanılan TEOA maddesi, boyar maddenin HOMO seviyesindeki uyarılma sonucu meydana gelen boşlukları doldurmaktadır. Böylece hidrojen üretim reaksiyonunun sürekliliği sağlanabilmektedir.

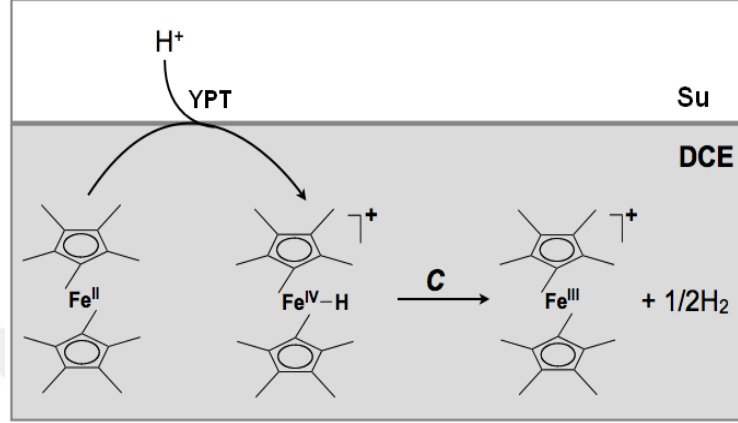


Şekil 4.17. Katalizör, elektron verici (sulu TEOA, % 5) ve boyar madde (EY, $3,25 \times 10^{-4}$ M) varlığında fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonunun mekanizması

4.3. Nanofiber ve Yığın Yapısında Bulunan Metal Oksit Katalizörleri ile Sıvı/Sıvı Arayüzeylerde Hidrojen Üretimi

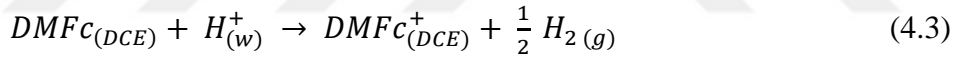
Sıvı/sıvı arayüzeylerde (su/DCE) elektron verici olarak DMFc tarafından hidrojen üretim reaksiyonu üzerine, sentezlenen farklı yapılarıdaki metal oksit katalizörlerin katalitik etkileri araştırılmıştır. Reaksiyon arayüzey boyunca yardımcı proton transferi (YPT) ile başlamakta ve organik faz içerisinde protonun indirgenmesiyle devam etmektedir. Protonun su fazından, elektronun ise organik fazdaki DMFc tarafından sağlanması ile arayüzeyde protonla birleşen elektron transfer

reaksiyonu gerçekleşmektedir. Arayüzey bu noktada proton pompası olarak davranmakta ve hidrojen üretimi sudaki protonların direk kullanımı ile sağlanmaktadır (Hatay ve ark., 2009) (Şekil 4.18). Sıvı/sıvı arayüzeylerde gerçekleşen hidrojen üretim reaksiyonları, iki fazlı reaksiyonlar (shake flask metodu) ve 4-elektrotlu voltametri kullanılarak incelenmiştir.

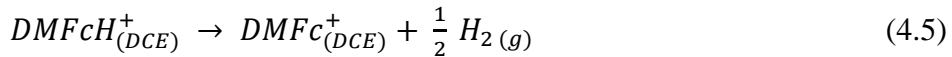
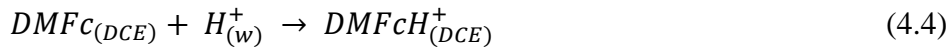


Şekil 4.18. Hidrojen üretiminde DMFc'nin H^+ iyonunu indirgemesine ait reaksiyon şeması (Hatay, 2010)

İki fazlı sistemlerde DMFc tarafından sağlanan proton indirgenmesi reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilmektedir:



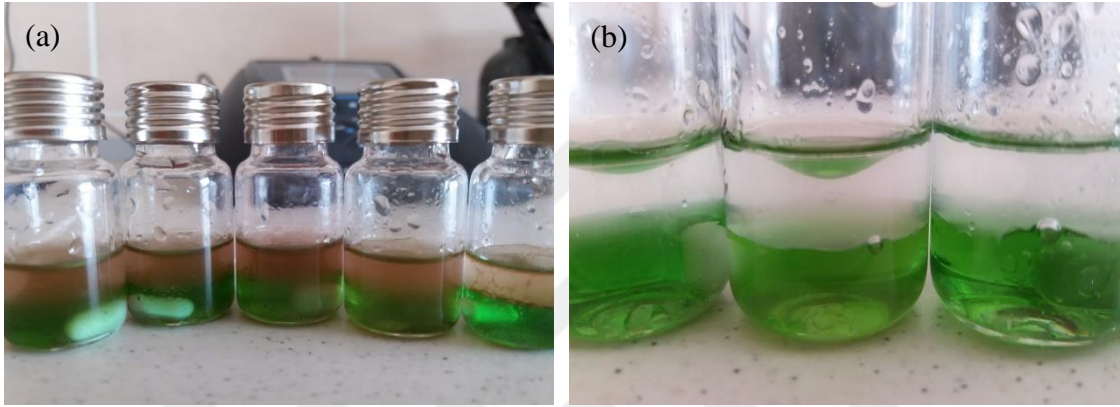
Yukarıdaki belirtilen reaksiyon iki basamak üzerinden ilerlemektedir: ilk basamakta DMFc, dekametilferrosen hidrite ($DMFcH^+$) dönüşmekte ve DMFc tarafından yardımcı proton transferini göstermektedir. İkinci basamakta ise $DMFcH^+$, $DMFc^+$ dönüşerek hidrojen üretimi sağlanmaktadır. Reaksiyon hidrit oluşumu üzerinden ilerlediği için oldukça yavaş gerçekleşmektedir (Hatay ve ark., 2009). Bu sebeple reaksiyonu katalizleyebilecek katalizör kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır.



4.3.1. DMFc Tarafından Hidrojen Üretimi: İki Fazlı Reaksiyonlar (Shake Flask)

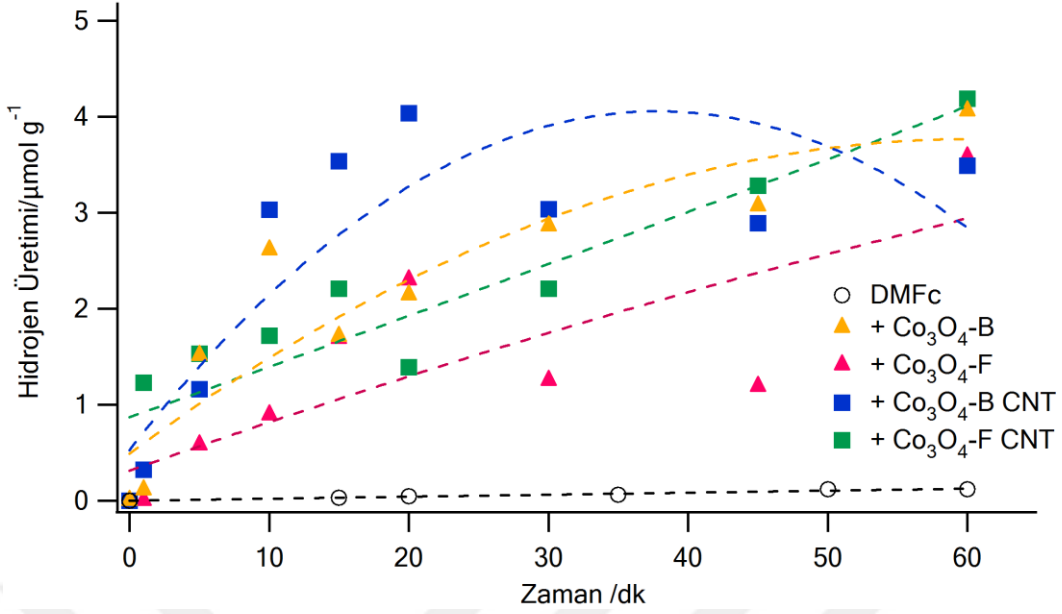
Su/DCE arayüzeyinde TB^- iyonlarının her iki fazda ortak iyon olarak kullanılmasıyla arayüzeydeki Galvani potansiyel farkı, sistemdeki iyonik türlerin Gibbs transfer enerjileri kullanılarak 0,54 V olarak hesaplanmıştır (Hatay, 2010). Destek elektrolit olarak, organik fazda BATB, su fazında ise LiTB kullanılmıştır. Organik

fazda kullanılan TB^- iyonları, su fazından organik faza transfer olurken, sulu fazdaki protonları da beraberinde sürükleyerek proton pompası olarak davranmaktadır (Aslan ve ark., 2014). Organik faza transfer olan protonlar, elektron verici DMFc tarafından indirgenerek hidrojen üretimi sağlanmaktadır. İki fazlı reaksiyonların öncesinde DCE içerisindeki DMFc çözeltisi sarı bir renge sahip olup 425 nm de absorpsiyon göstermektedir. İki fazlı reaksiyonların sonrasında ise organik fazın renginin yeşile döndüğü ve 779 nm de absorpsiyon gösterdiği rapor edilmiştir. Bu durum organik fazdaki DMFc tarafından hidrojen üretim reaksiyonu ile $DMFc^+$ iyonunun oluştuğunu göstermektedir (Hatay, 2010) (Şekil 4.19).



