

Güneş Enerjili Yeşil Hidrojen Üretimi: Fotokatalitik Su Ayrıştırma

Gülbahar BİLGİÇ TÜZEMEN

Neveşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
Neveşehir/Türkiye. ORCID: 0000-0002-9503-5884

Sorumlu Yazar: glbhrblg@nevsehir.edu.tr

Geliş Tarihi: 13.05.2024

Kabul Tarihi: 14.06.2024

Özet

Güneş enerjisiyle yeşil hidrojen üretimi, güneş enerjisinden yararlanmanın ve fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan iklim değişikliğiyle mücadele etmenin potansiyel olarak ümit verici bir yolu olarak değerlendiriliyor. Suyun parçalanması yoluyla güneş hidrojeni üretmek için en çok araştırılan teknikler arasında fotokatalitik (FK), fotoelektrokimyasal, fotovoltaikelektrokimyasal, güneş termokimyasal, fototermal katalitik ve fotobiyolojik teknolojiler yer alır. Bu makale, FK teknolojisini kapsamlı bir incelemesini sağlamaya odaklanmaktadır. Bu teknolojinin temelleri ve işleyişine kısa bir genel bakışın ardından, fotokatalitik H₂ üretimine ilişkin mevcut araştırmalar, güneş enerjisinin H₂'ye (STH) dönüşüm verimliliğine vurgu yapılarak gözden geçirilmektedir. Sonuç olarak, fotokatalitik H₂ sentezi üzerine daha ileri çalışmaların zorlukları ve hedefleri tartışılmıştır. Ayrıca inceleme, suyun ayrıştırılması ile doğrudan hidrojen eldesine ilişkin önerilerle tamamlanıyor.

Anahtar Kelimeler: Güneş Enerjisi, Yeşil Hidrojen, Fotokatalitik, Su Ayrıştırma.

Solar Green Hydrogen Production: Photocatalytic Water Splitting

Abstract

Solar green hydrogen production is considered a potentially promising way to harness solar energy and combat climate change caused by the burning of fossil fuels. The most researched techniques to produce solar hydrogen through water splitting include photocatalytic (PC), photoelectrochemical, photovoltaic-electrochemical, solar thermochemical, photothermal catalytic, and photobiological technologies. This article focuses on providing a comprehensive review of PC technology. After a brief overview of the fundamentals and operation of this technology, current research on photocatalytic H₂ production is reviewed with emphasis on the conversion efficiency of solar energy to H₂ (STH). In conclusion, the challenges, and goals of further studies on photocatalytic H₂ synthesis are discussed. Additionally, the review is completed with suggestions for direct hydrogen production by splitting water.

Keywords: Solar Energy, Green Hydrogen, Photocatalytic, Water Splitting.



[Bu makale Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International \(CC BY-NC-SA 4.0\) License ile lisanslanmıştır.](#)

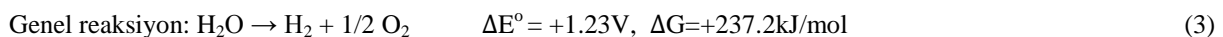
1. GİRİŞ

Mevcut enerji krizine ve dünyanın giderek kötüleşen çevre felaketine en gerçekçi yanıt, yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesidir. Bu durum fosil yakıtların kullanımında keskin bir düşüşü, daha yüksek enerji verimliliğini ve hidrojen gibi geleneksel olmayan yakıtların kullanımını gerektirmektedir. H₂ üretim yöntemleri, kullanılan hammadde türüne göre genel olarak iki kategoriye ayrılabilir [1-4]. Hidrojen, yenilenebilir ve yenilenemeyen kaynaklar da dahil olmak üzere çeşitli hammadde kaynaklarından üretilmektedir. Bununla birlikte, 2020 yılı itibarıyla hidrojenin büyük bir kısmı (%95) yenilenemeyen fosil yakıtlardan, özellikle doğalgazın buharla reformasyonundan üretilmiş olup, hidrojenin geri kalanı, su elektrolizi de dahil olmak üzere yenilenebilir kaynaklardan üretilmiştir. (Mosca ve diğerleri, 2020) [5]. Hidrojen, hidrojen üretim teknolojisine, enerji kaynağına ve çevresel etkilerine göre sırasıyla mavi, gri, kahverengi, siyah ve yeşil gibi farklı renk tonlarında sınıflandırılır [6-7]. Mavi hidrojen, doğal gazın buharla reformasyonundan üretilir. Bu işlem sırasında doğal gaz, hidrojen (H₂) ve karbondioksit (CO₂) ayrıştırılarak, üretilen CO₂ (%85-95) endüstriyel karbon yakalama ve depolama teknikleri kullanılarak yeraltında depolanır ve üretilen CO₂'nin bir kısmı geri dönüştürülemez. Gri hidrojen, doğal gaz veya kömür gibi yenilenemeyen fosil yakıtlardan buhar reformasyonu/oto-termal reformasyon prosesi ile üretilir, bu proses mavi hidrojen prosesine benzer, ancak üretilen CO₂ yakalanmıyor, doğrudan atmosfere karışmaktadır [8].

Kahverengi hidrojen günümüzde en çok kullanılanıdır ve gazlaştırma işlemi yoluyla hidrokarbon açısından zengin hammaddeden (kahverengi kömür veya metan) üretilir. Yeşil hidrojen, elektroliz prosesi ile yenilenebilir su ve elektrikten üretilmekte, bu süreçte su, sıfır karbon emisyonu ile elektriğin etkisi altında H₂ ve oksijene (O₂) ayrılmaktadır [9]. Küresel karbonsuzlaştırmaya geçişte, günümüzde yenilenebilir enerjiyle çalışan yeşil hidrojen üretimi, sera gazı emisyonlarını ve çevre kirliliğini azaltmanın bir yolu olarak giderek daha fazla kabul edilen yollardan biridir. Bu nedenle, bu yeşil hidrojenin üretimini ve kullanımını daha ölçeklenebilir ve çok yönlü hale getirmeye yönelik ilgi giderek artıyor. Su elektrolizi, yenilenebilir enerji (güneş, rüzgar) kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayırmak için kullanılan önemli bir teknolojidir [10]. Güneş ve rüzgar enerjileri, yaygın güç dağıtımları nedeniyle su elektrolizi yoluyla hidrojen üretimi için hazırlanmış ve oldukça uygun yenilenebilir enerji kaynaklarıdır [10]. En çevre dostu yöntemlerden biri, suyu güneş enerjisi kullanarak H₂ elde etmek için ayırıştırma [1]. FK su ayırıştırma, temiz hidrojen yakıtı üretmek ve iklim değişikliğini azaltmak için umut verici bir yaklaşımdır. Doğayı taklit eden, en uygun şekilde hizalanmış elektronik durumlara sahip yarı iletken heteroyapılar dikkat çeken bir tasarım olarak öne çıkmaktadır. Bu süreç çevreye zararsızdır ve işlem sonucunda herhangi bir sera gazı üretilmez. Bir katalizörün yüzeyinde FK hidrojen üretmek için güneş enerjisinden yararlanmak, mevcut enerji ve çevre krizini çözmek için umut verici bir alternatiftir [4]. Bu inceleme, FK yöntemi ile hidrojen üretiminin süreci mekanizmasını açıklamakta ve son gelişmelere odaklanmaktadır. Fotokataliz hücrelerinin temelleri, malzeme ve verimlilik analiziyle birlikte ele alınmaktadır. Fotokataliz araştırmasının bu ilgi çekici alanında gelecekteki uygulamalar için pek çok umut var.

