

CuS/CuInS₂/TiO₂ ile Fotokatalitik Hidrojen Üretimi: Fotokatalizör Sentez Yönteminin Etkisi

Photocatalytic Hydrogen Production by CuS/CuInS₂/TiO₂: Effect of Photocatalyst Synthesis Method

Özge KERKEZ KUYUMCU¹ 

¹Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

Öz

Fotokatalitik hidrojen üretimi, uygun fotokatalizörler kullanılarak güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürme konusunda önemli bir potansiyele sahip, temiz ve yenilenebilir bir enerji üretim süreci olarak bilinmektedir. Bu çalışmada, solar ışık altında H₂ üretimini arttırmak için CuS/CuInS₂/TiO₂ nanokompozitinin sentezlenmesini hedeflenmiştir. CuS/CuInS₂/TiO₂ katı-katı sentez ve yerinde sentez olmak üzere iki farklı sentez metodu ile hazırlanmıştır; H₂ üretiminin en yüksek olduğu fotokatalizör kompozisyonu ve fotokatalizör sentez metodu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalizör, TiO₂, CuS, CuInS₂, solar, hidrojen

Abstract

Photocatalytic hydrogen production is known as a clean and renewable energy production process with significant potential to convert solar energy into chemical energy by using suitable photocatalysts. In this study, it was aimed to synthesize CuS/CuInS₂/TiO₂ nanocomposite to increase H₂ production under solar light. CuS/CuInS₂/TiO₂ was prepared by two different synthesis methods, solid-solid synthesis and in situ synthesis; the photocatalyst composition and photocatalyst synthesis method with the highest H₂ production were determined.

Keywords: Photocatalyst, TiO₂, CuS, CuInS₂, solar, hydrogen

I. GİRİŞ

Suyun ayrışması yoluyla fotokatalitik hidrojen (H₂) üretimi, uygun fotokatalizörler kullanılarak güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürme konusunda önemli bir potansiyele sahip, temiz ve yenilenebilir bir enerji üretim süreci olarak bilinmektedir. TiO₂'in düşük maliyeti, toksik olmaması, kimyasal stabilitesi ve yüksek verimliliği nedeniyle fotokatalitik hidrojen üretiminde en çok dikkate alınan malzemelerden biridir. Fakat TiO₂'in fotokatalitik hidrojen üretimi aktivitesinin düşük olmasına sebep olan önemli dezavantajları vardır. Bu dezavantajlar, zayıf solar ışık absorpsiyonu ve foton ile üretilen elektron-boşluk çiftlerinin hızlı rekombinasyonudur. Geniş bant aralığı enerjisine sahip olan TiO₂ (yaklaşık 3,2 eV) güneş ışığı spektrumunun sadece yaklaşık %5'ini oluşturan UV ışınmasıyla aktif hale gelebilir. TiO₂'in performansını artırmak için kimyasal katkılama ve fiziksel iyon yerleştirme yöntemleriyle katyonlar, anyonlar, değerli metaller, metal oksitler ve metal sülfürler gibi bileşenlerin az miktarlarda eklenmesiyle görünür ışığa duyarlı hale getirilmesini ve daha düşük elektron-boşluk rekombinasyonu sağlayan birçok çalışma mevcuttur [1-5]. TiO₂'e katılan bu yapılardan metal sülfürler, dar bant boşlukları, geniş spesifik yüzey alanları ve uygun bant pozisyonları gibi hidrojen üretiminde ihtiyaç duyulan fotoelektronik özellikleri nedeniyle çok dikkat çekmektedir [6, 7]. TiO₂'in düşük bant aralıklı yarı iletken metal sülfürler ile kullanımı, yalnızca ışık absorpsiyon arttırmayı aynı zamanda foton ile üretilen yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu baskılayarak hidrojen üretim miktarı açısından önemli sonuçlara ulaşılmasını sağlamıştır. CdS, MoS₂, CuS, PbS, Sn₂S, ZnS, Bi₂S₃, In₂S₃ ve FeS gibi birçok farklı ikili metal sülfürlerin TiO₂ ile kullanıldığında fotokatalitik hidrojen üretim performansını arttırdığı ortaya konmuştur [8]. ZnIn₂S₄, AgInS₂, CuInS₂ gibi üçlü metal sülfürler de genellikle yüksek aktiviteye, uygun kimyasal stabiliteye, esnek element bileşimlerine ve ayarlanabilir bir bant yapısına ve görünür ışık fotokatalize karşılık gelen bant aralığına sahiptir [9]. 2019 Yılında rapor edilen bir çalışmada TiO₂/ZnIn₂S₄ nanoyapılı heteroeklem kompozit yapısı ile tek başına