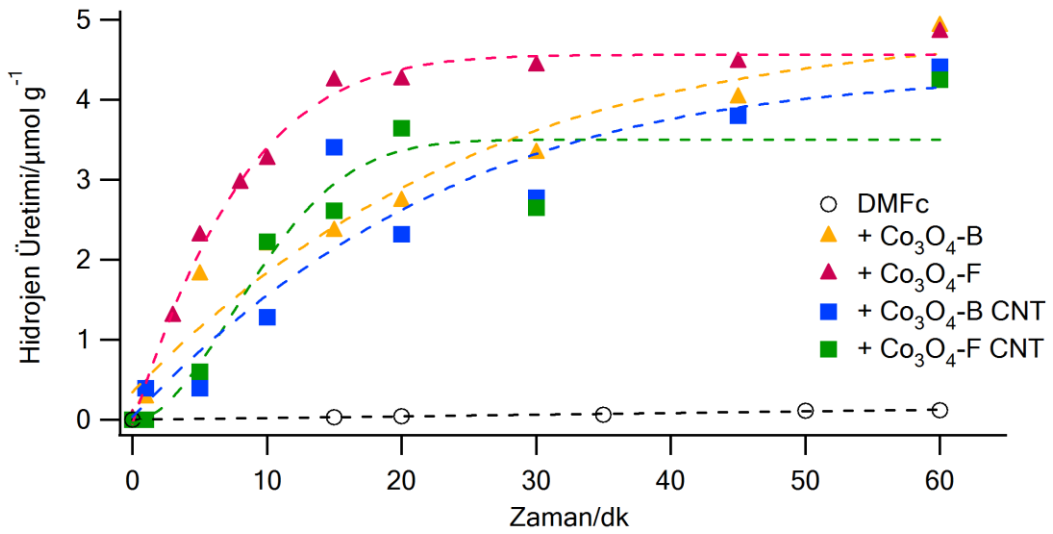
Şekil 4.19. İki fazlı reaksiyonlarda hidrojen üretimi (a, Co_3O_4 -F katalizörlüğündeki 1, 5, 10, 20 ve 30. dk'lardaki ölçüm sonrası sıvı/sıvı arayüzey sistemlerini; b, Co_3O_4 -B yapısında bulunan katalizörlerin kullanımı ile gerçekleşen 20, 30 ve 45. dk'lardaki sıvı/sıvı arayüzey hidrojen üretimini göstermektedir.)

İki fazlı reaksiyonlarda optimum pH değerini elde edebilmek için çalışmalar pH 1 ve pH 2 değerlerinde ayrı ayrı yapılmıştır. Su fazının pH değerleri HCl yardımıyla ayarlanmıştır. Co_3O_4 -B, Co_3O_4 -F ve Co_3O_4 -CNT katalizörleri, pH 1 ve pH 2 ortamında incelenmiş olup, pH 1'deki sonuçların Şekil 4.20'de belirtildiği üzere düzensiz olması nedeniyle metal oksit nanofiber ve yığın yapısındaki katalizörler, iki fazlı reaksiyonlarda pH 2 ortamında çalışılmıştır.



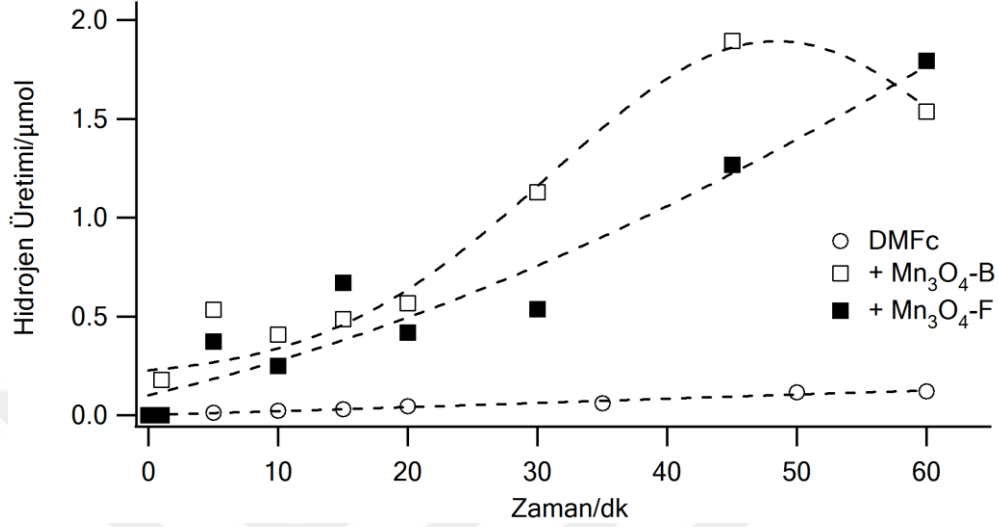
Şekil 4.20. Co₃O₄-B, Co₃O₄-F ve Co₃O₄-CNT yapılarının pH 1'deki hidrojen üretim miktarları

pH 2 ortamında yapılan çalışmalarda ise Şekil 4.21'de gösterildiği üzere Co₃O₄'ün yığın, nanofiber ve CNT'li formlarının hidrojen üretimi üzerine katalitik özellikleri karşılaştırılmıştır. CNT'ün katalizör yüzey alanını arttıracığı ve etkin yük ayrımını sağlayacağı düşünüülerek hidrojen üretiminde katalitik aktivite artışına neden olacağı öngörülmektedir (Ahmmad ve ark., 2008; An ve ark., 2008; Hu ve Guo, 2011). Ancak hidrojen üretim sonuçlarına göre CNT'li yapıların CNT bulunmayan formlarına göre daha düşük hidrojen üretimi gösterdiği sonucuna varılmıştır (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. Co₃O₄-B, Co₃O₄-F ve Co₃O₄-CNT yapılarının pH 2'deki hidrojen üretim miktarları

Mn_3O_4 -B ve Mn_3O_4 -F katalizörlerinin sıvı/sıvı arayüzeylerdeki zamana bağlı hidrojen üretimleri çalışılmıştır. pH 2’de Mn_3O_4 yığın ve nanofiber yapısının çok düşük miktarda hidrojen ürettiği ve düzensiz sonuçlar verdiği gözlenmiştir (Şekil 4.22).



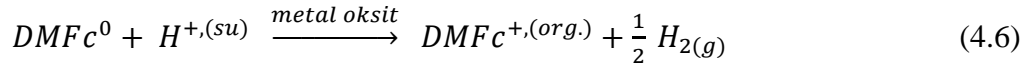
Şekil 4.22. Mn_3O_4 -B ve Mn_3O_4 -F yapılarının pH 2’deki zamana karşı hidrojen üretim miktarları

NiO-B ve NiO-F katalizörlerinin ise sıvı/sıvı arayüzeylerdeki zamana bağlı hidrojen üretimleri Co_3O_4 ve Mn_3O_4 katalizörleri ile aynı şartlar altında çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yığın ve nanofiber grupları ayrı ayrı değerlendirildiğinde, NiO-B ve NiO-F katalizörlerinde maksimum teorik verim, diğer katalizörlere oranla daha kısa sürede ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu durum, NiO-B ve NiO-F katalizörlerinin en yüksek hidrojen üretim aktivitesine sahip olduğunu göstermektedir.

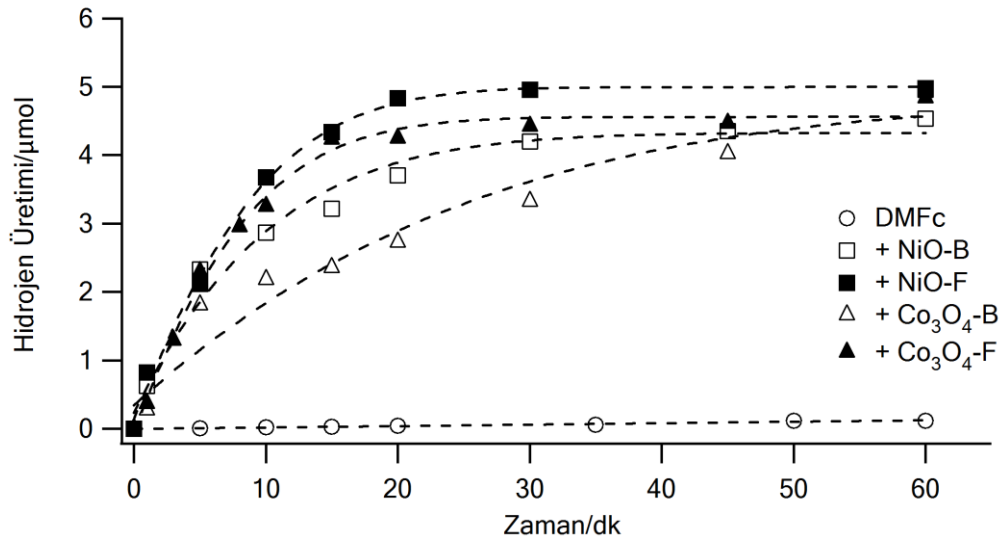
Yığın ve nanofiber yapısında bulunan metal oksit (NiO ve Co_3O_4) katalizörlerinin katalitik hidrojen üretim aktiviteleri karşılaştırıldığında ise, nanofiber yapılarının yığın yapılarına göre daha yüksek hidrojen üretim aktivitesine sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.23). Bu durum nanofiber, nanotel gibi 1-D yarıiletkenlerin hidrojen üretiminde yük transfer verimini artırması ile ilişkilendirilmektedir (Thavasi ve ark., 2008; Wu ve ark., 2009; Choi ve ark., 2012a; Ozel ve ark., 2016).