2. FOTOKATALİTİK HİDROJEN EVRİM REAKSİYONUNUN TEMELLERİ

Temel olarak kullanılan su ayırıştırma terimi, kimyasal bir reaksiyona verilen bir addır. Bu reaksiyonda su, iki doğal bol kaynak, yani su ve güneş ışığı kullanılarak foto katalitik olarak parçalanır. Hidrojen ve oksijen üretiminin reaksiyonu, suyun foto indirgenmesi ve oksidasyonu olarak adlandırılır [11]. FK su ayırma sistemi, yarı iletken katalizörler ve güneş enerjisi kullanımı yoluyla sudan sürdürülebilir ve çevre dostu hidrojen yakıtı üretiminin etkili bir yöntemidir. Ayrıca FK su ayırıştırma, yapay fotosentez olarak kabul edilir. Bu, yeşil bitkilerdeki güneş enerjisiyle çalışan fotosentezle aynıdır [12]. Işık kaynaklı suyun bölünmesinin FK sürecinde sırasında ışık enerjisi kimyasal enerjiye dönüşür. Eş zamanlı olarak, Gibbs serbest enerjisini (GE) üretmek için su bölme reaksiyonu hızlandırılır [12]. Suyun parçalanması reaksiyonu iki grup temel reaksiyonu içerir: hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) ve oksijen oluşum reaksiyonu (OER) (Denklemler 1-3) [13-14];



Dolayısıyla tüm strateji, ışığı absorbe etme ve elektron-delik çiftleri üretme potansiyeline sahip FK yüzeyler bulmaktır. Bu elektronlar ve delikler daha sonra katalizör yüzeyinde HER ve OER reaksiyonunda ilerleyebilir. Ancak bunu yapabilmek için, katalizörün iletim bandı (CB) kenarının H₂'den H₂'ye indirgeme potansiyelinden (0,00 V) daha negatif olması ve yüzeyin değerlik bandı (VB) kenarının daha pozitif olması gerekir. H₂O'nun O₂'ye 1,23 V oksidasyon potansiyeli (Bkz. Şekil 1). Şekil 1'de görüldüğü gibi, yarı iletkenler üzerindeki fotokatalitik reaksiyonlar, güneş ışığının, UV'nin ve/veya VB üzerinde bir delik (h⁺) bırakarak iletim bantlarına (CB) aktarılan fotojenlenmiş elektronlar oluşturan herhangi bir radyasyon kaynağının emilmesiyle başlatılır. Su molekülünden üretilen iki proton, 2 elektronla reaksiyona girerek hidrojen gazı üretirken, VB ve H₂O üzerindeki mevcut delik oksijen üretimiyle sonuçlanır. Tipik bir prosese yarı iletkenine bağlı olarak fotokimyasal reaksiyonun aşması gereken bir enerji bandı vardır. Fotokatalitik su bölünmesi durumunda, ideal fotokatalizörün daha negatif bir redoks potansiyeli ve daha pozitif bir oksidasyon potansiyeli (NHE'ye karşı 0,0 V ve 1,23 V) ortaya çıkarması gerekir [15]. Termal kayıpların bir sonucu olarak, daha geniş yaklaşım veya uygun yarı iletken bant aralığı 1,5 ile 2,5 eV arasındadır. Özetle yarı iletkenin bant aralığı değerinin 1,23 V olduğu tahmin edilmektedir [14-17]. Havada yaygın olarak bulunması ve sulu çözeltilerde bir miktar çözünebilmesi nedeniyle moleküler oksijen, FK oksidasyon proseslerinde en sık kullanılan elektron alıcısıdır. CB elektronları süperoksit radikal anyonu (O₂⁻) üretmek için oksijeni oksitler. İndirgeme işlemlerinin ardından H₂O₂, OH ve sonuçta H₂O üretilir. Literatürde FK hidrojen üretimi üç aşamada rapor edilmektedir [18]. İlk adımda, arzu edilen enerjiye (yani, FK yarı iletkenin E_g'sine eşit veya E_g'den büyük hv) sahip foton, FK yüzeye çarpar ve FK yarı iletken tarafından emilir. Daha sonra yarı iletkendeki elektronlar dolu VB boş iletim bandına geçer. Bunun sonucunda elektronlar (e⁻) ve delikler (h⁺) oluşur. Reaksiyon denklem 4'teki gibi ifade edilebilir [19].

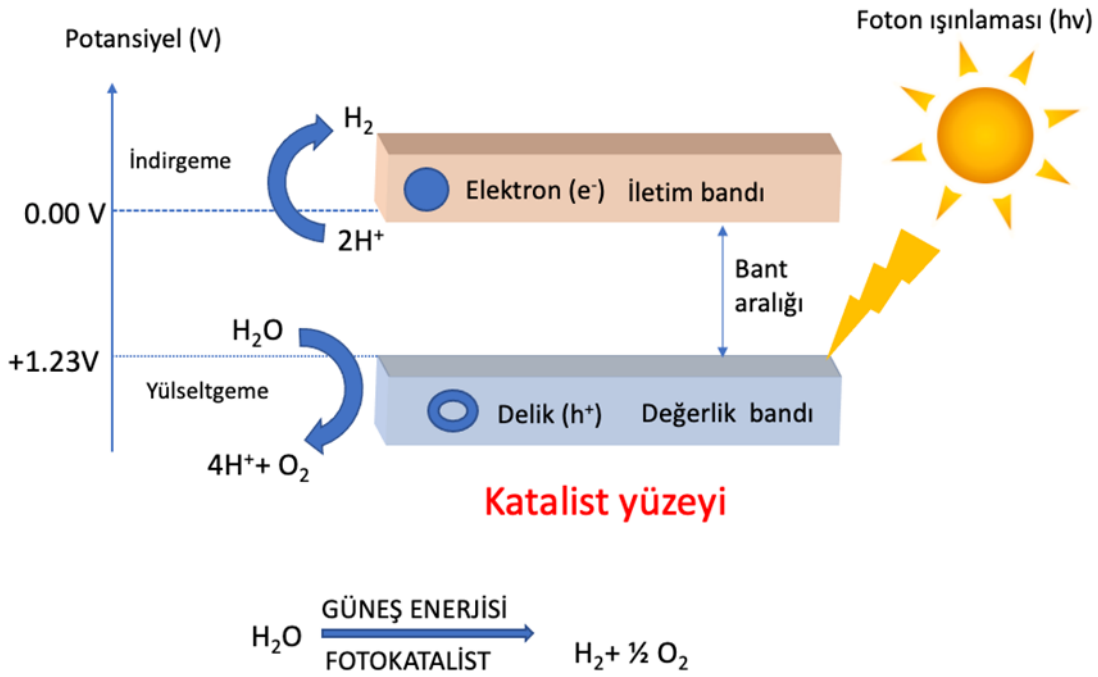


İkinci aşamada foton tarafından uyarılan elektronlar ve delikler yarıiletkenin yüzeyinde serbestçe dolaşmaya başlar ve yüzeydeki aktif bölgelerde toplanır. Son olarak başarıyla ayrılan elektronlar ve delikler yarı iletkenin yüzeyine doğru hareket edecek ve protonlarla (H⁺) reaksiyona girecektir [17-19].

