



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

FOTO-ELEKTROKİMYASAL CO₂ İNDİRGEME SÜRECİNDE
KULLANILABİLECEK BENZİMİDAZOL BAZLI POLİMER
ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CANSU YAYLA

Tez Danışmanı

PROF.DR. SERMET KOYUNCU

ÇANAKKALE – 2025



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**FOTO-ELEKTROKİMYASAL CO₂ İNDİRGEME SÜRECİNDE
KULLANILABİLECEK BENZİMİDAZOL BAZLI POLİMER
ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CANSU YAYLA

Tez Danışmanı

PROF.DR. SERMET KOYUNCU

ÇANAKKALE-2025



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Cansu YAYLA tarafından Prof. Dr. Sermet KOYUNCU yönetiminde hazırlanan ve **27/08/2025** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Foto-Elektrokimyasal CO₂ İndirgeme Sürecinde Kullanılabilecek Benzimidazol Bazlı Polimer Elektrotların Geliştirilmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

.....

(Danışman)

Doç. Dr. Savaş GÜRDAL

.....

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit ÖZDEMİR

.....

Tez No : 10748271

Tez Savunma Tarihi : 27/08/2025

.....

Prof. Dr. Melis ULU DOĞRU

Enstitü Müdürü

...../...../ 2025

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Cansu YAYLA

27/08/2025

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgi ve deneyimleriyle bana yol gsteren, bilimsel yaklaşımıyla bakış aımı geliştiren, yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, tezin gerçekleşmesinde emeği büyük olan kıymetli danışmanım Prof. Dr. Sermet KOYUNCU 'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans sürecimde bilgi ve desteğini esirgemeyen, her daim bakış açıları ve deneyimleriyle bana yol gsterip destek olan değerli Dr. Sinem ALTINIŐIK'a teőekkürlerimi sunarım.

Bu Süreçte bana her zaman destek olan, anlayışı ve sabrıyla yanımda olan sevgilim İbrahim UYAR'a teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında bana destek olan, yol gsteren, beni koşulsuz destekleyen, sevgileriyle bana g veren, her daim inançlarıyla beni motive eden ve bugünlere ulaşmamda en büyük paya sahip olan anneme ve babama maddi ve manevi destekleri için sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Cansu YAYLA
anakkale, Aęustos 2025

ÖZET

FOTO-ELEKTROKİMYASAL CO₂ İNDİRGEME SÜRECİNDE KULLANILABİLECEK BENZİMİDAZOL BAZLI POLİMER ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Cansu YAYLA

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

27/08/2025, 87

CO₂ emisyonları çevre kirliliğine yol açmaktadır. Bu durum neticesinde son zamanlarda, CO₂ indirgemesi artan çevre sorunlarının sonucunda büyük ilgi görmesiyle çalışma konularında ilgi çekmeye başlamıştır. CO₂ indirmek için benzimidazol polimerlerin kullanımı ile ilgili literatürde henüz sınırlı sayıda çalışma yer almaktadır. Yapılan mevcut çalışmalarda CO₂ indirgemesi için benzimidazoller genellikle membran olarak kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında yüksek fotokatalitik aktivite gösterebilecek yeni tür bir benzimidazol polimer yapısının sentezi ve görünür ışık destekli elektrokimyasal proses ile CO₂ indirgemesi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen benzimidazol polimerleri fonksiyonlanabilir yan grubu sayesinde elektrot yüzeyine Tiyol-ene klik reaksiyonu ile çapraz bağlanarak yapısal özelliklerinin CO₂ indirgeme sürecine etkileri incelenmiştir. İncelenen sonuçlar doğrultusunda, ALFBI-2 polimerinin CV-DPV grafiklerine bakarak dar bir potansiyel aralığında (-0.6 V- +1.0 V) +0.9 mA/cm² anodik ve -0.25 mA/cm² katodik akım yoğunluğu göstererek elektro aktifliğinin yüksek olduğunu kanıtlamıştır. Bu da CO₂ indirgemesi için umut vaat ettiğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Benzimidazol Polimer, Foto-elektrokimyasal CO₂ İndirgeme, Çapraz Bağlanma, Elektrot Geliştirme, Katalitik Aktivite.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF BENZIMIDAZOLE BASED POLYMER ELECTRODES FOR USE IN THE PHOTOELECTROCHEMICAL CO₂ REDUCTION PROCESS

Cansu YAYLA

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Chemical Engineering Department Master's Thesis

Advisor: Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

27/08/2025, 87

CO₂ emissions cause environmental pollution. As a result, CO₂ reduction has recently become a topic of interest in research due to the growing concern over environmental issues. Researchers are trying to solve environmental and energy problems by improving the conversion of CO₂ by various reduction methods. There is still a limited number of studies in the literature on the use of benzimidazole polymers for CO₂ reduction. In the existing studies, benzimidazoles are generally used as membranes for CO₂ reduction. In this thesis, synthesis of a new type of benzimidazole polymer structures that can show high photocatalytic activity and CO₂ reduction by visible light assisted electrochemical process were carried out. The synthesised benzimidazole polymers were cross-linked to the electrode surface by thiol-ene click reaction thanks to the functionalizable side group and the effects of their structural properties on the CO₂ reduction process were investigated. In line with the investigated results, the CV-DPV graphs of ALFBI-2 polymer showed +0.9 mA/cm² anodic and -0.25 mA/cm² cathodic current density in a narrow potential range (-0.6 V- +1.0 V), proving that its electroactivity is high. This shows that it is promising for CO₂ reduction.

Key Words: Benzimidazole Polymer, Photoelectrochemical CO₂ Reduction, Cross-Linking, Electrode Development, Catalytic Activity.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. CO ₂ Dönüşüm Teknolojileri	6
1.1.1. Termokimyasal İndirgeme	7
1.1.2. Elektrokimyasal İndirgeme	9
1.1.3. Fotokimyasal İndirgeme	11
1.1.4. Biyokimyasal İndirgeme	12
1.2. Foto-Elektrokimyasal (PEC) İndirgeme	13
1.2.1. Foto-Elektrokimyasal Hücrelerde CO ₂ İndirgeme Mekanizmasının Çalışma Prensibi.....	13
1.3. Benzimidazol Polimerler	16
1.4. Tiyol-n Klık Kimyası ile Çapraz Bağlanma	20

İKİNCİ BÖLÜM	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	24

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM	
MATERYAL YÖNTEM	42

3.1. Materyal	42
3.2. Kimyasal Sentez Basamakları	42
3.2.1. 4,7-Dibromo-2,1,3-Benzothiadiazole Sentezi.....	42
3.2.2. 3,6-Dibromobenzen-1,2-Diamin Sentezi.....	43
3.2.3. 4,7-Dibromo-2-Heptil Benzimidazol Sentezi.....	43
3.2.4. 4,7-Dibromo-2-Heptil Benzimidazol-9,9-Diallil Floren (ALFBI-1) Polimer Sentezi	43
3.2.5. 4,7-Dibromo-2-Heptil-1-Metil Benzimidazol sentez reaksiyonu.....	45
3.2.6. 4,7-Dibromo-2-Heptil-1-Metil Benzimidazol-9,9-Diallil Floren (ALFBI- 2) Sentezi	45
3.3. ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerinin Tiyo-en Klik Kimyası Kullanılarak Elektrot Yüzeyinde Çapraz Bağlanma Reaksiyonu	46
3.4. Benzimidazol Polimerlerin CO ₂ İndirgeme Deneyleri.....	47
3.5. Deneylerde Kullanılan Analiz Yöntemleri	48
3.5.1. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK).....	48
3.5.2. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi.....	49
3.5.3. Mor Ötesi Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi.....	50
3.5.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	50
3.5.5. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM).....	51
3.5.6. ¹ H-NMR Spektroskopisi.....	52
3.5.7. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi.....	52
3.5.8. Gaz Kromatografisi (GC).....	53

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM		
ARAŞTIRMA BULGULARI		54
4.1.	4,7-Dibromo 2-Heptin Benzimidazol, ALFBI-1 ve ALFBI-2 Moleküllerin Yapısal Karakterizasyonu	54
4.2.	ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerinin Molekül Ağırlığı Tayini	57
4.3.	ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerinin Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu	58
4.3.1.	ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerinin Optik Karakterizasyonu.....	58
4.3.2.	ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	60
4.4.	ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerine Ait İnce Filmlerin Yüzey Morfolojileri.....	62
4.5.	ALFBI-1-X ve ALFBI-2-X [X: Pentaerythritol tetrakis] Polimerlerinin CO ₂ İndirgeme Deneyleri.....	64
BEŞİNCİ BÖLÜM		
SONUÇ ve ÖNERİLER		78
KAYNAKÇA		81

SİMGELER ve KISALTMALAR

PV	Fotovoltaik
CV	Döngüsel voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametri
ÇED	Enerji Bilgi İdaresi
HC	Hidrokarbon
FTS	Fischer-Tropsch Sentezi
RWGS	Ters Su Gazı Kaydırma
MOF	Metal Organik Kafes
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
PEC	Foto-elektrokimyasal İndirgeme
PLED	Polimerik ışık yayan diyot
HTM	Boşluk iletim materyali
OLED	Işık yayan organik diyot
PBI	Polibenzimidazol
BILP	Benzimidazol bağlantılı polimer
POF	Gözenekli organik çerçeve
OPV	Fotovoltaik cihaz
UV	Ultraviyole görünür
PPN	Gözenekli polimer ağ
SCE	Standart karbon elektrot
CB	İletim bandı
VB	Değerlik bandı
GCE	Glassy karbon elektrot
TBAP	Tetrabütülamonyum perklorat
BI	Benzimidazol
KHCO ₃	Potasyum bikarbonat
RGO	İndirgenmiş grafen oksit
PT	Platin
ACN	Asetonitril

TABLolar DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	2023 yılı elektrik tüketimi sektörel dağılımı tablosu	1
Tablo 2	2022 yılı elektrik tüketimi sektörel dağılımı tablosu	2
Tablo 3	Bazı büyük firmaların elektrik kullanımı tablosu	2
Tablo 4	Yakıt türüne göre dünya enerji kaynaklı karbondioksit emisyonları, 1990-2040 (milyar metrik ton)	5
Tablo 5	CO ₂ dönüşümü için anotta gerçekleşen yarı reaksiyonlar	10
Tablo 6	Önceki çalışmaların karşılaştırması	41
Tablo 7	ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerine ait sayıca ortalama molekül ağırlığı (M _n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M _w) değerleri	58
Tablo 8	ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerine ait optik ve elektrokimyasal veriler (Ag/AgCl ve SHE'ye göre belirlenen potansiyeller).	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	1973-2019 yılları arası Türkiye'nin yıllık elektrik tüketim grafiği	3
Şekil 2	1971-2016 yılları arası kişi başı elektrik tüketimi grafiği	3
Şekil 3	Eylül 2024 dönemi Tüketici bazında enerji tüketim dağılım grafiği	4
Şekil 4	Sektörel bazda CO ₂ emisyonları	6
Şekil 5	FTS tabanlı mekanizma aracılığıyla CO ₂ 'nin C ₂₊ ürünlerine hidrojenasyonunun katalitik mekanizma şeması	8
Şekil 6	H ₂ beslemesi ile CO ₂ 'nin termokatalitik dönüşümün basitleştirilmiş şematik diyagramı	9
Şekil 7	CO ₂ 'nin katalizör bazlı elektrokimyasal dönüşümü için önerilen mekanizma	11
Şekil 8	Fotokatalitik CO ₂ dönüşümü	11
Şekil 9	CO ₂ 'nin Fotokimyasal indirgeme adımları	12
Şekil 10	CO ₂ indirgenmesi için proton değişim membranı ile ayrılmış iki bölmeli PEC sisteminin üç farklı şematik gösterimi: a) foto katot ve ışıksız anot olarak p- tipi yarı iletken, b) foto anot ve ışıksız katot olarak n-tipi yarı iletken, c) foto anot olarak n-tipi yarı iletken ve foto katot olarak p-tipi yarı iletken	14
Şekil 11	P-N ilişkili PEC hücrelerinin şematik gösterimi: H ₂ O oksidasyonu için foto anot olarak oksijen evrimi kokatalizörü ile eşlenmiş n-tipi yarı iletken ve CO ₂ indirgeme foto katodu olarak indirgeyici kokatalizörü ile eşlenmiş p-tipi yarı iletken	15
Şekil 12	Benzimidazolün kimyasal yapısı	17
Şekil 13	Donör-Akseptör teorisine göre düşük band aralıklı polimerlerin elde edilmesi	18
Şekil 14	p ve n-tipi katkılandırılmış polibenzimidazollerin (PBI) genel yapısı	20
Şekil 15	Tiyol-en klik reaksiyonunun şematik gösterimi	21

Şekil 16	Tiyol-en klik kimyasının gücü	21
Şekil 17	Tiyol-en klik kimyası ile farklı tiyollerle bir alkin türevli yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi. Güneş ışığı başlatma kaynağı olarak kullanılmıştır.	22
Şekil 18	5 mM + TEAP (Tetraetilamonyum perklorat) metanol elektrolitinde Cu tel elektrot yüzeyinde Elektrokimyasal olarak CO ₂ 'nin indirgenme reaksiyonunun mekanizması	25
Şekil 19	Bipiridin ve benzimidazol içeren polimer yapılar	26
Şekil 20	Boş (noktalı çizgi) elektrodun ve PPyBBIM'in (düz çizgi) döngüsel voltammogramları ve N ₂ ile temizlenmiş, "kuru" asetonitril çözeltisinde PBPpyBBIM (kesikli çizgi) kaplı elektrotlar	26
Şekil 21	Boş elektrot (noktalı çizgi) ve PPyBBIM (düz çizgi) ve PBPpyBBIM (kesikli çizgi) kaplı elektrotların CO ₂ ile temizlenmiş, "kuru" asetonitril çözeltisindeki döngüsel voltammogramları	27
Şekil 22	Boş bir elektrotun (noktalı çizgi) ve PPyBBIM (düz çizgi) ve PBPpyBBIM (kesikli çizgi) kaplı elektrotların N ₂ ile temizlenmiş, "ıslak" asetonitril çözeltisindeki döngüsel voltammogramları. Elektrotlar daha önce CO ₂ ile temizlenmiş, "kuru" asetonitril çözeltisinde çevrilmiştir	27
Şekil 23	Boş elektrot (noktalı çizgi) ve PPyBBIM (düz çizgi) ve PBPpyBBIM (kesikli çizgi) kaplı elektrotların CO ₂ ile temizlenmiş, "ıslak" asetonitril çözeltisindeki döngüsel voltammogramları	28
Şekil 24	Aldehit monomer (tetrakis (4 formilfenil)silan) ve PPN-101 sentezleri	29
Şekil 25	a) 273 K ve 298 K'deki CO ₂ izotermleri ve 273 K'deki N ₂ izotermi. (b) 195 K'deki CO ₂ izotermleri	29
Şekil 26	Foto-elektrokimyasal indirgeme düzeneğinin şeması. 1-Kuvars cam beher, 2-elektrokimya çalışma istasyonu, 3-CuInS ₂ ince film elektrodu, 4-SCE, 5-grafit levha karşı elektrodu, 6-CO ₂ girişi	30

Şekil 27	10 mM piridin varlığında aydınlatılmış p-CuInS ₂ elektrodunun pH 5,2'de azot veya CO ₂ ortamında voltametrik tepkisi (a) karanlıkta, (b) N ₂ ile aydınlatma ortamında ve (c) CO ₂ ile aydınlatma ortamında	30
Şekil 28	H tipi membran bazlı elektrokimyasal hücrenin şeması	31
Şekil 29	PANI / Cu ₂ O esaslı malzemenin elektrot yüzeyindeki yapısı ve CO ₂ indirgeme faradaik verimliliği grafiği	32
Şekil 30	CO ₂ indirgemedede kullanılan foto-elektrokimyasal hücrenin şeması	33
Şekil 31	CO ₂ 'nin foto-elektrokimyasal indirgenmesi için deneysel düzenek	34
Şekil 32	CO ₂ 'nin HCOOH'a foto-elektro indirgenmesinin temel mekanizması	34
Şekil 33	Polimerik katalizörün ışıkla ışınlanmasıyla çalışma prensibi	35
Şekil 34	Foto-elektrokimyasal yöntem ile indirgenme verimi	35
Şekil 35	Prototipik (a ve b) PBI (m-PBI) ve (c) BILP (BILP-101) malzemelerinin sentez rutinleri	37
Şekil 36	(a) PBI'ların, (b) modifiye PBI'ların, (c) PBI'lar için çapraz bağlayıcıların ve (d) çapraz bağlı PBI'ların temsili kimyasal yapıları	38
Şekil 37	BILP'lerin temsili kimyasal yapıları	38
Şekil 38	BILP'lerin temsili kimyasal yapıları	39
Şekil 39	α-Al ₂ O ₃ destekli BILP-5 membranının sentezi şeması	40
Şekil 40	a) ATR-FTIR spektrumu, (b) ¹³ C CP/MAS spektrumu, (c) 77 K'de N ₂ adsorpsiyon (kapalı semboller) /desorpsiyon (açık semboller) izotermi (d) XPS araştırma spektrumu ve (e) 2 saat reaksiyon süreli BILP-5 filmlerinin C 1s ve (f) N 1s spektrum desenleri	40
Şekil 41	4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole sentez reaksiyonu	42
Şekil 42	3,6-dibromobenzen-1,2-diamin sentez reaksiyonu	43
Şekil 43	4,7 Dibromo-2-Heptil benzimidazol sentez reaksiyonu	43
Şekil 44	ALFBI-1 sentez reaksiyonu	44

Şekil 45	4,7 Dibromo-2-Heptin-1-Metil Benzimidazol sentez reaksiyonu	45
Şekil 46	ALFBI-2 sentez reaksiyonu	45
Şekil 47	Benzimidazol bazlı polimerlerin Tiyol-en Klık reaksiyonu (ALFBI-1-X ve ALFBI-2-X çapraz bağlı polimerlere ait reaksiyon)	47
Şekil 48	Tiyol-en Klık kimyası ile elektrot yüzeyine çapraz bağlama reaksiyonu gösterimi	47
Şekil 49	(1) H tipi hücre ölçümü, (2) Tek hücre ölçümü ve (3) CO ₂ doyurma işlemi	48
Şekil 50	İnce tabaka kromatografisi şematik gösterimi	49
Şekil 51	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi cihazı	49
Şekil 52	Mor ve Ötesi Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis) görüntüsü	50
Şekil 53	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) görüntüsü	51
Şekil 54	Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) görüntüsü	51
Şekil 55	ALFBI-1, ALFBI-1-X, ALFBI-2 ve ALFBI-2-X polimerlerinin katı hal ince filmleri	52
Şekil 56	Elektrokimyasal çalışma ünitesi görüntüsü	53
Şekil 57	Buharlaştırma banyosu ve Gaz kromatografi cihazı (GC) görüntüsü	53
Şekil 58	ALFBI-1 ve ALFBI-2 sentez yapılarının şematik gösterimi	54
Şekil 59	(a) 4,7-dibromo 2-heptin benzimidazol, (b) ALFBI-1, (c)ALFBI-2 FT-IR Spektrumları	55
Şekil 60	ALFBI-1 polimerinin DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu	57
Şekil 61	ALFBI-2 polimerinin DMSO-d ₆ çözücüsünde alınan ¹ H NMR spektrumu	57
Şekil 62	ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin DMF içerisinde çözünmüş hal UV-Vis spektrumları	59
Şekil 63	ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin (a) çapraz bağlı katı hal ince film, (b) çapraz bağlayıcı içermeyen katı hal ince film UV-Vis absorpsiyon spektrumları	60

Şekil 64	Ag tel referans elektrot ile 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M}$ TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisinde ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin CV eğrileri	61
Şekil 65	Ag tel referans elektrot ile 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M}$ TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisinde ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin DPV eğrileri	61
Şekil 66	Çapraz bağlayıcı ile hazırlanan ALFBI-1 polimerinin ince film AFM görüntüleri	63
Şekil 67	Çapraz bağlayıcı eklenmeden hazırlanan ALFBI-1 polimerinin ince film AFM görüntüleri	63
Şekil 68	Çapraz bağlayıcı ile hazırlanan ALFBI-2 polimerinin ince film AFM görüntüleri	63
Şekil 69	Çapraz bağlayıcı eklenmeden hazırlanan ALFBI-2 polimerinin ince film AFM görüntüleri	64
Şekil 70	Platin çalışma elektrotu üzerine kaplanan polimer ince filmlerin foto-elektrokimyasal proses ile CO ₂ indirgemesinde kullanılan deney düzenekleri	64
Şekil 71	Tek hücrede TBAPF ₆ /ACN elektroliti içinde ALFBI-1-X polimerine ait argon doyurulmuş ortamda ve CO ₂ doyurulmuş ortamda ışıklı ve ışısız şartlarda alınan döngüsel voltametre ölçümü	65
Şekil 72	Tek hücrede TBAPF ₆ /ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-1-X polimerine ait CO ₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan döngüsel voltametre ölçümü	66
Şekil 73	Tek hücrede TBAPF ₆ /ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-1-X polimerine ait CO ₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan empedans ölçümü	66

Şekil 74	Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-1-X polimerine ait CO ₂ doyurulmuş ortamda -1.5 V sabit potansiyelde görünür ışık uygulanarak bir saatin süresince alınan kronoamperometre ölçümü	67
Şekil 75	H tipi hücrede 1M potasyum bikarbonat (KHCO ₃) sulu elektroliti içerisinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-1-X polimerine ait CO ₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan döngüsel voltametre ölçümü	68
Şekil 76	H tipi hücrede 1M potasyum bikarbonat (KHCO ₃) sulu elektroliti içerisinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-1-X polimerine ait CO ₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan empedans ölçümü	68
Şekil 77	Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde ALFBI-2-X polimerine ait argon doyurulmuş ortamda ve CO ₂ doyurulmuş ortamda ışıklı ve ışiksiz şartlarda alınan döngüsel voltametre ölçümü	69
Şekil 78	Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-2-X polimerine ait CO ₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan döngüsel voltametre ölçümü	70
Şekil 79	Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-2-X polimerine ait CO ₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan empedans ölçümü	70
Şekil 80	Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-2-X polimerine ait CO ₂ doyurulmuş ortamda -1.5 V sabit potansiyelde görünür ışık uygulanarak bir saatin süresince alınan kronoamperometre ölçümü	71

Şekil 81	H tipi hücrede 1M potasyum bikarbonat (KHCO_3) sulu elektroliti içerisinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-2-X polimerine ait CO_2 doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan döngüsel voltametre ölçümü	72
Şekil 82	H tipi hücrede 1M potasyum bikarbonat (KHCO_3) sulu elektroliti içerisinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-2-X polimerine ait CO_2 doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan empedans ölçümü	72
Şekil 83	H-tipi hücreden ölçüm sonucu katot yarı hücreden alınan elektrolit numunesinde ALFBI-1-X'e ait 4.3 dakikadaki GC-MS sonuç grafiği	74
Şekil 84	H-tipi hücreden ölçüm sonucu katot yarı hücreden alınan elektrolit numunesinde ALFBI-1-X'e ait 11.3 dakikadaki GC-MS sonuç grafiği	75
Şekil 85	H-tipi hücreden ölçüm sonucu katot yarı hücreden alınan elektrolit numunesinde ALFBI-2-X'e ait 4.3 dakikadaki GC-MS sonuç grafiği	76
Şekil 86	H-tipi hücreden ölçüm sonucu katot yarı hücreden alınan elektrolit numunesinde ALFBI-2-X'e ait 11.3 dakikadaki GC-MS sonuç grafiği	77
Şekil 87	Foto-elektrokimyasal olarak CO_2 'nin indirgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizması	77

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Dünyada yaşam kalitesini artırmak, sosyal ve ekonomik kalkınmayı sağlamak için enerji olmazsa olmaz bir kaynaktır (BILGEN 2009). Enerji kaynakları üç ana başlıkta incelenmektedir bunlardan ilki kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kaynaklar, ikincisi güneş, rüzgâr, hidrojen ve biyokütle gibi yenilebilir kaynaklar ve üçüncüsü uranyum-toryum gibi nükleer kaynaklardır (Ferreira vd., 2013).

