

Eosin-Y Hassaslaştırılmış $Ba_2P_2O_7$ Katalizörlüğünde Sudan Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Gizem Yıldız^{1*} 

¹ *Biyokimya, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye*

**gizemyanalak@gmail.com*

Özet

Bu çalışmada, Baryum pirofosfat ($Ba_2P_2O_7$) katalizörü Eosin-Y (EY) boyar maddesi ile hassaslaştırılarak sudan fotokatalitik hidrojen (H_2) üretimindeki aktivitesi incelenmiştir. Burada $Ba_2P_2O_7$ katalizörü, trietanolamin (TEOA) elektron vericisi varlığında ve görünür bölge ışığı altında $2.23 \text{ mmol g}^{-1} H_2$ üretimi göstermiştir. Bununla birlikte sistemin hidrojen üretim aktivitesini arttırmak için ortama kloroplatinik asit (H_2PtCl_6) ilave edildiğinde reaksiyon ortamında katalizör yüzeyinde fotodepozisyon yoluyla Pt yardımcı katalizörü oluşarak 8 saatte $18.47 \text{ mmol g}^{-1}$ hidrojen üretim aktivitesine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, uyarılmış EY molekülleri ile $Ba_2P_2O_7$ arasında verimli elektron transferinin sağlandığını göstermektedir. EY'nin $Ba_2P_2O_7$ katalizörü üzerindeki adsorpsiyonu ile görünür bölge ışığı karşısında daha fazla fotouyarılmış elektronlar oluşturarak hidrojen aktivitesini teşvik etmektedir. Ayrıca Pt yardımcı katalizörü, fotouyarılmış yük ayırım verimini artırarak hidrojen üretimini desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz, hidrojen üretimi, $Ba_2P_2O_7$, Eosin-Y

Photocatalytic Hydrogen Production from Water Catalyzed by Eosin-Y Sensitized $Ba_2P_2O_7$

Abstract

In this study, the barium pyrophosphate ($Ba_2P_2O_7$) catalyst was sensitized with Eosin-Y (EY) dye, and its photocatalytic hydrogen (H_2) production activity was investigated from water. Here, the $Ba_2P_2O_7$ catalyst showed 2.23 mmol g^{-1} hydrogen production in the presence of triethanolamine (TEOA) electron donor and under visible light. However, when chloroplatinic acid (H_2PtCl_6) was added into the medium to increase the hydrogen production activity of the system, Pt, as a co-catalyst, was through photodeposition on the catalyst surface, and $18.47 \text{ mmol g}^{-1}$ hydrogen activity was reached in 8 hours. These results show that efficient electron transfer is achieved between excited EY molecules and $Ba_2P_2O_7$. The adsorption of EY on the $Ba_2P_2O_7$ catalyst promotes hydrogen activity by creating more photoexcited electrons in response to visible light. Additionally, Pt co-catalyst supports hydrogen production by increasing the photoexcited charge separation efficiency.

Keywords: Photocatalysis, hydrogen evolution, $Ba_2P_2O_7$, Eosin-Y

1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte, dünyada küresel nüfus artışı yaşam standardının yükselmesine neden olmakta ve ülkelerin hızlı büyüme çabaları nedeniyle enerjiye olan talebi her geçen gün arttırmaktadır. Artan bu talep, mevcut kullanılan enerji kaynaklarının hızla tükenmesine neden olmakta ve ülkelerin enerji kaynaklarında dışa bağımlı olması gibi sorunları da beraberinde getirmektedir. Ayrıca, fosil yakıtların kullanımı, karbon monoksit (CO), karbondioksit (CO₂), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂) gibi bazı sera gazlarının konsantrasyonunu yükseltmekte ve bu durum da önümüzdeki yüzyılda dünyanın 1-5°C ısınmasıyla ilgili endişelere yol açmaktadır [1]. Diğer yandan, güneş, jeotermal, biyokütle, rüzgar ve hidroenerji gibi fosil yakıtlara alternatif olarak sunulan yenilenebilir enerji kaynakları 1965 yılından beri kullanılmaktadır [2]. Burada güneş enerjisi, artan enerji talebini karşılamak için önde gelen bol, güvenli, temiz bir enerji kaynağı olarak kabul görmektedir. Güneş enerjisi kullanılarak yılda $\sim 3 \times 10^{24}$ J'lük bir enerji sağlanabilmektedir ve bu enerji değeri mevcut enerji ihtiyacından yaklaşık olarak 12.000 kat daha fazladır [3]. Bu nedenle, güneş enerjisi gelecekte sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Bugüne kadar, enerji taşıyıcısı olarak kabul gören hidrojen üretimi de güneş enerjisi yardımıyla üretildiğinde enerji krizini çözmek için geleneksel fosil yakıtların yerine geçebilecek, umut vaat eden bir teknik olarak kabul görmektedir.