Suyun dönüşüm veya tüketime uğramadan ayrıştırılmasını kolaylaştıran yarı iletken malzemeler olan katalizörlere fotokatalizörler denmesi daha doğru olur. Güneş enerjisinden H₂ verimliliğine ve kolay çalışma yaklaşımından dolayı önceki seçeneklere göre daha güvenilir bir işlemdir. Yeterli enerji ile ısınma üzerine yarı iletken yüzey, elektron-delik çiftlerinin oluşmasına neden olur. Bu elektron-delik çiftleri kolayca yeniden birleşme eğilimindedir ve son derece kararsızdır. Öte yandan yük taşıyıcıları, katalizör yüzeyinde kimyasal bir reaksiyon başlatan yapısal veya elektriksel manipülasyonla taşınır. Güneş ışığı altında su ayrıştırma reaksiyonunun verimliliğini göstermek için, FK su ayrıştırma reaksiyonları, 1,5 küresel (AM 1,5G) aydınlatma altında güneşten H₂'ye STH yönelik başka bir parametreyle ilişkilendirilir [20].

İşleyen bir FK sistemin en temel özelliği şunlardır:

Birincisi, daha iyi yük aktarım hareketliliği sağlama yeteneği; ikincisi, kolay sentetik sürecin verimli bir reaksiyon mekanizmasıyla birleştirilmesi; son olarak, fotoaktif bölgelere ulaşmak için nano mimariyi etkilemek amacıyla fotonların önemidir. Enerjiyi ısı veya ışık olarak dağıtan yük taşıyıcıları, yarı iletkenin yüzeyine hareket edebilir veya kütlesi içinde yeniden birleşebilir. Fotokatalistin yüzeyinde adsorbe edilen kimyasal türlerle redoks reaksiyonlarını hızlandıran yüzeydeki yük transfer aktivitelere katılabilirler. Bir yarı iletkenin hedeflenen redoks reaksiyonlarını gerçekleştirme kapasitesi, bant aralığı enerjisine ve VB ve CB'nin bant kenar potansiyellerine bağlıdır. Reaksiyonların termodinamik olarak mümkün olması için, CB kenar potansiyeli ve VB kenar potansiyelinin, sırasıyla amaçlanan reaksiyon indirgeme ve oksidasyon potansiyeli ve potansiyelinden sırasıyla daha negatif ve daha pozitif olması gerekir. Reaksiyonların mekanizmaları ile ilgili olarak, FK su ayrışmasının prensibi, foto-elektrokimyasal su ayrışmasının prensibine benzer [17]. İkisi arasındaki temel fark, Reaksiyon bölgelerinin konumundan oluşur. Foto-elektrokimyasal süreçte bu reaksiyonlar sırasıyla foto-anot ve katotta gerçekleşir. FK prosese hem anot hem de katot fonksiyonlarını sergileyen fotokatalizörün yüzeyinde hem oksidasyon hem de redüksiyon meydana gelir. Foto-katalitik ve foto-elektrokimyasal su ayrışması arasındaki pratik fark, ikincisinin hem oksijen hem de hidrojenin ayrı ayrı gelişmesiyle sonuçlanması, birincisinde ise her iki gazın bir karışımının oluşmasıdır.



Şekil 1. Katalitik yüzeyde fotokatalitik hidrojen üretimi sürecinin şematik gösterimi

Tek Fotokatalistli Su Bölme Sistemleri: Şu anda FK genel su ayrıştırma iki ana yöntem kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşımlardan ilki, tek bileşenli fotokatalizörler kullanılarak tek adımlı foto uyarım yoluyla suyun ayrıştırılmasıdır [21]. Çalışmalar, kullanılan malzemenin dar bir bant aralığına sahip olduğunu ve aynı zamanda önemli ölçüde yüksek bir aşırı potansiyele sahip olduğunu göstermektedir; bunlar, fotoaktivasyonu kolaylaştırmak için arzu edilen özelliklerdir.

Bu, termodinamik olarak daha negatif bir CB potansiyeli nedeniyle reaktanların daha iyi indirgenmesine ve oksidasyonuna yol açar ve termodinamik olarak daha pozitif bir VB potansiyel seviyesi uygulanır. Bu nedenle, tek bileşenli fotokatalizörler, ışıqla etkinleştirilebilecek kadar küçük bir bant aralığına ve toplam su bölünmesini sağlamak için uygun bant kenarı potansiyellerine sahip olmalıdır [22].

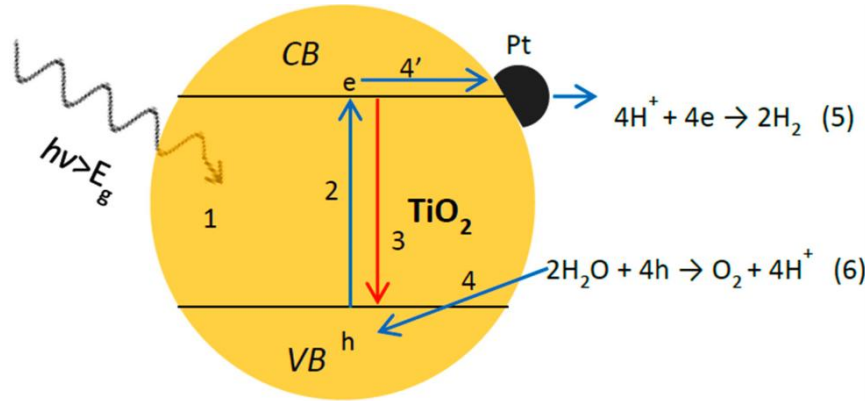
Tip II Fotokatalistli Su Bölme Sistemleri: Tek bileşenli fotokatalist konfigürasyonundaki eksiklikler nedeniyle, araştırmacılar fotokatalistlerin konfigürasyonlarını ayarlamaya çalışmışlardır [23]. Örneğin, iki yarı iletken kullanılmasıyla yük ayırma verimliliğinin ve FK performansının artırılması hedeflendi ve bu tür konfigürasyonlara tip II heteroeklem adı verildi. Nano yapılar uygun bir heteroeklem tipi FK sistem tasarlamak, elektronları ve delikleri iki farklı konumda izole edebilir, böylece fotojenlenmiş taşıyıcıların ömrünü uzatabilir. Tip II heteroeklem sistemlerinde gaz oluşumu iki ayrı fotokatalizörde meydana gelir: H₂ evrimi fotokatalizörlerinde HER ve O₂ evrimi fotokatalizörlerinde OER [22-23]. Heteroeklem tipi yarı iletken nanokompozitlerin yük ayırma yeteneğine rağmen, FK yük aktarımının doğasından dolayı elektronların ve deliklerin daha elektropozitif CB ve elektronegatif VB potansiyellerine göç etmesi nedeniyle sistemin redoks yeteneği zayıflar.