TiO₂'in ürettiğinden 26 kat fazla ve tek başına ZnIn₂S₄'ün ürettiğinden 2,3 kat fazla hidrojen üretimi sağlanmıştır [10]. Yine 2019'da %1CuInS₂/TiO₂ ile tek başına TiO₂ ile üretilenden 1,68 kat fazla olarak 785,4 µmol g⁻¹ h⁻¹ hidrojen üretimi kaydedilmiştir [7]. Literatürdeki bu çalışmaların yanısıra ikili metal sülfürlerin ve üçlü metal sülfürlerin TiO₂'e birlikte yüklenmesi ile oluşturulan kompozitlerin hidrojen üretiminde üstünlük sağladığı çalışmalar da dikkat çekmektedir. CuInS₂ kuantum noktaları/TiO₂/MoS₂ fotokatalizörü ile 1034 µmol g⁻¹ h⁻¹ hidrojen üretimi kaydedilmiştir [11].

Bütün bu bilgiler ışığında, bu çalışma kapsamında CuS/CuInS₂/TiO₂ fotokatalizörleri katı-katı sentez metodu ve yerinde sentez metodu olmak üzere iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Fotokatalizörlerin sentez yönteminin ve içerdikleri metal sülfür oranlarının hidrojen üretimine etkisi incelenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. TiO₂ Nanopartiküllerinin Sentezlenmesi

Belli oranlarda titanyum tetra-izopropoksit ve susuz propanol karıştırılarak A çözeltisi hazırlanır. Yine susuz propanol ve belli oranlarda deiyonize su ve asetik asit karıştırılarak B çözeltisi oluşturulur. Her iki çözelti de hazır edildikten sonra B çözeltisi, karıştırma altında damla damla A çözeltisine ilave edilerek şeffaf bir çözelti elde edilir. Çözelti birkaç saat sonra oda sıcaklığında süt kıvamına geldikten sonra birkaç saat daha beklenir ve jel kıvamı elde edilir. Daha sonra, çözücülerini uzaklaştırmak için 5 saat boyunca 120°C'de bir kurutma adımı gerçekleştirilir ve ardından agat havanda öğütülür. Nihai TiO₂ partiküllerine çökeltinin 500°C'de 2 saat boyunca kalsine edilmesiyle ulaşılır.

2.2. Katı-katı Sentez Metodu ile CuS/CuInS₂/TiO₂ Hazırlanması

Öncelikle CuS, tek başına hidrotermal yöntemle çöktürülerek sentezlenir. Bakır nitrat trihidrat (Cu(NO₃)₂·3H₂O) ve tityürenin (CH₄N₂S) 1:1 oranında alınarak deiyonize suda çözülür. Çözelti teflon kaplamalı paslanmaz çelik otoklava aktarılır. Otoklav etüvde 180°C sıcaklıkta, 5 saat boyunca bekletilir. Otoklav doğal olarak oda sıcaklığına geldikten sonra içinde CuS partiküllerinin çöktüğü gözlemlenir, çökelti filtre edilerek ayrılır ve defalarca deiyonize su ile yıkanır. 80°C'de kurutulur.

Ayrıca CuInS₂, tek başına hidrotermal yöntemle çöktürülerek sentezlenir. Bakır nitrat trihidrat (Cu(NO₃)₂·3H₂O), indiyum (III) klorit tetrahidrat (InCl₃·4H₂O) ve tityürenin (CH₄N₂S) sırasıyla 1:1:2 oranında alınarak deiyonize suda çözülür. Çözelti teflon kaplamalı paslanmaz çelik otoklava aktarılır. Otoklav etüvde 180°C sıcaklıkta, 5 saat boyunca bekletilir. Otoklav doğal olarak oda sıcaklığına geldikten sonra içinde partiküllerinin çöktüğü gözlemlenir, çökelti filtre edilerek ayrılır ve defalarca