Enerji tüm üretim ve tüketim süreçleri için gerekli bir girdi olduğundan dolayı önemli bir konudur. İnsan faaliyetlerinin birçok yönünü belirleyen ve aynı zamanda büyümeyi kontrol eden enerji terimi çok önemli bir parametre haline gelmiştir (Bilgen, 2014).

Ülkelerin gelişmesiyle birlikte ekonomik büyümelerde oluşan artışlar, hızlı bir enerji tüketimine neden olmuştur. Bu tüketimin artışı ise sanayileşme ve nüfusla birlikte daha da artması beklenilmektedir (Kaygusuz ve Bilgen, 2008). Dünya nüfusunun gelişmesi, hayatta kalması ve yaşam şeklini iyileştirmek için enerji kullanımı günümüz şartları ile oldukça gerekli bir hale gelmiştir (Pachauri, 2007). Sürdürülebilir kalkınma için enerji tüketimi bir etkidir fakat yenilebilir kaynakların aşırı kullanımı ve fosil kaynak kullanımı sonucu oluşan kirlilikler sürdürülemez tüketim olarak açıklanır ve küresel bozulmanın, sera gazlarının nedeni haline gelir (Renning vd., 2012). Türkiye için 1973-2023 yılları aralığında enerji tüketimine ait veriler aşağıda gösterilmiştir (Tablo 1-3; Şekil 1-3) (Enerji Atlası, t.y.).

Tablo 1

2023 yılı elektrik tüketimi sektörel dağılımı tablosu (Enerji Atlası, t.y.)

2023 Yılı Elektrik Tüketimi Sektörel Dağılımı		
Sektör	Enerji Tüketimi (kWh)	Oran (%)
Faturalan Tüketim	255.058.378.000	77,6
Faturalanmayan Kaçak Tüketim ve Kayıp-Kaçak	73.741.652.000	22,4
TOPLAM	328.800.030.000	100

Tablo 2

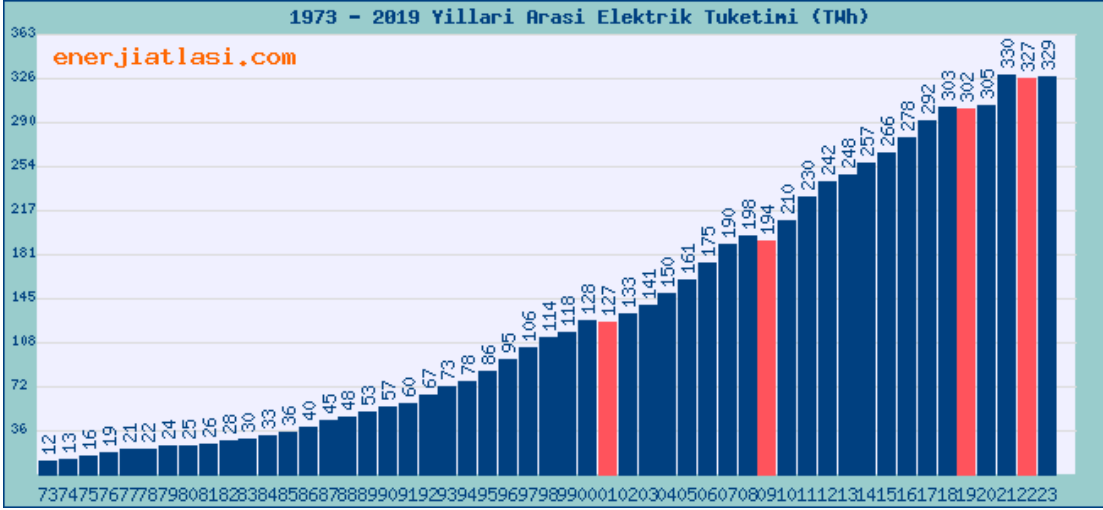
2022 yılı elektrik tüketimi sektörel dağılımı tablosu (*Enerji Atlası, t.y.*)

2022 Yılı Elektrik Tüketimi Sektörel Dağılımı		
Sektör	Enerji Tüketimi (kWh)	Oran (%)
Sanayi	108.369.170.940	33,1
Ticarethane	64.550.205.010	19,7
Konut	61.868.288.030	18,9
Faturalanmayan Tüketim (yaklaşık)	38.599.549.010	11,8
Kayıp-Kaçak (yaklaşık)	35.000.000.000	10,7
Tarımsal Sulama	13.332.526.090	4,1
Aydınlatma	5.501.260.920	1,7
TOPLAM	327.221.000.000	100

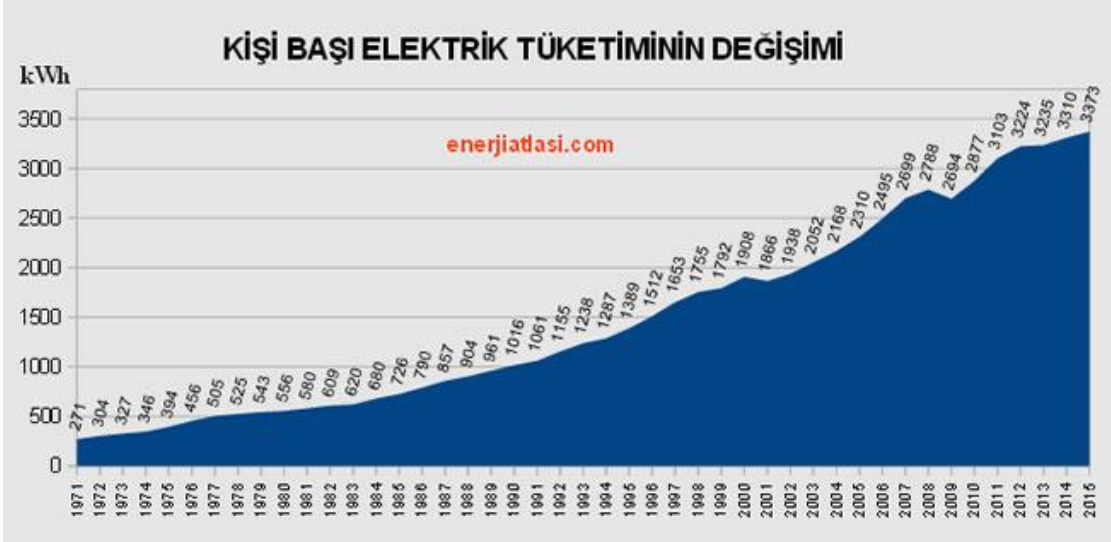
Tablo 3

Bazı büyük firmaların elektrik kullanımı tablosu (*Enerji Atlası, t.y.*)

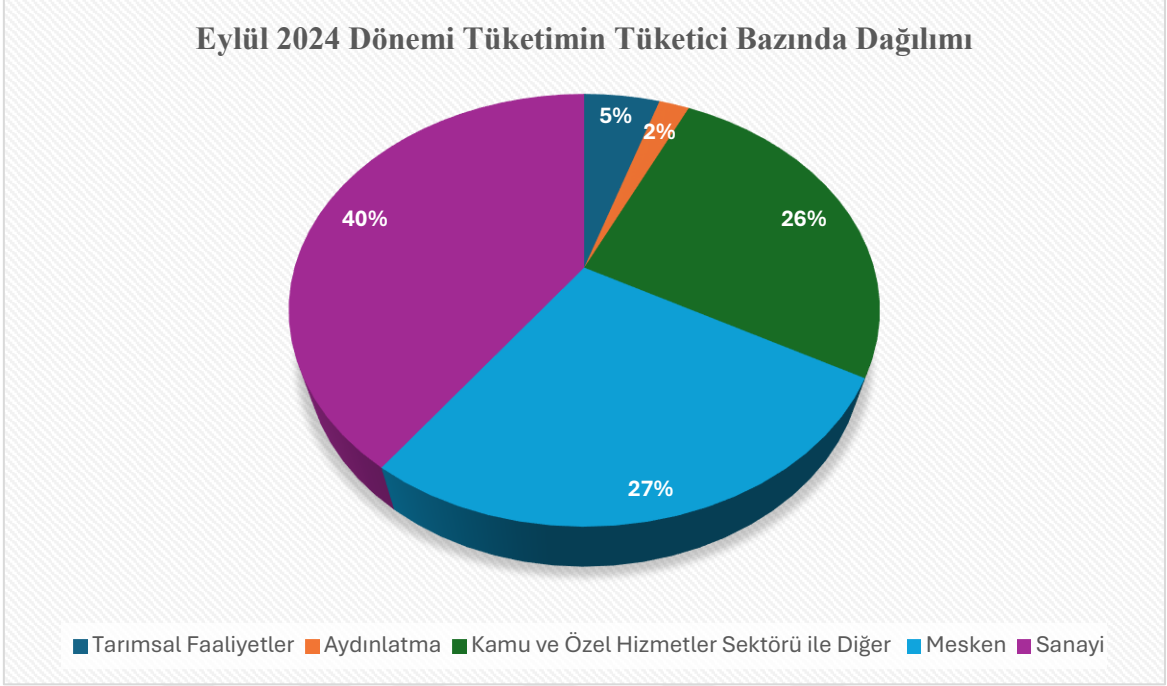
Bazı Büyük Firmaların Elektrik Kullanımı		
Kurum	Referans Yılı	Yıllık Tüketim (kWh)
Şişecam	2022	2.782.586.389
İSKİ (İstanbul Su)	2023	1.705.000.000
Türk Telekom	2022	1.184.731.000
Turkcell	2023	1.012.387.903
Akçansa Çimento	2023	732.876.000
Çimsa Çimento	2023	639.370.000
Ford Türkiye	2023	466.390.033
Atatürk Havalimanı	2023	35.000.000



Şekil 1. 1973-2019 yılları arası Türkiye'nin yıllık elektrik tüketim grafiği (*Enerji Atlası, t.y.*)



Şekil 2. 1971-2016 yılları arası kişi başı elektrik tüketimi grafiği (*Enerji Atlası, t.y.*)



Şekil 3. Eylül 2024 dönemi Tüketici bazında enerji tüketim dağılım grafiği (TMMOB Elektrik mühendisleri odası (t.y.))

Küresel nüfusun hızla artması ve sanayileşme ile enerji tüketimi katlanarak artmaktadır. Birincil enerji kaynağımız, fosil yakıtların doğal enerji yoğunluğu, bolluğu ve modern toplumun bu kaynakların edinimi ve ticaretine olan ekonomik bağımlılığı olmuştur. 2022 yılında toplam enerji tüketiminin yaklaşık %80'inin fosil yakıtlardan sağlanmasıyla fosil yakıtlar küresel enerji tüketiminde zirve yapmıştır (Algburi vd., 2025). İnsan faaliyetleri, özellikle fosil yakıtların yakılması sonucu CO₂ emisyonlarını hızla arttırmaktadır. Bu artış, sera gazı etkisine yol açarak küresel ısınmaya neden olmaktadır (Bilgen, 2014).

CO₂ gazı, hidrokarbonların yanması, insan, hayvan ve bitkilerin solunum süreçlerinden açığa çıkan bir sera gazıdır (Palocz-Andresen, 2012). Karbondioksit (CO₂) Dünya'daki yaşam için hayati önem taşıyan bir gazdır ve atmosferde hacimce yaklaşık olarak yüzde 0.04 (400 ppm) bulunur ve CO₂ önemli bir sera gazıdır. Fosil yakıtlara aşırı bağımlılığın enerji krizine yol açtığını ve aynı zamanda salınan sera gazı CO₂'nin ciddi çevre kirliliği sorunlarına yol açtığı da bariz bir şekilde görülmüştür. Karbon bazlı yakıtların yakılması, atmosferdeki konsantrasyonunu hızla artırmakta ve küresel sera gazı emisyonlarının yarısından fazlasını temsil etmektedir. Keskin bir şekilde yükselen

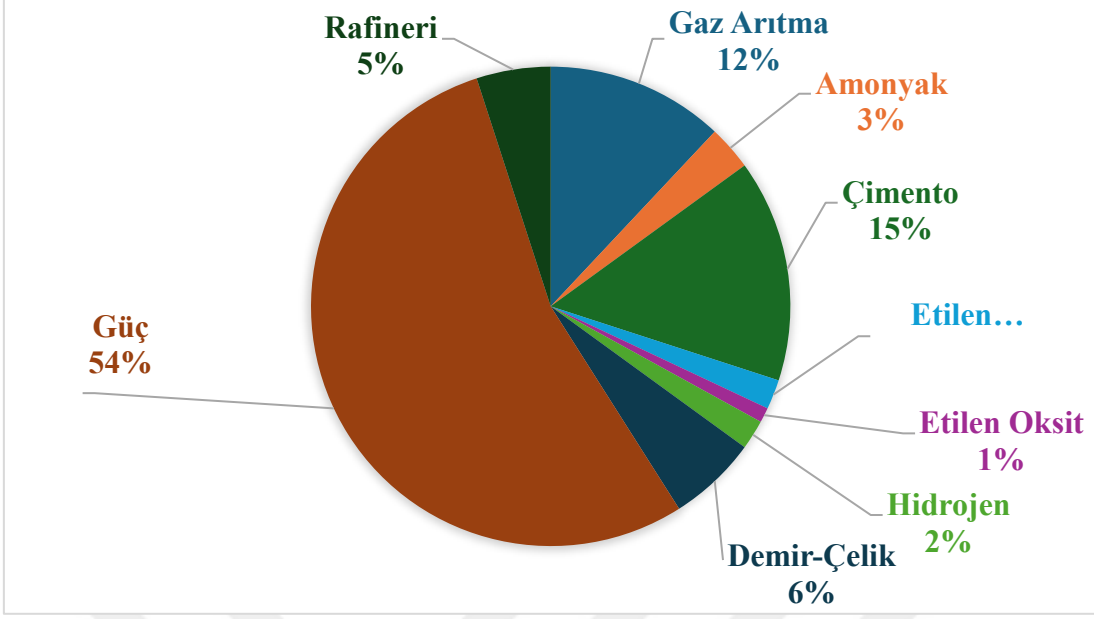
atmosferik CO₂ seviyeleri, Fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkmaktadır ve günümüzde dünyanın karşı karşıya olduğu en büyük çevresel kaygılardan biridir. Enerji Bilgi İdaresi'ne (CED) göre enerji tüketiminin 2030 yılına kadar %57 oranında artması beklenmektedir (Outlook, 2010).

Atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunun hızla artması sonucu sera gazı emisyonları da artmaktadır bu durum ise iklim değişikliklerine ve küresel ısınmaya neden olmaktadır (Palocz-Andresen, 2012). Gelecek nesiller için enerji güvenliği ve iklim değişiklikleri ciddi iki temel sorun haline gelmektedir (Rennings vd., 2012). 1990-2040 yılları arasında tüketilen yakıt türlerine göre oluşan CO₂ emisyonlarını gösteren veriler *Tablo 4*'te verilmiştir. Aynı zamanda sektörel bazda oluşan CO₂ emisyonlarına ait dağılım grafiği *Şekil 4*'te verilmiştir.

Tablo 4

Yakıt türüne göre dünya enerji kaynaklı karbondioksit emisyonları, 1990-2040 (milyar metrik ton) (*Conti vd., 2016*)

	1990	2012	2020	2030	2040	Yıllık ortalama değişim yüzdesi 2012-2040	Toplam değişim, 2012-2040 (milyar metrik ton)	Yüzde değişim, 2012-2040
Dünya	21.4	32.3	35.6	39.1	43.2	1.0	10.9	34
Sıvı yakıtlar	9.1	11.7	12.9	14.0	15.5	1.0	3.8	33
Doğal Gaz	4.0	6.6	7.3	9.2	11.2	1.9	4.6	70
Kömür	8.4	14.0	15.4	15.9	16.5	0.6	2.5	18



Şekil 4. Sektörel bazda CO₂ emisyonları (Karakurt vd., 2009)

Küresel ısınma etkilerinin yaklaşık %60'ı karbondioksit emisyonuna bağlanmaktadır (Pachauri, 2002). Küresel ısınma, deniz seviyesinin yükselmesi, aşırı hava olayları, ekosistemlerde bozulma ve gıda güvensizliği gibi birçok olumsuz etkiye sebep olmaktadır. Bu nedenle, enerji krizi ve çevre kirliliği sorunlarının etkili bir şekilde nasıl çözüleceği dünya çapında bir sorun haline gelmiştir. Bu durumda CO₂'nin kimyasal yakıtlara dönüştürülmesi en verimli çözümlerden biri olarak değerlendirilmektedir. Bununla birlikte, CO₂ molekülleri son derece kararlı olduğundan, karmaşık dönüşüm süreci ve benzer ürün potansiyelleri, düşük katalitik verimlilik ve zayıf ürün seçiciliği ile sonuçlanır. Geçtiğimiz yıllar boyunca birçok araştırmacı CO₂ azaltımı performansını artırmak için muazzam çaba sarf etmiştir. CO₂'nin foto indirgeme, elektro indirgeme veya termo indirgeme yoluyla kimyasal yakıtlara dönüştürülmesi, çevre kirliliği ve enerji kıtlığı sorunlarını çözenin en etkili yöntemlerinden biri olarak kabul edilir (Li vd., 2020).

1.1.CO₂ Dönüşüm Teknolojileri

Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda enerji tüketimin artması ve fosil kaynakların kullanılması sonucunda ciddi oranlarda sera gazları ortaya çıktığı görülmektedir. Sera gazlarında bulunan CO₂ gazı miktarının da oldukça artıyor olması iklim koşulların ve ekosistem açısından büyük sorunlar oluşturmaktadır. Bu durum iklim değişiklikleri ve

küresel ısınma ile ilgili endişeler uyandırmaktadır. CO₂ emisyonunu olabildiğince azaltmak, küresel ısınmanın sonuçlarından olan eriyen buzullar ve yükselen deniz seviyeleri gibi faktörleri önlemek için gereklidir. CO₂ emisyonunu azaltmak için depolama veya indirgeyerek yararlı ticari ürünlere ya da yakıtlara dönüştürmek çözüm olarak sunulabilmektedir. CO₂'nin kimyasal olarak dönüştürülmesi, atmosferdeki karbondioksiti daha yararlı ve düşük çevresel etkili kimyasallara çevirmeyi amaçlayan bir teknolojidir. Bu dönüşüm hem çevresel sürdürülebilirlik hem de alternatif yakıt ve kimyasal üretimi açısından önemlidir. CO₂ indirgeme işlemi Termokimyasal, Fotokatalitik, Elektrokimyasal ve biyokimyasal olmak üzere dört ana yöntemde gerçekleştirilmektedir.

1.1.1. Termokimyasal İndirgeme

Termokatalitik süreç (CO₂ hidrojenasyonu), katalitik olarak CO₂ gazını yüksek kalorifik değere sahip yakıtlara dönüştürmek için çeşitli yaklaşımlar sunan bir indirgeme yöntemidir. Verimli bir şekilde CO₂'nin termokatalitik dönüşümünü gerçekleştirmek için elektronların CO₂'nin antibonding orbitaline enjekte edilmesi gerekmektedir. Bu durumdan dolayı yüksek enerjili malzeme ve indirgeyici ajan olarak H₂(g), termokimyasal olarak CO₂'nin dönüşümü için gereklidir. Termokimyasal indirgeme sürecine ait basitleştirilmiş bir sistematik diyagram *şekil 6*'da gösterilmiştir (Zheng vd., 2017).

CO₂'nin hidrojenasyonu, CO₂'ye H₂ eklenmesi olarak tanımlanabilmektedir. H₂'nin Gibbs serbest enerjisi ($\Delta G^\circ = 0$) CO₂'den daha yüksek olduğundan dolayı CO₂ aktivasyonu hidrojenasyon yani termokimyasal dönüşümü ile daha elverişlidir. Aynı zamanda CO₂ emisyonunu önlemek için gerekli olan H₂ kaynağının yenilebilir kaynaklardan gelmesi gerekmektedir bu da CO₂ hidrojenasyonu için temel bir zorluk oluşturmaktadır. CO₂'ye H₂ eklenmesi ısı ve ışık kombinasyonu (foto termal hidrojenasyon), ısı (termal hidrojenasyon ve plazma (plazma hidrojenasyonu) yolları kullanılarak gerçekleştirilir. Plazma kullanılması ya da ısı ve ışığın birleştirilmesi, termal CO₂ hidrojenasyonu için gerek ısı yoğunluğunu azaltmak için bir avantaj oluşturmaktadır (Li vd., 2018), (Kamkeng vd., 2021).

Oluşan ürünlere bakıldığında ise CO₂ hidrojenasyonu doğrudan ve dolaylı hidrojenasyon olarak ikiye ayrılmaktadır. CO₂'nin doğrudan hidrojenasyonunda CO, metan, metanol ve formik asit gibi C₁ ürünlerin sentezlenmektedir. Oksijenatlara (olefinler, dimetil

eter, yüksek alkoller, sıvı yakıtlar) ve C₂₊ hidrokarbonlara (HC'ler), yüksek C-C birleştirme bariyeri nedeniyle doğrudan CO₂ hidrojenasyonu kinetik olarak zor olduğundan, C₂₊ bileşiklerine CO₂ hidrojenasyonu metanol aracılı proses veya modifiye Fischer-Tropsch sentezi (FTS) yoluyla gerçekleştirilir. Modifiye CO₂-FTS, ters su gazı kaydırma (RWGS) reaksiyonu yoluyla CO₂'nin CO gazına indirgenmesi sağlanmaktadır (şekil 5, R1-R3). Metanol aracılı proseste, CO₂'nin metanole hidrojenlenmesini takiben metanol dehidrasyonu veya C₂₊ bileşiklerine bağlanmasından oluşur (R4-R7) (Ye vd., 2019), (Li vd., 2018), (Kamkeng vd., 2021).