Fotokatalitiğin ayrıntılı bir şekilde anlaşılması için elektron donörleri ile yarı iletken yüzey arasındaki etkileşimin moleküler düzeyde araştırılması önemlidir. Bir elektron donörünün belirli bir kimyasal etkileşimle adsorbe edilip edilmediği özellikle ilgi çekicidir; iç küresel olarak yüzey bölgeleriyle koordineli olup olmadığı veya yüzeyle elektrostatik veya hidrofobik etkileşim yoluyla daha az spesifik olarak adsorbe edilip edilmediği oldukça önemlidir. Reaksiyon hızı ve yolunun spesifik moleküler yapıya ve yüzey ile adsorbat arasındaki bağlanmaya büyük ölçüde bağlı olması beklenir. Bununla birlikte, makroskobik davranışı açıklamak için önerilen katı/sulu çözelti arayüzünün moleküler modelleri büyük ölçüde varsayımsaldı ve çok az yerinde spektroskopik kanıtlarla destekleniyordu. Bileşim ve moleküler düzenlemenin yanı sıra, malzemenin morfolojik boyutu da bu önemli hususa

katkıda bulunmaktadır. FK bir yüzeyin bant aralığına eşit veya daha büyük enerjiyle aydınlatılması, elektron-delik çiftlerinin oluşmasına yol açar. Nanoyapı içerisinde üretilen bu fotojenlenmiş yük taşıyıcılarının yüzeyde bulunan su molekülleri ile reaksiyona girmesi gerekmektedir. Bu yüzeye ulaşma sürecinde yük taşıyıcıları rekombinasyona uğrar veya kusurlu bölgelerde sıkışıp kalır. Hidrojen elde etmek için suyun bölünmesine uğrayan bir nanokristal, dört elektron üretimi gerektirir ve ayrıca suyun indirgenmesine de dayanır. Bu nedenle dört elektron üretebilmek için nanokristal yüzeyine kısa sürede, uygun enerjiye sahip dört fotonun çarpması gerekmektedir. Güneş foton akı yoğunluğunun $2000 \mu\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle fotonların nanopartiküller tarafından absorbe edilmesi için en az 4 ms süreye ihtiyaç vardır ve yük taşıyıcıların ömrünün 1 μs olduğu tahmin edilmektedir [24].

2.1. Foto-Katalitik Hidrojen Üretimi İçin Yarı İletken Malzemeler

Suyun ayrıştırılması yoluyla FK hidrojen üretimi için mükemmel yarı iletken malzeme aşağıdaki genel gereksinimleri karşılamalıdır: istenen indirgeme ve oksidasyon reaksiyonları için düşük aşırı potansiyeller, uygun bant kenarı konumlandırılması, iyi ışık emilimi, verimli yük aktarımı, kimyasal ve fotokimyasal stabilite, düşük maliyet ve bolluk. Görünür aralık ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$), Dünya yüzeyine gelen güneş enerjisinin yarısından fazlasını oluşturur. Sonuç olarak, güneş uygulamalarına yönelik fotokatalizörün hem UV hem de görünür bölgeleri kullanabilmesi gerekir. FK hidrojen üretimi için çok çeşitli malzemeler araştırılmış olsa da (TiO_2 , B, TaN_5 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BiVO_4 , ZnO) [21,25-35], Titanyum dioksit (TiO_2), H_2 üretimi ile atık sudaki bileşiklerin bozunması arasındaki ilişkiyi araştıran en çok rapor edilen fotokatalizördür [21]. Şekil 2’de Pt/TiO_2 yarı iletken parçacık sistemi üzerinde fotokatalitik genel su bölünmesi gösterilmiştir.



Şekil 2. Pt/TiO_2 yarı iletken parçacık sistemi üzerinde fotokatalitik genel su bölünmesinin şematik gösterimi: (1) ışık absorpsiyonu, (2) VB'den CB'ye elektron uyarımı, (3) e-h rekombinasyonu, (4) O_2 'den VB'ye elektron transferi, (4') metalden H^+ iyonlarının indirgenmesine elektron transferi ve (5 ve 6) H_2 ve O_2 üretimi ([21] Açık erişim).

FK hidrojen üretimi için kadmiyum sülfür (CdS) [31] ve grafitik karbon nitrür [27] gibi diğer malzemelerin de rapor edildiği rapor edilmiştir. TiO_2 anataz, rutil ve brookite olmak üzere üç farklı polimorf halinde bulunur. Bununla birlikte, hızlı elektron-delik rekombinasyonundan ve geniş bant aralığından muzdariptir. TiO_2 bant aralığı anataz için 3,2 eV, rutil için 3,0 eV ve brookite için ~3,2 eV'dir [21,36]. Bu geniş bant aralığı, ışık emilimini, güneş spektrumunun yalnızca %4 ila %5'ini oluşturan ultraviyole aralığıyla sınırlar ve dolayısıyla pratik uygulamasını sınırlar. Görünür ışık fotokatalizörü olarak grafit karbon nitrür ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) büyük ilgi çekmiştir ve H_2 üretimi de dahil olmak üzere birçok kullanım için umut verici bir malzeme olduğu söylenmektedir [27]. Azot açısından zengin öncüler tipik olarak $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 'ü oluşturmak için termal olarak yoğunlaştırılır. Polimerik doğası nedeniyle bant aralığı enerjisini ve bant aralığı kenarlarının potansiyel konumunu değiştiren iletkenlik, morfoloji ve elektriksel yapı gibi özellikleri değiştirmek mümkündür [37].