deiyonize su ile yıkanır. 80°C'de kurutulur. CuS/CuInS₂/TiO₂ fotokatalizörleri katı halde karışım olarak ile bir araya getirilmiştir [25]. CuS ve CuInS₂ oranları kütlece CuS (%3) ve CuInS₂ (%5, %10 ve %20) ve geri kalan kısım TiO₂ olacak şekilde tartılarak birleştirilip agat havanda 2 saat süre ile öğütülmüştür. Toz karışımın üstüne birkaç damla etanol ilave edilerek toz numunenin daha iyi karışması sağlanmıştır ve elde edilen numune tekrar kurutulmuştur. Numunelerin isimlendirilmesi sistemi takip eden şekilde yapılmıştır: katı-katı sentez metodu ile hazırlanan %3CuS/%20CuInS₂/TiO₂ numunesi 3CS20CIST(K) olarak kodlanmıştır.

2.3. Yerinde Sentez Metodu ile CuS/CuInS₂/TiO₂ Hazırlanması

Yerinde sentez metodu ile CuS/CuInS₂/TiO₂ hazırlanmasında, önceden hazırlanmış TiO₂ nanopartikülleri, uygun oranlarda bakır nitrat trihidrat (Cu(NO₃)₂·3H₂O), indiyum (III) klorit tetrahidrat (InCl₃·4H₂O) ve tityürene (CH₄N₂S) başlangıç maddeleri katılarak su içinde süspansiyon edilir. Süspansiyon teflon kaplamalı paslanmaz çelik otoklava aktarılır. Otoklav etüvde 180°C sıcaklıkta, 5 saat boyunca bekletilir. Otoklav doğal olarak oda sıcaklığına geldikten sonra içindeki çökelti filtre edilerek ayrılır ve defalarca deiyonize su ile yıkanır. 80°C'de kurutulur.

Fotokatalizörler CuS ve CuInS₂ oranları kütlece CuS (%3) ve CuInS₂ (%5, %10 ve %20) ve geri kalan kısım TiO₂ olacak şekilde hazırlanmıştır. Numunelerin isimlendirilmesi sistemi takip eden şekilde yapılmıştır: yerinde sentez metodu ile hazırlanan %3CuS/%20CuInS₂/TiO₂ numunesi 3CS20CIST(Y) olarak kodlanmıştır.

2.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi Testleri

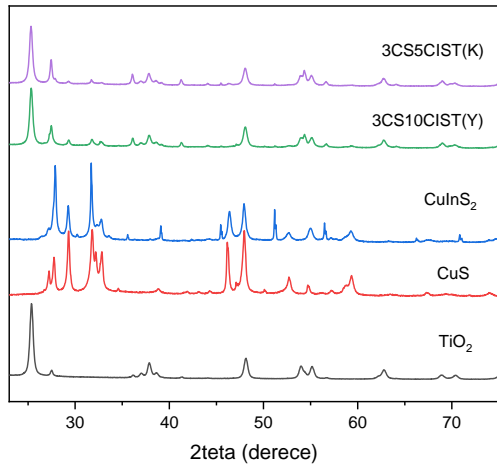
0,25M Na₂S - 0,35M Na₂SO₃ Çözeltisi kuvars tabanlı reaktöre yüklenerek fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Her deneyde 50 mg fotokatalizör ve 150 ml reaktan çözeltisi kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak HAL-320 Compact Xenon Işık Kaynağı Güneş Simülatörü kullanılmış ve ışık yoğunluğu 1000 W m⁻² olarak ayarlanmıştır. Elde edilen gaz miktarını ölçmek için bir su manometresi kullanılmıştır. Toplanan gaz, GC (Agilent 6890) ile analiz edilmiştir; H₂ kalitatif olarak tanımlanmıştır.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon

Sentezlenen fotokatalizörlerin fazları X-ışını kırınımı difraktometrisi analizi ile tespit edilmiştir; Şekil 1'de X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Sentezlenen TiO₂ örneğinin X-ışını kırınım diyagramında 25,40°, 38,00°, 48,23° ve 55,30° açılarında görülen karakteristik pikler sırasıyla anataz fazının (101), (112), (200) ve (211) düzlemlerine karşılık gelmektedir [7]. Ayrıca 27,65°, 54,17°, 63,00°, 69,16° ve 70,64° açılarında görülen pikler ise sırasıyla rutil fazının (110), (211), (002), (301) ve (112) düzlemlerine karşılık