Çalışmalar, DCE fazı içerisinde 10 µmol DMFc elektron vericisi kullanılarak gerçekleştirildiğinde, Eşitlik 4.6’da da belirtildiği üzere hidrojen üretim miktarının teorik olarak maksimum 5 µmol’e ulaşması beklenmektedir. Katalizör yokluğunda DMFc elektron vericisi tarafından üretilen hidrojen miktarı 1 saat sonunda 0.12 µmol olarak gaz kromatografisi ile ölçülmüştür. Burada hidrojen üretim reaksiyonu oldukça

yavaş ilerlemekte olup 1 saat sonunda elde edilebilecek maksimum teorik verimin ancak % 2.4'üne ulaşıldığı görülmektedir (Aslan, 2014).



NiO ve Co₃O₄ metal oksit katalizörleri varlığında ise, sistemde üretilen hidrojen miktarının teorik verime çok daha kısa zamanlarda ulaşıldığı gözlenmiştir. 20 dk sonunda Co₃O₄-B, NiO-B, Mn₃O₄-B, Co₃O₄-F, NiO-F, Mn₃O₄-F katalizörleri varlığında sırasıyla 2,72, 3,70, 1,78, 4,24, 4,83 ve 1,31 µmol H₂ üretimi gözlenirken, katalizör yokluğunda ise DMFc tarafından üretilen miktarı 0.045 µmol olarak bulunmuştur. Co₃O₄-B, NiO-B, Co₃O₄-F ve NiO-F katalizörleri için maksimum H₂ üretim teorik verimine 60, 30, 30 ve 20. dakikalarında ulaşılırken Mn₃O₄ fiber ve yığın yapısındaki katalizörleri için teorik verime hiçbir zaman ulaşılammıştır (Şekil 4.22)



Şekil 4.23. NiO-B, NiO-F, Co₃O₄-B ve Co₃O₄-F yapılarının pH 2'deki hidrojen üretim miktarları

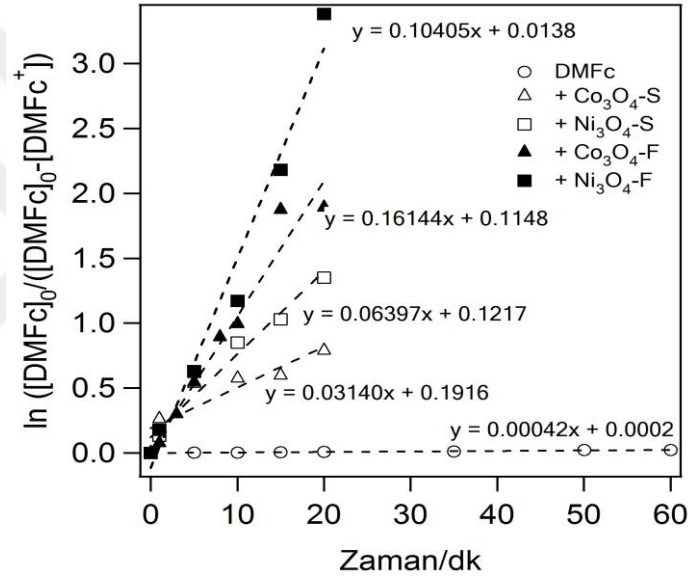
Sıvı/sıvı arayüzeyde katalizör varlığında hidrojen üretimi eşitlik 4.7'de gösterildiği gibi DMFc konsantrasyonu bağlı olarak birinci dereceden bulunmuştur (Bian ve ark., 2013; Aslan ve ark., 2016b).

$$v = k [DMFc] \quad (4.7)$$

k, sıvı / sıvı arayüzlerdeki DMFc tarafından hidrojen üretimindeki hız sabitidir. Buna göre reaksiyonun hızı;

$$kt = \ln \frac{[DMFc]_0}{[DMFc]_0 - [DMFc^+]} \quad (4.8)$$

denklemleri ile sağlanır. $[DMFc]_0$ ve $[DMFc^+]$, birleşik hız kanununda sırasıyla DMFc'nin başlangıç konsantrasyonu ($t=0$ anında) ve reaksiyona giren DMFc konsantrasyonu olarak belirtilir. Ölçümlerdeki değerler bu eşitlik üzerinde yerine konulduğunda zamana karşı oluşturulan grafikte elde edilen eğim k hız sabitini vermektedir. Buna göre katalizör yokluğunda ve Co_3O_4-B , $NiO-B$, Co_3O_4-F ve $NiO-F$ katalizörlerinin varlığında tepkime hızı sabitleri (k , dk^{-1}) sırasıyla 0,00042, 0,03140, 0,06397, 0,10405 ve 0,16144 olarak bulunmuştur (Şekil 4.24). Katalizörlü reaksiyonlarda elde edilen hız sabitlerinin katalizörsüz reaksiyon hız sabitine oranlarına göre; Co_3O_4-B , $NiO-B$, Co_3O_4-F ve $NiO-F$ katalizörleri varlığında reaksiyon hızlarının sırasıyla 74, 152, 284 ve 384 kat artırıldığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.24. $NiO-B$, $NiO-F$ ve Co_3O_4-B , Co_3O_4-F yapılarına ait kinetik grafiği

4.3.2. Metal Oksit Katalizörlerinin Katalitik Özelliklerinin 4 Elektrotlu Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi

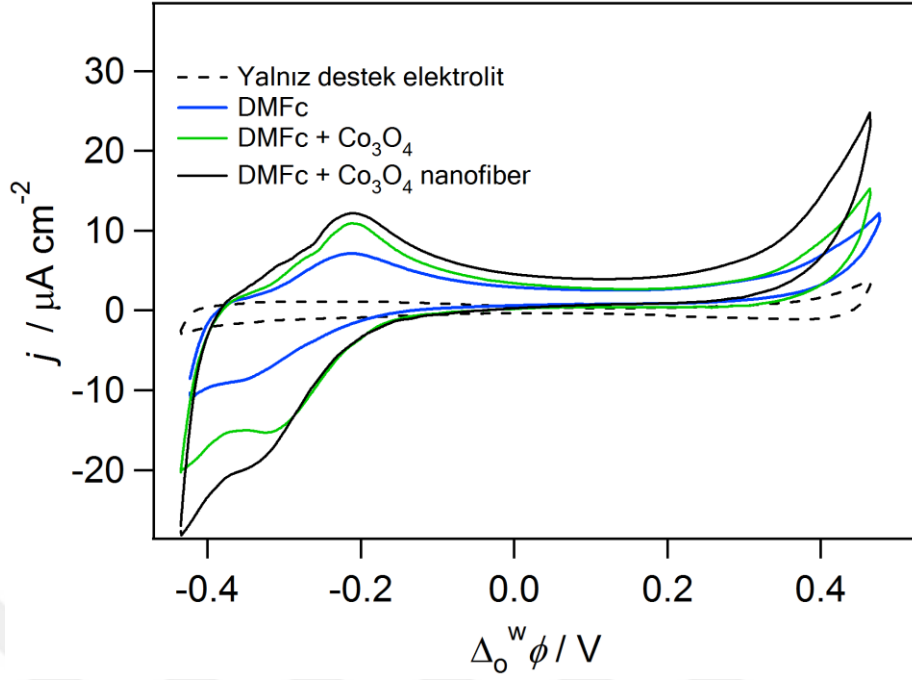
$NiO-B$, $NiO-F$, Co_3O_4-B ve Co_3O_4-F katalizörlerinin katalitik özellikleri sıvı/sıvı arayüzey sistemindeki yardımcı proton transfer reaksiyonları ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir. Voltametrik ölçümler atmosferik kontrollü kabin içerisinde oksijensiz ortamda gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da deneylerde çalışılan 4 elektrotlu elektrokimyasal hücrenin görüntüsü verilmiştir.