1972'de Honda ve Fujishima tarafından gerçekleştirilen güneş ışığı yardımıyla fotoelektrokimyasal hidrojen (H₂) üretimine ilişkin yapılan ilk çalışmadan bu yana, fotokimyasal reaksiyonlarla suyun ayrıştırılmasından elde edilen H₂ üretimi, hem endüstriyel hem de akademik alanlarda oldukça ilgi toplayan bir alan haline gelmiştir [4]. Yapay fotosentez olarak da adlandırılan reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak güneş ışığı yardımıyla fotokimyasal H₂ üretimi, (i) fotokatalitik (PC), (ii) fotoelektrokatalitik (PEC) ve (iii) fotovoltaiik-elektrokatalitik (PV-EC) sistemler olmak üzere üç şekilde incelenebilir. Her sistemde de ışıqla uyarılmanın yanı sıra PEC sistemlerde, fotouyarılmış elektron-boşluk çiftinin tekrar birleşmesini (rekombinasyonunu) önlemek amacıyla ortamda bir membran ile ayrılan iki bölmede yer alan elektrot yüzeylerinde fotokatalizörler kullanılır ve sistem diğerlerine nazaran daha karmaşık olmaktadır [5]. PV-PEC sistemlerde ise, PEC sistemlerine kıyasla hidrojen üretimi için avantajlı olmakla birlikte maliyeti oldukça yüksektir. PC sistemlerde de, fotokatalizör çözelti ortamında dağılır ve bu nedenle fotouyarılmış yüklerin transfer yolu, diğer sistemlerdeki normal yük toplayıcılardan (bazen onlarca metre) önemli ölçüde daha kısa olmaktadır (birkaç mikrometre) [6]. Burada güneş ışığı yardımıyla elde edilen sudan fotokatalitik hidrojen üretimi, temiz enerji üretimindeki potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Sistem içerisinde kullanılan foto/katalizörlerin çoğu, uygun olmayan band aralığına sahip olması sebebiyle güneş ışığıyla uyarılma sonrası oluşan fotouyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyona uğraması ile karşı karşıyadır. Bu dezavantajı önlemek için literatürde araştırmacılar, boyar madde ile hassaslaştırma [7], yüzey modifikasyonu [8], soy metal/metal katkılama [9, 10] veya yardımcı katalizör kullanımı [11] gibi verimli foto/katalizörlerin tasarımında çeşitli teknikler kullanmışlardır.

Son zamanlarda çevre dostu olması, kimyasal kararlılık ve yüksek verimlilik gibi avantajlara sahip pirofosfat tabanlı fosfor malzemeleri, bilim adamlarının oldukça dikkatini çekmektedir [12, 13]. Çeşitli formülasyon ve farklı stokiometrilere bulunabilen toprak alkali fosfatlar grubunda yer alan bu malzemeler, lityum bataryalar [14, 15], LED ışıklar [16], katalitik performans [17] gibi birçok alanda incelenmiştir. Ayrıca literatürde, lantanit katkılı pirofosfat yapıları ile uzun ömürlü fosforesans, güçlü mavi emisyon ve yakın kızılötesi bantta emisyon gibi kayda değer özelliklere sahip olduğu raporlanmıştır [18, 19]. Wulan ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada amorf yapıdaki nikel pirofosfat (a-Ni₂P₂O₇) katalizörü, grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) ile modifiye edilerek hidrojen üretiminde incelenmiştir. TEOA electron vericisi varlığında elde edilen hidrojen üretim aktivitesi (207 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$), c-Ni₂P₂O₇/g-C₃N₄ ve yalın g-C₃N₄'e göre sırasıyla 5 ve 37 kat daha yüksek olduğu raporlanmıştır [20]. Gao ve arkadaşları, Cd_{0.5}Zn_{0.5}S modifiye edilmiş kobalt pirofosfat (Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CoPPi-M) hibrit fotokatalizörünü Na₂S/Na₂SO₃ elektron verici ortamında incelemişler ve CoPPi-M yapısını yardımcı katalizör görevinde kullanmışlardır. Elde edilen bulgulara sentezlenen hibrit yapının görünür bölge ışığı karşısında 6.87 mmol g⁻¹h⁻¹ hidrojen ürettiği bildirilmiştir. CoPPi-M ile Cd_{0.5}Zn_{0.5}S arasındaki güçlü etkileşimin, fotokatalitik H₂ üretimini