2.2. Foto-Katalitik Hidrojen Üretiminde Işığa Duyarlılaştırıcıların (ID) Önemi

Moleküler ID, katı yarı iletkenlerin VB ve CB'sine karşılık gelen en yüksek dolu moleküler yörünge (HOMO) ve en düşük boş moleküler yörünge (LUMO) enerji seviyelerine sahiptir [38]. Koordinasyon kimyası yoluyla elde edilen geniş bant aralıklı yarı iletkenlerin moleküler ID'lerle entegrasyonu, yarı iletkenlerin redoks potansiyellerini değiştirmeden ışık emilimini ayarlayabilir. Işığa duyarlılaştırma şeması ID'lerin uyarılması yoluyla çalışır, Bunu yarı iletkenlere yük aktarımı takip eder. Dolayısıyla ID'lerin yarı iletken yüzeye bağlanması, bu tür hibrit boya-yarı iletken sistemlerinin verimliliğinin anahtarıdır. ID, FK sistemde foton kaynaklı yük ayrımını başlatmaktan sorumludur ve genellikle bir geçiş metali kompleksidir. Hibrit FK H₂ üretim sistemleri için ilk adım, ışık toplayan ID tarafından foton yakalamaktır. Yani ID, fotosentetik pigmentlere benzer. Şu ana kadar metal içermeyen organik boyalar ve asil metal kompleksleri, hibrit FK yoluyla H₂ üretim sistemlerinde ID'ler olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. Örnekler arasında Ru, Co ve Cu komplekslerine dayalı katalizörler bulunur. Diğerleri geçiş metali kompleksi PS'lerin yerine organik boyaların kullanılmasında başarılı olmuştur. Bununla birlikte, bu FK yolla H₂ üretim sistemleri ya pahalıdır (örn. Ru, Co ve Cu ID'ler) ya da kararsızdır (örn. organik boyalar) [39]. Güneş enerjisinden H₂ üretimi alanındaki pratik uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, hibrit bir sistemde H₂ oluşumu için asil metal içermeyen ve aynı zamanda dayanıklı ID'ler ve katalizörler tasarlamak son derece arzu edilir bir durumdur.

2.3. Foto-Katalitik Hidrojen Üretiminde Elektron Rölesi (ER)

ID ile moleküler sentez katalizörü arasındaki bir FK sisteminin başarısı ER seçimine bağlıdır. Sistemin kısılması riski altında ideal bir röle, çalkalanan ID'yi sakinleştirebilir ve yükleri ayırabilir. Katalizör elektron aracısı olarak görev yapar ve ER, uyarılmış kromofordan elektronları alıp ona taşımak için kullanılır. FK, sistemin başarısını garanti altına alacak akıllı bir ER kararıdır. Elektronları ID'den sonraki H₂ üretimi için katalizörlere hareket ettirerek, ID'yi bimoleküler olarak söndürmek ve sistem azaltma pahasına yük ayrımına neden olmak için kullanılır [38]. ER, fotokimyasal olarak indirgenmiş ışığa duyarlılaştırıcı ile platin arasında bir elektron mekiği görevi gördüğünden, LUMO enerji seviyesinin konumu verimli elektron transferi için kritik öneme sahiptir. Şaşırtıcı bir şekilde, siyanatlı fenil grupları taşıyan sentezlenmiş dioksitler ER olarak iş gören malzemeler arasındadır. Bu bakımdan LUMO enerji seviyesinin verimli elektron transferindeki konumu açısından kritik öneme sahiptir. Hem ışığa duyarlı hale getiriciden hem de çok büyük bir enerji değişimi olmadan yeterli itici güce sahip olan katalizöre aktarım yapacak şekilde en uygun şekilde konumlandırılmış gibi görünüyor [3, 39].

3. FOTO-KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Zhao, D ve ark. [28] fotokatalitik genel su ayrıştırması için başarıyla 2D/2D polimerik Z şeması heteroyapısı oluşturdu. Bunu, elektrostatik kendi kendine birleşme stratejisi yoluyla H₂ ve O₂ gelişen fotokatalizörler sağlamak için iyi optimize edilmiş bant yapılarına sahip bir çift ultra ince g-C₃N₄ nano tabaka kullanarak başardılar. Pt ve Co(OH)₂ yardımcı katalizörlerinin yardımıyla, bu g-C₃N₄ kendi kendine dayalı heteroyapı, %1,16'lık bir güneş-hidrojen verimliliğine ulaşmıştır. Üstün performans, H₂ ve O₂ gelişen bileşenler arasındaki arayüz üzerinden doğrudan Z şeması yük aktarım yolunun oluşmasından kaynaklanmıştır. Bu, yük ayrımını ve transferini etkili bir şekilde kolaylaştırmış ve bu g-C₃N₄ kendinden bazı heteroyapısını, su redoks reaksiyonlarının aynı anda O₂ ve H₂ üretmesi için yeterli itici güce donatmıştır.

Evrensel su ayrıştırma için metal içermeyen Z dereceli fotokatalitik sistemler oluşturmak amacıyla Wang, L. ve ark. [27] mikro gözenekli polimerler (CMP) ve C₂N ultra ince nano tabakalar kullanan polimer bazlı van der Waals heteroyapılarının yapısını açıklamaktadır. Her iki polimer de görünür ışık kullanarak saf suyu ayıramasa da CMP/C₂N heteroyapıları kullanıldığında H₂ ve O₂'nin 2:1 stokiometrik oranda oluştuğu gözlemlenmiştir.

Wang, Q ve arkadaşları [26], ortam basıncında verimli Z-düzeni suyu ayrıştırmak için iletken bir karbon filme dayanan bağımsız bir parçacıklı fotokatalizör tabakası sunuyorlar. Bir SrTiO₃:La, Rh/C/BiVO₄:Mo tabakasının, 331 K ve 10 kPa'da %1,2'lik güneş enerjisinden hidrojen enerjisine STH ile yardımsız saf su (pH 6,8) bölünmesi elde ettiği gösterilmiştir. 91 kPa'da bu verimliliğin %80'i korunmuştur. %1,0'lik STH değeri, ortam basıncında çalışan Z şeması saf su ayrıştırma işlemleri arasında en yüksek değerdir. Ortam basıncında kullanılabilen, önerilen karbon

bazlı fotokatalizör tabakası, pratik güneş enerjisi hidrojen üretimi için (foto)elektrokimyasal sistemlere önemli bir alternatiftir.

Wang, Q ve arkadaşları [29], genel su bölünmesi için bir fotokatalizör olarak 1,9 eV bant aralığıyla $Y_2Ti_2O_5S_2$ 'nin aktivasyonunu ve stabilizasyonunu göstermektedir. Sırasıyla oksijen ve hidrojen oluşumu yardımcı katalizörleri olarak IrO_2 ve Rh/Cr_2O_3 'ün yüklenmesi ve reaksiyon koşullarının ince ayarlanması üzerine, 20 saatlik bir reaksiyon sırasında $Y_2Ti_2O_5S_2$ üzerinde stokiometrik miktarlarda hidrojen ve oksijenin eşzamanlı üretimi sağlanmıştır. $Y_2Ti_2O_5S_2$ 'nin genel su ayırma özelliklerinin keşfi, güneş enerjisiyle hidrojen üretimi için ümit verici malzeme yelpazesini genişletiyor.