Çalışmada ilk olarak hücrede DCE fazında elektron verici (DMFc) ve su fazında katalizör bulunmadan sadece destek elektrolitler kullanılarak ölçüm alınmış, potansiyel penceresinin sınırları belirlenmiştir. Kullanılan destek elektrolitler su fazında H_2SO_4 , organik fazda ise BATB olup, bu destek elektrolitlerin iyonları arayüz boyunca bir

potansiyel fark uygulandığı zaman buldukları fazdan diğer faza transfer olmaktadır. Bu durumda potansiyel penceresi negatif potansiyellerde SO_4^{-2} ve pozitif potansiyellerde H^+ ile sınırlandırılarak -0,4/0,4 V aralığı olarak belirlenmiştir (Şekil 4.26 siyah kesikli çizgi).

Şekil 4.26’da görüldüğü üzere, DCE fazına DMFc eklendiği zaman elde edilen voltamogram ile yalnızca elektrolitlerin bulunduğu voltamogram karşılaştırıldığında pozitif bölgelerde zamanla artan ve daha düşük potansiyellere kayan bir akım piki görülmektedir (mavi çizgi). Pozitif potansiyel bölgede artan bu akım piki DMFc’ in sudan organik faza yardımcı proton transferinden kaynaklanmaktadır. Hidrojen üretimi DMFc’ nin dekametilferrosen hidrite ($DMFc-H^+$) dönüşüm reaksiyonu üzerinden yürümekte olup, $DMFc-H^+$ daha sonra bir kimyasal reaksiyon basamağı üzerinden $DMFc^+$ ve H_2 ’e dönüşmektedir. Proton DMFc tarafından tutularak $DMFc-H^+$ yapısını oluşturmakta, bu sayede proton su fazından organik faza transfer olmaktadır.

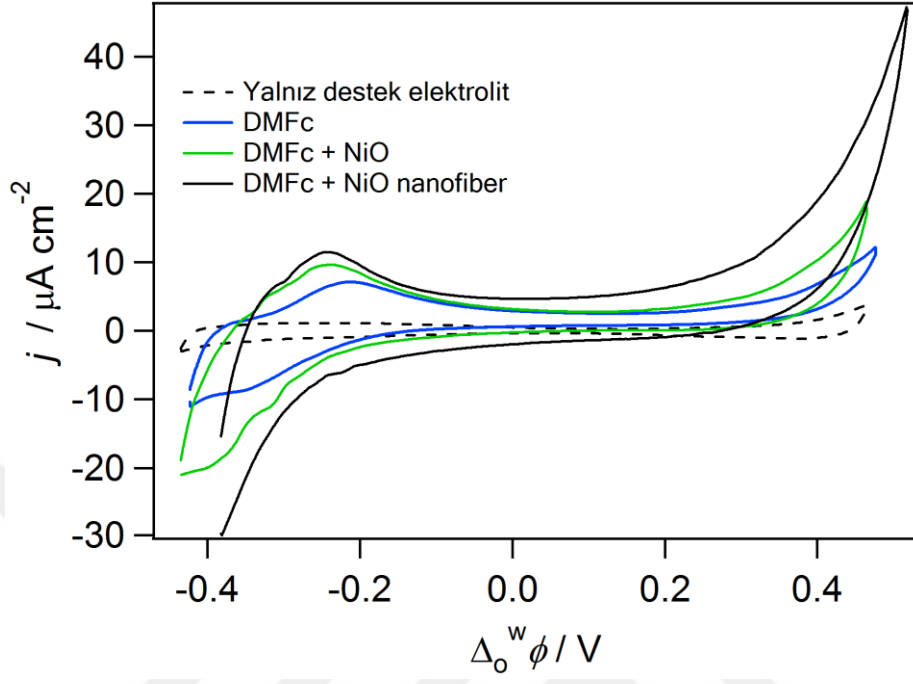
DCE fazında DMFc varlığında, sulu faza katalizör (Co_3O_4-B ve Co_3O_4-F) eklendiğinde pozitif potansiyelde tersinmez akım pikinin arttığı gözlenmektedir (yeşil çizgi Co_3O_4-B ve siyah çizgi Co_3O_4-F). Burada katalizörler DMFc’deki mevcut elektronların protona aktarımını daha hızlı bir şekilde sağlamaktadırlar. Böylece DMFc tarafından hidrojen üretim reaksiyonunda katalizörlerin katalitik etki gösterdiği gözlenmektedir. Ayrıca DMFc tarafından, su fazından organik faza proton transferi olduğunda $DMFc^+$ iyonu oluşmaktadır ve bu iyonun, elde edilen potansiyel penceresinin sınırları içerisinde (-0,27 V) transfer olduğu daha önce gösterilmiştir (Aslan ve ark., 2015; Rivier ve ark., 2015; Aslan ve ark., 2016b; 2016a). Dolayısıyla -0,27 V’ luk $DMFc^+$ transfer piki de, hidrojen üretim reaksiyonunun bir başka göstergesidir. Co_3O_4-B ve Co_3O_4-F katalizörleri ilavesinde ise, $DMFc^+$ transfer pikinin görünür bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Co_3O_4-F katalizörü kullanıldığında pozitif bölgedeki potansiyellerdeki kayma ve artan akıma ek olarak $DMFc^+$ transfer pikinin daha yüksek çıkması, nanofiber yapısının yığın halindeki metal oksitlerden daha etkili katalizörler olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.26. Co₃O₄ katalizörlüğünde 4 elektrotlu voltametri ölçümü

NiO katalizörlerinde de aynı şartlarda çalışmalar gerçekleştirilmiş olup, Şekil 4.27'deki kesikli siyah voltamogramda görüldüğü üzere, ilk olarak potansiyel penceresinin belirlenmesi için organik fazda DMFc ve su fazında katalizör bulunmaksızın voltamogramlar alınmıştır. BATB ve H₂SO₄ destek elektrolitleri kullanılarak potansiyel penceresi aralığı belirlenmiştir (-0.4/0.4 V). DMFc, organik faz içerisine eklendiği zaman pozitif bölgelerde artan bir akım piki ve bu akım pikinin yalnız destek elektrolitlerin kullanıldığı voltamograma göre daha negatif bölgelere kaydığı gözlenmektedir (mavi çizgi). Bu durumda pozitif bölgede gözlemlenen artan akım piki, DMFc tarafından protonların su fazından organik faza yardımcı transferini göstermektedir (Hatay ve ark., 2009). Organik fazda elektron verici DMFc varlığında, su fazına NiO-F ve NiO-B katalizörleri eklendiğinde pozitif bölgede artan tersinmez bir akım piki gözlenir (NiO-F için siyah çizgi ve NiO-B için yeşil çizgi). Bu akım piki protonla birleştirilen elektron transferini (PCET) göstermektedir. Reaksiyon sonunda proton transferi için geri dönüş piki gözlenmemesinin nedeni, DMFc tarafından transfer olan bütün protonların harcanarak DMFc⁺ ve H₂ oluşturarak kimyasal reaksiyonun tamamlanmasını göstermektedir. Ayrıca, -0,27 V'daki DMFc⁺ transfer piki de, hidrojen üretim reaksiyonunun bir başka göstergesidir. Bu değerde, Şekil 4.27'de de görüldüğü gibi katalizör ilavesinde DMFc⁺ transfer pikinin görünür bir şekilde arttığı gözlenmiştir. NiO katalizörlerinde de pozitif bölgedeki potansiyellerdeki kayma ve artan akıma ek

olarak DMFc⁺ transfer pikinin daha yüksek çıkması fiber yapısının yığın katalizörüne oranla daha etkili bir katalizör olduğu göstermektedir.



Şekil 4.27. NiO katalizörlüğünde 4 elektrotlu voltametri ölçümü

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

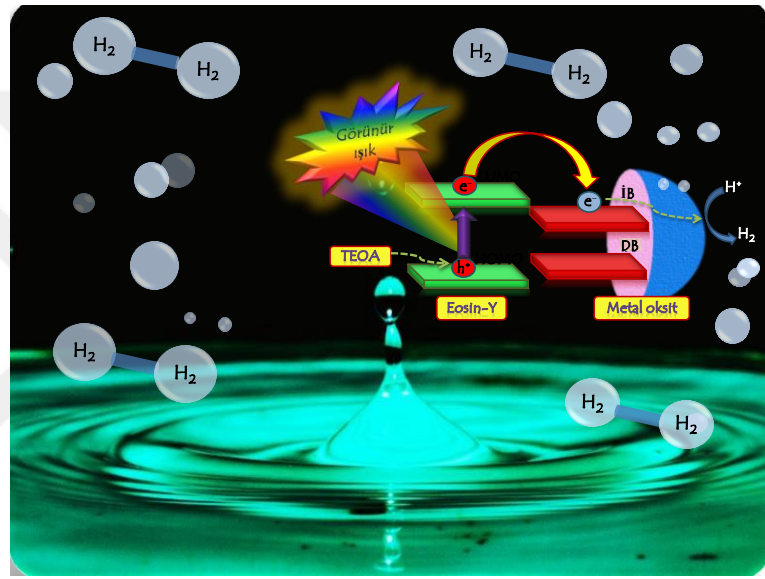
Bu tez çalışmasında, ilk olarak nanofiber ve yığın formlarındaki metal oksit (NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ ve Co₃O₄-CNT) katalizörleri ile tungsten ve molibden tabanlı 3'lü metal sülfür (NiWS₄, CoWS₄, FeWS₄, MnWS₄, NiMoS₄, CoMoS₄, FeMoS₄ ve MnMoS₄) katalizörleri kullanılarak sudan fotokatalitik hidrojen üretimi çalışılmıştır. Bunun yanında, sıvı/sıvı arayüzeylerde DMFc tarafından hidrojen üretimi üzerine NiO, Co₃O₄, Mn₃O₄ ve Co₃O₄-CNT metal oksit katalizörlerinin etkisi incelenmiştir.