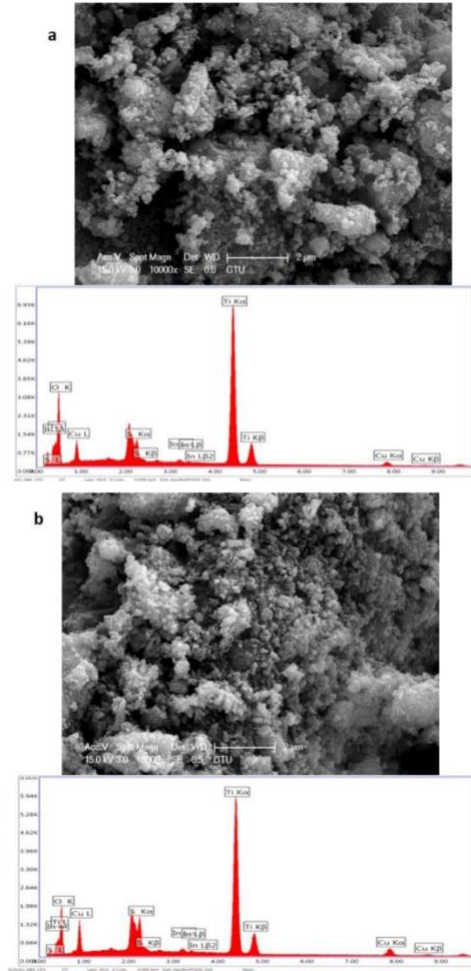
gelmektedir [12]. Anataz ve rutil fazlarının bağıl ağırlıklarını tespit etmek için Spurr Myers denklemleri kullanılmıştır [12, 13]. Bu çalışmada sentezlenen TiO₂ için %85,5 anataz ve %14,4 rutil fazı bulunduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen CuS örneğinin X-ışını kırınım diyagramında 27,34°, 29,46°, 31,82°, 32,10° ve 48,11° açılarında görülen karakteristik pikler sırasıyla kovelit fazının (101), (102), (103), (006) ve (110) düzlemlerine karşılık gelmektedir [14, 15]. Sentezlenen CuInS₂ örneğinin X-ışını kırınım diyagramında 27,86°, 31,70°, 47,90° ve 56,42° açılarında görülen karakteristik pikler sırasıyla (112), (200), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelmektedir [16]. Katı-katı sentez metodu ile sentezlenen %3CuS/%5CuInS₂/TiO₂ örneğinin ve yerinde sentez metodu ile sentezlenen %3CuS-%10CuInS₂-TiO₂ örneğinin X-ışını kırınım diyagramında görülen ana pikler TiO₂ fazına ait olmakla birlikte 29,40° ve 31,80° açılarında görülen küçük pikler CuS varlığını göstermektedir; 56,60° açısında görülen pik ise CuInS₂ varlığını göstermektedir.



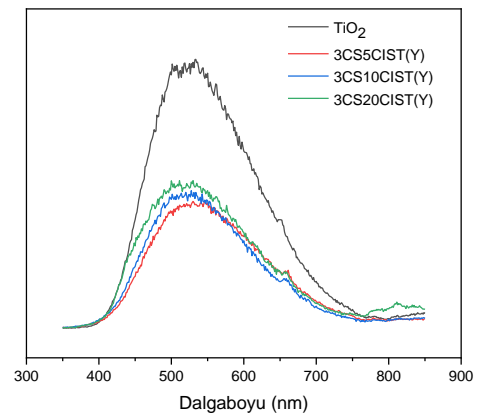
Şekil 1. Fotokatalizör numunelerinin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 2’de katı-katı sentez metodu ile sentezlenen %3CuS/%5CuInS₂/TiO₂ örneğinin ve yerinde sentez metodu ile sentezlenen %3CuS/%10CuInS₂/TiO₂ örneğinin SEM-EDS analiz sonuçları verilmiştir. Fotokatalizördeki elementel Cu, In, S, Ti, O analiz sonuçları XRD sonuçlarını destekler niteliktedir. SEM görüntüleri incelendiğinde katı-katı sentez metodu ile hazırlanan örnekte topaklanmanın daha fazla olduğu gözlemlenmiştir, yerinde sentez metodu ile hazırlanan örnekte daha homojen bir dağılımdan bahsedilebilir. Şekil 3’te yerinde sentez metodu ile sentezlenen CuS/CuInS₂/TiO₂ örneklerinin fotoluminesans analizi sonuçları verilmiştir. En yüksek PL şiddeti tek başına TiO₂ örneğine aittir; CuS/CuInS₂ katkısı yapıldığında PL şiddetinin düştüğü gözlemlenmiştir. Böylelikle CuS/CuInS₂ katkısı ile elektron – boşluk çiftlerinin rekombinasyon hızının düşmesi sağlanmıştır. Fotokatalizördeki CuInS₂ oranının artmasıyla PL