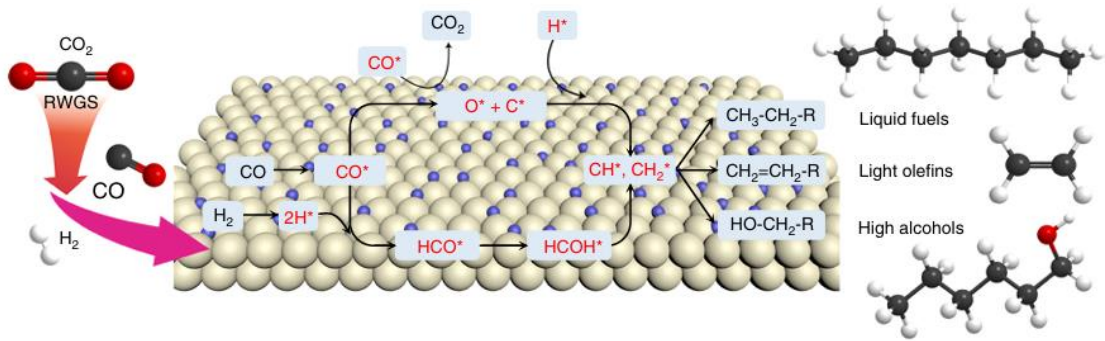
$$\Delta_{\text{R}}H_{573\text{K}} = -128 \text{ kJ/mol}$$



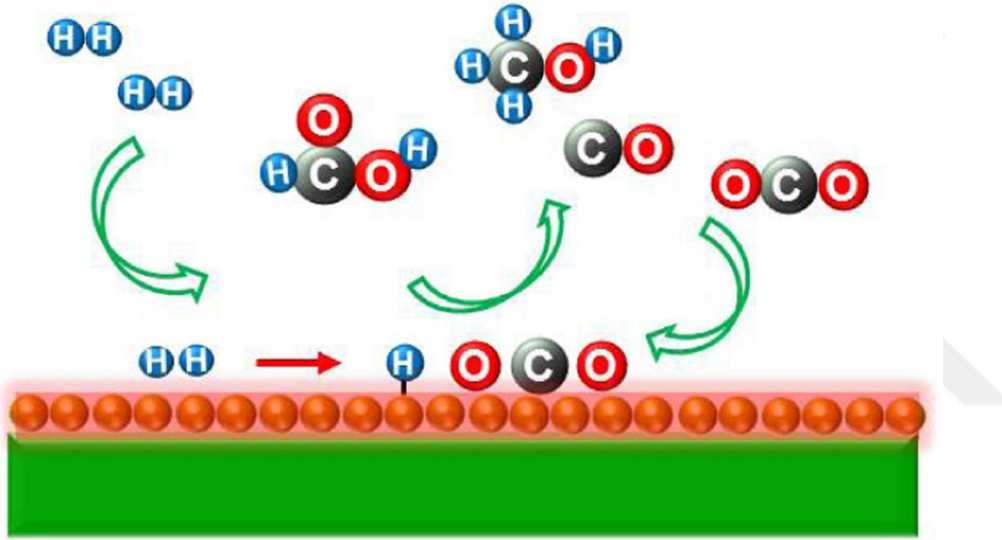
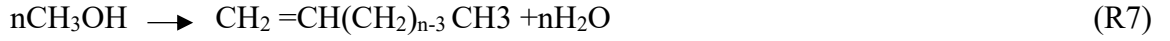
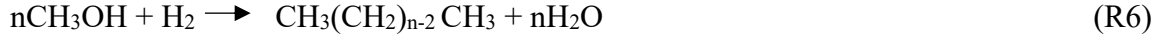
$$\Delta_{\text{R}}H_{573\text{K}} = 38 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_{\text{R}}H_{573\text{K}} = -166 \text{ kJ/mol}$$



Şekil 5. FTS tabanlı mekanizma aracılığıyla CO₂'nin C₂₊ ürünlerine hidrojenasyonunun katalitik mekanizma şeması (Ye vd., 2019)



Şekil 6. H₂ beslemesi ile CO₂'nin termokatalitik dönüşümün basitleştirilmiş şematik diyagramı (Zheng vd., 2017)

1.1.2. Elektrokimyasal İndirgeme

CO₂'nin elektrokimyasal dönüşüm teknolojisi, yenilebilir enerjiyi yakıtlara ve kimyasallara dönüştürmek için bir yöntemdir, düşük karbonlu ve daha sürdürülebilir bir enerji sistemi için oldukça önemlidir. Elektrokimyasal proseslerde, temiz ve yenilebilir bir enerji kaynağı olan elektrik enerjisi ile CO₂ değerli kimyasallara dönüştürülebilir. Elektrokimyasal indirgeme hem susuz hem de sulu ortamlarda gerçekleştirilebilir. CO₂'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi genel olarak 25 °C sıcaklıkta, 100 kPa basınçta ve 2 V'un altında elektrik denge voltajında gerçekleşir. Bu indirgeme prosesinde CO₂, alkoller, hidrokarbonlar ve metanol gibi katma değerli ürünlere dönüşmektedir. Aktif ve seçici

elektrokatalizörler ile aktivasyon enerjisini düşürmek ve verimli bir proses ortamı için önemlidir. MOF, Metal ve metal oksit bazı katalizörlerin sıvı bir elektrolit içerisine doyurulan CO₂'yi azaltıp azaltamayacağı çeşitli çalışmalarda denemiştir. CO₂ dönüşümü için anot hücrede gerçekleşen reaksiyonlar *Tablo 5*'te verilmiştir (Saravan vd., 2021), (Whang vd., 2019), (Mumtaz vd., 2025).

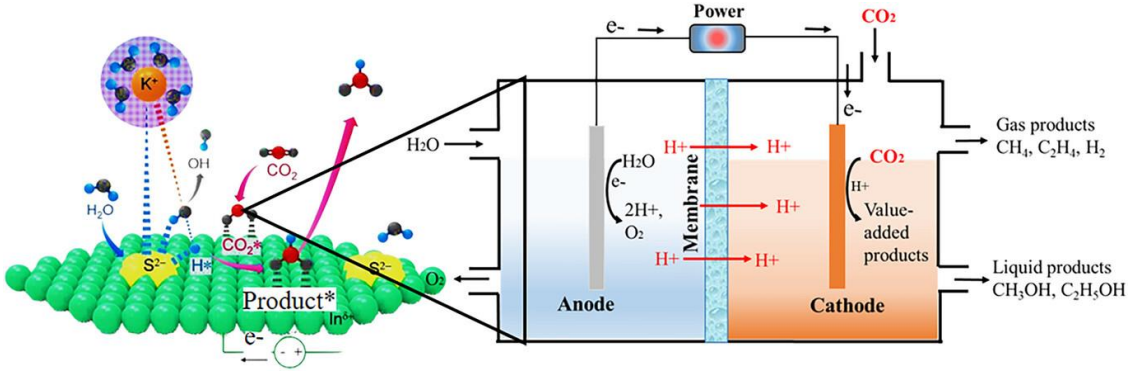
Tablo 5

CO₂ dönüşümü için anotta gerçekleşen yarı reaksiyonlar (*Mumtaz vd., 2025*)

CO ₂ dönüşüm yarı reaksiyonları	pH 7'de Elektrot potansiyeli, E° (V-SHE)
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,33
$2\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
$(2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2)$	-0,42
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,35

CO₂'nin elektrokatalitik dönüşümünde, elektrolit-katot arayüzeyinde üç önemli süreç gerçekleşir. CO₂ molekülleri ilk olarak kimyasal adsorpsiyon ile elektrokatalizörlerin yüzeyine adsorplanır ve kararlı bir yapı oluştururlar. Sonrasında elektronlar transfer edilir veya protonlar hareket ettirilir, C-O bağlarının kopması sağlanarak ara temel ürünler oluşur. Oluşan bu yeni ürünler katalizörün yüzeyine elektrolit çözeltisine serbest bırakılır (Mumtaz vd., 2025).

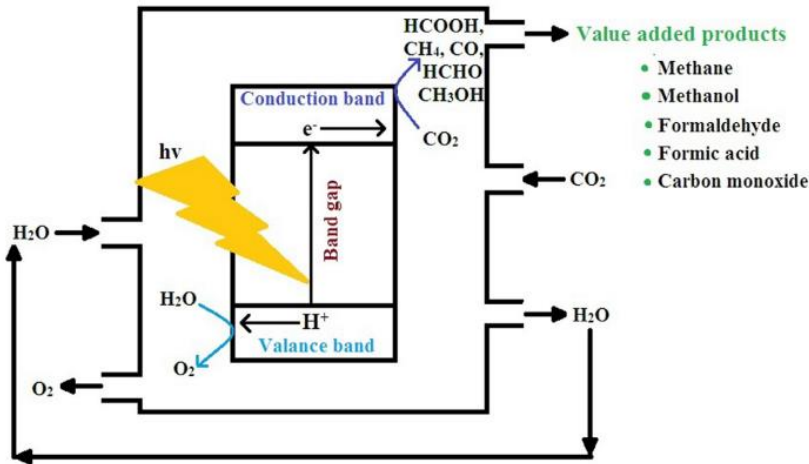
Aynı zamanda elektrokatalizörün yük dengesi korunmak için anot reaksiyonu oluşur. Anot ve katot bölmeleri arasında ayırıcı bir görev gören ve yarı geçirgen özelliğe sahip iyon değişim membranı bulunur. CO₂'nin katma değerli kimyasallara elektrokimyasal olarak dönüşmesinde seçici üretim sağladığı için elektronların anodik üretimi oldukça önemlidir. CO₂ bu sistemin katodunda, CH₄, C₂H₅OH, C₂H₄ ve CH₃OH gibi kimyasallara dönüşürken anot tarafında H₂O, O₂'ye oksitlenmektedir (Mumtaz vd., 2025).



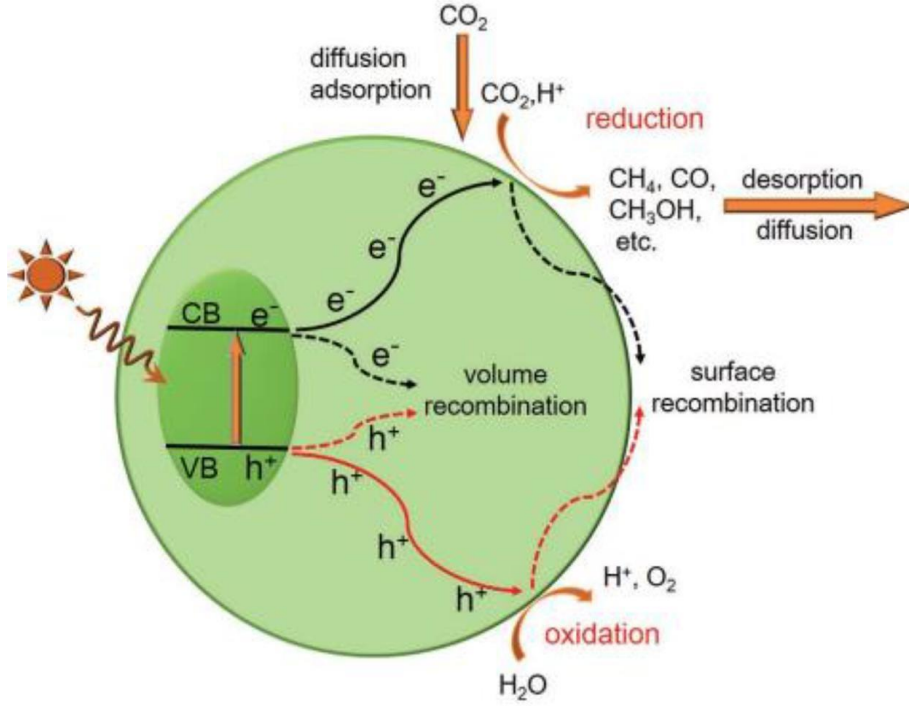
Şekil 7. CO₂'nin katalizör bazlı elektrokimyasal dönüşümü için önerilen mekanizma (Mumtaz vd., 2025)

1.1.3. Fotokimyasal İndirgeme

Fotokimyasal olarak CO₂'nin indirgenmesi, yapay bir fotosentez gibi çalışan foto katalizörlerin ışığı emdiği bir sistemdir. CO₂'nin yararlı ürünlere dönüştürülmesinde kullanılan foto katalizörler ışığa duyarlı bir katalizör türüdür. Fotokimyasal indirgeme özellikle sürdürülebilirlik açısından elektrokimyasal gibi tekniklere göre daha avantajlı bir indirgemedir. Güneş ışıkları aracılığı ile indirgenen CO₂'nin yakıtla dönüştürülmesinde ek bir enerjiye ihtiyaç duyulmadığı için sürdürülebilir bir yaklaşım olmuştur (Saravan vd., 2021).



Şekil 8. Fotokatalitik CO₂ dönüşümü (Saravan vd., 2021)



Şekil 9. CO₂'nin Fotokimyasal indirgeme adımları (Kamkeng vd., 2021)

1.1.4. Biyokimyasal İndirgeme

Biyokimyasal indirgeme, mikrobiyel katalizörler veya enzimler kullanarak karbonhidratların basit şekere dönüşümüdür. Seçicilik yüksektir ve düşük işlem sıcaklığına ihtiyaç duyan bir sistemdir. Doğal yollarla karbonu sabitlemek için CO₂, fotosentez ve suyun güneş ışığı ile organik bileşiklere dönüştürülür. Atmosferik CO₂, prokaryotik organizmalar ve bitkiler 1,5-ribulosebisfosfat ve 1,6-bisfosfatın ara olarak salındığı pentoz fosfat yoluyla biyokütleyle dönüşür (Appel vd., 2013).

Biyokimyasal olarak CO₂'nin dönüşümünde kullanılan diğer yöntemler, indirgeyici sitrik asit yolu, Fuchs-Holo döngüsü ve asetil CoA yoludur. Asetojenik bakteriler, CO₂'yi indirgeyerek asetil-CoA'ya dönüştürür ve bu şekilde asetik asit üretiminin katkı sağlamış olur. CO₂'yi direkt olarak elektron kaynağı olarak kullanan metanojen mikroorganizmalar kullanılarak metan üretimi sağlanır. Fakat bu proseslerin özel biyoreaktör ihtiyacı ve yüksek maliyet oluşturması endüstriyel çapta uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Saravan vd., 2021).

1.2. Foto-Elektrokimyasal (PEC) İndirgeme

Elektrokataliz ve fotokatalizin kombinasyonu olan PEC, CO₂ indirgemek için gerekli olan fotokatalizörün zorlu şartlarının üstesinden gelmek için oldukça önemli bir yöntemdir. CO₂'yi etkili bir şekilde hidrokarbon yakıtlara dönüştürmek ve küresel karbon geri dönüşümünü dengelemek için PEC indirgeme oldukça umut vericidir. CO₂'nin PEC ile indirgenmesi ilk olarak, p-tipi GaP foto katot uygulayarak CO₂'yi cıva lambası ışınlanması altında sulu bir çözelti içerisinde gerçekleştirilerek Halmann tarafından bildirilmiştir ve formik asit, metanol ve formaldehite dönüştürülmüştür. CO₂ indirgemesi için bir PEC hücresi genel olarak, iki elektrottan oluşmaktadır ve üç formu vardır: bunlardan ilkinde bir foto anot ışıksız bir katotla birleşir, ikincisi bir foto katot ışıksız bir anotla birleşir ve üçüncüsünde bir foto katot bir foto anot ile birleşir. Anot hücrede her zaman su oksidasyonu gerçekleşirken, katot hücrede CO₂ indirgenmesi gerçekleşir. Foto-elektrokimyasal olarak CO₂ gazının verimli bir şekilde indirgenebilmesi için fotoelektrotların hazırlanmasında üç dikkat noktası bulunmaktadır: (1) indirgeme sürecinde kullanılan yarı iletkenlerdeki fotojenerasyonlu yük taşıyıcıları, (2) CO₂'nin katotta kullanılan malzemelerin yüzeyine uygun adsorpsiyonu ve (3) fotokatalitik süreçte fotokatalizör için uygun bant konumunun ve aralığıdır (Wang vd., 2018).

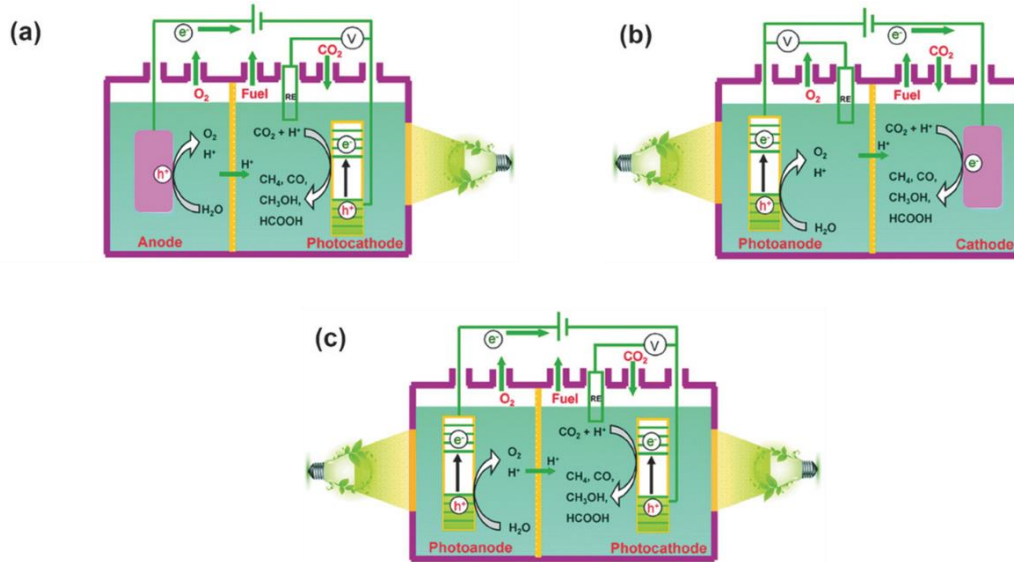
1.2.1. Foto-Elektrokimyasal Hücrelerde CO₂ İndirgeme Mekanizmasının Çalışma Prensibi

CO₂ indirgenmesinin, PEC hücrelerindeki teorik çalışma prensibi üç şekildedir ve iki bileşen (anot ve katot) bulunur: (1) p-tipi yarı iletken malzemeden yapılmış bir foto katot ve ışıksız bir anot (*şekil 1.10a*), (2) n-tipi yarı iletken malzemeden yapılmış bir foto anot ve ışıksız bir katot (*şekil 1.10b*), (3) n-tipi yarı iletken malzemeden yapılmış bir foto anot ve p-tipi yarı iletken malzemeden yapılmış bir foto katot (*şekil 1.10c*). CO₂ indirgenmesi bu PEC hücrelerinde, katot tarafında gerçekleşir ve aynı zamanda H₂O oksidasyonu anot hücrede gerçekleşir. Seçicilik ve indirgenme verimliliği, elektrolit, sıcaklık, elektrokimyasal malzemeler, pH, katot polarizasyonu gibi unsurlar tarafından etkilenmektedir (Wang vd., 2018), (Chang vd., 2016), (Jang vd., 2016).

P-tipi özellikteki çoğu malzemelerin valens bant potansiyelleri suyu oksitlemek için pozitifliği yeterli olmadığı için yüksek bir potansiyele ihtiyaç duyulur. P-tipi foto katot

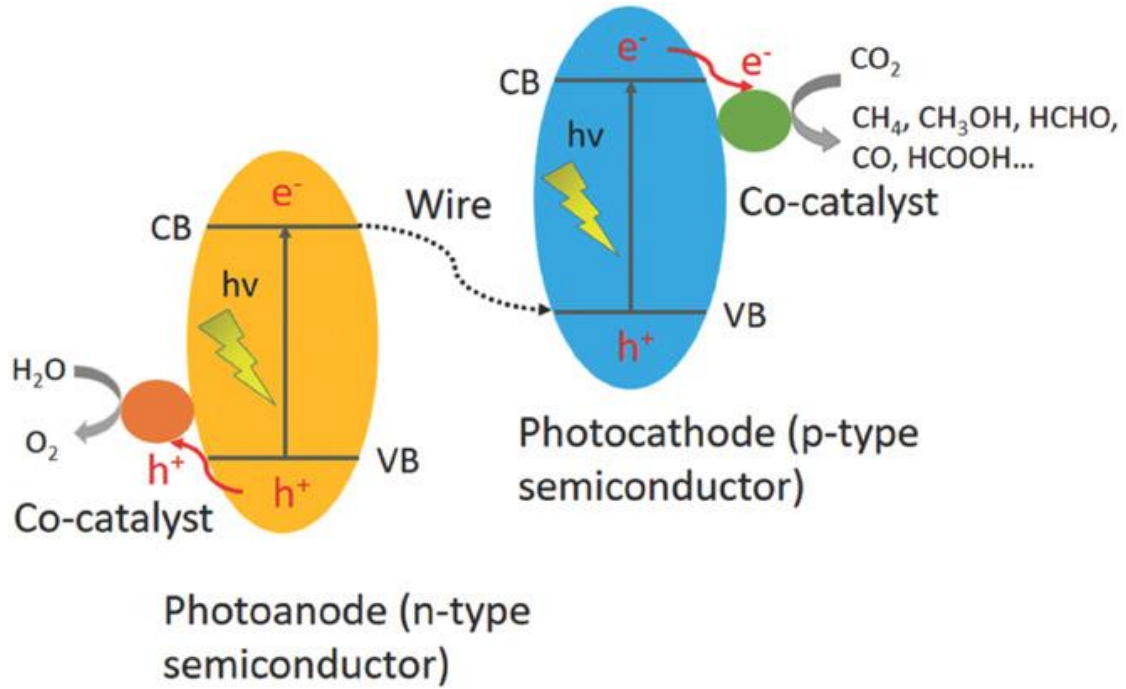
üzerinde CO₂ indirgenmesinde HCOOH, H₂ ve CO gibi iki elektronlu bileşikler ana ürün olarak oluşur. Pahalı, sulu çözeltilerde kararsız olan ve toksik p-Cu₂O, p-CuO, p-InP, p-GaP, p-Si, p-CdTe gibi p-tipi özellikteki malzemelerin çoğu PEC sisteminde foto katot görevi görmektedir. Verimli bir şekilde foto katot sisteminin oluşturulması için zayıf seçicilik, yüksek potansiyel ve uygun p-tipi yarı iletkenlerin eksik olması nedeniyle oldukça zordur (Wang vd., 2018).

Foto anot etkili PEC sistemlerinin ikinci konfigürasyonu olan su oksidasyonu, indirgenme reaksiyonunu tamamlayan bir elektro katot ile bir n-tipi yarı iletken foto anodun kullanıldığı sistemden oluşmaktadır. Hem kimyasal kararlılıkları hem de su oksidasyonu için yüksek katalitik etkinlik gösteren WO₃, ZnO, TiO₂, BiVO₄ ve FeO₃ n-tipi yarı iletken malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda çoğu n-tipi yarı iletkenlerin iletkenlik bant seviyeleri suyun direkt olarak indirgenemesinin sağlayabilecek kadar negatif potansiyele sahip değildir. Bu sebeple, katot hücrede gerçekleşen H₂ üretiminin verimliliğini arttırmak için foto anot üzerine az miktarda bir dış gerilim uygulaması yapılmalıdır. Aynı şekilde, foto anot etkili PEC sisteminde CO₂ indirgenmesi için bir dış gerilime ihtiyaç duyulur (Wang vd., 2018), (Ma vd., 2015).