Katalizörlerin sentez basamağında, metal oksitlerin yığın formları, katı hal tepkimesi yöntemi ile nanofiber formları ise elektro eğirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Tungsten ve molibden tabanlı 3'lü metal sülfür katalizörleri ise sıcak besleme metodu kullanılarak yapılar sentezlenmiştir. Sentezlenen metal oksit katalizörlerin UV-Vis spektroskopisi, X-ışınları kırınımı (XRD), enerji ayırmalı X ışınları spektroskopisi (EDX), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve dönüşümlü voltametri (CV) metotları ile karakterizasyonları yapılmıştır. Tungsten ve molibden tabanlı metal sülfür katalizörleri ise X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi ile karakterize yapılmıştır.

Fotokatalitik hidrojen üretimi çalışmalarında, elektron verici TEOA ve Eosin-Y boyar maddesi varlığında, görünür ışık altında ($\lambda \geq 420$ nm) (Şekil 5.1) NiO-F, Co₃O₄-F, Mn₃O₄-F, NiO-B, Co₃O₄-B ve Mn₃O₄-B, katalizörlerinin sırayla 7757 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, 5552 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, 196 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, 937 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, 901 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve 135 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ hidrojen üretim aktivitesi gösterdiği rapor edilmiştir.

Bununla birlikte Co₃O₄'in CNT'lü formları da sentezlenmiş olup, aynı şartlar altında fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Fiber yapılarında Co₃O₄ katalizörü, Co₃O₄-CNT katalizörüne göre daha yüksek hidrojen üretim aktivitesi gösterirken, yığın yapılarında CNT'lü yapının daha yüksek hidrojen üretimi aktivitesi gösterdiği gözlenmiştir. Metal oksit katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik hidrojen üretiminde en yüksek hidrojen üretim aktivitesi NiO-F ve Co₃O₄-F katalizörlerinde gözlenmiş ve 8 saat sonunda sırasıyla 23271 μmolg^{-1} , 15376 μmolg^{-1} hidrojen üretimi rapor edilmiştir. Fiber katalizörlerin çizgisel yapıda olmaları nedeni ile yük aktarımını kolaylaştırdığı ve böylece hidrojen üretim aktivitesini artırdığı düşünülmektedir.

NiO ve Co_3O_4 katalizörlerinde elde edilen yüksek hidrojen verimi, bu maddelerin iletkenlik bandlarının diğer katalizörlere göre daha negatif seviyede bulunması böylece boyar maddenin LUMO seviyesindeki elektronların daha kolay aktarılması ile açıklanabilmektedir. Ayrıca çalışmalar içerisinde Ni ve Co'nun, Fe ve Mn'a göre daha yüksek hidrojen üretim aktivitesi göstermesi, bu katalizörlerin yük ayrım verimlerinin daha yüksek olması ile de açıklanabilmektedir. Bunların yanında nanofiber yapıların yığın yapılara göre daha verimli olması ise, çizgisel yapılarda yüklerin yüzeye daha kolay göç etmesi ve reaksiyonun meydana geleceği yüzey alanının artması ile açıklanabilmektedir.



Şekil 5.1. TEOA sulu çözeltisi, Eosin-Y boyar maddesi ve katalizör ortamında gerçekleşen hidrojen üretim mekanizması

Tungsten ve molibden tabanlı 3'lü metal sülfür katalizörlüğünde gerçekleştirilen fotokatalitik hidrojen üretiminde ise aynı koşullarda, MnWS_4 , FeWS_4 , CoWS_4 , NiWS_4 , MnMoS_4 , FeMoS_4 , CoMoS_4 ve NiMoS_4 katalizörleri kullanılarak hidrojen üretimleri karşılaştırılmıştır. W tabanlı MnWS_4 , FeWS_4 , CoWS_4 ve NiWS_4 katalizörleri sırasıyla $249 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $201 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $901 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve $646 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ hidrojen üretim aktivitesi gösterirken, Mo tabanlı MnMoS_4 , FeMoS_4 , CoMoS_4 ve NiMoS_4 katalizörleri ise sırasıyla $137 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $188 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, $692 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve $2987 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ katalitik aktivite göstermiştir. Molibden sülfür ve tungsten sülfür bazlı 3'lü metal sülfürlerde Ni ve Co'lu yapıların en yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur. Bunun nedeni de Ni ve Co'nun, Fe ve Mn'a göre daha iyi yük ayrımını sağlamasıyla açıklanabilmektedir.

Sıvı/sıvı arayüzeylerde nanofiber ve yığın formlarındaki metal oksit (NiO, Co₃O₄ ve Mn₃O₄ ve Co₃O₄-CNT) katalizörlerinin, iki fazlı reaksiyonlarda ve 4 elektrotlu dönüşümlü voltametricde katalitik hidrojen üretimleri incelenmiştir. Su/DCE arayüzeyinde organik fazda DMFc elektron verici maddesi kullanılmış, asidik su fazında ise metal oksit katalizörleri kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Bu sistemde su fazındaki protonlar, organik fazda bulunan DMFc'deki elektronlarla reaksiyona girerek H₂ üretimini gerçekleştirmektedir. Hidrojen üretim reaksiyonu DMFc tarafından oldukça yavaş ilerlemekte, metal oksit katalizörleri kullanılarak katalitik aktivite artışı sağlanmaktadır. Buna göre, çalışmalar ilk önce katalizör yokluğunda DMFc tarafından gerçekleştirilmiş ve üretilen hidrojen miktarı 0,045 µmol olarak bulunmuştur. Daha sonra Co₃O₄-B, NiO-B, Mn₃O₄-B, Co₃O₄-F, NiO-F, Mn₃O₄-F katalizörleri varlığında çalışmalar yapılmış ve H₂ üretimleri sırasıyla 2,72, 3,70, 1,78, 4,24, 4,83 ve 1,31 µmol olarak bulunmuştur. Mn₃O₄ yığın haldeki ve Mn₃O₄ fiber katalizörleri için teorik verime hiçbir zaman ulaşılammış olup, Co₃O₄-B, NiO-B, Co₃O₄-F ve NiO-F katalizörleri için maksimum H₂ üretim teorik verimine 60, 30, 30 ve 20. dakikalarda ulaşılmıştır. İki fazlı reaksiyonlarda elde edilen bu sonuçlar ardından, 4-elektrotlu dönüşümlü voltametric çalışmaları da gerçekleştirilerek katalizörlerin verimli bir şekilde hidrojen üretim reaksiyonunu katalizlediği rapor edilmiştir. Burada da fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları ile uyumlu bir şekilde fiber yapılarının daha fazla hidrojen üretimini sağladığı görülmüştür.

5.2. Öneriler

Bu çalışmada, sudan hidrojen üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan değerli metal katalizör gruplarına alternatif olarak, ucuz, bol bulunan geçiş metallerinin (Ni, Fe, Co, Mn) oksitleri ve sülfürlerinin katalizör olarak hidrojen üretiminde verimli bir şekilde kullanılabileceği önerilmektedir. Buradaki çalışmalardan esinlenerek bu katalizörler yardımcı katalizör görevinde kullanılarak veya metal oksit yapılarının çok bileşenli yapıları sentezlenerek daha verimli hidrojen üretim çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKÇA

- A. Aljabour, H. C., D.H. Apaydın, F. Ozel, P. Stadler, N.S. Sariciftci, M. Kus, Unpublished paper.
- Abe, R., Hara, K., Sayama, K., Domen, K. ve Arakawa, H., 2000, Steady hydrogen evolution from water on Eosin Y-fixed TiO₂ photocatalyst using a silane-coupling reagent under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 137 (1), 63-69.
- Ahmmad, B., Kusumoto, Y., Somekawa, S. ve Ikeda, M., 2008, Carbon nanotubes synergistically enhance photocatalytic activity of TiO₂, *Catalysis Communications*, 9 (6), 1410-1413.
- An, G., Yu, P., Xiao, M., Liu, Z., Miao, Z., Ding, K. ve Mao, L., 2008, Low-temperature synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes and their application in electrochemical capacitors, *Nanotechnology*, 19 (27), 275709.
- Anderson, S., Constable, E. C., Dare-Edwards, M. P., Goodenough, J. B., Hamnett, A., Seddon, K. R. ve Wright, R. D., 1979, Chemical modification of a titanium (IV) oxide electrode to give stable dye sensitisation without a supersensitiser, *Nature*, 280 (5723), 571-573.
- Aslan, E., 2014, Nanoparçacık temelli hidrojen üretimi, Yüksek lisans tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.
- Aslan, E., Hatay Patir, I. ve Ersoz, M., 2014, Catalytic hydrogen evolution by tungsten disulfide at liquid-liquid interfaces, *Chemcatchem*, 6 (10), 2832-2835.
- Aslan, E., Patir, I. H. ve Ersoz, M., 2015, Cu nanoparticles electrodeposited at liquid-liquid interfaces: a highly efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Chemistry-a European Journal*, 21 (12), 4585-4589.
- Aslan, E., Akin, I. ve Patir, I. H., 2016a, Enhanced hydrogen evolution catalysis based on Cu nanoparticles deposited on carbon nanotubes at the liquid/liquid interface, *Chemcatchem*, 8 (4), 719-723.
- Aslan, E., Akin, I. ve Patir, I. H., 2016b, Highly active cobalt sulfide/carbon nanotube catalyst for hydrogen evolution at soft interfaces, *Chemistry-a European Journal*, 22 (15), 5342-5349.
- Aslan, Ö., 2007, Hidrojen Ekonomisine Doğru, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 11.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J. ve Zoski, C. G., 1980, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, New York, p.
- Bayraç, H. N., 2009, Küresel Enerji Politikası ve Türkiye: Petrol ve Doğal Gaz Kaynakları Açısından Bir Karşılaştırma, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 10 (1).
- Beni, V., Ghita, M. ve Arrigan, D. W., 2005, Cyclic and pulse voltammetric study of dopamine at the interface between two immiscible electrolyte solutions, *Biosensors and Bioelectronics*, 20 (10), 2097-2103.
- Bian, X., Scanlon, M. D., Wang, S., Liao, L., Tang, Y., Liu, B. ve Girault, H. H., 2013, Floating conductive catalytic nano-rafts at soft interfaces for hydrogen evolution, *Chemical Science*, 4 (9), 3432-3441.
- Bingöl, H., 2007, Bazı geçiş metal iyonlarının sıvı-sıvı arayüzden tiyosemikarbazon yardımcı transferlerinin voltametrik metotla incelenmesi, Doktora tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Konya.
- Borgarello, E., Kiwi, J., Pelizzetti, E., Visca, M. ve Graetzel, M., 1981, Sustained water cleavage by visible light, *Journal of the American Chemical Society*, 103 (21), 6324-6329.

- Boumaza, S., Boudjemaa, A., Omeiri, S., Bouarab, R., Bouguelia, A. ve Trari, M., 2010, Physical and photoelectrochemical characterizations of hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: application to photocatalytic oxygen evolution, *Solar Energy*, 84 (4), 715-721.
- Carraro, G., Maccato, C., Gasparotto, A., Montini, T., Turner, S., Lebedev, O. I., Gombac, V., Adami, G., Van Tendeloo, G. ve Barreca, D., 2014, Enhanced hydrogen production by photoreforming of renewable oxygenates through nanostructured Fe_2O_3 polymorphs, *Advanced Functional Materials*, 24 (3), 372-378.
- Choi, S. K., Kim, S., Ryu, J., Lim, S. K. ve Park, H., 2012a, Titania nanofibers as a photo-antenna for dye-sensitized solar hydrogen, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 11 (9), 1437-1444.
- Choi, S. K., Yang, H. S., Kim, J. H. ve Park, H., 2012b, Organic dye-sensitized TiO_2 as a versatile photocatalyst for solar hydrogen and environmental remediation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 121, 206-213.
- Chowdhury, P., Gomaa, H. ve Ray, A. K., 2015, Sacrificial hydrogen generation from aqueous triethanolamine with Eosin Y-sensitized Pt/TiO_2 photocatalyst in UV, visible and solar light irradiation, *Chemosphere*, 121, 54-61.
- Chua, C. S., Ansovini, D., Lee, C. J. J., Teng, Y. T., Ong, L. T., Chi, D., Hor, T. A., Raja, R. ve Lim, Y.-F., 2016, The effect of crystallinity on photocatalytic performance of Co_3O_4 water-splitting cocatalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (7), 5172-5178.
- Çukurçayır, M. A. ve Sağır, H., 2008, Enerji sorunu, çevre ve alternatif enerji kaynakları, *Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi* (20), 257-278.
- deKrafft, K. E., Wang, C. ve Lin, W., 2012, Metal-organic framework templated synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposite for hydrogen production, *Advanced Materials*, 24 (15), 2014-2018.
- Ding, Z., 1999, Spectroelectrochemistry and photoelectrochemistry of charge transfer at liquid/liquid interfaces.
- Fanchi, R. J., 2005, Energy in the 21st Century, *Colorado School of Mines, USA*, World Scientific Publishing Company, p.
- Fang, J., Yin, L., Cao, S., Liao, Y. ve Xue, C., 2014, Dye-sensitized Pt@TiO_2 core-shell nanostructures for the efficient photocatalytic generation of hydrogen, *Beilstein journal of nanotechnology*, 5, 360.
- Fujishima, A. ve Honda, K., 1972, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (5358), 37-38.
- Fukuzumi, S., Hong, D. ve Yamada, Y., 2013, Bioinspired photocatalytic water reduction and oxidation with earth-abundant metal catalysts, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 (20), 3458-3467.
- Gao, L., Diwu, J., Zhang, Q., Xu, H., Chou, X., Tang, J. ve Xue, C., 2015, A green and facile synthesis of carbon-incorporated Co_3O_4 nanoparticles and their photocatalytic activity for hydrogen evolution, *Journal of Nanomaterials*, 2015, 6.
- Gasparotto, A., Barreca, D., Bekermann, D., Devi, A., Fischer, R. A., Fornasiero, P., Gombac, V., Lebedev, O. I., Maccato, C. ve Montini, T., 2011, F-doped Co_3O_4 photocatalysts for sustainable H_2 generation from water/ethanol, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (48), 19362-19365.
- Ge, P., Olaya, A. J., Scanlon, M. D., Hatay Patir, I., Vrabel, H. ve Girault, H. H., 2013, Photoinduced biphasic hydrogen evolution: decamethylsiloxane as a light-driven electron donor, *Chemphyschem*, 14 (10), 2308-2316.

- Gençoğlu, M. T., 2002, Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye aısından nemi, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mhendislik Bilimleri Dergisi*, 14 (2), 57-64.
- Girault, H. H., 2004, Analytical and physical electrochemistry, CRC Press, p.
- Gonce, M. K., Dogru, M., Aslan, E., Ozel, F., Patir, I. H., Kus, M. ve Ersoz, M., 2015, Photocatalytic hydrogen evolution based on Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄, and Cu₂ZnSnSe_{4-x}S_x nanofibers, *RSC Advances*, 5 (114), 94025-94028.
- Gonce, M. K., Aslan, E., Ozel, F. ve Hatay Patir, I., 2016, Dye-sensitized Cu₂XSnS₄ (X= Zn, Ni, Fe, Co, and Mn) nanofibers for efficient photocatalytic hydrogen evolution, *ChemSusChem*, 9 (6), 600-605.
- Gong, M., Zhou, W., Tsai, M.-C., Zhou, J., Guan, M., Lin, M.-C., Zhang, B., Hu, Y., Wang, D.-Y. ve Yang, J., 2014, Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis, *Nature communications*, 5, 4695.
- Han, B. ve Hu, Y. H., 2016, MoS₂ as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water, *Energy Science & Engineering*, 4 (5), 9.
- Han, D., Yang, H., Shen, C., Zhou, X. ve Wang, F., 2004, Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion, *Powder Technology*, 147 (1), 113-116.
- Hatay, I., Su, B., Li, F., Partovi-Nia, R., Vrabel, H., Hu, X., Ersoz, M. ve Girault, H. H., 2009, Hydrogen evolution at liquid-liquid interfaces, *Angewandte Chemie*, 121 (28), 5241-5244.
- Hatay, I., Ge, P. Y., Vrabel, H., Hu, X. ve Girault, H. H., 2011, Hydrogen evolution at polarised liquid/liquid interfaces catalyzed by molybdenum disulfide, *Energy & Environmental Science*, 4 (10), 4246-4251.
- Hatay, İ., 2010, Sıvı/sıvı arayezelerde protonla birleştirilen elektron transfer reaksiyonları, Doktora tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Konya*.
- Hayli, S., 2001, Rüzgâr enerjisinin nemi Dünya’da ve Türkiye’deki durumu, *Fırat Universities Sosyal Bilimler Dergisi*, 11 (1), 1-26.
- Hirunpinyopas, W., Rodgers, A. N., Worrall, S. D., Bissett, M. A. ve Dryfe, R. A., 2017, Hydrogen Evolution at Liquid| Liquid Interfaces Catalyzed by 2D Materials, *ChemNanoMat*, 3 (6), 428-435.
- Hu, Y. ve Guo, C., 2011, Carbon nanotubes and carbon nanotubes/metal oxide heterostructures: synthesis, characterization and electrochemical property, In: Carbon Nanotubes-Growth and Applications, Eds: InTech, p.
- Itagaki, M., Ono, T. ve Watanabe, K., 1999, Application of electrochemical impedance spectroscopy to solvent extraction of metallic ions, *Electrochimica Acta*, 44 (24), 4365-4371.
- Jay, D. ve Cantley, L., 1986, Structural aspects of the red cell anion exchange protein, *Annual Review of Biochemistry*, 55 (1), 511-538.
- Justi, E. W., 2012, A Solar—Hydrogen Energy System, Springer Science & Business Media, p.
- Kimura, K., Miwa, T. ve Imamura, M., 1970, The radiolysis and photolysis of methanolic solutions of Eosin. I. the -radiolysis of neutral and alkaline solutions, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 43 (5), 1329-1336.
- Kıyak, Y. E. ve Cakmak, E., 2014, Nanofiber Production Methods, *Electronic Journal of Vehicle Technologies/Tasit Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8 (3).