desteklemede belirgin bir rol oynayan etkin yük ayrımını sağladığı ve ayrıca CoPPi-M yardımcı katalizörünün Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/CoPPi-M'nin yüzey hidrofilikliğini iyileştirmekle birlikte aynı zamanda kompozit fotokatalizörün aktif bölgelerin sayısını da arttırdığı belirtilmiştir [21]. Bu çalışmada ise, ticari Ba₂P₂O₇ yarı iletkeni katalizör görevinde fotokatalitik hidrojen üretiminde ilk kez incelenmiştir. EY boyar maddesi ile Ba₂P₂O₇ katalizörü hassaslaştırılarak TEOA elektron verici ortamında incelenmiştir. Çalışmalar Pt yardımcı katalizörü varlığında/yokluğunda 8 saatlik görünür bölge ışığı karşısında uyarıldığında, H₂ üretim aktiviteleri sırasıyla 18.47 mmol g⁻¹ ve 2.23 mmol g⁻¹ olarak raporlanmıştır. Burada artan hidrojen üretim aktivitesi EY'nin Ba₂P₂O₇ katalizörü üzerindeki adsorpsiyonu ile görünür bölge ışığı karşısında daha fazla fotouyarılmış elektronlar oluşturarak aktiviteyi arttırması ve Pt yardımcı katalizörünün de, fotouyarılmış yük ayrım verimini arttırarak hidrojen üretimini desteklemesine atfedilmektedir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Fotokatalitik hidrojen üretim çalışmalarında ticari Ba₂P₂O₇, EY (>% 95), TEOA (% 98), H₂PtCl₆ Sigma-Aldrich'ten, NaOH ve HCl (% 37.5) kimyasalları Merck'ten temin edilmiş olup, tüm kimyasallar hiçbir saflaştırma ve modifikasyona tabi tutulmadan kullanılmıştır. Fotokatalitik hidrojen üretiminde tüm deneyler kuvarstan yapılmış hücrelerde gerçekleştirilmiştir. TEOA elektron verici çözeltisi laboratuvar ortamında hazırlanarak, pH ayarı NaOH ve HCl kullanılarak yapılmış, ardından çözelti içerisinde azot gazı geçirilip çözünmüş oksijeni uzaklaştırdıktan sonra glovebox içerisine alınmıştır. Ardından Ba₂P₂O₇ katalizörü (10 mg) tartılarak üzerine EY (0.33 mM) ve TEOA çözeltisi (20 mL, %5) ilave edilmiştir. Hücrenin ağzı kauçuk septumla kapatılarak, çözeltinin homojen dağılımı için sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Son olarak çözelti içerikli hücre, görünür bölge ışığı ($\lambda > 420$ nm, 300W Xe lamba) karşısına yerleştirilerek manyetik karıştırıcı varlığında reaksiyon başlatılmıştır. Her saat hücrenin üzerinden şırınga ile numune alınarak gaz kromatografisinde analiz edilmiş ve kalibrasyon grafiği yardımıyla üretilen hidrojen üretim miktarları hesaplanmıştır.

2.1 STH hesaplama

Fotokatalitik hidrojen üretim çalışmalarında oluşturulan sistemin performansı, güneş-hidrojen dönüşümlülük verimi (Solar-to-hydrogen conversion efficiency, STH) ile hesaplanabilmektedir. Kullanılan foto/katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarından STH verimi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$STH = \frac{\Delta G^0 \times R_{H_2}}{P \times A} \quad (1)$$

Burada, suyun ayrışmasına dair standart serbest enerji değişimi ΔG^0 , hidrojen miktarı R_{H_2} (mol s⁻¹), ışık şiddeti P (mW cm⁻²), alan ise A (cm²) olarak belirtilmiştir.

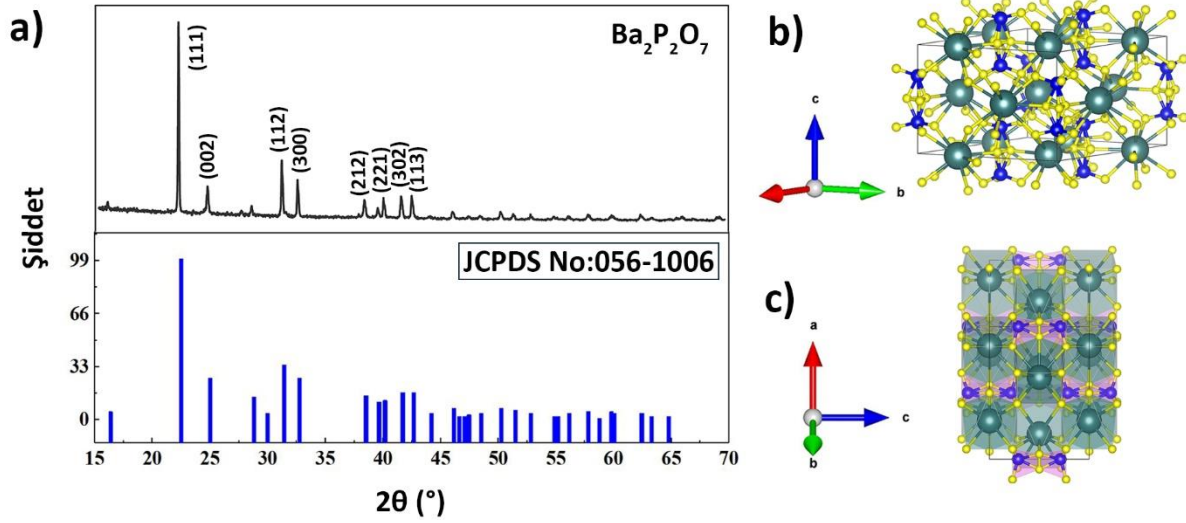
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Karakterizasyon