Şekil 10. CO₂ indirgenmesi için proton değişim membranı ile ayrılmış iki bölmeli PEC sisteminin üç farklı şematik gösterimi: a) foto katot ve ışıksız anot olarak p-tipi yarı iletken, b) foto anot ve ışıksız katot olarak n-tipi yarı iletken, c) foto anot olarak n-tipi yarı iletken ve foto katot olarak p-tipi yarı iletken (Wang vd., 2018)

Yer yüzüne bol miktarlarda bulunan elementlerden elde edilmiş olan toksisitesi düşük oranlarda veya hiç olmayan n-tipi yarı iletkenlerin birçoğu sulu elektrolit ortamlarda oldukça kararlıdır. Foto anot hücrede yapılan su oksidasyonunun yarı reaksiyonu yalnızca fotojenlenmiş elektronlar sağlamakla kalmaz bununla birlikte bir proton değişim membranı vasıtası ile katot hücreye doğru aktif protonlar göndererek CO₂ indirgemesinde ciddi bir etki sağlar. CO₂ indirgemesinde dönüşüm verimi ve seçicilik, foto katot tahrikli çalışan sistemlerde yine foto katoda bağlıdır. Foto anot ve elektro katot üzerinde oluşan CO₂ indirgemesini sağlayan elektro katalizör, foto anot etkili sistemlerin verimliliğini belirler. Bunun nedeni elektro katot üzerinde ürün seçiciliği ayarlanabilirken elektronlar ve aktif protonlar foto anot üzerinden sağlanıyor olmasıdır (Wang vd., 2018).



Şekil 11. P-N ilişkili PEC hücrelerinin şematik gösterimi: H₂O oksidasyonu için foto anot olarak oksijen evrimi kokatalizörü ile eşlenmiş n-tipi yarı iletken ve CO₂ indirgeme foto katodu olarak indirgeyici kokatalizörü ile eşlenmiş p-tipi yarı iletken (Wang vd., 2018)

Verimli bir CO₂ indireme işlemi için, dışarıdan ekstra bir voltaj uygulaması olmadan n-tipi yarı iletken foto anot ve p-tipi yarı iletken foto katottan oluşan iki hücreli PEC sistemi olumlu bir sonuçtur. Şekil 11.'de gösterildiği gibi Z-şeması heterojunsiyonunu elde etmek için bant kenar konumları ve eşleşen bant aralıkları koşullarına uygun n-tipi ve p-tipi iki yarı iletken kullanılarak dış gerilim ortadan tamamen kaldırılabilir. Foto katot ve foto anot arasında üretilen oldukça yüksek foto potansiyel sebebiyle, foto anotta üretilmiş

elektronlar, foto katotta üretilmiş delikler ile dış devre vasıtasıyla tekrar bütünleşecek ve sırasıyla indirgenme- yükseltgenme reaksiyonları için foto katotta elektronlar ve foto anotta delikler bırakılacaktır. Fakat, CO₂ indirgeme yolları nedeniyle malzemeler, Z-şeması bağlantı etkili çalışan sistemlerde kataliz süreci ve sistem kararlılığı bakımından birkaç sorun oluşturmaktadır (Wang vd., 2018), (LaTempa vd., 2012).

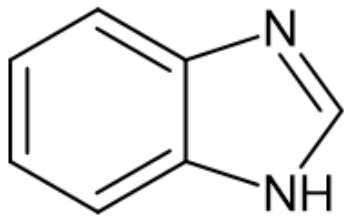
CO₂ indirgemek için PEC sisteminin bir PEC-PV (foto-elektrokimyasal ve fotovoltaiik) ikili konfigürasyonu için gereken dış gerilimi sağlamak için fotovoltaiik cihazlarının kullanılması, enerji verimliliği için daha iyi olabilir. PV cihazlarının sağladığı dış gerilim olabildiğince yüksek olduğundan, Z- şeması sistemleri için oluşan zorlu şartların önüne geçebilecek bir PEC-PV ikili konfigürasyonu yardımsız CO₂ indirgemesi sağlayabilir. CO₂ indirgemek için, PEC sistemlerini dört türe ayırıyoruz: yani, foto katot ve elektroanot sistemi, foto anot ve elektrokotot sistemi, foto anot ve foto katot sistemi ve PV hücre tandem sistemi. Bunlar aşağıdaki bölümlerde özetlenecek ve ayrıntılı olarak tartışılacaktır (Wang vd., 2018).

1.3. Benzimidazol Polimerler

Benzimidazol, bir imidazol halkası ile kaynaşmış bir benzen halkasından oluşan heterosiklik aromatik bir organik bileşiktir. Benzimidazol iskelesi, ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ilginç bir farmakofordur (Lee vd., 2023). Bu polimerler, yüksek termal stabilite, kimyasal direnç, mekanik mukavemet ve çeşitli fonksiyonel özellikler gibi birçok avantajlı özelliğe sahiptir. Bu özellikler, benzimidazol polimerleri çeşitli alanlarda geniş bir kullanım yelpazesine sahip çok yönlü bir polimer sınıfı haline getirmektedir. Benzimidazol monomerleri, polimer zincirleri oluşturmak için çeşitli polimerizasyon reaksiyonlarına girer. En yaygın polimerizasyon yöntemleri arasında kondensasyon polimerizasyonu, radikal polimerizasyonu ve elektrokimyasal polimerizasyon yer almaktadır. Benzimidazol polimerler, 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklara dayanıklıdır ve yüksek sıcaklıklarda çalışan sistemlerde kullanılabilir aynı zamanda asitler, bazlar, organik çözücüler ve diğer agresif kimyasallara karşı dirençlidir. Benzimidazol polimerler, CO₂ ve diğer gazlar için yüksek geçirgenlik gösterir ve gaz ayrımı membranlarında kullanılabilir. Benzimidazol polimerler, protonlar için yüksek iletkenliğe sahiptir ve yakıt hücrelerinde proton taşıma membranı olarak kullanılabilir. İmidazol/benzimidazol koordinasyon polimerlerine olan ilgi, rijit,

esnek, iç içe geçmiş gibi farklı mimarilerin CO₂ tutunma/tutunmadan ayrılma için farklı düzeylerde afiniteye sahip olacak şekilde tasarlanabilmesinden kaynaklanmaktadır. Çok dişli N-donör ligandlarının önemli bir ailesi olarak, imidazol/benzimidazol türevleri mükemmel köprüleme ligandlarıdır. Bu ligandlar, mükemmel koordinasyon yeteneği, çok yönlü konformasyonlar ve 1D, 2D ve 3D yapılar oluşturmak için olağanüstü stabilite sunmaktadır (Agarwal vd., 2017).

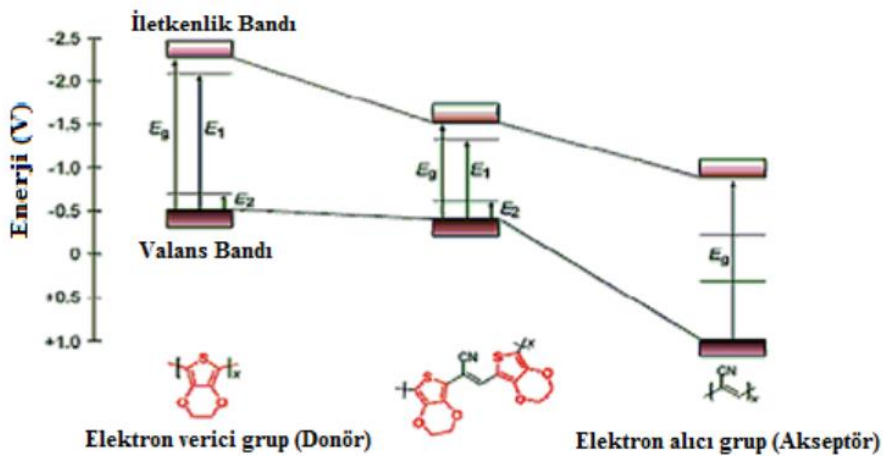
Bu koordinasyon polimerlerinin yapılarındaki farklılıklar, imidazol/benzimidazol ve benzoik asidin aynı kısımda veya farklı bağlayıcılar olarak mevcut olabildiği ligandlardan oluşabilir; sadece imidazol/benzimidazol bazlı veya sadece karboksilat bazlı. Bu değişiklikler sertliği, esnekliği, iç içe geçmeyi, boşluk gözenek boyutunu ve gözenekler içinde mevcut olan farklı türdeki supramoleküler etkileşimleri etkiler. Genellikle imidazolün benzimidazol ile değiştirilmesinin iç içe geçmeyi azalttığı ve kalıcı gözeneklilik ve yüksek termal stabilite ile sonuçlandığı gözlemlenmiştir. Benzimidazoller ağırlıklı olarak imidazolden (pKa 7.0) daha zayıf olan ve asitlerle tuz oluşturma yeteneğine sahip bazik bileşiklerdir (pKa 5.5). Çerçeve mimarisindeki farklılıklar, imidazol halkasının halka şeklindeki bir karbon üzerindeki elektrofilik saldırıya duyarlı olmasından kaynaklanmaktadır. Halkada güçlü bir elektron çekici ikame edici mevcut olmadığı sürece, nükleofilik ikame reaksiyonlarına dahil olma olasılığı çok daha düşüktür. İmidazol ile karşılaştırıldığında benzimidazol, çeşitli nükleofilik ikame reaksiyonlarını mümkün kılan yeterli elektron çekilmesini sağlayan kaynaşmış bir benzen halkasına sahiptir. Hetero halkada bazik nitrojen atomlarının varlığı, bu yapıları CO₂ emilimi için uygun adaylar haline getirir (Agarwal vd., 2017).



Şekil 12. Benzimidazolün kimyasal yapısı

Polimerlerde düşük band aralığına sahip olan yaklaşımda Donör-akseptör teorisi yapısına sahip polimerlerin sentezinin mümkün olduğu literatür araştırmalarında görülmektedir. Son on yıla bakıldığında alternatif metotlar geliştirilerek sentezlenen polimerlerin band aralığını değiştirdiği görülmektedir ve geliştirilen metotlar arasında bu metotlar arasında en merak uyandıran yöntem donör-akseptör teorisi olmuştur. Donör-akseptör metodunun kullanımı, polimer varyasyonlarının artırılması ile iletken özellik gösteren polimerlerin çözünürlük problemlerinin ortadan kaldırılmasına olanak sağlamıştır. Bu şekilde, band aralığı düşük ve çözünür polimerler sentezlenerek uygulama alanları genişletilmiştir (Van Mullekom vd., 2001), (Platt, 1961), (Günbaş, 2007), (Roncali, 1997).

Band boşluğu düşük olan donör-akseptör grubu polimerler, p veya n tipi gibi elektronik hallere düşük potansiyel potansiyel aralığında ulaşabildiği için önem taşımaktadır. Çalışmalarda donör seçimi çok önemli olmasının nedeni, HOMO enerji seviyesinin güçlü bir donör molekülünde yüksek olmasıdır. Donörün aksi olarak tercih edilecek akseptörün ise LUMO düşük enerji seviyesinde olması gerekmektedir. Sentezlenecek molekülün HOMO-LUMO band boşluğu en aza indirmek için, Donör-Akseptör (D-A) molekülün HOMO enerji düzeyi, donörün HOMO düzeyine, LUMO enerji düzeyi ise akseptörün LUMO düzeyine benzer olur. Sentezlene bu yapıda polimerler, polimerik ışık yayan diyotlar (PLED), elektrokromikler ve fotovoltaik uygulama alanlarında kullanılırlar (Van Mullekom vd., 2001).

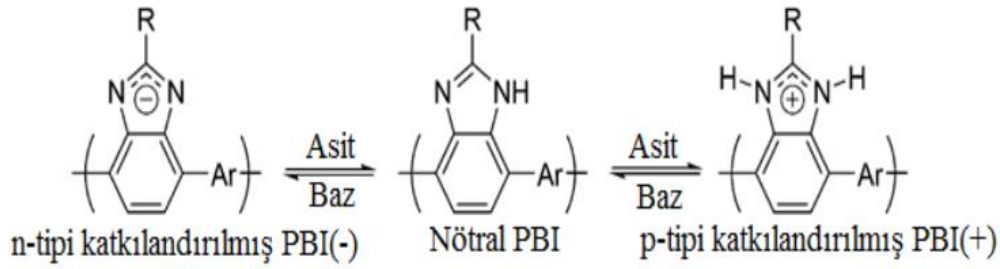


Şekil 13. Donör-Akseptör teorisine göre düşük band aralıklı polimerlerin elde edilmesi (Lee vd., 2002)

Mavi ışık yayan organik diyotlar (OLED) için, döner grup olarak tercih edilen, iyi bir boşluk iletim materyali (HTM) olan ve aynı zamanda yüksek fotolüminesans kuantum verimleri, yüksek termal kararlılık sunan floren ve türevleri gelecek vadeden materyallerdir. Poliflorenler elektroaktif ve fotoaktif materyaller arasında önemli bir yere sahiptir. Düşük voltaj ihtiyacı ve verimliliklerinin yüksek oluşu sayesinde bu polimerler, görünür bölge spektrumlarının tamamında ışık yayabilmektedir. Poliflorenlerin, optik ve elektriksel gibi sahip olduğu özellikleri termokromizm, baz katkılanmış iletken elektrolit kullanımını da mümkün hale getirmektedir (Lee vd., 2002), (Fukuda vd., 1989), (Nothofer vd., 2000).

Polibenzimidazoller (PBI'ler), polimer zincirlerinin tekrar eden birimlerinde benzimidazol motiflerini barındıran bir sınıf heterosiklik polimerdir. İlk olarak 1960'larda Marvel ve ark. tarafından bildirilmiştir (Vogel vd., 1961). Genel olarak PBI, polimer zincirleri arasındaki güçlü hidrojen bağları ve π - π etkileşimlerine dayanan sıkı paketlenmiş bir zincir yapısına sahip, sert çubuk şekilli bir polimer olarak tanımlanır. Bu tip bir yapı, PBI'ye olağanüstü kimyasal ve termal stabilite kazandırır. Benzimidazol bağlantılı polimerler (BILP'ler), El-Kaderi ve ark. tarafından (ilk olarak 2010'da Lee ve ark. tarafından) kapsamlı bir şekilde çalışılmış bir sınıf gözenekli organik çerçevedir (POF) (Rabbani vd., 2011). BILP'ler, ağlarında tekrar eden benzimidazol motiflerine sahip oldukları için PBI kategorisine girer. Gascon ve ark. BILP membranlarının sentezini öncülük ederek, H₂/CO₂ ayrımı için olağanüstü stabilite ile yüksek performans sunmuştur (Shan vd., 2018), (Wang vd., 2019).

Yapısında bulunan π bağları, benzimidazol yapıların iletken polimer olarak sentezlenmesi için oldukça önemlidir. Katlanmış olan benzimidazol yapılarına, yüksek renk verimliliği ve elektron taşıma yeteneği, yüksek optik kontrast, geniş absorpsiyon skalası ve yüksek termal kararlılık gibi özellikler eklenmiş olur. Benzimidazollere eklen bu özelliklerinden dolayı, güneş pili uygulamaları ve elektrokromik malzemelerde kullanımı için polimer yapılarına eklenebilir. Benzimidazolün, akseptör birim olarak polimer yapılarında kullanımı yaygın olarak çalışılmamıştır. Katyonik veya anyonik olarak katkılanabilen poliiyonomerler oluşturmak için imidazol tipi yapılar uygun seçimdir (Kumar vd., 1998), (Nurulla vd., 2002).



Şekil 14. p ve n-tipi katkılandırılmış polibenzimidazollerin (PBI) genel yapısı (Charlotte vd.,2014)

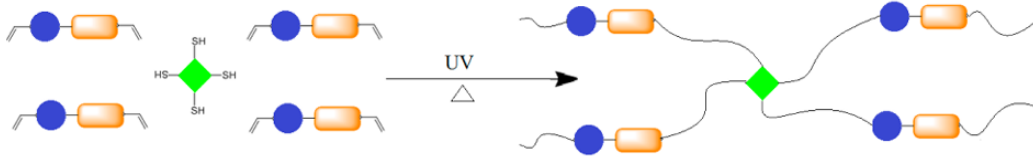
Benzimidazol polimerler, 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklara dayanıklıdır ve yüksek sıcaklıklarda çalışan sistemlerde kullanılabilir aynı zamanda asitler, bazlar, organik çözücüler ve diğer agresif kimyasallara karşı dirençlidir. Benzimidazol polimerler, CO₂ ve diğer gazlar için yüksek geçirgenlik gösterir ve gaz ayrımı membranlarında kullanılabilir. Benzimidazol polimerler, protonlar için yüksek iletkenliğe sahiptir ve yakıt hücrelerinde proton taşıma membranı olarak kullanılabilir. İmidazol/benzimidazol koordinasyon polimerlerine olan ilgi, rijit, esnek, iç içe geçmiş gibi farklı mimarilerin CO₂ tutunma/tutunmadan ayrılma için farklı düzeylerde afiniteye sahip olacak şekilde tasarlanabilmesinden kaynaklanmaktadır. Çok dişli N-donör ligandlarının önemli bir ailesi olarak, imidazol/benzimidazol türevleri mükemmel köprüleme ligandlarıdır. Bu bağlamda farklı türde benzimidazol bazlı polimer elektrotların hazırlanması ve karbondioksit indirgeme sürecinde kullanımları oldukça önemlidir.

Son zamanlarda, CO₂ indirgemesi artan çevre sorunlarının sonucunda büyük ilgi görmesiyle çalışma konularında ilgi çekmeye başlamıştır. CO₂ indirgemek için benzimidazol polimerlerin kullanımı ile ilgili literatürde henüz sınırlı sayıda çalışma yer almaktadır. Yapılan mevcut çalışmalarda CO₂ indirgemesi için benzimidazoller genellikle membran olarak kullanılmaktadır.

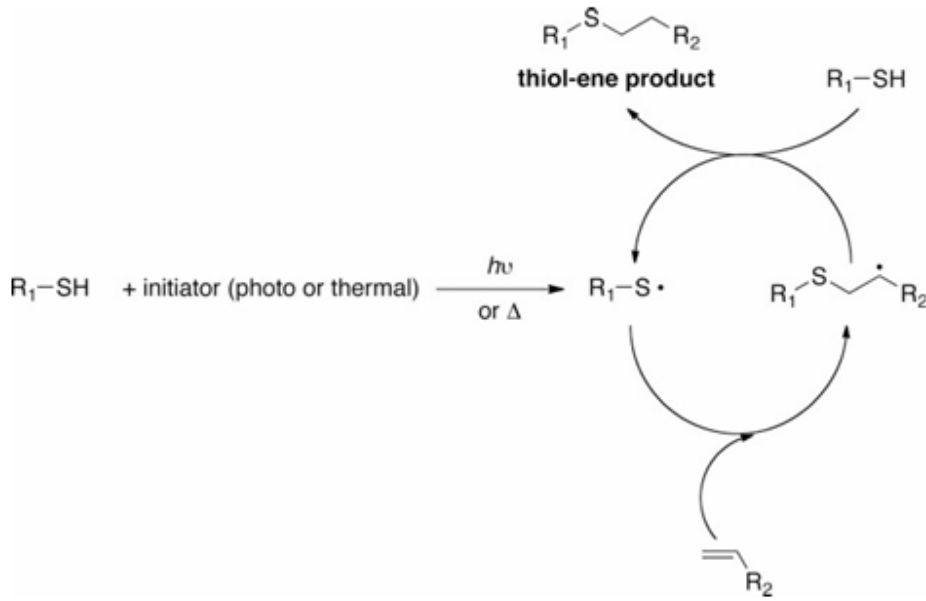
1.4.Tiyol-en Klık Kimyası ile Çapraz Bağlanma

Son yıllarda iletken polimerlerin çapraz bağlı film yapıları oldukça ilgi görmektedir. İleten polimerlerin işlenebilir ve çözünebilir özellikte olmaları, fotovoltaik cihazlar (OPV) ve ışık yayan diyotlar gibi uygulama alanlarında kullanılabilir olmaları için oldukça önemli

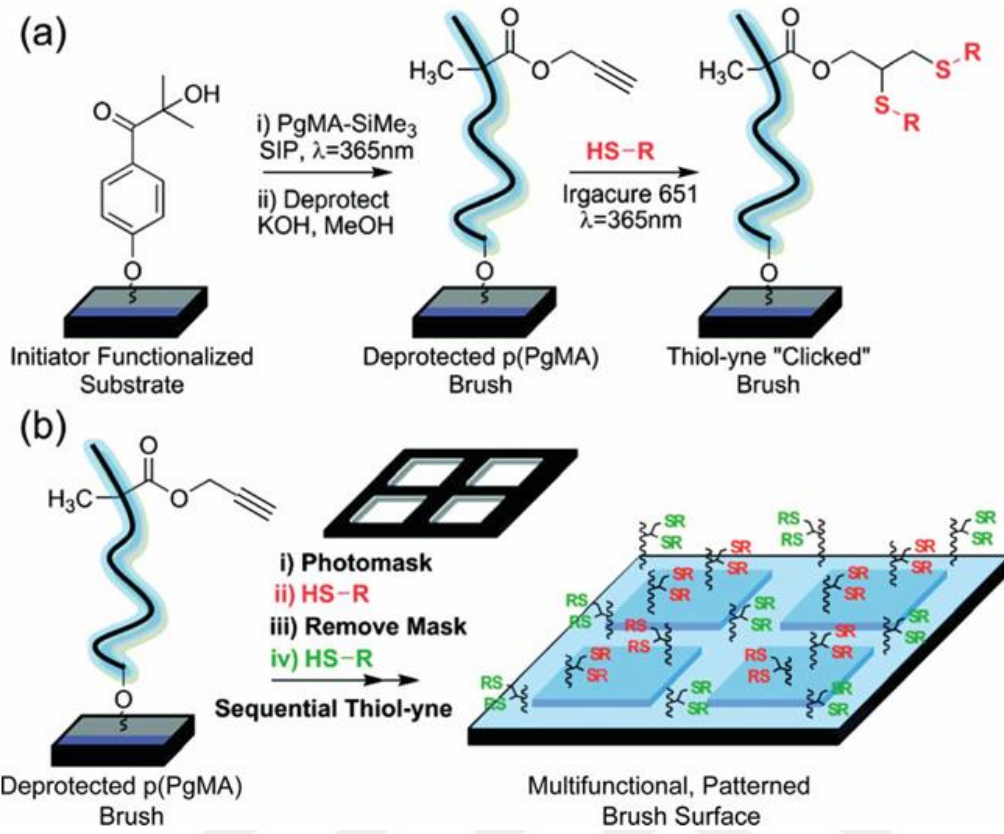
nedenlerdir. Bu özellikleri sayesinde çeşitli kaplama teknikleri ile kolaylıkla kaplamalar yapılabilir. İletkenlik özellikte olan polimerle çözelti fazında hazırlandıktan sonra, çapraz bağlanma reaksiyonu ile oluşan tabakanın çözücüler tarafından bozulması önlenir. Bununla birlikte polimer zincirlerinin birbirine kitlenmesiyle düzgün bir ağ yapısı oluşturulur. Bu sayede homojen ve şeffaf bir film yüzeyi gözlenir. Bunların beraberinde kullanılacak olan çapraz bağlayıcılar yardımıyla polimer filmlerine çeşitli özellikler katılabilir (Baycan Koyuncu vd., 2012).