- Kizildag, N., Ucar, N., Karacan, I., Onen, A. ve Demirsoy, N., 2016, The effect of the dissolution process and the polyaniline content on the properties of polyacrylonitrile–polyaniline composite nanoweb, *Journal of Industrial Textiles*, 45 (6), 1548-1570.
- Kong, Y.-T. ve Kakiuchi, T., 2000, Electrochemical determination of the lipophilicity scale of arenediazonium ions based on the ion transfer across the liquid| liquid interface, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 483 (1), 22-28.
- Koryta, J., 1979, Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions, *Electrochimica Acta*, 24 (3), 293-300.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H. D. ve AVCI, E. D., 2005, Türkiye’de geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli ve çevresel etkilerinin karşılaştırılması, *Yeksem 2005, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi*, 19-21.
- Lee, H. J., 1999, Ion transfer reactions across micro-liquid/liquid interfaces: fundamental studies and applications, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Li, X., Yu, J., Low, J., Fang, Y., Xiao, J. ve Chen, X., 2015, Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (6), 2485-2534.
- Liang, Y., Li, Y., Wang, H., Zhou, J., Wang, J., Regier, T. ve Dai, H., 2011, Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nature materials*, 10 (10), 780-786.
- Linsebigler, A. L., Lu, G. ve Yates Jr, J. T., 1995, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical Reviews*, 95 (3), 735-758.
- Liu, B., Zhao, X., Terashima, C., Fujishima, A. ve Nakata, K., 2014, Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (19), 8751-8760.
- Long, M., Cai, W., Cai, J., Zhou, B., Chai, X. ve Wu, Y., 2006, Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (41), 20211-20216.
- Maeda, K. ve Domen, K., 2007, New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (22), 7851-7861.
- Merki, D., Vrabel, H., Rovelli, L., Fierro, S. ve Hu, X., 2012, Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen evolution, *Chemical Science*, 3 (8), 2515-2525.
- Mousavi, M., Sahari, S., Alizadeh, N. ve Shamsipur, M., 2000, Lead ion-selective membrane electrode based on 1, 10-dibenzyl-1, 10-diaza-18-crown-6, *Analytica Chimica Acta*, 414 (1), 189-194.
- Nieminen, J. J., Hatay, I., Ge, P., Méndez, M. A., Murtomäki, L. ve Girault, H. H., 2011, Hydrogen evolution catalyzed by electrodeposited nanoparticles at the liquid/liquid interface, *Chemical Communications*, 47 (19), 5548-5550.
- O'regan, B. ve Grätzel, M., 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353 (6346), 737-740.
- Ozel, F., Yar, A., Aslan, E., Arkan, E., Aljabour, A., Can, M., Patir, I. H., Kus, M. ve Ersoz, M., 2015, Earth-abundant Cu₂CoSnS₄ nanofibers for highly efficient H₂ evolution at soft interfaces, *ChemNanoMat*, 1 (7), 4.
- Ozel, F., Aslan, E., Istanbulu, B., Akay, O. ve Patir, I. H., 2016, Photocatalytic hydrogen evolution based on Cu₂ZnSnS₄, Cu₂NiSnS₄ and Cu₂CoSnS₄ nanocrystals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 67-73.

- Özel, F., Aslan, E., Sarilmaz, A. ve Hatay Patir, I., 2016, Hydrogen Evolution Catalyzed by Cu_2WS_4 at Liquid-Liquid Interfaces, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (39), 25881-25887.
- Özmen, T., 2009, Sera Gazı, Küresel Isınma ve Kyoto Protokolü, *İMO Dergisi*, 453 (1), 42-46.
- Öztürk, M., Elbir, A., Özek, N. ve Yakut, A., 2011, Güneş Hidrojen Üretim Metotlarının İncelenmesi.
- Qi, Y., Qi, H., Li, J. ve Lu, C., 2008, Synthesis, microstructures and UV-vis absorption properties of β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoplates and NiO nanostructures, *Journal of Crystal Growth*, 310 (18), 4221-4225.
- Ramarkrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. ve Lim, T. M., 2005, An introduction to electrospinning and nanofibers, World Scientific, Singapore, p.
- Ray, C., Dutta, S., Negishi, Y. ve Pal, T., 2016, A new stable Pd- Mn_3O_4 nanocomposite as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *Chemical Communications*, 52 (36), 6095-6098.
- Reymond, F., 1998, Electrochemistry at liquid/liquid interfaces to determine lipophilicity of drugs and ionisable compounds.
- Reymond, F., Fermin, D., Lee, H. J. ve Girault, H. H., 2000, Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications, *Electrochimica Acta*, 45 (15), 2647-2662.
- Rivier, L., Stockmann, T. J., Méndez, M. A., Scanlon, M. I. D., Peljo, P., Opallo, M. ve Girault, H. H., 2015, Decamethylruthenocene hydride and hydrogen formation at liquid| liquid interfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (46), 25761-25769.
- Sabela, A., Mareček, V., Samec, Z. ve Fuoco, R., 1992, Standard Gibbs energies of transfer of univalent ions from water to 1, 2-dichloroethane, *Electrochimica Acta*, 37 (2), 231-235.
- Sağlam, M. ve Uyar, T. S., 2005, Dalga enerjisi ve Türkiye'nin dalga enerjisi teknik potansiyeli, *Elektrik Mühendisleri Odası*.
- Samec, Z., Mareček, V., Koryta, J. ve Khalil, M., 1977, Investigation of ion transfer across the interface between two immiscible electrolyte solutions by cyclic voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 83 (2), 393-397.
- Samec, Z., Mareček, V. ve Weber, J., 1979a, Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions: Part IV. Electron transfer between hexacyanoferrate (III) in water and ferrocene in nitrobenzene investigated by cyclic voltammetry with four-electrode system, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 103 (1), 11-18.
- Samec, Z., Mareček, V. ve Weber, J., 1979b, Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions: Part II. The investigation of Cs^+ ion transfer across the nitrobenzene/water interface by cyclic voltammetry with IR drop compensation, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 100 (1-2), 841-852.
- Samec, Z., Mareček, V. ve Weber, J., 1979c, Detection of an electron transfer across the interface between two immiscible electrolyte solutions by cyclic voltammetry with four-electrode system, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 96 (2), 245-247.
- Samec, Z., 1988, Electrical double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions, *Chemical Reviews*, 88 (4), 617-632.
- Samec, Z., 2004, Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 76 (12), 2147-2180.
- Sanchez Vallejo, L., Ovejero, J., Fernández, R. ve Dassie, S., 2012, Simple ion transfer at liquid| liquid interfaces, *International Journal of Electrochemistry*, 2012 (ID 462197).