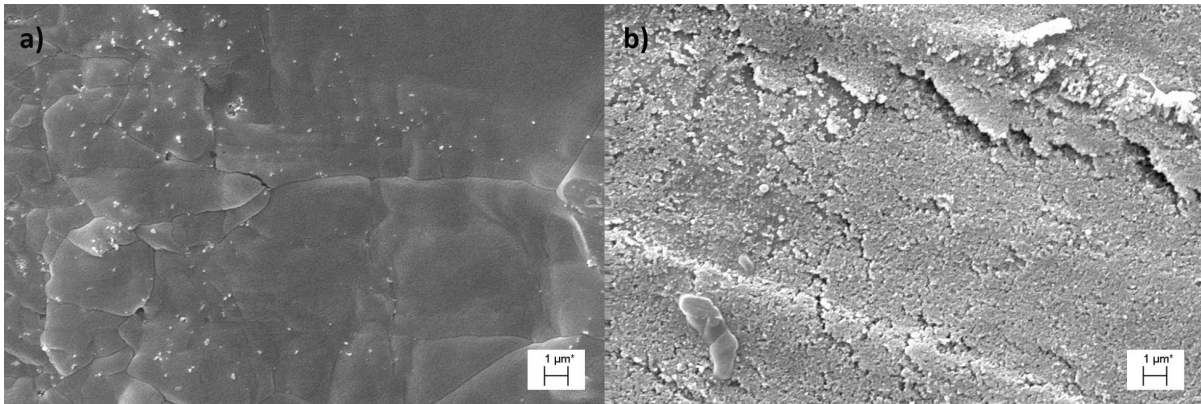
Öncelikle ticari Ba₂P₂O₇ bileşiğinin faz yapısını ve saflığını doğrulamak amacıyla X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir [22]. Yapıda her bir fosfor atomu 6 oksijen atomuyla bağlanırken, her baryum atomu da O ile 10 bağ yapmaktadır. Şekil 1a, Ba₂P₂O₇ tozlarının XRD desenlerini göstermektedir. XRD sonuçları tüm kırınım tepe noktalarının düzgün ve yoğun olduğunu göstermektedir. Ayrıca yapının XRD pikleri σ -dibarium pyrophosphate fazına ait olmakla birlikte Ba₂P₂O₇ mikroyapısı hekzagonal kristal yapıya sahiptir (Tablo 1) [23, 24].

Tablo 1. $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ yapısının hkl, FWHM, 2θ ve I/I₀ değerleri

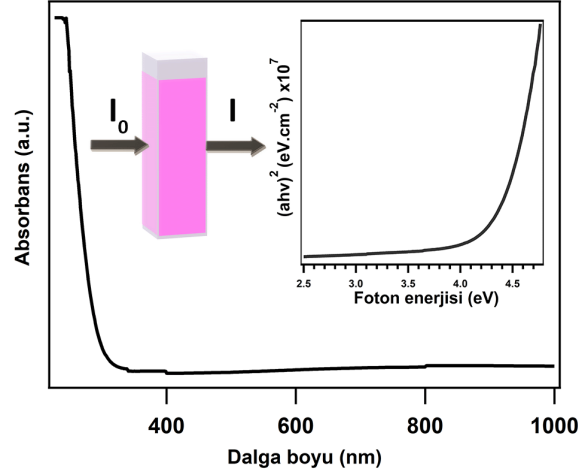
Numune Adı	Düzlem (hkl)	FWHM (°)	2θ (°)	I/I ₀
$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$	(111)	0.1000	22.86	1000.00
	(002)	0.1800	25.39	143.03
	(112)	0.1200	31.76	281.77
	(300)	0.1200	33.13	181.47
	(212)	0.1600	38.90	91.92
	(221)	0.0800	40.54	93.41
	(302)	0.1000	42.06	112.19
	(113)	0.1200	43.11	60.98

Şekil 1. $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ yapısına ait a) XRD deseni, b), c) 3D kristal formları

$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ katalizörünün SEM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. SEM görüntülerinde $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mikropartiküllerinin matris içinde büyük oranda dağıldığını göstermektedir. Burada $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mikropartikülleri kümelenme eğiliminde olduğu görülmektedir [25].

Şekil 2. $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ yapısının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

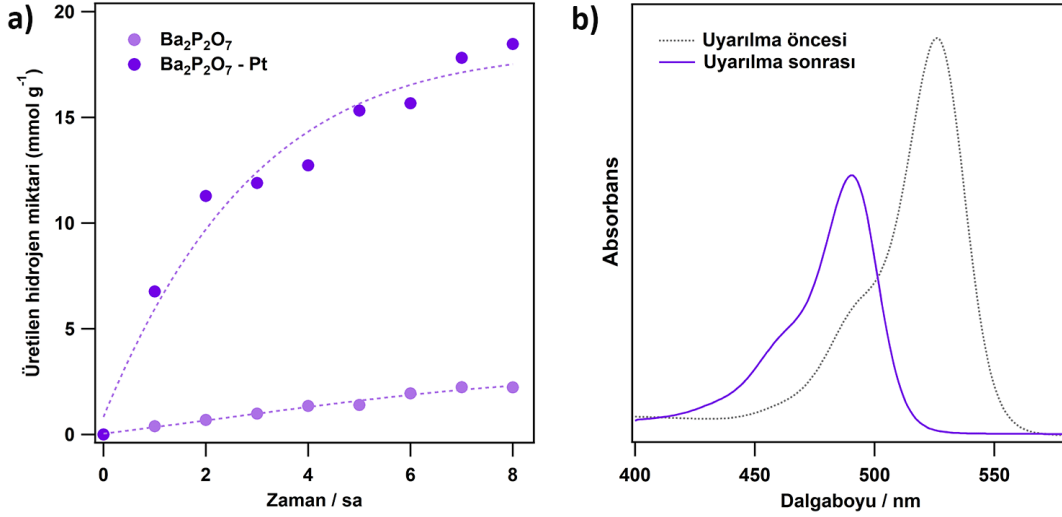
Ba₂P₂O₇ katalizörünün optik özelliklerini araştırmak için UV-Vis spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bant aralığı enerji hesaplaması, Tauc grafiği kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve Ba₂P₂O₇ bileşiği Şekil 3'te görüldüğü gibi direk enerji bant aralığına sahiptir. Grafiğin doğrusal kısmının ekstrapole edilmesiyle, saf Ba₂P₂O₇ yapısının bant aralığı enerjisinin 4.46 eV civarında olduğu bulunmuştur.