şiddeti de artmıştır; dolayısıyla CuInS₂ oranı en az olan %5CuInS₂ içeren 3CS5CIST(Y) örneği en düşük elektron – boşluk rekombinasyon hızına sahip olan örnek olarak belirlenmiştir.



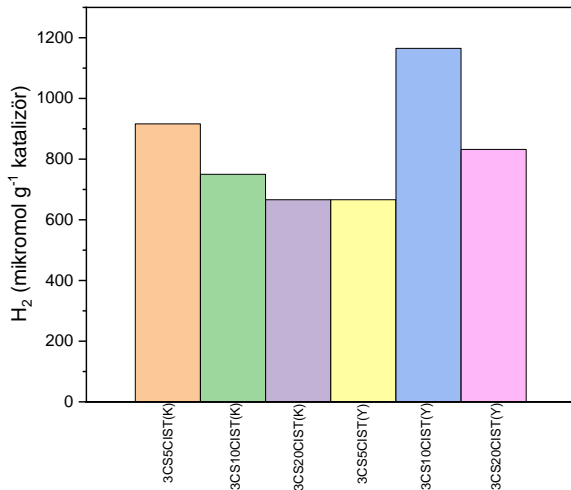
Şekil 2. (a) 3CS5CIST(K) örneğinin ve (b) 3CS10CIST(Y) örneğinin SEM-EDS analiz sonuçları



Şekil 3. Yerinde sentez metodu ile hazırlanan CuS/CuInS₂/TiO₂ fotokatalizör örneklerinin fotoluminesans spektrumları

3.2. Fotokatalitik Aktivite Sonuçları

Şekil 4’de iki farklı sentez metodu ile hazırlanan fotokatalizörlerin 8 saat reaksiyon sonundaki hidrojen üretimi sonuçları verilmiştir. Katı-katı sentez metodu ile hazırlanan örneklerde en iyi sonucu veren örnek 916 $\mu\text{mol g}^{-1}$ kat. hidrojen üretimi sağlayan %3CuS/%5CuInS₂/TiO₂ (K) örneğidir. Fotoluminesans analiz sonuçlarını destekler nitelikte fotokatalizördeki kütlece %5 in üzerinde CuInS₂ oranı arttıkça fotokatalitik aktivite düşmüştür. Katı-katı sentez yönteminde kullanılacak maksimum CuInS₂ oranı %5 olabilir. Yerinde sentez metodu ile hazırlanan örneklerde en iyi sonucu veren örnek 1165 $\mu\text{mol g}^{-1}$ kat. hidrojen üretimi sağlayan %3CuS/%10CuInS₂/TiO₂ (Y) örneği olmuştur. Yerinde sentez metodu ile daha homojen bir yapı sağlandığından bu fotokatalizör setinde maksimum fotokatalitik hidrojen üretimi bakımından optimum CuInS₂ oranı %10 olarak bulunmuştur.



Şekil 4. Farklı iki sentez yöntemiyle hazırlanmış CuS/CuInS₂/TiO₂ fotokatalizör örnekleri ile 8 saat reaksiyon sonrasında elde edilen hidrojen miktarları