- Sayıllan, F., 2007, Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi, Doktora tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya.
- Scanlon, M. D., Bian, X., Vrabel, H., Amstutz, V., Schenk, K., Hu, X., Liu, B. ve Girault, H. H., 2013, Low-cost industrially available molybdenum boride and carbide as “platinum-like” catalysts for the hydrogen evolution reaction in biphasic liquid systems, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (8), 2847-2857.
- Selda, Ö., Çiftçi, Ş., Fethiye, G., Aksoy, K. ve Aksoy, S. A., 2015, Nanokil Katkılı PAN Nanolif Sentezi ve Karakterizasyonu, *SDÜ Fen Dergisi*, 10 (1).
- Senda, M., Kakiuchi, T. ve Osaka, T., 1991, Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions, *Electrochimica Acta*, 36 (2), 253-262.
- Solmaz, R., 2009, Hidrojen Gazı Eldesi ve Metanol Elektrokoksasyonu İçin Katalitik Elektrot Geliştirilmesi, *Doktora Tezi*.
- Starks, C. M., Liotta, C. L. ve Halpern, M. E., 1994, Phase-Transfer Catalysis: Fundamentals I, In: Phase-Transfer Catalysis, Eds: Springer, p. 23-47.
- Su, B., Abid, J.-P., Fermín, D. J., Girault, H. H., Hoffmannová, H., Krtıl, P. ve Samec, Z., 2004, Reversible voltage-induced assembly of Au nanoparticles at liquid|liquid interfaces, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (3), 915-919.
- Süslü, A., 2009, Elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber ve nanotüp üretimi, Yüksek lisans tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Thavasi, V., Singh, G. ve Ramakrishna, S., 2008, Electrospun nanofibers in energy and environmental applications, *Energy & Environmental Science*, 1 (2), 205-221.
- Tomaszewski, L., 2000, Assisted transfer of heavy metal ions at liquid/liquid interfaces, Thesis: EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Tran, P. D., Chiam, S. Y., Boix, P. P., Ren, Y., Pramana, S. S., Fize, J., Artero, V. ve Barber, J., 2013, Novel cobalt/nickel-tungsten-sulfide catalysts for electrocatalytic hydrogen generation from water, *Energy & Environmental Science*, 6 (8), 2452-2459.
- Ural, T. ve Karaca, G., 2016, Hidrojen Ekonomisi, *Küresel Mühendislik Çalışmaları Dergisi*, 3 (2), 145-154.
- Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A. ve Lewis, N. S., 2010, Solar water splitting cells, *Chemical Reviews*, 110 (11), 6446-6473.
- Wandlowski, T., Mareček, V. ve Samec, Z., 1990, Galvani potential scales for water—nitrobenzene and water-1, 2-dichloroethane interfaces, *Electrochimica Acta*, 35 (7), 1173-1175.
- Wang, J., Mao, S., Liu, Z., Wei, Z., Wang, H., Chen, Y. ve Wang, Y., 2017a, Dominating Role of NiO on the Interface of Ni/NiO for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (8), 7139-7147.
- Wang, L., Zhao, H., Chen, Y., Sun, R. ve Han, B., 2016, Efficient photocatalytic hydrogen production from water over Pt-Eosin Y catalyst: A systemic study of reaction parameters, *Optics Communications*, 370, 122-126.
- Wang, W., Yang, L., Qu, F., Liu, Z., Du, G., Asiri, A. M., Yao, Y., Chen, L. ve Sun, X., 2017b, A self-supported NiMoS₄ nanoarray as an efficient 3D cathode for the alkaline hydrogen evolution reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (32), 16585-16589.
- Wang, X., 2017, Artificial Photosynthesis [online], Fuzhou, Fuzhou University, <http://wanglab.fzu.edu.cn/html/research/1.html> [Ziyaret Tarihi: 22 Kasım 2017]

- Wu, M., Fan, L., Ma, R., Zhu, J., Gu, S., Wang, T., Gong, D., Xu, Z. ve Lu, B., 2016, NiO and CrO₃ double surface-decorate Ni nanofibers for hydrogen evolution reduction, *Materials Letters*, 182, 15-18.
- Wu, Z., Neaton, J. ve Grossman, J. C., 2009, Charge separation via strain in silicon nanowires, *Nano letters*, 9 (6), 2418-2422.
- Yan, D., Li, F., Xu, Y., Liu, C., Wang, Y., Tang, Y., Yang, L. ve Wang, L., 2017a, Three-dimensional reduced graphene oxide–Mn₃O₄ nanosheet hybrid decorated with palladium nanoparticles for highly efficient hydrogen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.083.
- Yan, D., Li, F., Xu, Y., Liu, C., Wang, Y., Tang, Y., Yang, L. ve Wang, L., 2017b, Three-dimensional reduced graphene oxide–Mn₃O₄ nanosheet hybrid decorated with palladium nanoparticles for highly efficient hydrogen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Yan, X., Tian, L., He, M. ve Chen, X., 2015, Three-dimensional crystalline/amorphous Co/Co₃O₄ core/shell nanosheets as efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Nano letters*, 15 (9), 6015-6021.
- Yang, L., Wu, X., Zhu, X., He, C., Meng, M., Gan, Z. ve Chu, P. K., 2015, Amorphous nickel/cobalt tungsten sulfide electrocatalysts for high-efficiency hydrogen evolution reaction, *Applied Surface Science*, 341, 149-156.
- Yao, Y., Xu, C., Yu, S., Zhang, D. ve Wang, S., 2013, Facile synthesis of Mn₃O₄–reduced graphene oxide hybrids for catalytic decomposition of aqueous organics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (10), 3637-3645.
- Yuan, C., Yang, L., Hou, L., Shen, L., Zhang, X. ve Lou, X. W. D., 2012, Growth of ultrathin mesoporous Co₃O₄ nanosheet arrays on Ni foam for high-performance electrochemical capacitors, *Energy & Environmental Science*, 5 (7), 7883-7887.
- Zhang, J., Ji, M., Liu, J. ve Xu, M., 2016a, Metal/semiconductor hybrid nanocrystals and synergistic photocatalysis applications, In: *Advanced Catalytic Materials-Photocatalysis and Other Current Trends*, Eds: InTech, p.
- Zhang, N., Shi, J., Mao, S. S. ve Guo, L., 2014, Co₃O₄ quantum dots: reverse micelle synthesis and visible-light-driven photocatalytic overall water splitting, *Chemical Communications*, 50 (16), 2002-2004.
- Zhang, N., Shi, J., Niu, F., Wang, J. ve Guo, L., 2015, A cocatalyst-free Eosin Y-sensitized p-type of Co₃O₄ quantum dot for highly efficient and stable visible-light-driven water reduction and hydrogen production, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (33), 21397-21400.
- Zhang, X., Peng, T. ve Song, S., 2016b, Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (7), 2365-2402.
- Zheng, X., Guo, J., Shi, Y., Xiong, F., Zhang, W.-H., Ma, T. ve Li, C., 2013, Low-cost and high-performance CoMoS₄ and NiMoS₄ counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Chemical Communications*, 49 (83), 9645-9647.
- Zhu, J. ve Zäch, M., 2009, Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14 (4), 260-269.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gizem YANALAK
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Kütahya 30/03/1990
Telefon : +90 537 947 3847
Faks : -
e-mail : gizemyanalak@gmail.com

EĞİTİM

| Derece | Adı, İlçe, İl | Bitirme Yılı |
|-----------------|--|--------------|
| Lise | : Pendik Lisesi (YDA), Pendik, İstanbul | 2008 |
| Üniversite: | Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Selçuklu, Konya | 2015 |
| | Charles University, Prag (Erasmus) | |
| Yüksek Lisans : | Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Bölümü, Selçuklu, Konya | 2017 |

İŞ DENEYİMLERİ

| Yıl | Kurum | Görevi |
|------|---|---------|
| 2014 | Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Bölümü | Stajyer |
| 2014 | Konya Koski Atık Su Laboratuvarı | Stajyer |
| 2013 | Konya Gıda Kontrol Laboratuvarı | Stajyer |

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce YÖKDİL: 80.00

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR*

1. **Gizem Yanalak**, Abdalaziz Aljabour, Emre Aslan, Faruk Özel, İmren Hatay Patir, 'Metal Oxide (NiO, Co₃O₄, Mn₃O₄) nanofibers for the cocatalyst-free photocatalytic hydrogen evolution systems', in preparation.

2. **Gizem Yanalak**, Abdalaziz Aljabour, Emre Aslan, Faruk Özel, İmren Hatay Patir, Mahmut Kuş, Mustafa Ersöz, ‘Metal Oxide catalysts (NiO and Co₃O₄) in bulk and nanofiber forms for the hydrogen evolution reaction at liquid/liquid interfaces’, in preparation.

ULUSLARARASI KONFERANS BİLDİRİLER

1. **Gizem Yanalak**, Emre Aslan, Ilker Akin, İmren Hatay Patir, ‘Cobalt Sulfide/Carbon Nanotube Catalyzed Hydrogen Evolution at Liquid/Liquid Interfaces’, International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC 2017), 11-13 October 2017, Nevşehir, Turkey (Oral Presentation)
2. Emre Aslan, **Gizem Yanalak**, Ilker Akin, İmren Hatay Patir, ‘Photocatalytic Hydrogen Evolution By Nickel Sulfide/Carbon Nanotube Composite’, International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC 2017), 11-13 October 2017, Nevşehir, Turkey (Oral Presentation)

ULUSAL KONFERANS BİLDİRİLER

1. **Gizem Yanalak**, Abdalaziz Aljabour, Emre Aslan, Faruk Özel, İmren Hatay Patir, ‘Co₃O₄ ve Karbon Nanotüp ile Kompoziti (Co₃O₄-CNT) Katalizörlüğünde Fotokatalitik Hidrojen Üretimi’, 29. Ulusal Kimya Kongresi, 10-14 Eylül 2017, Ankara (Poster Sunumu)
2. Emre Aslan, **Gizem Yanalak**, İlker Akın, İmren Hatay Patir, ‘NiS_x Katalizörlüğünde Boya ile Hassaslaştırılmış Fotokatalitik Hidrojen Üretimi’, 29. Ulusal Kimya Kongresi, 10-14 Eylül 2017, Ankara (Poster Sunumu)