Şekil 3. Ba₂P₂O₇ yapısına ait UV-Vis spektrumu ve Tauc grafiği.

3.2 Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Fotokatalitik H₂ üretim deneylerinde ticari Ba₂P₂O₇ katalizörü, Eosin-Y (EY) boyar maddesi ve TEOA elektron vericisi varlığında incelenmiş, çalışmalar görünür bölge ışığı karşısında ($\lambda > 420$ nm) Şekil 4a'da gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir. EY boyar maddesi ve TEOA elektron vericisi yokluğunda ve yalnız Ba₂P₂O₇ katalizörü varlığında hidrojen üretimi gözlenmemiştir. Öncelikle TEOA elektron verici çözeltisi önceki çalışmalarımızda elde edilen optimum pH 9'da hazırlanarak çalışılmıştır [26-28]. Sistemde pH 9'dan daha düşük pH değerlerinde çözeltinin hazırlanması durumunda TEOA elektron vericisi çözelti içerisinde protonlanarak etkinliğini yitirmektedir. Daha yüksek pH değerlerinde çalışıldığında ise ortamdaki protonların azalmasına bağlı olarak hidrojen üretiminde azalma görülmektedir [29]. pH ayarlanmasının ardından EY boyar maddesi ile hassaslaştırılmış Ba₂P₂O₇ katalizörü TEOA çözelti ortamında görünür bölge ışığı ($\lambda > 420$ nm) karşısında çalışılmıştır. EY/Ba₂P₂O₇ katalizörlüğündeki fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonu (HER) çalışmaları, 8 saatlik uyarılma sonrasında 2.23 mmol g⁻¹ olarak belirlenirken; Pt yardımcı katalizörü varlığında 8 saatte 18.47 mmol g⁻¹ hidrojen üretimi gözlenmiştir. EY/Ba₂P₂O₇-Pt katalizörlüğünde elde edilen yüksek hidrojen üretim aktivitesi, yük ayrımını büyük miktarda hızlandıran ve fotodepozisyon sonucu oluşan Pt⁰ türünün varlığına atfedilebilir [30]. Ayrıca Tablo 2'de verilen fotokatalitik hidrojen üretim sonuçları, yardımcı katalizör varlığında ve yokluğunda karşılaştırıldığında, Eşitlik 2.4'e göre hesaplanan STH verimleri, hidrojen üretim sonuçlarıyla paralel elde edilmiştir.



Şekil 4. a) EY boyar maddesi ile hassaslaştırılmış Ba₂P₂O₇ katalizörlüğünde Pt yardımcı katalizörü varlığında ve yokluğunda elde edilen fotokatalitik H₂ üretim sonuçları, b) Ba₂P₂O₇ katalizörü varlığında EY boyar maddesinin uyarılma öncesi ve sonrası UV grafikleri

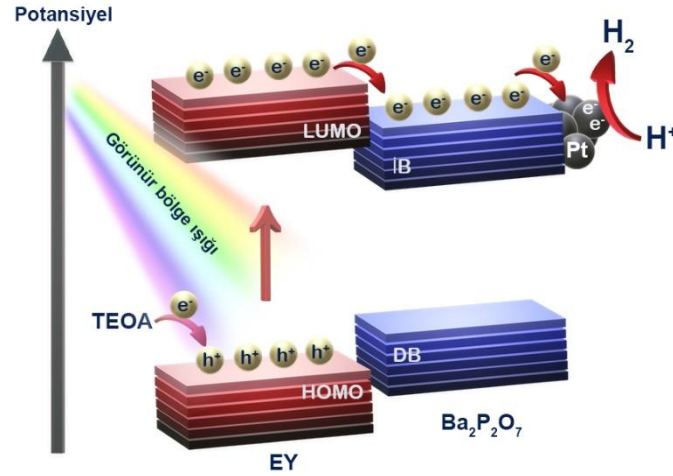
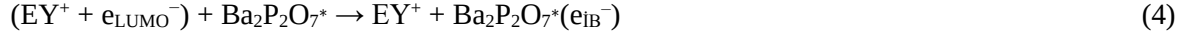
Ayrıca Şekil 4b’de EY hassaslaştırılmış Ba₂P₂O₇ katalizörünün görünür bölge ışığı ile uyarılma öncesi/sonrası UV-Vis absorbans sonuçları incelenmiştir. Burada oluşturulan sistemin kararlılığı, boyar maddenin konsantrasyonu ile ilişkilidir. 8 saatlik görünür bölge ışığı ile uyarılma öncesi ve sonrasında EY boyar maddesinin UV-Vis spektrumları mukayese edildiğinde, 520 nm’deki EY’nin absorbans piki uyarılma sonrasında 490 nm’ye kaydığı görülmüştür. Gözlenen maviye kayma (hipsokromik etki) durumu, EY boyar maddesinin yapısında bulunan brom gruplarının molekülünden ayrılarak floreseine bir yapıya dönüşmesine atfedilebilir [30, 32].