Şekil 15. Tiyol-en klik reaksiyonunun şematik gösterimi (Baycan Koyuncu vd., 2012)



Şekil 16. Tiyol-en klik kimyasının gücü (Kade vd., 2010)



Şekil 17. Tiyol-en klik kimyası ile farklı tiyollerle bir alkin türevli yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi. Güneş ışığı başlatma kaynağı olarak kullanılmıştır (Kade vd., 2010)

Organik sentez alanında olan önemli gelişmelerden tiyol-en klik kimyası, reaksiyonunun oldukça seçici olması, reaksiyon prosedürünün oldukça basit olması, reaksiyon veriminin çok yüksek olması ve reaksiyon sonucunda hiç yan ürün oluşturmaması oldukça önemli avantajlara sahip olmaktadır. Optoelektronik malzemeler için film teknolojileri oldukça önemli yer tutmaktadır, film yüzeyine tiyol-en klik ile çapraz bağlanma hızlı ve basit olarak uygulanabilir olması oldukça önemlidir. UV ışık aracılığı ile film yüzeyine oluşan tiyol-en klik reaksiyonu film yüzeyinde çapraz bağlanma için önemli bir yoldur (Tasdelen vd., 2013), (Özdemir vd., 2023).

Bu tez çalışmasında yüksek fotokatalitik aktivite gösterebilecek yeni tür bir benzimidazol polimer yapılarının sentezi ile görünür ışık destekli elektrokimyasal proses ile karbondioksit indirgemesi üzerinedir. Benzimidazol polimerlerinin, farklı yapılarda sentezlenmesi ile elektrot yüzeyine tiyol-en klik reaksiyonu ile çapraz bağlanarak CO₂ indirgeme davranışlarını en iyi derecede elde etmek için görünür ışık altında foto-

elektrokimyasal denemeleri yapılmıştır. Elde edilen ölçüm sonuçlarına bakıldığında ise literatürde bulunan önemli araştırmalar düzeyinde CO₂ indirgeme sağlandığı kanıtlanmıştır. ALFBI-2 polimerinin CV-DPV grafiklerine bakıldığında dar bir potansiyel aralığında (-0.6 V- +1.0 V) +0.9 mA/cm² anodik ve -0.25 mA/cm² katodik akım yoğunluğu göstererek elektro aktifliğinin yüksek olduğunu kanıtlamıştır. Elde edilen elektrokimyasal cevaplar neticesinde literatürde bulunan farklı katalizör sistemleri ile gerçekleştirilen indirgeme performansına yakın olduğu ve BI polimerlerin görünür ışık etkileşiminde oldukça iyi bir CO₂ indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

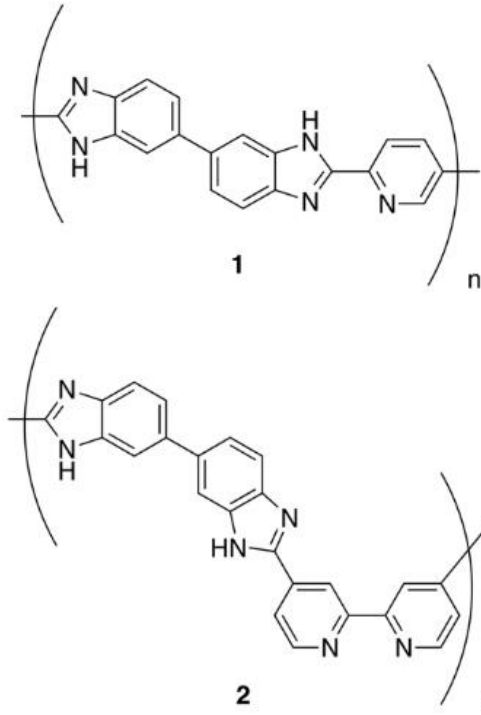


İKİNCİ BÖLÜM

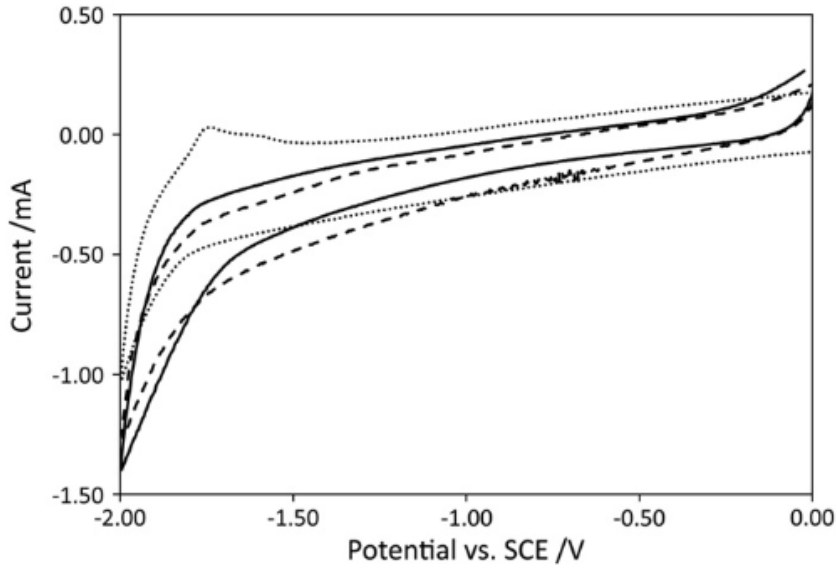
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Benzimidazol polimerler, CO₂ ve diğer gazlar için yüksek geçirgenlik göstermiştir. Benzimidazol polimerler, protonlar için yüksek iletkenliğe sahiptir ve yakıt hücrelerinde proton taşıma işleminde kullanılabilir. Benzimidazol koordinasyon polimerlerine olan ilgi, rijit, esnek, iç içe geçmiş gibi farklı yapıları ile CO₂ tutunma/tutunmadan ayrılma için farklı düzeylerde afiniteye sahip olacak şekilde tasarlanabilmesi gibi özellikleri sayesinde artmıştır. CO₂ absorplama işlemi pahalı olduğundan, buna alternatif olacak başka araştırmalar yapılmıştır. CO₂, stokiyometrik reaksiyonlar, foto-elektrokimyasal, elektrokimyasal, termokimyasal ve fotokatalitik yollarla çeşitli katma değerli kimyasallara indirgenmediği görülmüştür (Agarwal vd. Gupta 2017) (Ganesh 2014). Benzimidazol polimerlerinin CO₂ indirgeme yetenekleri şu anda sınırlı bir araştırma alanıdır Karbondioksit gazının farklı yollarla ve malzemeler ile indirgenmesine ilişkin bazı çalışmalar ise aşağıda özetlenmiştir.

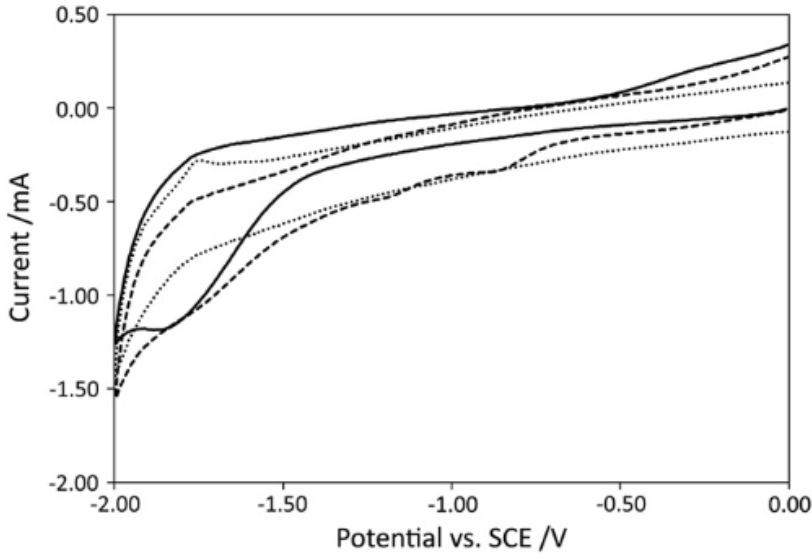
Kaneo vd. (1999), tetraetilamonyum perklorat-metanol elektrolit çözeltisi içinde elektrokimyasal olarak CO₂'nin indirgenmesi, -30 °C olan çok düşük bir sıcaklıkta bakır tel elektrotu ile incelenmesini sunmuşlardır. CO₂'den elektrokimyasal indirgeme ile elde ettikleri ürünler, metan, karbon monoksit formik asit ve etilen olmuştur. Optimum deney şartlarında gerçekleştirilen CO₂'nin elektrokimyasal indirgemesinde elde ettikleri metan, karbon monoksit, formik asit ve etilenin faradaik verimlilikleri sırası ile %28,1-67,8,23,2-7,2 olacak şekilde üretmişlerdir. -30 °C ortam sıcaklığında CO₂ indirgeme deneylerine karşılık olarak rekabetçi olan hidrojen oluşum reaksiyonunun verimliliğini bu yapmış oldukları CO₂ indirgeme çalışmasıyla %10,1'in altına düşürmüşlerdir (Kaneco vd., 1999).



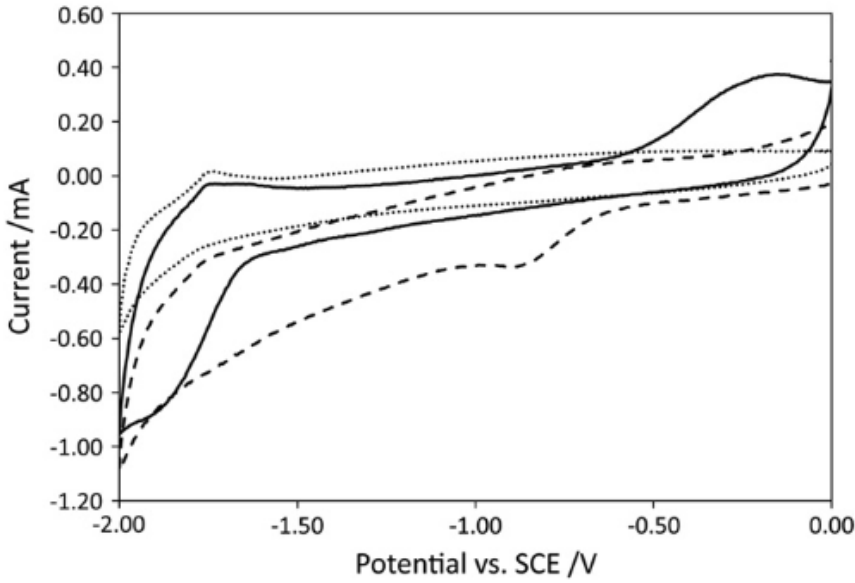
Şekil 19. Bipiridin ve benzimidazol içeren polimer yapılar (*Smith vd., 2010*)



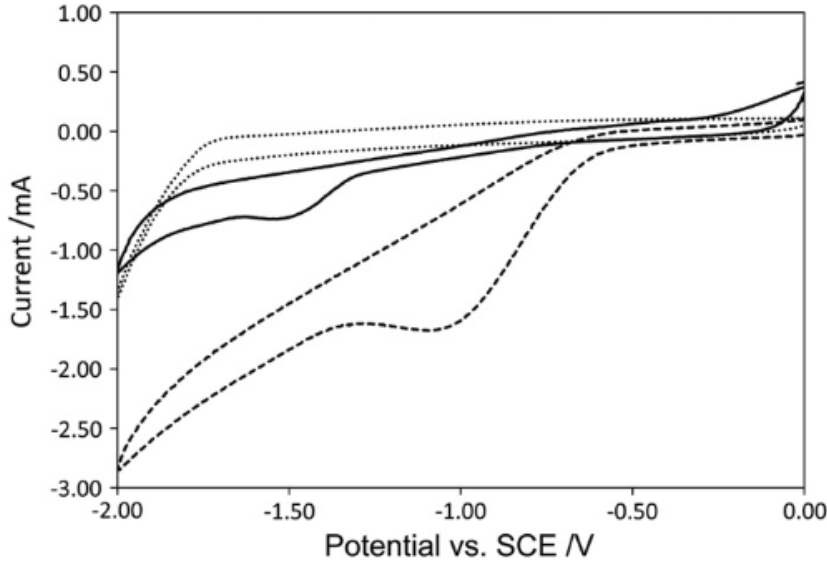
Şekil 20. Boş (noktalı çizgi) elektrodun ve PPyBBIM'in (düz çizgi) döngüsel voltagramları ve N₂ ile temizlenmiş, "kuru" asetonitril çözeltisinde PBPyBBIM (kesikli çizgi) kaplı elektrotlar (*Smith vd., 2010*)



Şekil 21. Boş elektrot (noktalı çizgi) ve PPyBBIM (düz çizgi) ve PBPpyBBIM (kesikli çizgi) kaplı elektrotların CO₂ ile temizlenmiş, "kuru" asetonitril çözeltisindeki döngüsel voltammogramları (Smith vd., 2010)

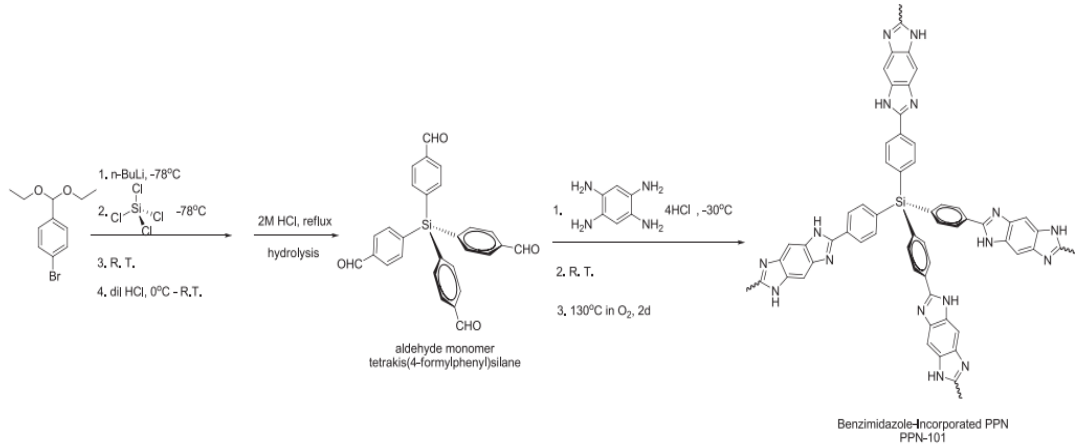


Şekil 22. Boş bir elektrotun (noktalı çizgi) ve PPyBBIM (düz çizgi) ve PBPpyBBIM (kesikli çizgi) kaplı elektrotların N₂ ile temizlenmiş, "ıslak" asetonitril çözeltisindeki döngüsel voltammogramları. Elektrotlar daha önce CO₂ ile temizlenmiş, "kuru" asetonitril çözeltisinde çevrilmiştir (Smith vd., 2010)

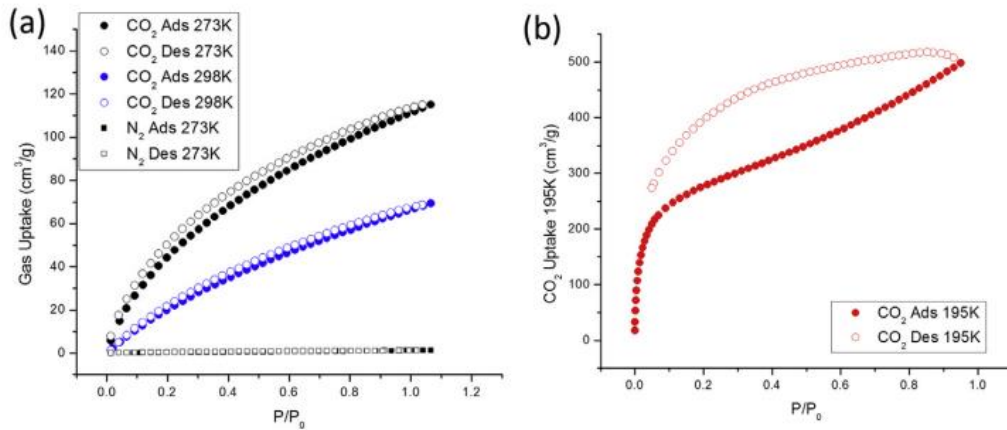


Şekil 23. Boş elektrot (noktalı çizgi) ve PPyBBIM (düz çizgi) ve PBPyBBIM (kesikli çizgi) kaplı elektrotların CO₂ ile temizlenmiş, "ıslak" asetonitril çözeltisindeki döngüsel voltammogramları (Smith vd., 2010)

Zhang vd. (2013) çalışmalarında ticari olarak temin edilebilir malzemelerden kolay iki adımlı bir sentez yoluyla, kendiliğinden fonksiyonelleşmiş bir gözenekli ağ olan PPN-101 hazırlamışlardır. Gözenekli Polimer Ağları (PPNs), yüksek kararlılıkları ve kolay fonksiyonelleştirme süreçleri nedeniyle, karbondioksit tutma için ilgi çekici yeni bir kategori oluşturan gelişmiş gözenekli malzemelerdir. Bu çalışmada araştırmacılar PPN-101, sentezi kolay bir silisyum merkezli aldehit monomer ve piyasada bulunan bir amin monomerinden hazırlamışlardır (şekil 24). Bu sentez yaklaşımları, üretim maliyetini önemli ölçüde düşürürken, yapıda benzimidazol birimlerinin bulunması yüksek CO₂ seçiciliği sağlamıştır. Zengin benzimidazol içerikli PPN-101 malzemesi, mükemmel bir CO₂ seçiciliğine sahip olacak şekilde tasarlamışlardır. Sonuç olarak hem yüksek verimli hem de düşük üretim maliyetli bir karbon yakalama malzemesi olan, benzimidazol içeren yeni bir gözenekli polimer ağ olan PPN-101'i başarıyla sentezlemişlerdir. Benzimidazol birimlerinin dahil edilmesi sayesinde, PPN-101'in 273 K'deki CO₂ tutma kapasitesi 115 cm³/g'a ve hesaplanan CO₂/N₂ seçiciliği 199'a ulaştığını yapmış oldukları çalışma ile tespit etmişlerdir (Zhang vd., 2014).

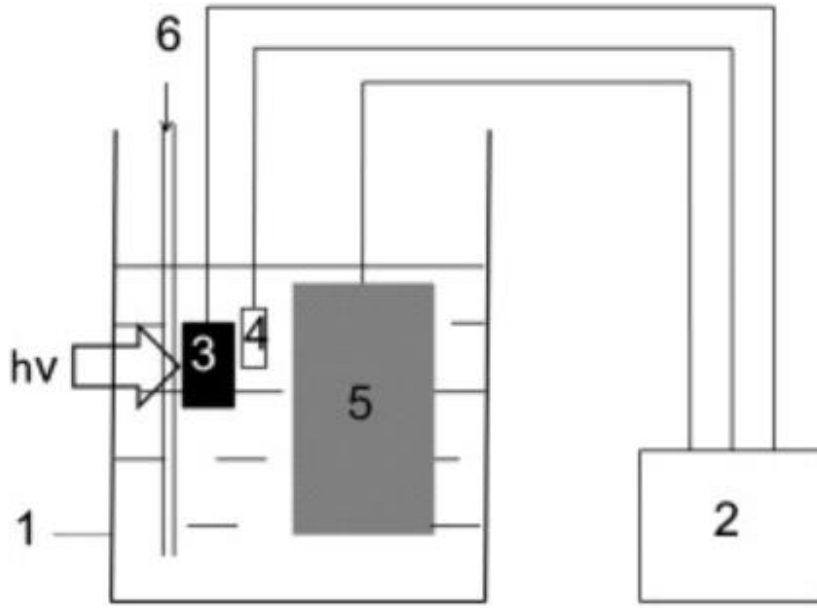


Şekil 24. Aldehit monomer (tetrakis (4 formilfenil)silan) ve PPN-101 sentezleri (Zhang vd., 2014)

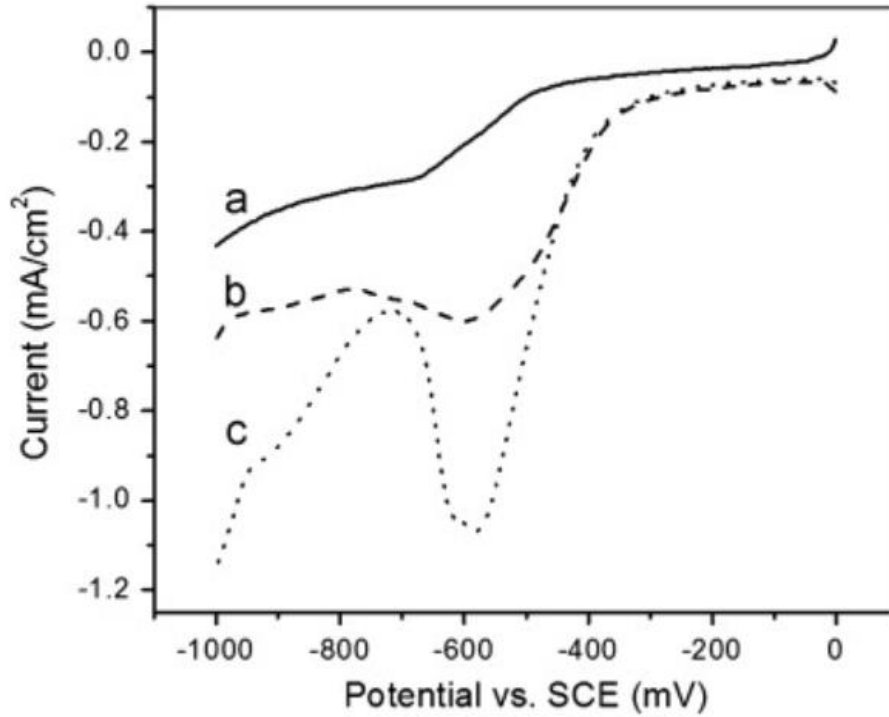


Şekil 25. a) 273 K ve 298 K'deki CO₂ izotermi ve 273 K'deki N₂ izotermi. (b) 195 K'deki CO₂ izotermi (Zhang vd., 2014)

Yuan vd. (2013), güneş ışıklarıyla etkileştirilerek foto-elektrokimyasal indirgeme reaksiyonu ile CO₂'yi metanole indirgeme yapmışlardır. Reaksiyonu kuvars cam beher içerisinde (şekil 26), burada foto katot olarak Cu-In alaşım tabakasının elektro kaplanması ve ardından kükürtlemesiyle elde edilen p-CuInS₂ malzemesini kullanarak hazırlamış oldukları ince filmlerle gerçekleştirmişlerdir. Piridinyum iyonunu eş katalizör olarak kullanarak %97 oranında faradayik verimlik elde ederek, 20 mV potansiyel şartlarında CO₂'yi metanole indirgeyebilmişlerdir (Yuan vd., 2013).