IV. SONUÇ

Fotokatalitik hidrojen üretimi, solar ışığın kullanıldığı fotokatalitik bir süreçle suyun parçalanması yoluyla hidrojen gazının üretilmesidir. Bu çalışmada TiO₂ bazlı fotokatalizörler kullanılmıştır; ancak TiO₂ yarı iletkeninin düşük solar ışık emilimi ve elektron-boşluk çiftlerinin hızlı rekombinasyonu nedeniyle, bu fotokatalizöre aktiviteyi arttırmak amacıyla CuS ve CuInS₂ metal sülfürleri iki farklı sentez metodu ile eklenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda en yüksek hidrojen üretim miktarı yerinde sentez metodu ile hazırlanan %3CuS/%10CuInS₂/TiO₂ fotokatalizörü ile 1165 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ kat. olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Shrestha, N. K., Yang, M., Nah, Y.-C., Paramasivam, I., Schmuki, P. (2010). Self-organized TiO₂ nanotubes: Visible light activation by Ni oxide nanoparticle decoration, *Electrochemistry Communications*, 12, 254–257.
- [2] Wang, F., Zheng, Z., Jia, F. (2012). Enhanced photoelectrochemical water splitting on Pt-loaded TiO₂ nanorods array thin film, *Materials Letters*, 71, 141–144.
- [3] Dholam, R., Patel, N., Miotello, A. (2011). Efficient H₂ production by watersplitting using indium tin-oxide/V-doped TiO₂ multilayer thin film photocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 6519–6528.
- [4] Hoang, S., Guo, S., Hahn, N. T., Bard, A. J., Mullins C. B. (2012). Visible Light Driven Photoelectrochemical Water Oxidation on Nitrogen-Modified TiO₂ Nanowires, *Nano Letters*, 12, 26–32.
- [5] Dahl, M., Liu, Y., Yin, Y. (2014). Composite Titanium Dioxide Nanomaterials, *Chem. Rev.* 114, 19, 9853–988.
- [6] Zhou, W., Yin, Z., Du, Y., Huang, X., Zeng, Z., Fan, Z., Liu, H., Wang, J., Zhang, H. (2013). Synthesis of Few-Layer MoS₂ Nanosheet-Coated TiO₂ Nanobelt Heterostructures for Enhanced Photocatalytic Activities, *Small*, 9, 140–147.
- [7] Yan, Y., Yang M., Shi, H., Wang, C., Fan, J., Liu, E., Hu, X. (2019). CuInS₂ sensitized TiO₂ for enhanced photodegradation and hydrogen production, *Ceramics International* 45, 6093–6101.
- [8] Zheng, L., Teng, F., Ye, X., Zheng, H., Fang, X. (2020). Photo/Electrochemical Applications of Metal Sulfide/TiO₂ Heterostructures, *Adv. Energy Mater.*, 10, 1902355.
- [9] Liu, Y., Zheng, X., Yang, Y., Li, J., Liu, W., Shen, Y., Tian, X. (2022). Photocatalytic Hydrogen Evolution Using Ternary-Metal-Sulfide/TiO₂ Heterojunction Photocatalysts, *ChemCatChem*, 14, e202101439.
- [10] Wei, N., Wu, Y., Wang, M., Sun, W., Li, Z., Ding, L., Cui, H. (2019). Construction of noble-metal-free TiO₂ nanobelt/ZnIn₂S₄ nanosheet heterojunction nanocomposite for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Nanotechnology*, 30, 045701.
- [11] Yuan, Y.-J., Fang, G., Chen, D., Huang, Y., Yang, L.-X., Cao, D.-P., Wang, J., Yu, Z.-T., Zou, Z.-G. (2018). High light harvesting efficiency CuInS₂ quantum dots/TiO₂/MoS₂ photocatalysts for enhanced visible light photocatalytic H₂ production, *Dalton Trans.*, 47, 5652.

- [12] Chouhan, L., Srivastava, S. K. (2022). Role of Anatase/Rutile Phases in Tuning the Magnetic, Optical, and Dielectric Properties of Mg-Doped TiO₂ Compounds for Spintronics Application, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 35:3807–3812.
- [13] Spurr, R.A., Myers, H. (1957). Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer, *Anal Chem.* 29, 760–762.
- [14] Wang, J., Wang, X., Yang, J., Dong, X., Chen, X., Zhang, Y., Zeng, W., Xu, J., Wang, J., Huang, G., Pan, F. (2022). Core-Shell CuS@MoS₂ Cathodes for High-Performance Hybrid Mg-Li Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 169, 073502.
- [15] Li, Z., Mi, L., Chen, W., Hou, H., Liu, C., Wang, H., Zheng, Z., Shen, C. (2012). Three-dimensional CuS hierarchical architectures as recyclable catalysts for dye decolorization. *CrystEngComm.*, 14, 3965-3971.
- [16] Shei, S.-C., Chiang, W.-J., Chang, S.-J. (2015). Synthesis of CuInS₂ quantum dots using polyetheramine as solvent. *Nanoscale Research Letters*, 10, 122.