Tablo 2. EY hassaslaştırılmış Ba₂P₂O₇ ve Ba₂P₂O₇/Pt katalizörlerinin H₂ üretim miktarları ve STH hesaplamaları

Katalizör	Üretilen H ₂ miktarı (mmol g ⁻¹)		STH verimi (%)
	1 sa	8 sa	
Ba ₂ P ₂ O ₇	0.28	2.23	0.72
Ba ₂ P ₂ O ₇ /Pt	2.31	18.47	5.96

3.3 Mekanizma

Görünür bölge ışığı karşısında EY hassaslaştırılmış Ba₂P₂O₇ katalizörü sudan fotokatalitik hidrojen üretim mekanizması incelendiğinde (Şekil 5), EY boyar maddesi üzerine gönderilen ışınları absorplayarak HOMO seviyesinde fotouyarılmış elektron (e⁻) ve boşlukları (h⁺) oluşturur. Ardından fotouyarılmış e⁻’lar LUMO seviyesine aktarılır ve oradan da adsorplanan Ba₂P₂O₇ katalizörünün iletkenlik bandına (İB) aktarılır. Burada, EY boyar maddesi uyarılma sonrasında EY^{1*} geçiş durumunu oluşturur, ardından sistemler arası geçiş (ISC, inter system crossing) ile üçlü uyarılmış durum olarak EY^{3*} üretilir. Son olarak EY^{3*}, elektron verici olarak kullanılan TEOA tarafından EY^{••}’yi meydana getirerek reaksiyonun sirkülasyonu sağlanır [33, 34]. Ba₂P₂O₇ katalizörünün İB bandına aktarılan fotouyarılmış e⁻’lar ise Pt yardımcı katalizörünün yüzeyine göç ederek çözelti ortamındaki protonlarla reaksiyona girerek hidrojen üretimini gerçekleştirmektedirler. Pt yardımcı katalizörünün eklenmesi, EY/Ba₂P₂O₇’tan aktarılan fotouyarılmış yük taşıyıcılarının transfer verimliliğini arttırmasının yanı sıra yüklerin ayrılmasını da desteklemiştir [35]. Sistemin hidrojen üretim süreci ise aşağıdaki (2-7) reaksiyonlarla açıklanabilir:



Şekil 5. Ba₂P₂O₇-Pt katalizörü, TEOA elektron vericisi (pH9) ve EY boyar maddesi varlığında önerilen sudan fotokatalitik hidrojen üretiminin mekanizması

4. SONUÇ

Yapılan bu çalışmada, ticari Ba₂P₂O₇ katalizörü EY boyar maddesi ile hassaslaştırılarak Pt yardımcı katalizörü varlığında fotokatalitik H₂ üretim aktivitesi incelenmiştir. Ba₂P₂O₇ katalizörünün yapısı SEM ve XRD çalışmaları ile yapısı aydınlatılmıştır. Elde edilen EY/Ba₂P₂O₇-Pt katalizörünün fotokatalitik suyun ayrıştırma yoluyla hidrojen üretimi için TEOA elektron verici ortamında 8 saatlik görünür ışık altında aktivitesi incelenmiştir. Pt yardımcı katalizörü varlığında en yüksek hidrojen oluşumu 18.47 mmol g⁻¹ ve %5.96 STH verimi olarak raporlanmıştır. Burada elde edilen hidrojen üretim miktarı Pt yardımcı katalizörü varlığında yalın haldeki Ba₂P₂O₇ katalizörüne oranla yaklaşık 8.3 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu durum Ba₂P₂O₇ yarı iletkeni ile Pt arasındaki etkileşimin daha kuvvetli olmasından kaynaklı olup, fotouyarılmış elektronların yarı iletkenen yardımcı katalizöre daha iyi elektron transferi sağlamasına atfedilmektedir. Özetle, yüksek aktiviteye sahip fotokatalizörlerin oluşturulmasında Ba₂P₂O₇ yanında Pt etkin bir şekilde rol oynamakla birlikte EY boyar maddesi, geniş bant aralıklı olan Ba₂P₂O₇ katalizörünün görünür bölge ışığı altındaki absorpsiyon yeteneğini geliştirmiştir. Bu çalışma ile Ba₂P₂O₇ tabanlı katalizörlerin fotokatalitik çalışmalarda malzeme tasarımı ve uygulama yönünden mevcut ve gelecekteki araştırmaların önünü açacağı öngörülmektedir.