Wang, Z. ve diğerleri [30], kısa bir nitrürleme işlemi sırasında potasyum türlerinin buharlaşması yoluyla kafes uyumlu kübik $KTaO_3$ parçacıkları üzerinde Ta_3N_5 nanoçubuklarının hızlı büyümesini göstermektedir. $KTaO_3$ 'ün kenarında seçici olarak üretilen Ta_3N_5 nanoçubuklar, uzaysal olarak ayrılmış ve tane sınırlarından arınmış, iyi tanımlanmış tek kristallerdir. Tek kristalli Ta_3N_5 nanoçubuklar, Rh/Cr_2O_3 yardımcı katalizörüyle birleştirildiğinde, görünür ışık ve simüle edilmiş güneş ışığı altında suyu çok verimli bir şekilde hidrojen ve oksijene ayırır.

Wolff, C. M ve ark. [31], nanopartikül indirgeme ve moleküler oksidasyon yardımcı katalizörleriyle süslenmiş CdS nanoçubuklar tarafından eş zamanlı H_2 ve O_2 evrimini rapor etmektedir. İndirgeme ve oksidasyon bölgeleri, proste kullanılan tek yardımcı ajan olan CdS nanoçubuk şekli ile mekansal olarak ayrılmıştır. Hidrojen, nanoçubuğun uçlarında büyüyen Pt nanopartikülleri üzerinde üretilirken, $Ru(tpy)(bpy)Cl_2$ bazlı oksidasyon katalizörleri, nanoçubuğun yanlarına ditiyokarbamat bağları aracılığıyla sabitlenir. Sistem, anizotropik nanokristaller üzerinde nanopartikül ve moleküler katalizörlerin birleştirilmesinin, görünür ışıkla tahrik edilen fotokatalitik su bölünmesi için etkili bir yol sağladığını göstermektedir.

Liu, J. ve diğerleri [32], metal içermeyen karbon nanodot-karbon nitrür (C_3N_4) nanokompozitinin tasarımını ve üretimini rapor ettiler ve fotokatalitik güneş enerjisiyle su ayrıştırma konusundaki etkileyici performansını gösterdiler. $\lambda = 420 \pm 20$ nanometre dalga boyu için %16, $\lambda = 580 \pm 15$ nanometre için %6,29 ve $\lambda = 600 \pm 10$ nanometre için %4,42 kuantum verimliliğini ölçtüler ve %2,0 genel güneş enerjisi dönüşüm verimliliği belirlediler. Bu katalizör, düşük maliyetli, Dünya'da bol miktarda bulunan, çevre dostu malzemelerden oluşur ve mükemmel stabilite gösterir.

Toplam su ayrıştırmayı gerçekleştirmek için Lin, Y. ve ark. [33], $LaOCl$ ve polimerik karbon nitrür (PCN) yarı iletkeninin bir kombinasyonunu kullanan tek fotonlu bir uyarım yöntemi sunuyor. H_2O 'nun H_2 ve O_2 'ye parçalanması, sırasıyla 22,3 ve 10,7 $\mu mol h^{-1}$ evrim oranlarıyla bu yapay fotosentez kompoziti tarafından katalize edilir. PCN/ $LaOCl$ 'nin yüksek fotokatalitik performansı, sırasıyla $LaOCl$ ve PCN alanlarında suyun eşzamanlı olarak gerçekleştirilen indirgenmesine ve oksidasyonuna ve ayrıca $LaOCl$ modifikasyonu ile ilgili arayüzey elektrik alanı tarafından indüklenen hızlı yük ayrımı ve göçüne atfedilmiştir. Bu çalışma, yük modülasyonu yoluyla polimer bazlı malzemelere dayalı saf su ayrıştırma için kompozit fotokatalizörlerin geliştirilmesine ilişkin yeni bilgiler sunmaktadır.

Nishiyama, H. ve diğerleri [34], güneş pillerini elektroliz sistemleriyle birleştiren laboratuvar ölçeğindeki sistem ile yaptıkları çalışmada güneşten hidrojene enerji dönüşüm verimliliğini maksimum %30 bulmuşlardır. Modifiye edilmiş, alüminyum katkılı stronsiyum titanat parçacıklı fotokatalizöre dayanan 100 m^2 'lik bir dizi panel reaktörün, hidrojenin otonom olarak geri kazanılmasıyla birkaç ay boyunca güvenli bir şekilde çalıştırıldığını rapor ediyorlar. Güvenlik ve dayanıklılık açısından optimize edilen ve geri kazanılan hidrojenin kasıtlı olarak ateşlenmesi durumunda hasar görmeden kalan sistem, maksimum %0,76 STH'ye ulaşmıştır. Hidrojen üretimi genel olarak verimsiz ve enerji açısından negatif olsa da bulgular güvenli, büyük ölçekli fotokatalitik su ayrıştırma ve gaz toplama ve ayırmanın mümkün olduğunu göstermektedir.

Takata, T. ve arkadaşları [26], değiştirilmiş alüminyum katkılı stronsiyum titanat ($SrTiO_3:Al$) kullanarak, 350 ila 360 nanometre arasındaki dalga boylarında yüzde 96'ya varan harici kuantum verimliliğiyle genel su parçalanmasını göstermektedirler. Bu sistem, geriye doğru yük aktarımı olmadan birden fazla ardışık ileri yük aktarımını mümkün kıldı ve genel su ayrıştırma için kuantum verimliliğinin üst sınırına ulaştı. Çalışmaları, yük rekombinasyon kayıplarından arınmış genel su ayrıştırmasının uygulanabilirliğini göstermekte ve etkili su ayrıştırma için ideal bir ortak katalizör/fotokatalizör yapısını tanıtmaktadır.

Tablo 1. PC Su Bölme Sistemlerinin Performansı

FK	Yardımcı katalizör	Soğurma kenarı, nm	Dayanıklılık, saat (Tutma,%)	Ref.
Al- katkılı SrTiO ₃ (SrTiO ₃ :Al)	Rh/Cr ₂ O ₃ , CoOOH (ışıkla biriktirme)	390	12.5 (94)	[35]
Al- katkılı SrTiO ₃ (SrTiO ₃ :Al)	Rh/Cr ₂ O ₃ , CoOOH (emdirme)	365	1600 (80)	[34]
C ₃ N ₄ /LaOCl	Pt, CoO _x	430	20 (100)	[33]
C ₃ N ₄	Karbon noktaları	450	4800 (98)	[32]
Ta ₃ N ₅ /KTaO ₃	Ru/Cr ₂ O ₃	600	15 (86)	[30]
Y ₂ Ti ₂ O ₅ S ₂	Ru/Cr ₂ O ₃ , IrO ₂	650	20 (81)	[29]
SrTiO ₃ :La,Rh/C/BiVO ₄ :Mo	Ru/Cr ₂ O ₃	520	–	[26]
CMP/C ₂ N	Pt, Co(OH) ₂	610	32 (88)	[17]
B- katkılı, N- eksik C ₃ N ₄	Pt, Co(OH) ₂	500	24 (90)	[18]