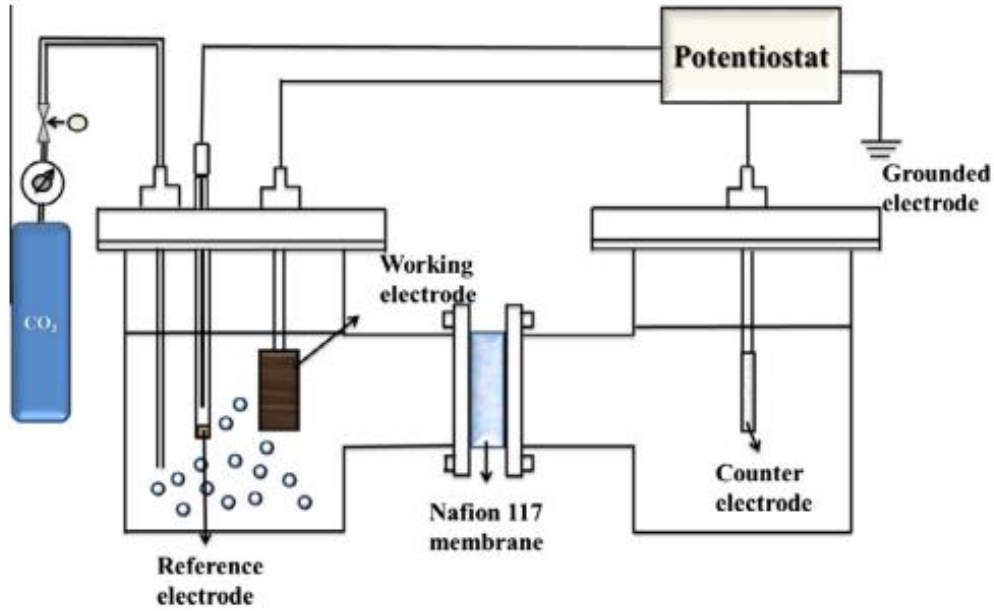


Şekil 26. Foto-elektrokimyasal indirgeme düzeneğinin şeması. 1-Kuvars cam beher, 2-elektrokimya çalışma istasyonu, 3-CuInS₂ ince film elektrodu, 4-SCE, 5-grafit levha karşı elektrodu, 6-CO₂ girişi (Yuan vd., 2013)

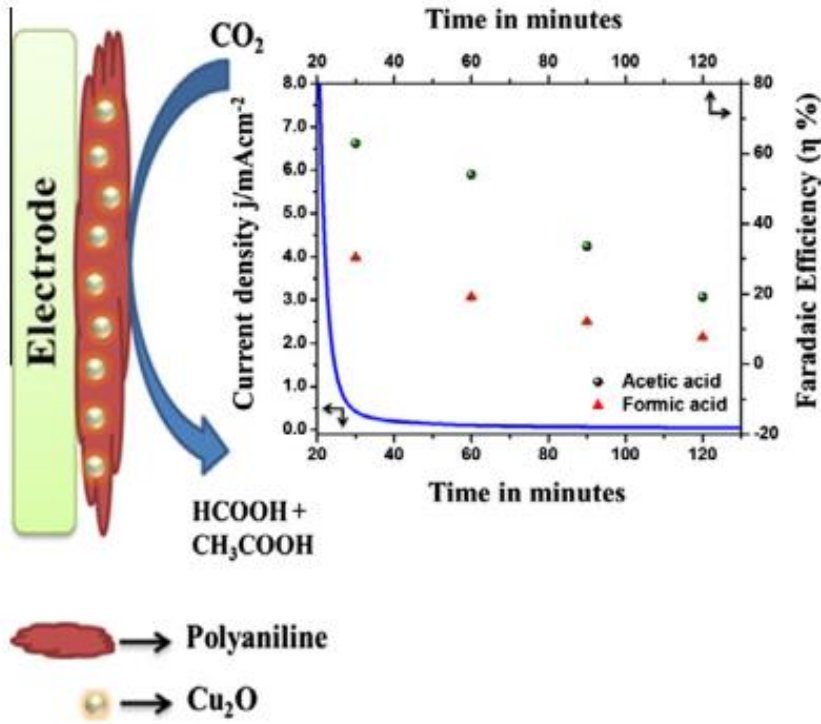


Şekil 27. 10 mM piridin varlığında aydınlatılmış p-CuInS₂ elektrodunun pH 5,2'de azot veya CO₂ ortamında voltametrik tepkisi (a) karanlıkta, (b) N₂ ile aydınlatma ortamında ve (c) CO₂ ile aydınlatma ortamında (Yuan vd., 2013)

Başka bir çalışmada Crace vd. (2014), 0.1 M tetrabütülamonyum perklorat-metanol (TBAP-MeOH) elektrolit çözeltisinde Cu_2O nanoparçacıkları içeren polianilin matrisi (PANI/ Cu_2O) kullanılarak CO_2 gazının elektrokimyasal indirgemesi incelemiştir. CO_2 indirgeme deneylerini Nafion membran ile ayrılmış, anodik ve katodik bölmeleri olan H tipi bir hücrede gerçekleştirmişlerdir. İnce film halinde hazırladıkları katalizör, sabit akım şartlarında ve döngüsel voltametri tekniği ile hazırlamışlardır. Hazırladıkları katalizör ile CO_2 'nin indirgemesi 0,3 V polarizasyon potansiyelinde formik asit ve asetik asit sırası ile %30,2 ve %63 gibi oldukça iyi bir faradaik verimlilikte elde etmeyi başarmışlardır (Grace vd., 2014).

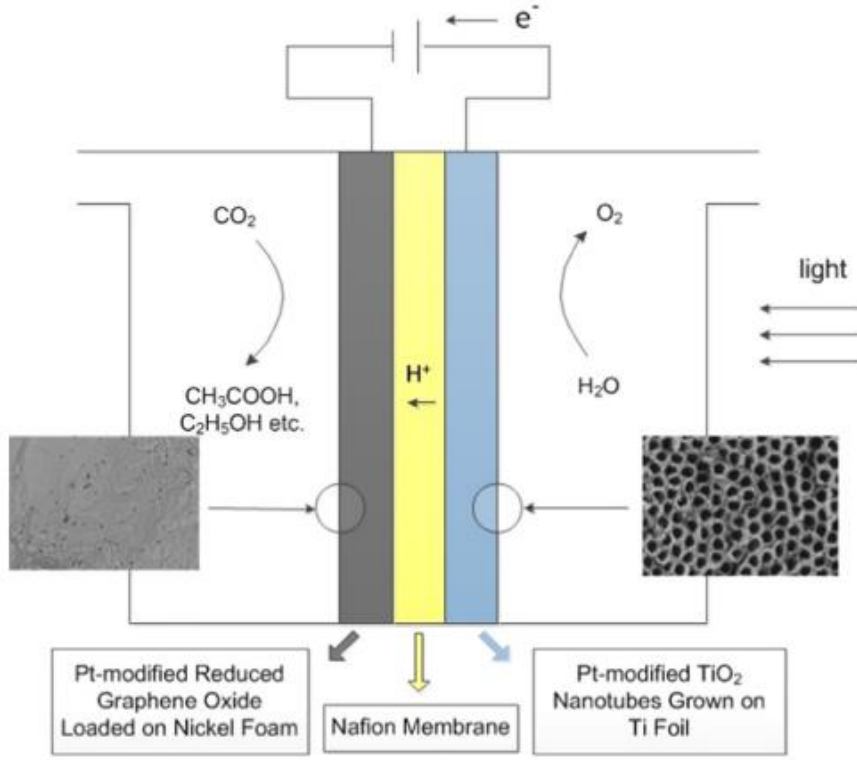


Şekil 28. H tipi membran bazlı elektrokimyasal hücrenin şeması (Grace vd., 2014)



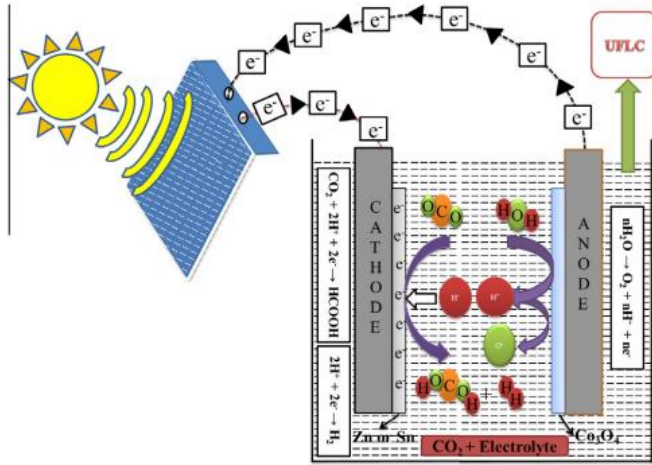
Şekil 29. PANI / Cu₂O esaslı malzemenin elektrot yüzeyindeki yapısı ve CO₂ indirgeme faradaik verimliliği grafiği (Grace vd., 2014)

Bu alanda yapılan başka bir çalışmada, PT-RGO polimerindeki foto-elektrokimyasal hücrelerdeki bazı değerler araştırılmıştır. Bu değerlerin istenilene yakın olması halinde karbonun dönüşüm oranının artacağını düşünmüşlerdir. Bu bağlamda, kullanılan polimerin indirgenme süresi ve karbondioksit dönüşümü üzerindeki etkisi, pH değeri, kullanılacak katalizörün gözenek boyutu ve uygulanacak voltaj değerinin ilişkisi incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda, karbonun ilk olarak dönüşümünün arttığı fakat polimerin indirgenme süresi uzadıkça elektrolit pH yükseldiği ve nikel köpüğünden olan katalizörün gözenek boyutunun azaldığı gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, uygulanan voltajın artmasıyla birlikte karbon atomu dönüşümünde sürdürülebilir bir artış gözlemlenmiş, fakat CO₂ indirgeme ürünlerinin mevcut verimliliği uygulanan voltaj sınırını aştığında azaldığını tespit etmiştir. Gerekli şartlar sağlandığında CO₂ azaltımının sıvı ürün seçiciliği %99'a ulaşmıştır. Bu çalışmadan çıkarılan sonuç CO₂ indirgenmesinin potansiyel bir uygulama alanı olduğunu göstermiştir (Cheng vd., 2015).

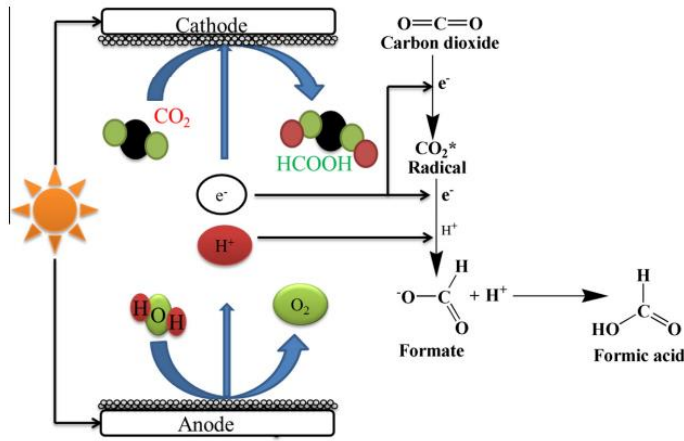


Şekil 30. CO₂ indirgemesinde kullanılan foto-elektrokimyasal hücrenin şeması (Cheng vd., 2015)

Yadav ve Purkait tarafından 2015 yılında ele alınan bu makalede güneş enerjisi kullanarak Zn ve Sn elektrokatalizörleri üzerinde CO₂'nin indirgenmesi araştırılmıştır. Bu elektrokatalizörleri, foto-elektrokimyasal olarak CO₂ gazının indirgeme deneylerinde katot olarak kullanmışlardır. İndirgeme deneylerini farklı konsantrasyon şartlarında sodyum ve potasyum bikarbonat sulu elektrolit ortamlarında gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada ucuz elektrokatalizörler kullanarak, 10 dakikada 0,2 M KHCO₃ ve NaHCO₃ elektrolitlerinde CO₂'nin formik aside dönüşümünü gözlemişlerdir (Yadav vd., 2016).

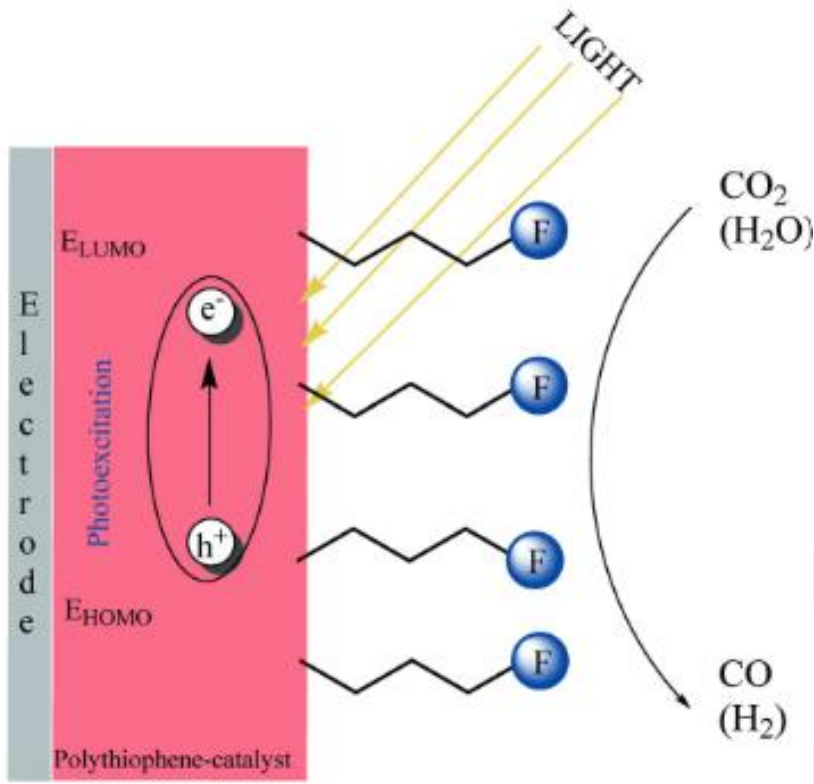


Şekil 31. CO₂'nin foto-elektrokimyasal indirgenmesi için deneysel düzenek (Yadav vd., 2016)

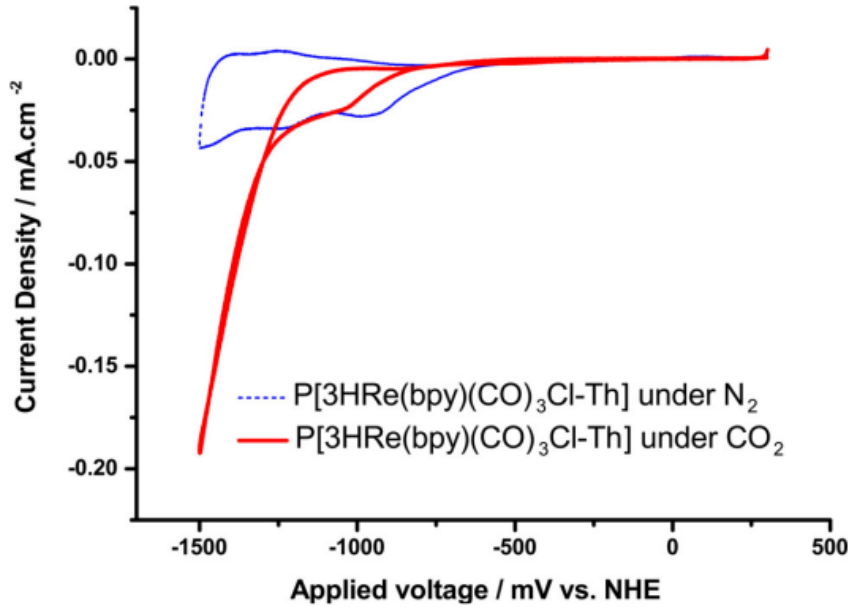


Şekil 32. CO₂'nin HCOOH'a foto-elektro indirgenmesinin temel mekanizması (Yadav vd., 2016)

Son yıllarda gerçekleştirilmiş olan bir diğer çalışma ise Apaydin vd. (2016) tarafından, CO₂ indirgeme deneyleri politiyofenler kullanılarak foto-elektrokimyasal süreç ile denenmiştir. Deneyler CO₂ doyurulmuş asetonitril ve sulu elektrolitlerde aydınlatma altında ve karanlık ortam şartlarında denenmiştir. IR ve gaz kromatografisi ile CO oluşumunu incelemişlerdir. Yüzeyin sınırlı işlemleri nedeniyle yüksek ilk verimliliğe sahip olsa da fotoelektrot yüzeyinde bu tür katalizörlerin hareketsiz hale getirilmesinin endüstriyel olarak çekici hale gelebileceği sonucuna varmışlardır (Apaydin vd., 2016).



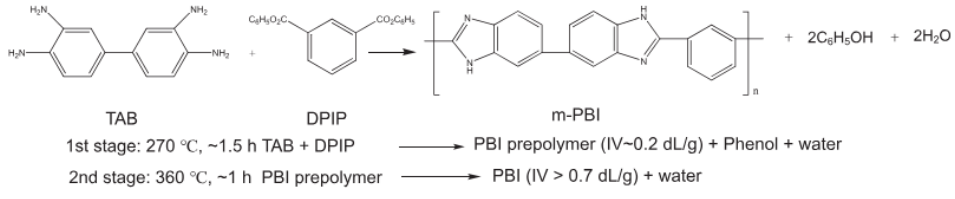
Şekil 33. Polimerik katalizörün ışıkla ışınlanmasıyla çalışma prensibi (Apaydin vd., 2016)



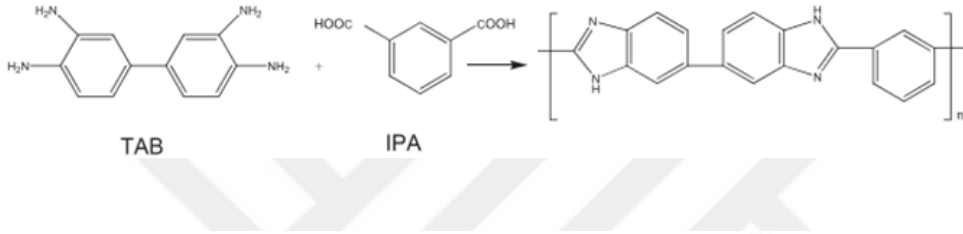
Şekil 34. Foto-elektrokimyasal yöntem ile indirgenme verimi (Apaydin vd., 2016)

Cong vd. (2021) yaptıkları derlemede polibenzimidazoller (PBI'ler) ve benzimidazole bağı polimerlerin (BILP'ler), zorlu koşullar altında kullanılmak üzere son derece yüksek termal stabiliteye ve mükemmel kimyasal dirence sahip olduğunu bildirmişlerdir. PBI bazlı membranlar, gaz ayırma (ayrıca BILP membranlar), organik solvent nanofiltrasyonu, su arıtma, pervaporasyon ve yüksek sıcaklıkta proton değişimi için kapsamlı bir şekilde incelemesini bu makalede kapsamlı olarak araştırmışlardır. Bu makalede yapılan bazı araştırmalar hakkında bilgiler verilmiştir. Choi ve ark. vakum yoluyla yüzey işleme tabi tutulmuş polibenzimidazol (PBI-HFA) üzerine paladyum çöktürerek, PBI-HFA membranının H_2/CO_2 ayırım performansını ($300^\circ C$ 'de 0.99 GPU, seçicilik 21.74) etkili bir şekilde artırarak, PBI-HFA yüzeyinin hidrofiliğini artırmıştır. Chung ve ark. H_2/CO_2 ayırımı için yüksek geçirgenlik ve yüksek seçiciliğe sahip Matrimid karışımı PBI membranları üretmiştir. Coronas ve ark. PBI'yi PIM'lerle karıştırarak yoğun ve asimetric PIM-EA(H_2)-TB membranlarını hazırladı. Elde edilen membranlar, PIM'lerin yüksek geçirgenliğini ve PBI'nin yüksek seçiciliğini etkili bir şekilde birleştirir. Ayrıca, ana zincir kimyasının ve yapısının H_2/CO_2 geçirgenlik seçiciliği üzerindeki etkisini araştırmak için, geçirgenliği artırmak (örneğin 997.2 Barrer'e kadar) veya seçiciliği artırmak (örneğin 32'ye kadar) için çeşitli yapılara sahip bir dizi PBI membranı üretilmiştir. Lin ve ark. poliprotik asitlerle çapraz bağlanmış PBI membranlarının H_2/CO_2 ayırım performansını iyileştirdiğini bildirdi. Bu modifiye yöntemi basit ama etkilidir. Diğer yöntemlerde ise Li ve ark. asimetric içi boş fiber PBI membranlarını çapraz bağlamak için 1,4-dibromobutan kullanmıştır. Chung ve ark. ise $150^\circ C$ 'de H_2/CO_2 ayırımı için PBI membranları hazırlamak üzere yeni bir çift çapraz bağlama yöntemi bildirmiştir (Cong vd., 2021).