5. TEŞEKKÜR BÖLÜMÜ

Değerli katkılarından dolayı ve laboratuvar cihazlarının kullanımı konusunda destekleri için Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi'nden öğretim üyesi Doç. Dr. Adem SARILMAZ ve Prof. Dr. Faruk ÖZEL'e ve Selçuk Üniversitesi'nden öğretim üyesi Prof. Dr. İmren HATAY PATIR'a teşekkürlerimi sunarım.

REFERANSLAR

- [1] D. J. Wuebbles and A. K. Jain, "Concerns about climate change and the role of fossil fuel use," *Fuel Processing Technology*, vol. 71, no. 1, pp. 99-119, June 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00139-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00139-4).
- [2] S. Kılıç Depren, M. T. Kartal, N. Çoban Çelikdemir, and Ö. Depren, "Energy consumption and environmental degradation nexus: A systematic review and meta-analysis of fossil fuel and renewable energy consumption," *Ecological Informatics*, vol. 70, p. 101747, Sep 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2022.101747>.
- [3] Y. Zhang *et al.*, "Photocatalytic Hydrogen Evolution via Water Splitting: A Short Review," *Catalysts*, vol. 8, no. 12, p. 655, Oct. 2018, doi: <https://doi.org/10.3390/catal8120655>.
- [4] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37-38, July 1972.
- [5] W. Zhao *et al.*, "Recent advances in photocatalytic hydrogen evolution with high-performance catalysts without precious metals," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 132, p. 110040, Oct. 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110040>.
- [6] J. H. Kim, D. Hansora, P. Sharma, J.-W. Jang, and J. S. Lee, "Toward practical solar hydrogen production—an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge," *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 7, pp. 1908-1971, Mar. 2019, doi: <https://doi.org/10.1039/C8CS00699G>.
- [7] Y. Sun *et al.*, "Eosin Y-sensitized partially oxidized Ti₃C₂ MXene for photocatalytic hydrogen evolution," *Catalysis Science & Technology*, vol. 9, no. 2, pp. 310-315, Nov. 2019, doi: <https://doi.org/10.1039/C8CY02240B>.
- [8] A. T. Montoya and E. G. Gillan, "Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from transition-metal surface-modified TiO₂," *ACS Omega*, vol. 3, no. 3, pp. 2947-2955, Mar. 2018, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b02021>.
- [9] A. H. Jawhari, N. Hasan, I. A. Radini, K. Narasimharao, and M. A. Malik, "Noble Metals Deposited LaMnO₃ Nanocomposites for Photocatalytic H₂ Production," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 17, p. 2985, Aug. 2022. doi: <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/17/2985>.
- [10] D. Wang and X.-Q. Gong, "Function-oriented design of robust metal cocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution on metal/titania composites," *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, p. 158, Jan. 2021, doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20464-x>.
- [11] Q. Zhu, Z. Xu, B. Qiu, M. Xing, and J. Zhang, "Emerging Cocatalysts on g-C₃N₄ for Photocatalytic Hydrogen Evolution," *Small*, vol. 17, no. 40, p. 2101070, July 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.202101070>.
- [12] L. Wang, M. Xu, R. Sheng, L. Liu, and D. Jia, "Microwave assisted co-precipitation synthesis and photoluminescence characterization of spherical Sr₂P₂O₇:Ce³⁺, Tb³⁺ phosphors," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 579, pp. 343-347, Dec. 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.085>.
- [13] B. Wang, Q. Ren, O. Hai, and X. Wu, "Luminescence properties and energy transfer in Tb³⁺ and Eu³⁺ co-doped Ba₂P₂O₇ phosphors," *RSC Advances*, vol. 7, no. 25, pp. 15222-15227, Mar. 2017, doi: [10.1039/C6RA28122B](https://doi.org/10.1039/C6RA28122B).