4. SONUÇLAR

Güneş enerjisiyle su ayrıştırma 50 yılı aşkın bir süredir araştırılıyor ve bu araştırmalarda fotovoltaipler, fotokatalizörler ve fotoelektrotlar kullanan çeşitli sistemler hala kullanılmaktadır. Saf hidrojen enerjisi üretimini en üst düzeye çıkarmak için FK su bölme işleminde yarı iletken malzemelerden yararlanılır. TiO₂, α-Fe₂O₃, BiVO₄, ZnO ve diğer birçok malzemeden üretilen fotokatalizörlerin geliştirilmesi için büyük çaba sarf edilmektedir. Yüksek verimlilik, H₂ üretimi için pratik uygulamalara ulaşmada en önemli faktördür. Ancak hala bazı zorluklar nedeniyle FK su bölme teknolojilerinin büyük ölçekli H₂ üretimi için pratik olarak olanaksızdır. Bunlar;

- Şu anda, deneysel olarak kanıtlanmış düşük verimlilik (<%2) ve nispeten zayıf stabiliteye sahip olması,
- FK'de su ayrıştırmaya yönelik fotokatalizörlerin keşfedilmesi için, 600 nm'den daha uzun bir emme eşiği ve buna karşılık gelen %10 STH verimliliği hedefini karşılamamanın ana önkoşullarıdır.
- Fotokatalistin bant aralığının daralması indirgeme ve oksidasyon itici güçlerini zayıflatarak FK su ayırma işleminin gerçekleştirilmesini zorlaştırır. Işık emilimini en üst düzeye çıkarmak için, bant aralığını azaltmak ile suyu bölmek için güçlü itici güçler sağlayacak şekilde genişletmek arasında bir denge kurmak çok önemlidir.
- Oksisülfid ve (oksi)nitrür bazlı bazı yarı iletkenlerin, 600 nm'ye kadar radyasyon altında FK'de suyun parçalanmasında aktif olduğu kanıtlanmıştır. Ancak bu fotokatalizörler zayıf fotostabiliteye ve son derece düşük verimliliğe sahiptir. Bir diğer önemli sorun ise kolaylıkla bulunabilen, düşük maliyetli bileşenlerden yapılmış ucuz ortak ve fotokatalizörlerin yaratılmasıdır.
- PC su bölme sistemlerinin en son teknolojiye sahip olduğundan maliyetleri oldukça yüksektir.

Günümüzde su elektroliz teknolojilerine hızla artan ilgi, yeşil hidrojen üretiminin küresel karbonsuzlaştırma için en umut verici yenilenebilir enerji vektörü olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak ekonomik sorunlar nedeniyle yeşil hidrojen üretimi gösteri projeleriyle sınırlıdır. Çeşitli su elektroliz teknolojileri ve bunların hidrojen üretim maliyeti, tekno-ticari beklentileri, elektrot malzemelerindeki son gelişmeler ve bunların zorlukları ele alınması gereken sorunlardan birkaçıdır. Şu an itibarıyla yeşil hidrojen üretim maliyeti, pahalı malzemelerin kullanılması nedeniyle geleneksel mavi hidrojen üretim maliyetine göre yüksektir. Bu nedenle, yeşil hidrojen maliyetini azaltmak için, çevresel ve ekonomik kaygıları azaltmak amacıyla verimli ve uygun maliyetli su elektroliz teknolojileri geliştirmeye yönelik gelecekteki araştırmalar devam edecektir.

Son olarak, güneş enerjisiyle H₂ üretiminin gelecekteki gelişimi ve yol haritasının, başta metan olmak üzere fosil yakıt fiyatları, farklı ülkelerin/bölgelerin coğrafi konumu ve ortamı, siyasi politikalar, H₂ gibi diğer birçok faktörden de etkilendiğini belirtmekte fayda var. Piyasadaki talep, H₂ depolama ve taşıma sorunları ve diğer rekabetçi yenilenebilir enerjilerin (örneğin nükleer enerji) gelişimi ve bu nedenle muhtemelen zaman içinde değişiklik gösterebilir. Ancak H₂'nin temiz, güvenli ve uygun fiyatlı enerji geleceğimizin önemli bir parçası haline gelmesinde güneş enerjisiyle H₂ üretiminin önemli bir rol oynayacağına şüphe yok.

KAYNAKLAR

1. Ganguly, P., Harb, M., Cao, Z., Cavallo, L., Breen, A., Dervin, S., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2019). 2D nanomaterials for photocatalytic hydrogen production. *ACS Energy Letters*, 4(7), 1687–1709. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b00940>
2. Bilgiç, G., & Öztürk, B. (2023). Modeling of artificial neural networks for hydrogen production via water electrolysis. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*. <https://doi.org/10.31202/ecjse.1172965>
3. Lu, H., Tournet, J., Dastafkan, K., Liu, Y., Ng, Y. H., Karuturi, S. K., Zhao, C., & Yin, Z. (2021). Noble-metal-free multicomponent Nanointegration for Sustainable Energy Conversion. *Chemical Reviews*, 121(17), 10271–10366. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01328>
4. Song, H., Luo, S., Huang, H., Deng, B., & Ye, J. (2022a). Solar-driven hydrogen production: Recent advances, challenges, and future perspectives. *ACS Energy Letters*, 7(3), 1043–1065. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c02591>
5. Mosca, L., Medrano Jimenez, J. A., Wassie, S. A., Gallucci, F., Palo, E., Colozzi, M., Taraschi, S., & Galdieri, G. (2020a). Process design for green hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(12), 7266–7277. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.206>
6. Ajanovic, A., Sayer, M., & Haas, R. (2022). The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(57), 24136–24154. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.094>
7. Noussan, M., Raimondi, P. P., Scita, R., & Hafner, M. (2020). The role of green and blue hydrogen in the energy transition—a technological and geopolitical perspective. *Sustainability*, 13(1), 298. <https://doi.org/10.3390/su13010298>
8. Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of Hydrogen Production Processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>
9. Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12), 4901–4934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>
10. Burton, N. A., Padilla, R. V., Rose, A., & Habibullah, H. (2021). Increasing the efficiency of hydrogen production from solar powered water electrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110255. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110255>
11. Gupta, B., & Melvin, A. A. (2017). TiO₂/RGO composites: Its achievement and factors involved in hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1384–1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.123>
12. Rioja-Cabanillas, A., Valdesueiro, D., Fernández-Ibáñez, P., & Byrne, J. A. (2020). Hydrogen from wastewater by photocatalytic and photoelectrochemical treatment. *Journal of Physics: Energy*, 3(1), 012006. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abceab>
13. Cox, N., Pantazis, D. A., Neese, F., & Lubitz, W. (2015). Artificial photosynthesis: Understanding water splitting in nature. *Interface Focus*, 5(3), 20150009. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2015.0009>
14. Maeda, K. (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12(4), 237–268. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>
15. Al Obeidli, A., Ben Salah, H., Al Murisi, M., & Sabouni, R. (2022). Recent advancements in mofs synthesis and their green applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(4), 2561–2593. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.180>
16. Kaplan, H., Şahin, M., & Bilgiç, G. (2021). The influence of magnetic field on newly designed oxyhydrogen and hydrogen production by water electrolysis. *Energy Technology*, 9(12). <https://doi.org/10.1002/ente.202100617>
17. Goodarzi, N., Ashrafi-Peyman, Z., Khani, E., & Moshfegh, A. Z. (2023). Recent progress on semiconductor heterogeneous photocatalysts in clean energy production and environmental remediation. *Catalysts*, 13(7), 1102. <https://doi.org/10.3390/catal13071102>
18. Nazir, M. A., Najam, T., Altaf, M., Ahmad, K., Hossain, I., Assiri, M. A., Javed, M. S., Rehman, A. ur, & Shah, S. S. (2024). Tuning the photocatalytic hydrogen production via co-catalyst engineering. *Journal of Alloys and Compounds*, 990, 174378. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174378>
19. Pavel, M., Anastasescu, C., State, R.-N., Vasile, A., Papa, F., & Balint, I. (2023). Photocatalytic degradation of organic and inorganic pollutants to harmless end products: Assessment of practical application potential for water and air cleaning. *Catalysts*, 13(2), 380. <https://doi.org/10.3390/catal13020380>
20. Yamada, T., & Domen, K. (2018). Development of sunlight driven water splitting devices towards future artificial photosynthetic industry. *ChemEngineering*, 2(3), 36. <https://doi.org/10.3390/chemengineering2030036>