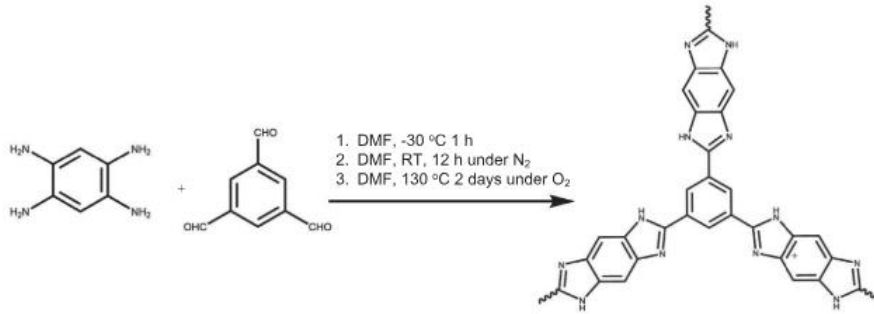
(a) İki aşamalı eriyik-katı polimerizasyon



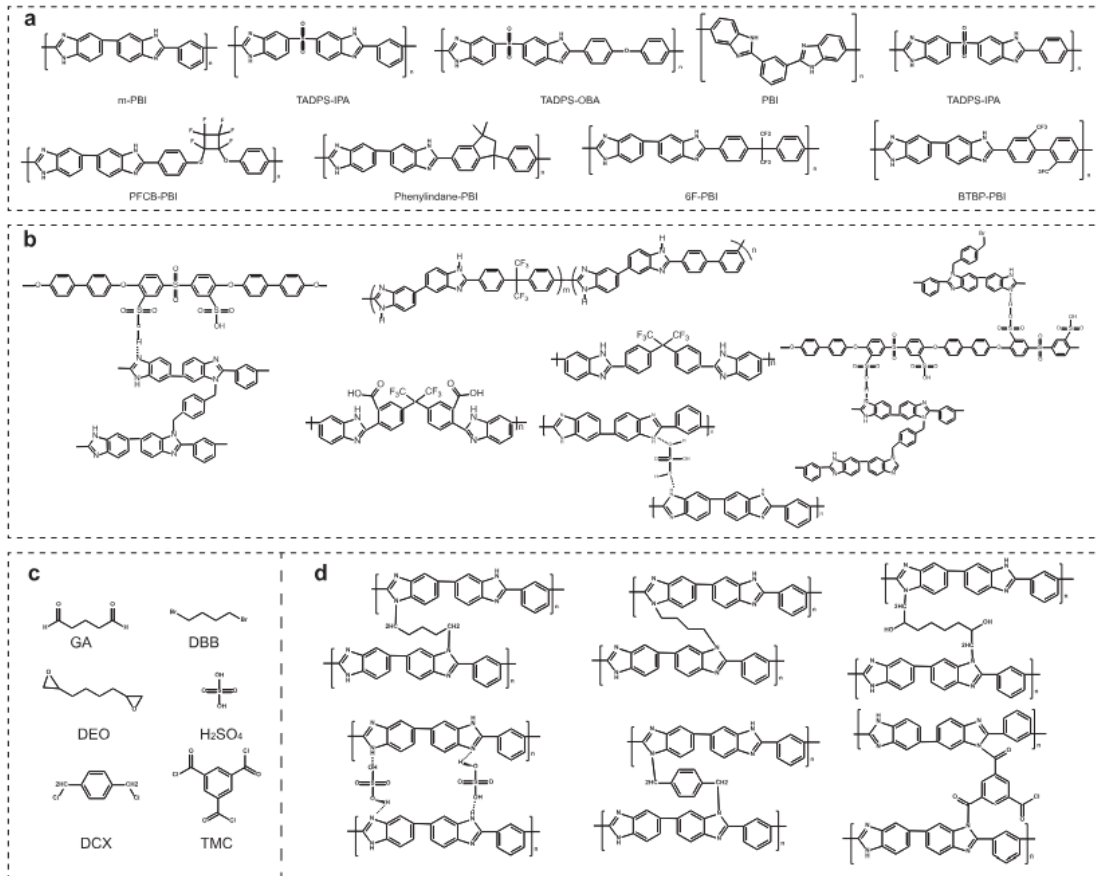
(b) Çözelti polimerizasyonu



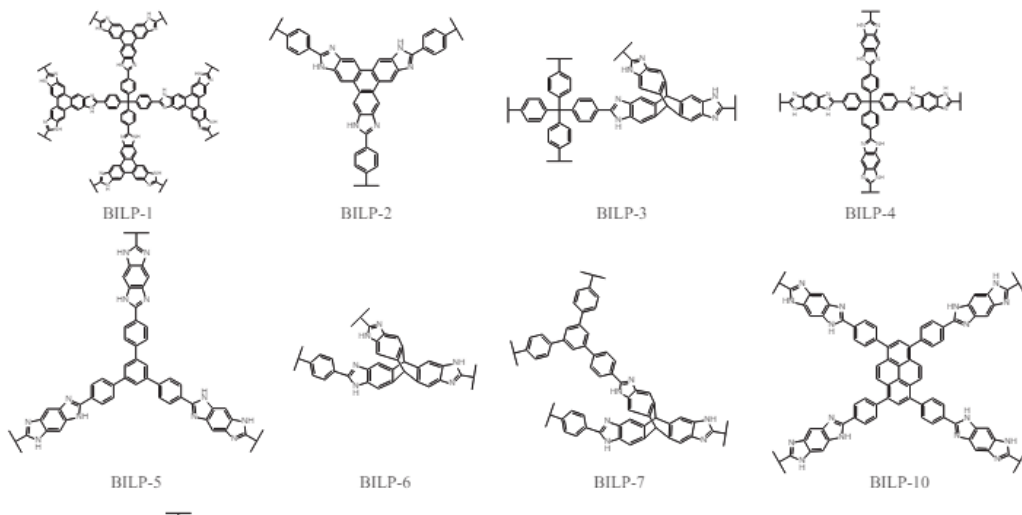
C



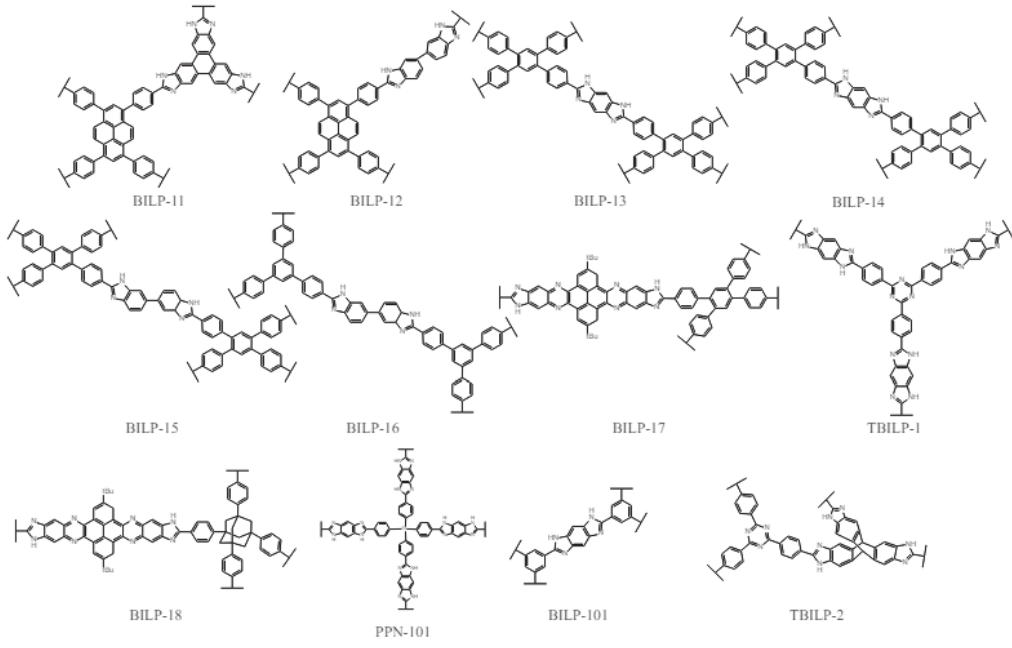
Şekil 35. Prototipik (a ve b) PBI (m-PBI) ve (c) BILP (BILP-101) malzemelerinin sentez rutinleri (Cong vd., 2021)



Şekil 36. (a) PBI'ların, (b) modifiye PBI'ların, (c) PBI'lar için çapraz bağlayıcıların ve (d) çapraz bağlı PBI'ların temsili kimyasal yapıları (Cong vd., 2021)

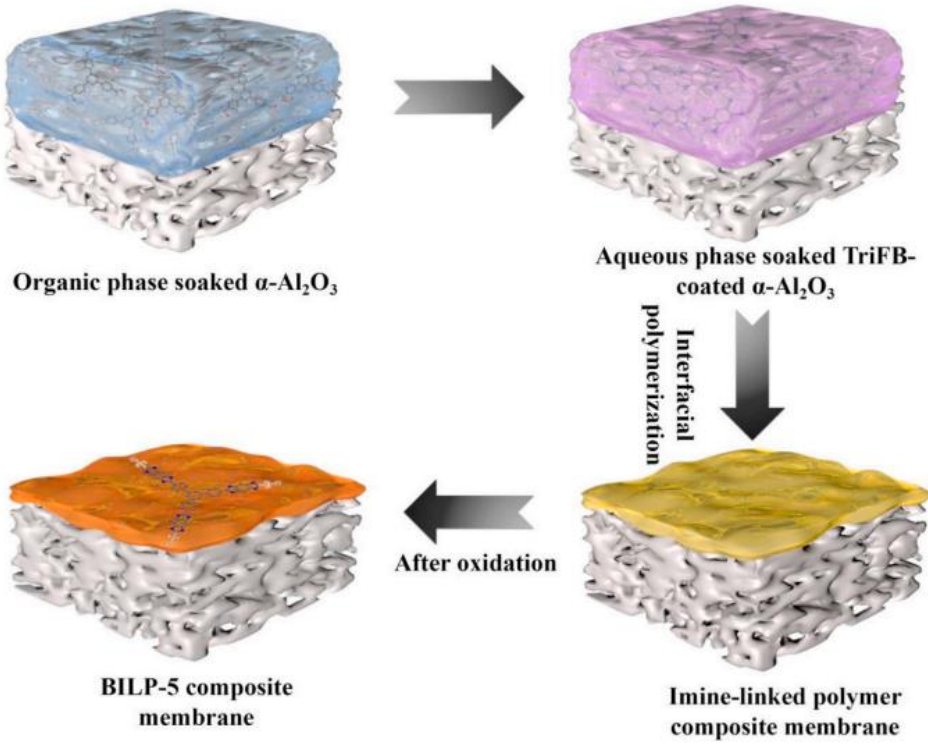


Şekil 37. BILP'lerin temsili kimyasal yapıları (Cong vd., 2021)

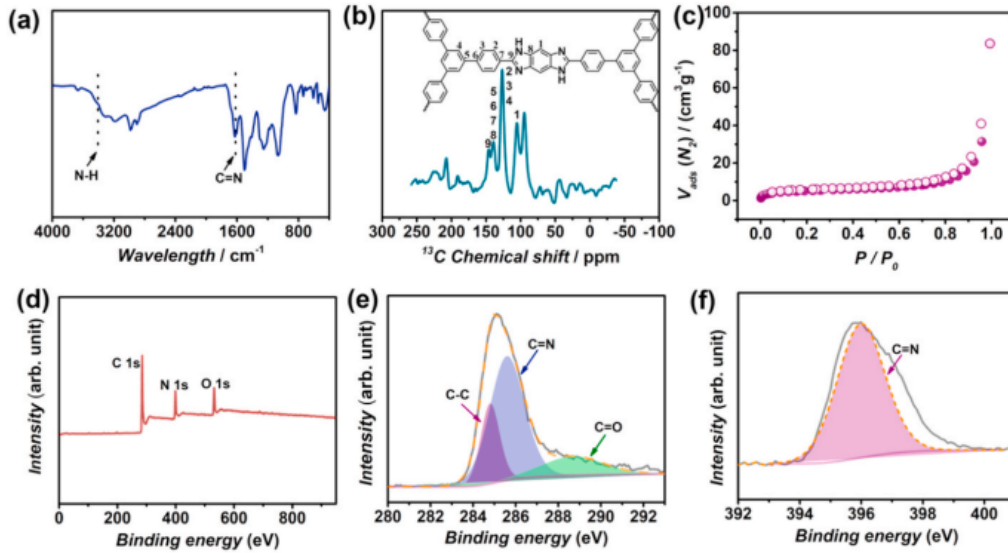


Şekil 38. BILP'lerin temsili kimyasal yapıları (Cong vd., 2021)

Duan, Li vd. (2023) yaptıkları çalışmada BILP-5 membranı, α -Al₂O₃ destek üzerine kullanışlı ve kolay uygulanabilir bir arayüzey polimerizasyonu kullanılarak üretmişlerdir. Özellikle, α -Al₂O₃ destek önce bir süre yağ fazına batırılmış, ardından destek su fazına aktarmışlardır. Yağ fazını önce dökme yöntemi ve ardından α -Al₂O₃ desteklere su fazı dökmek, geleneksel olarak önce su fazını sonra yağ fazını desteklere dökme yönteminden daha hızlı bir arayüzey polimerizasyon reaksiyon hızı sağlamıştır. Elde edilen BILP-5 membranı, oda sıcaklığında H₂/CO₂ ayırımında yüksek bir performans sergilemiştir. Bu performans, arayüzey polimerizasyon reaksiyon süresi ve gaz ayırma test parametreleri hassas bir şekilde kontrol edilerek elde edilmiştir. BILP-5'in başarılı bir şekilde sentezlenmesi XRD, ATR-FTIR, ¹³C NMR ve XPS ölçümleri ile doğrulamışlardır. 2 saat reaksiyon süresine sahip optimize edilmiş BILP-5 kompozit membran, oda sıcaklığında tatmin edici bir H₂/CO₂ seçiciliğini sergilediğini tespit etmişlerdir. Bu sonuç, 2008 Robeson üst sınırını aşan bir H₂/CO₂ ayırımı sunmaktadır. İki gazın difüzyon ve çözünürlüğü moleküler dinamik simülasyonları ile elde etmişlerdir. BILP-5'teki H₂/CO₂'nin genel simüle edilmiş seçiciliği deneysel değerleri ile tutarlıdır ve H₂/CO₂'nin seçici olarak ayrılmasının gazların difüzyonu tarafından kontrol edildiği sonucuna varmışlardır (Duan vd., 2023).



Şekil 39. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ destekli BILP-5 membranının sentezi şeması (Duan vd., 2023)



Şekil 40. a) ATR-FTIR spektrumu, (b) ^{13}C CP/MAS spektrumu, (c) 77 K'de N_2 adsorpsiyon (kapalı semboller) /desorpsiyon (açık semboller) izotermi (d) XPS araştırma spektrumu ve (e) 2 saat reaksiyon süreli BILP-5 filmlerinin C 1s ve (f) N 1s spektrum desenleri (Duan vd., 2023)

Tablo 6

Önceki çalışmaların karşılaştırması

Kaynak	Elektrot/ Malzeme Türü	CO ₂ İndirgeme Yöntemi	Elektrolit Ortamı	Ürünler	Çalışmanın Avantajı
(Kaneco vd., 1999)	Bakır tel	Elektrokimyasal indirgeme	Tetraetilamonyum perklorat-metanol elektrolit çözeltisi	CO, CH ₄ , CH ₃ OH	Oldukça düşük bir sıcaklık olumlu deney ortamı
(Smith vd., 2010)	Bipiridin ve BI birimlerinden oluşan polimerler	Elektrokimyasal indirgeme	Sulu CO ₂ ortamı	CO, HCOOH	Azot bakımından zengin polimerlerin katalitik etkisi
(Zhang vd., 2014)	BILP	CO ₂ adsorpsiyonu	Kuru ortam	-	Kararlı sıcaklık ve düşük maliyetli olarak CO ₂ adsorplama
(Yuan vd., 2013)	p-CuInS ₂ ince filmi	Foto-elektrokimyasal indirgeme	Güneş ışığı etkili sulu ortam	CH ₃ OH	Güneş ışınlarının etkisiyle CO ₂ 'den metanol üretimi
(Grace vd., 2014)	polianilin matrisi (PANI/Cu ₂ O) ince film	Elektrokimyasal indirgeme	0.1 M tetrabutilamonyum perklorat-metanol (TBAP-MeOH) elektrolit çözeltisi	HCOOH, CH ₃ COOH	H tipi hücre kullanarak oldukça yüksek faradaik verimlilikte formik asit ve asetik asit eldesi
(Cheng vd., 2015)	PT-RGO polimeri ve nikel köpüğü katalizörü	Foto-elektrokimyasal CO ₂ dönüşümü	-	CH ₃ COOH C ₂ H ₂ OH	H tipi hücrede CO ₂ dönüşümü
(Yadav vd., 2016)	Zn ve Sn elektrokatalizör	Foto-elektrokimyasal indirgeme (güneş destekli)	0,2 M KHCO ₃ ve NaHCO ₃ sulu ortam elektrolitleri	HCOOH	Düşük maliyetli elektrotlar tercih edilerek solar destekli CO ₂ dönüşümü
(Duan vd., 2023)	BILP membranlar	CO ₂ ayırma	DeneySEL ortam	-	Yüksek CO ₂ ayırma etkinliği

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL YÖNTEM

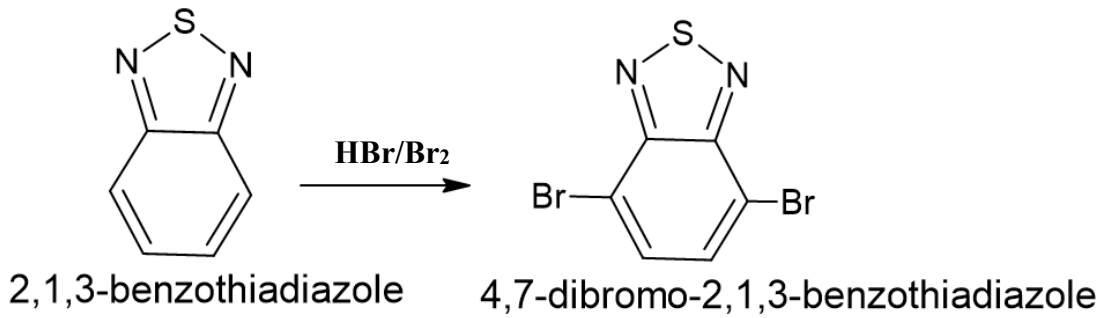
3.1. Materyal

4,7-dibromo-2-heptin, floren, toluen, potasyum karbonat (K_2CO_3), tetrakis(trifenilfosfin)-paladyum(0), tetra etil amonyum hidroksit, metanol (CH_3OH), potasyum hidroksit (KOH), iyodo metan (CH_3I), tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat ($TBAPF_6$), asetonitril (ACN), potasyum bikarbonat ($KHCO_3$), Dimetilformamid (DMF), BD-50 (Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate)), diklorometan (DCM), Tetrakis(trifenilfosfin)-paladyum (0) ($Pd(PPh_3)_4$), argon (Ar), karbondioksit (CO_2), Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, TCI-Cehmicals ve Merck gibi ticari tedarikçilerden temin edilmiştir.

Elektrokimyasal deneylerde, referans elektrot olarak gümüş tel, karşıt elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak platin levha kullanıldı.

3.2. Kimyasal Sentez Basamakları

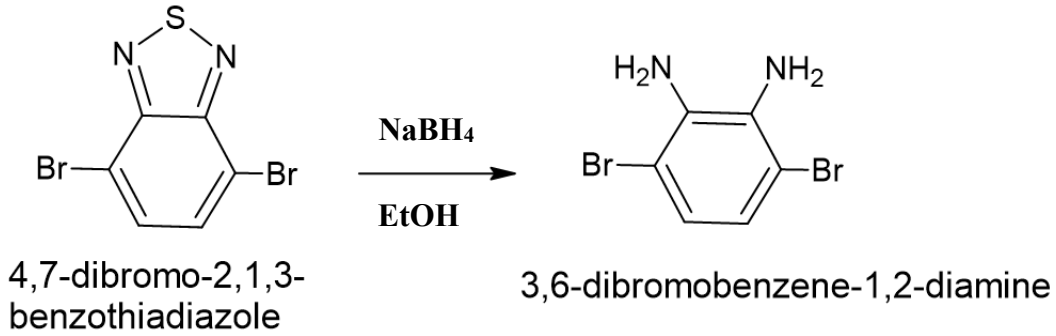
3.2.1. 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole sentezi



Şekil 41. 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole sentez reaksiyonu

2,1,3-Benzothiadiazole (5 g/36,72 mmol) çift boyunlu bir balon içerisine alındı ve 125 ml HBr içinde çözüldü. Oda sıcaklığı şartlarında 25 ml HBr ve Br₂ (3,5 ml) karışımı damla damla olacak şekilde balona ilave edildi. Bu işlem tamamlandıktan sonra karışım 6 saat boyunca 100 °C'de reflux edildi. Deney süresi sonunda sonlandırılarak oda sıcaklığına soğutuldu ve sonrasında karışım çökmesi için soğuk suya döküldü. Çöken malzeme süzüldü ve bol saf su ile yıkanarak vakum altında kurutuldu.

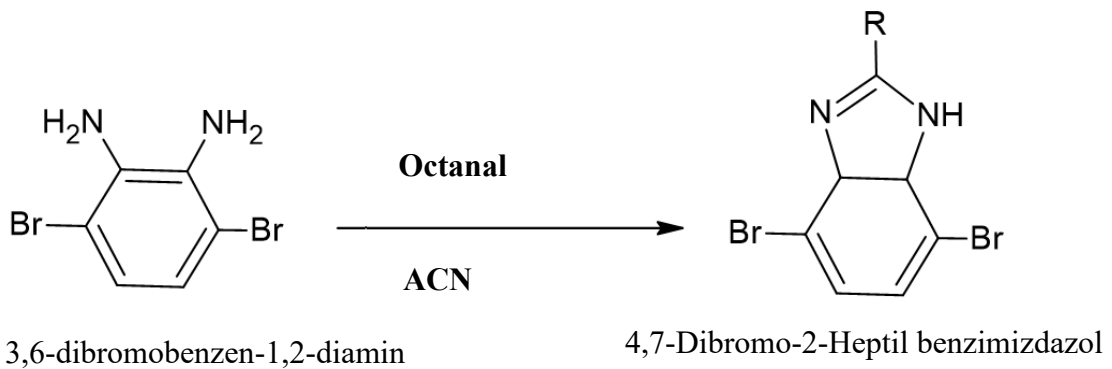
3.2.2. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin sentezi



Şekil 42. 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin sentez reaksiyonu

4,7-Dibromo-2,1,3-Benzothiadiazole (10g/34 mmol) çift boyunlu balon içerisine alındı ve balon soğuk su banyosu içerine oturtularak 300 ml THF ile çözüldü. Tamamen çözünen karışımın üzerine 600 ml etanol eklendi ve yaklaşık 30 dakika sonra bir spatül kadar kobalt klorür eklendi ve 15 dakika boyunca karışması sağlandı. Bu karışma süresinin ardından belirli zaman aralıkları ve miktarlarda toplam 23 g (607,98 mmol) olacak şekilde NaBH_4 eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat boyunca karışmaya bırakıldı. Kobalt klorürden karışımı arındırmak için ilk olarak karışım süzüldü ve tamamen kuruyana kadar evaporatör yardımı ile uçuruldu. Elde edilen katı soğuk suda çöktürülerek tekrar süzüldü ve üzeri bol saf su ile yıkandı ardından vakum etüvünde kurutuldu.

3.2.3. 4,7-dibromo-2-heptil benzimidazol sentezi

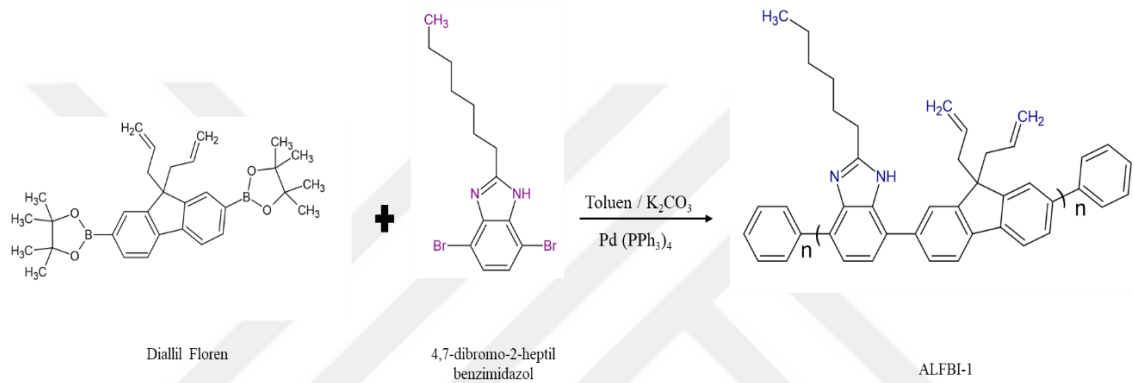


Şekil 43. 4,7-Dibromo-2-Heptil benzimidazol sentez reaksiyonu

3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (1,5 g/5,64 mmol) 50ml'lik çift boyunlu balon içerisine alındı ve 0,9 ml (5.7 mmol) octanal ve 18 ml ACN ile çözüldü. Ayrı olarak

amonyum seryum (IV) nitrat (0,3 g/ 0,55 mmol) 2,4 ml hidrojen peroksit içerisinde çözündürülerek karışıma eklendi. Reaksiyon 85 °C’de bir gün boyunca geri soğutucu ile reflux edildi. Bir gün sonunda reaksiyon sonlandırılarak evaporatör ile çözücüsü uçuruldu. Elde edilen ham ürün kloroform ile çözüldü ve kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı (silika jel, yürütücü faz: CHCl₃).