- [14] Y. Xiao, J. Lee, A. Yu, and Z. Liu, "Electrochemical Performance of Amorphous and Crystalline Sn₂P₂O₇ Anodes in Secondary Lithium Batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 10, p. 3623, 1999, doi: 10.1149/1.1392524.
- [15] Y. Uebou, S. Okada, M. Egashira, and J.-I. Yamaki, "Cathode properties of pyrophosphates for rechargeable lithium batteries," *Solid State Ionics*, vol. 148, no. 3-4, pp. 323-328, June 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00069-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00069-3).
- [16] T. Zhao, M. Yan, Y. Pu, and D. Zhu, "Preparation and luminescence properties of Ba₂P₂O₇:Dy³⁺, Ce³⁺ phosphors," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 299, p. 122874, Oct. 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122874>.
- [17] X. Li et al., "Sustainable Production of 2,3-Pentanedione: Catalytic Performance of Ba₂P₂O₇ Doped with Cs for Vapor-Phase Condensation of Lactic Acid," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 49, pp. 14437-14446, Dec. 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b03595.
- [18] C. Rosticher, B. Viana, T. Maldiney, C. Richard, and C. Chanéac, "Persistent luminescence of Eu, Mn, Dy doped calcium phosphates for in-vivo optical imaging," *Journal of Luminescence*, vol. 170, pp. 460-466, Feb. 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.024>.
- [19] R. Pang, C. Li, S. Zhang, and Q. Su, "Luminescent properties of a new blue long-lasting phosphor Ca₂P₂O₇: Eu²⁺, Y³⁺," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, no. 1, pp. 215-218, Jan. 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.061>.
- [20] B. Wulan, S. Yi, S. Li, Y. Duan, J. Yan and Q. Jiang, "Amorphous nickel pyrophosphate modified graphitic carbon nitride: an efficient photocatalyst for hydrogen generation from water splitting," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 231, 43-50, Sep. 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.045>.
- [21] L. Gao, C. Weng, Y. Wang, X. Lv, J. Ren, Z. Yuan, "Defect-rich cobalt pyrophosphate hybrids decorated Cd_{0.5}Zn_{0.5}S for efficient photocatalytic hydrogen evolution: Defect and interface engineering," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 606, 544-555, Jan. 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.041>.
- [22] Ö. Sevgili, F. Özel, A. Ruşen, E. Yiğit, and İ. Orak, "The surface and electrical properties of the Al/Ba₂P₂O₇/p-Si heterojunctions in wide range of temperature and frequency," *Surfaces and Interfaces*, vol. 28, p. 101637, Feb. 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101637>.
- [23] A. A. ElBelghitti, A. Elmarzouki, A. Boukhari and E. M. Holt, "σ-Dibarium Pyrophosphate," *Acta Crystallographica Section C*, vol. C51, p. 1478-1480, Aug. 1995, doi: <https://doi.org/10.1107/S0108270195001739>.
- [24] T. Zhao, M. Yan, Y. Pu, D. Zhu, "Preparation and luminescence properties of Ba₂P₂O₇:Dy³⁺, Ce³⁺ phosphors," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 299, Oct. 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122874>.
- [25] F. Ozel et al., "Production of microstructured BaZrO₃ and Ba₂P₂O₇-based polymer shields for protection against ionizing photons," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 158, p. 110238, Nov. 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110238>.

- [26] G. Yanalak et al., "Ternary nanocomposites of mesoporous graphitic carbon nitride/black phosphorus/gold nanoparticles (mpg-CN/BP-Au) for photocatalytic hydrogen evolution and electrochemical sensing of paracetamol," *Applied Surface Science*, vol. 557, p. 149755, Aug. 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149755>.
- [27] I. Sargin, G. Yanalak, G. Arslan, and I. H. Patir, "Green synthesized carbon quantum dots as TiO₂ sensitizers for photocatalytic hydrogen evolution," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 39, pp. 21781-21789, Aug. 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.168>.
- [28] S. Altınışik and S. Koyuncu, "A Novel Viologen-Derived Covalent Organic Framework Based Metal Free Catalyst for Nitrophenol Reduction," *ChemCatChem*, vol. 15, no. 4, Jan. 2023, <https://doi.org/10.1002/cctc.202201418>.
- [29] M. K. Gonce et al., "Photocatalytic hydrogen evolution based on Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄ and Cu₂ZnSnSe_{4-x}S_x nanofibers," *RSC Advances*, vol. 5, no. 114, pp. 94025-94028, Oct. 2015, doi: <https://doi.org/10.1039/C5RA18877F>.
- [30] J. Wu et al., "Boosting photocatalytic hydrogen evolution via regulating Pt chemical states," *Chemical Engineering Journal*, vol. 442, p. 136334, Aug. 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136334>.
- [31] K. Kimura, T. Miwa, and M. Imamura, "The radiolysis and photolysis of methanolic solutions of Eosin. I. The γ -radiolysis of neutral and alkaline solutions," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 43, no. 5, pp. 1329-1336, May 1970, doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.1329>.
- [32] R. Abe, K. Hara, K. Sayama, K. Domen, and H. Arakawa, "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*, vol. 137, no. 1, pp. 63-69, Oct. 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00351-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00351-8).
- [33] C. Kong, S. Min, and G. Lu, "A novel amorphous CoSn_xO_y decorated graphene nanohybrid photocatalyst for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution," *Chemical Communications*, vol. 50, no. 39, pp. 5037-5039, Mar. 2014, doi: [10.1039/C4CC00547C](https://doi.org/10.1039/C4CC00547C).
- [34] C. Kong, S. Min, and G. Lu, "Robust Pt-Sn alloy decorated graphene nanohybrid cocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution," *Chemical Communications*, vol. 50, no. 66, pp. 9281-9283, June 2014, doi: [10.1039/C4CC03711A](https://doi.org/10.1039/C4CC03711A).
- [35] G. Zhou et al., "Remarkably enhanced hydrogen evolution of g-C₃N₄ nanosheet under simulated sunlight via AgPt alloy co-catalyst with low amount of Pt," *Journal of Cleaner Production*, vol. 434, p. 139950, Jan. 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139950>.