21. Nadeem, M. A., Khan, M. A., Ziani, A. A., & Idriss, H. (2021). An overview of the photocatalytic water splitting over suspended particles. *Catalysts*, 11(1), 60. <https://doi.org/10.3390/catal11010060>
22. Ng, B., Putri, L. K., Kong, X. Y., Teh, Y. W., Pasbakhsh, P., & Chai, S. (2020). Z- scheme photocatalytic systems for solar water splitting. *Advanced Science*, 7(7). <https://doi.org/10.1002/advs.201903171>
23. Dharani, S., Vadivel, S., Gnanasekaran, L., & Rajendran, S. (2023). S-scheme heterojunction photocatalysts for hydrogen production: Current progress and future prospects. *Fuel*, 349, 128688. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128688>
24. Zarmi, Y. (2024). High-intensity pulsed-light cultivation of unicellular algae: Photosynthesis continues in the dark. *Heliyon*, 10(5). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27224>
25. A., M., J., M., Ashokkumar, M., & Arunachalam, P. (2018). A review on Bivo 4 photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. *Applied Catalysis A: General*, 555, 47–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.010>
26. Wang, Q.; Hisatomi, T.; Suzuki, Y.; Pan, Z.; Seo, J.; Katayama, M.; Minegishi, T.; Nishiyama, H.; Takata, T.; Seki, K. Particulate photocatalyst sheets based on carbon conductor layer for efficient Z-scheme pure-water splitting at ambient pressure. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 1675– 1683, DOI: 10.1021/jacs.6b12164
27. Wang, L.; Zheng, X.; Chen, L.; Xiong, Y.; Xu, H. Van der Waals Heterostructures Comprised of Ultrathin Polymer Nanosheets for Efficient Z-Scheme Overall Water Splitting. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 3454– 3458, DOI: 10.1002/anie.201710557
28. Zhao, D.; Wang, Y.; Dong, C.-L.; Huang, Y.-C.; Chen, J.; Xue, F.; Shen, S.; Guo, L. Boron-doped nitrogen-deficient carbon nitride-based Z-scheme heterostructures for photocatalytic overall water splitting. *Nat. Energy* 2021, 6, 388– 397, DOI: 10.1038/s41560-021-00795-9
29. Wang, Q.; Hisatomi, T.; Jia, Q.; Tokudome, H.; Zhong, M.; Wang, C.; Pan, Z.; Takata, T.; Nakabayashi, M.; Shibata, N. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. *Nat. Mater.* 2016, 15, 611– 615, DOI: 10.1038/nmat4589
30. Wang, Z.; Inoue, Y.; Hisatomi, T.; Ishikawa, R.; Wang, Q.; Takata, T.; Chen, S.; Shibata, N.; Ikuhara, Y.; Domen, K. Overall water splitting by Ta₃N₅ nanorod single crystals grown on the edges of KTaO₃ particles. *Nat. Catal.* 2018, 1, 756– 763, DOI: 10.1038/s41929-018-0134-1
31. Wolff, C. M.; Frischmann, P. D.; Schulze, M.; Bohn, B. J.; Wein, R.; Livadas, P.; Carlson, M. T.; Jackel, F.; Feldmann, J.; Wurthner, F.; Stolarczyk, J. K. All-in-one visible-light-driven water splitting by combining nanoparticulate and molecular co-catalysts on CdS nanorods. *Nat. Energy* 2018, 3, 862– 869, DOI: 10.1038/s41560-018-0229-6
32. Liu, J.; Liu, Y.; Liu, N.; Han, Y.; Zhang, X.; Huang, H.; Lifshitz, Y.; Lee, S.-T.; Zhong, J.; Kang, Z. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. *Science* 2015, 347, 970– 974, DOI: 10.1126/science.aaa3145
33. Lin, Y.; Su, W.; Wang, X.; Fu, X.; Wang, X. LaOCl-Coupled Polymeric Carbon Nitride for Overall Water Splitting through a One-Photon Excitation Pathway. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020, 59, 20919– 20923, DOI: 10.1002/anie.202008397
34. Nishiyama, H.; Yamada, T.; Nakabayashi, M.; Maehara, Y.; Yamaguchi, M.; Kuromiya, Y.; Nagatsuma, Y.; Tokudome, H.; Akiyama, S.; Watanabe, T. Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m² scale. *Nature* 2021, 598, 304– 307, DOI: 10.1038/s41586-021-03907-3
35. Takata, T.; Jiang, J.; Sakata, Y.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Nandal, V.; Seki, K.; Hisatomi, T.; Domen, K. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity. *Nature* 2020, 581, 411– 414, DOI: 10.1038/s41586-020-2278-9
36. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. (2015). Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>
37. Wudil, Y. S., Ahmad, U. F., Gondal, M. A., Al-Osta, M. A., Almohammed, A., Sa'id, R. S., Hrahsheh, F., Haruna, K., & Mohamed, M. J. S. (2023). Tuning of graphitic carbon nitride (G-C₃N₄) for Photocatalysis: A critical review. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(3), 104542. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104542>
38. Huo, J., Zhang, Y.-B., Zou, W.-Y., Hu, X., Deng, Q., & Chen, D. (2019). Mini-review on an engineering approach towards the selection of transition metal complex-based catalysts for photocatalytic H₂ production. *Catalysis Science & Technology*, 9(11), 2716–2727. <https://doi.org/10.1039/c8cy02581a>
39. Suremann, N. F., McCarthy, B. D., Gschwind, W., Kumar, A., Johnson, B. A., Hammarström, L., & Ott, S. (2023). Molecular catalysis of energy relevance in metal–organic frameworks: From Higher Coordination Sphere to system effects. *Chemical Reviews*, 123(10), 6545–6611. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00587>.