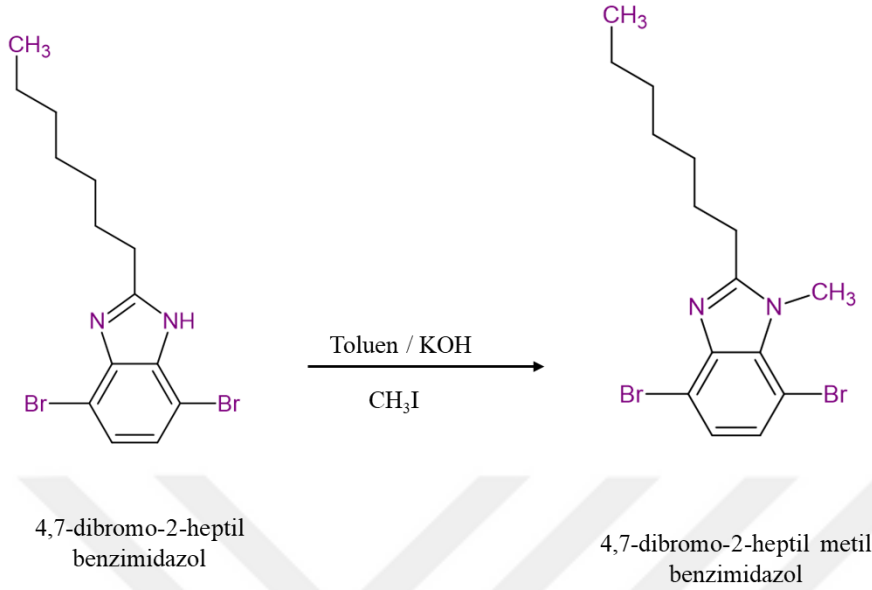
3.2.4. 4,7-Dibromo-2- Heptil Benzimidazol-9,9-Diallil Floren (ALFBI-1) polimer Sentezi



Şekil 44. ALFBI-1 sentez reaksiyonu

4,7-dibromo-2-heptil benzimidazol (150 mg/0,398mmol) ve 9,9-diallil floren (200 mg/0,398mmol), 50 mL’lik çift boyunlu bir balon içerisinde 20 mL toluen ile çözüldü. 10 mL saf su içerisinde derişik olarak hazırlanan potasyum karbonat çözeltisinden 5 mL reaksiyon çözeltisine eklendi. Reaksiyon çözeltisi reflux sistemine takıldıktan sonra oda sıcaklığı ve sabit hızla karıştırma ortamında 15 dakika boyunca argon gazı ile doyuruldu. Daha sonra reaksiyon sıcaklığı 110 °C’ye ayarlandı, sıcaklık 80 °C’ ye ulaştığında Tetrakis(trifenilfosfin)-paladyum (0) (Pd (PPh₃)₄) katalizörü eklendi. Reaksiyonu hızlandırmak için 1 mL tetra etil amonyum hidroksit sıcaklık 110 °C’ye ulaştığında eklenir. Reaksiyon sabit karıştırma ve sıcaklık ortamında 72 saat boyunca bırakıldı. 72 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak oda sıcaklığına soğuması beklenildi. Oda sıcaklığına gelen karışım soğuk metil alkole dökülerek çöktürüldü ve fitre kâğıdı kullanılarak süzülerek kurumaya bırakıldı.

3.2.5. 4,7-Dibromo-2-Heptil 1-metil Benzimidazol Sentezi

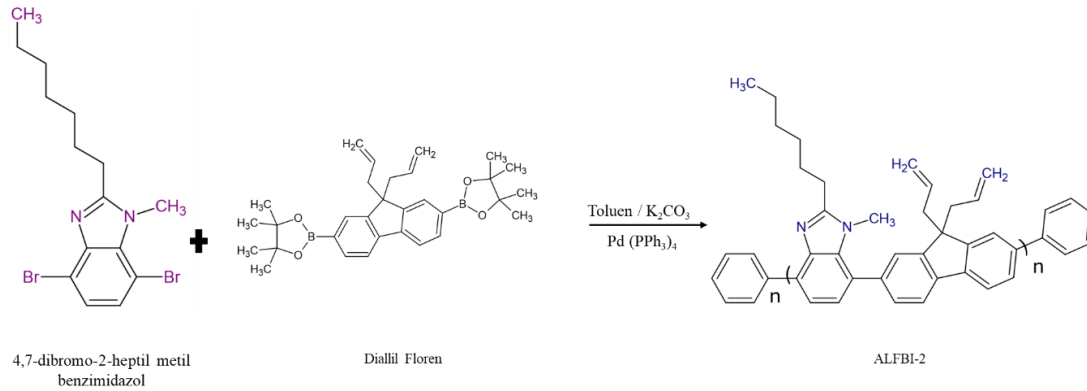


Şekil 45. 4,7-dibromo-2-heptil-1-metil benzimidazol sentez reaksiyonu

4,7-dibromo-2-heptin benzimidazol (150 mg/0,398mmol), potasyum hidroksit (100 mg/0,796mmol) ve iyodo metan (0,1 mL) tek boyunlu balon içerisinde 20 mL toluen ile çözüldü. Çözelti 110 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca reflux edildi. Reaksiyonu hızlandırmak için 2 mL tetra etil amonyum hidroksit eklendi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra oda sıcaklığına gelmesi için beklendi ve soğuk metil alkole dökülerek çökmesi sağlandı. Oluşan karışım fitre kâğıdı kullanılarak süzüldü ve vakum etüvüne oda sıcaklığında bırakılarak kurutuldu.

3.2.6. 4,7-Dibromo-2-heptil-1-metil Benzimidazol-9,9-Diallil Floren (ALFBI-2)

Polimer Sentezi

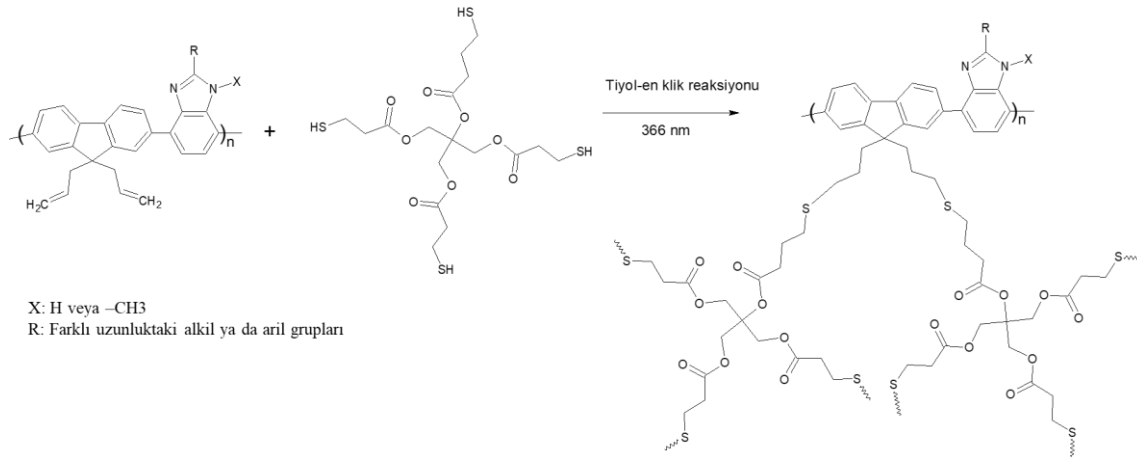


Şekil 46. ALFBI-2 sentez reaksiyonu

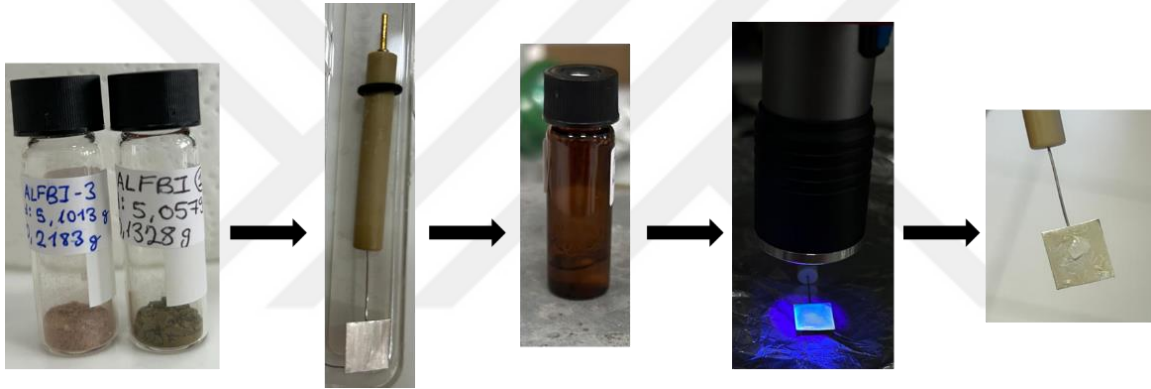
ALFBI-2 malzemesi (150 mg/0,384 mmol) ve Floren (200 mg/0,401 mmol) 50 mL'lik çift boyunlu bir balon içerisinde 20 mL toluen ile çözüldü. 10 mL saf su içerisinde derişik olarak hazırlanan potasyum karbonat çözeltilisinden 5 mL reaksiyon çözeltilisine eklendi. Reaksiyon çözeltisi reflux sistemine takıldıktan sonra oda sıcaklığı ve sabit hızla karıştırma ortamında 15 dakika boyunca argon gazı ile doyuruldu. Daha sonra reaksiyon sıcaklığı 110 °C'ye ayarlandı, sıcaklık 80 °C' ye ulaştığında Tetrakis(trifenilfosfin)-paladyum (0) katalizörü eklendi. Reaksiyonu hızlandırmak için 1 mL tetra etil amonyum hidroksit sıcaklık 110 °C'ye ulaştığında eklendi. Reaksiyon sabit karıştırma ve sıcaklık ortamında 72 saat boyunca bırakıldı. 72 saat sonra reaksiyon sonlandırılarak oda sıcaklığına soğuması beklenildi. Oda sıcaklığına gelen karışım soğuk metil alkole dökülerek çöktürüldü ve fitre kâğıdı kullanılarak süzülerek kurumaya bırakıldı.

3.3. ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerinin Tiyol-en Klik Kimyası Kullanılarak Elektrot Yüzeyinde Çapraz Bağlanma Reaksiyonu

Sentezlenen ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin tetratiyol türevli çapraz bağlayıcı varlığında Tiyol-en Klik Kimyası kullanılarak platin levha elektrot yüzeyine çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirildi. ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin DMF içerisinde (5mg/2 mL) çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler oda sıcaklığında ağzı kapalı olarak 1 saat süresince karışmaya bırakıldı. 1 saatin sonunda çözeltilerin içerisine 0.04 ml (0.002 mmol) Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate) çapraz bağlayıcı eklendi ve 10 dakika argon ile doyurulup tekrar ağzı kapalı bir şekilde 30 dakika karışmaya bırakılarak ALFBI-1-X ve ALFBI-2-X çapraz bağlı polimerler elde edildi. Elde edilen çözeltiler filtrelenerek 80 °C sıcaklık ve ile 366 nm dalga boyutunda olan UV ışık altında, damlatma ile platin levha yüzeyine kaplandı. Hazırlanan elektrot bir gece oda sıcaklığında vakum etüvünde kuruldu. Etüvden çıkarıldığında polimer filmi yüzeyinde biriken tuzları temizlemek için asetonitril ile yıkandı ve kurutuldu, ölçüme hazır hale getirildi.



Şekil 47. Benzimidazol bazlı polimerlerin Tiyol-en Klik reaksiyonu (ALFBI-1-X ve ALFBI-2-X çapraz bağlı polimerlere ait reaksiyon)

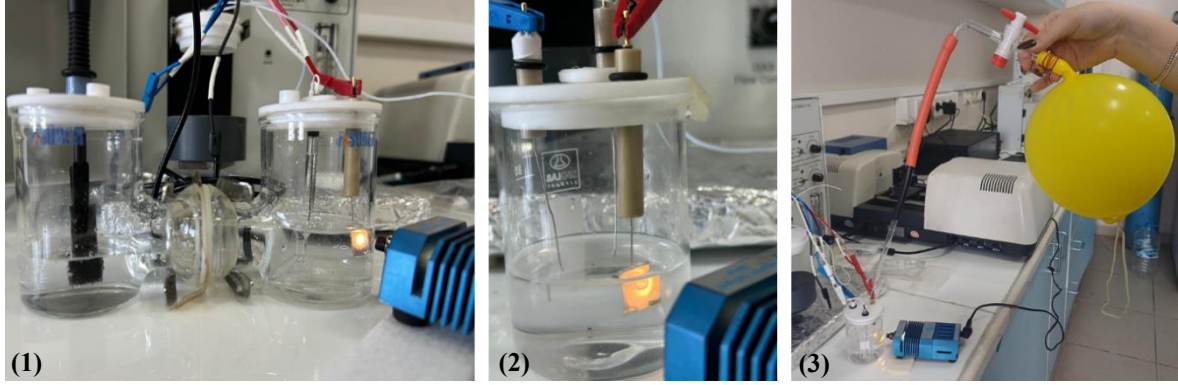


Şekil 48. Tiyol-en Klik kimyası ile elektrot yüzeyine çapraz bağlama reaksiyonu gösterimi

3.4. Benzimidazol Polimerlerin CO₂ İndirgeme Deneyleri

Benzimidazol yapıların fotokatalitik CO₂ indirgemelerini değerlendirmek için deneyler, 300 W Xe lamba ($\lambda > 420$ nm) kullanılarak görünür ışık aydınlatması altında CO₂ doyurulmuş ortamda gerçekleştirildi. Elektrokimyasal deneylerde çalışma elektrodu olarak 1cm x1 cm alanına sahip olan ve sentezlenen polimerler ile kaplanmış platin levha kullanılmıştı. Referans elektrot olarak gümüş tel, karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Döngüsel voltametri (CV), impedans (eis), ve 1 saatlik kronoamperometri ölçümleri 0,1M tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) içeren asetonitril elektroliti içerisinde tek hücrede alındı. Aynı ölçümler referans elektrot olan gümüş tel yerine, Ag-AgCl elektrodu, karşıt elektrot olarak ise indirgenmiş grafen oksit kaplı grafit levha kullanılarak H-type hücrede, 1M potasyum bikarbonat (KHCO₃) sulu elektroliti içerisinde

alındı. Ölçümler CO₂ doyurulmuş ortamda ışıklı-ışsıksız ve aynı şartlarda argon doyurulmuş ortamda tekrarlandı.



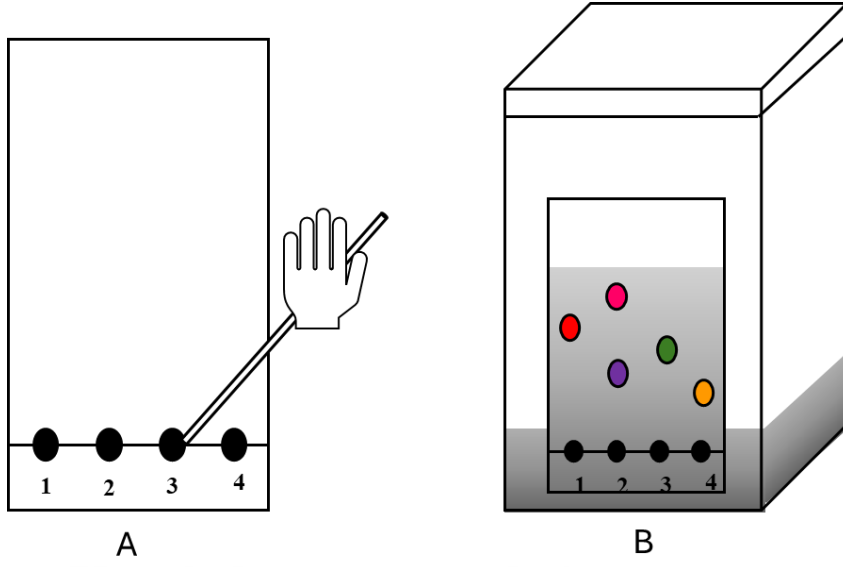
Şekil 49. (1) H tipi hücre ölçümü, (2) Tek hücre ölçümü ve (3) CO₂ doyurma işlemi

3.5. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.5.1. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK)

Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığını tespit etmek ve oluşan ürünlerin ürünlerin saflığı ile ilgili bilgi edinmek için ince tabaka kromatografisi kullanılır. Analizler için hazır kesilmiş (2,5 cm X 5 cm) silika plakaları kullanılarak çözelti kapiller boru ile ekilir.

İnce tabaka kromatografisinde, deney ortamından veya elde edilen üründen alınan numunenin oldukça seyreltik çözeltisinden kapiller boru yardımı ile küçük bir miktarı alınıp silika plaka üzerinde belirlenen noktalara uygulanır. Daha sonra uygun bir çözücü yardımıyla numunenin plaka yüzeyinde yürümesi sağlanır ve maddelerin alıkonma farklılıklarına göre plaka üzerinde belli aralıklar verecek şekilde ayrılır. Silika tabakanın %75-80'ine kadar yürütülür ve alınarak UV ışık altında kontrolü yapılır. İTK sisteminin basit hal gösterimi *şekil 50*'de verilmiştir.



Şekil 50. İnce tabaka kromatografisi şematik gösterimi

3.5.2. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)

Elde edilen malzemelerin istenilen formda olup olmadığını ve reaksiyonlar sonucunda ürünlerdeki bağ oluşumu ve bağ kaybolması gibi değişimlerin takibi için Perkin Elmer Spektrum-One model spektrometre kullanılmıştır. Fourier dönüşümlü İnfrared Spektroskopisinde (FT-IR) reflektans modu ile ölçümler alınmıştır. Kullanılan FT-IR spektroskopi cihazının görseli *şekil 51*'de verildiği gibidir.



Şekil 51. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi cihazı

3.5.3. Mor Ötesi Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

Çalışmalarımızı yürüttüğümüz ÇOMÜ Kimya Mühendisliği bölümü çalışma laboratuvarında bulunan “Analytic Jena Specord S600” model diode array Mor Ötesi Görünür Bölge Absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis) spektrofotometre cihazı ile sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon ve spektro-elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yapıların çözelti fazı ve ince film kaplamalarındaki absorpsiyon geçişlerinin hangi dalga boyunda olduğunun gösterilmesinde UV-Vis kullanılmıştır. ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin ölçümleri, çözücü olarak içinde dimetilformamid (DMF) bulunan 1 cm x 1 cm x 4 cm boyutunda kuartz küvetlerde bakılmıştır. Aynı zamanda elde edilen polimerlerin DMF çözeltilerinin çapraz bağlı ve çapraz bağımsız olarak hazırlanan ince filmlerinin UV analizi de yapılmıştır. Ölçümlerde tercih edilen Mor Ötesi Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopi cihazı *şekil 52*'de görülmektedir.

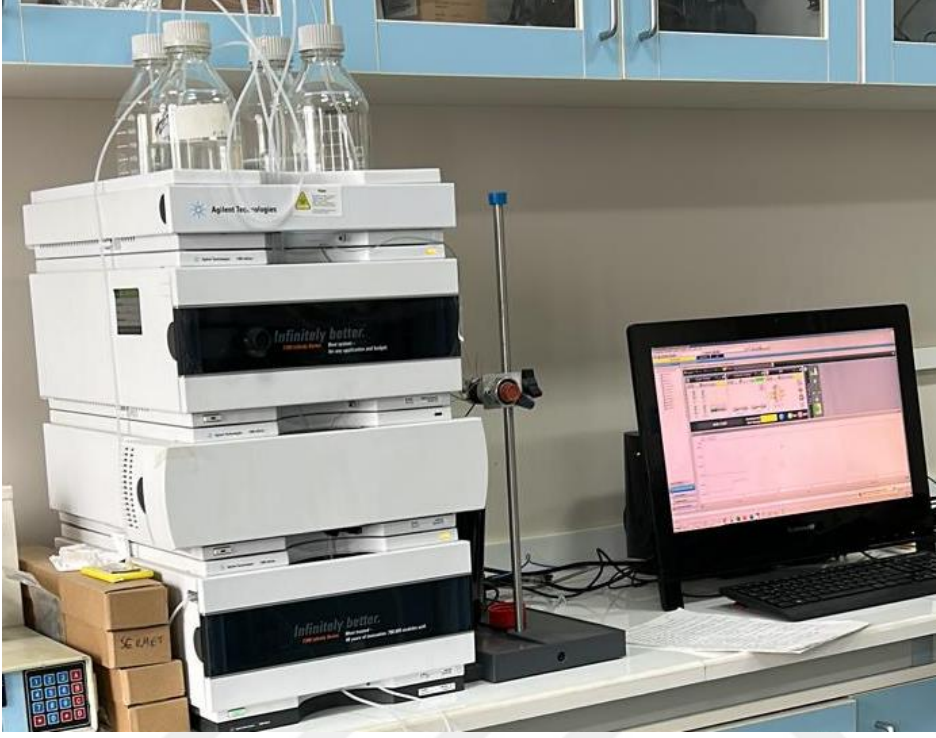


Şekil 52. Mor ve Ötesi Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis) görüntüsü

3.5.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Agilent 1260 model Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) cihazı ile polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı (M_n , M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) cihazı ile. GPC ölçümlerinde 3mm × 300 mm boyutunda SGX kolon (100 Å-7 nm aralığında dolgu

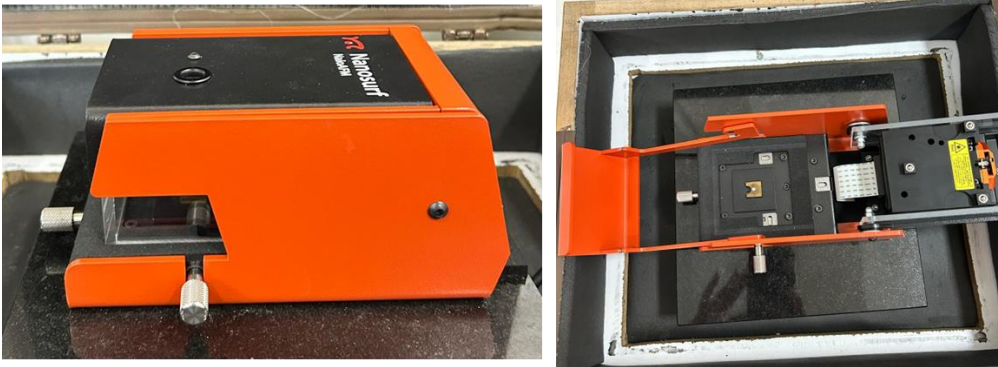
malzemesi içeren) ve elüent olarak da THF kullanılmıştır. Tüm ölçümler 25°C’de refraktif index dedektör (RID) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



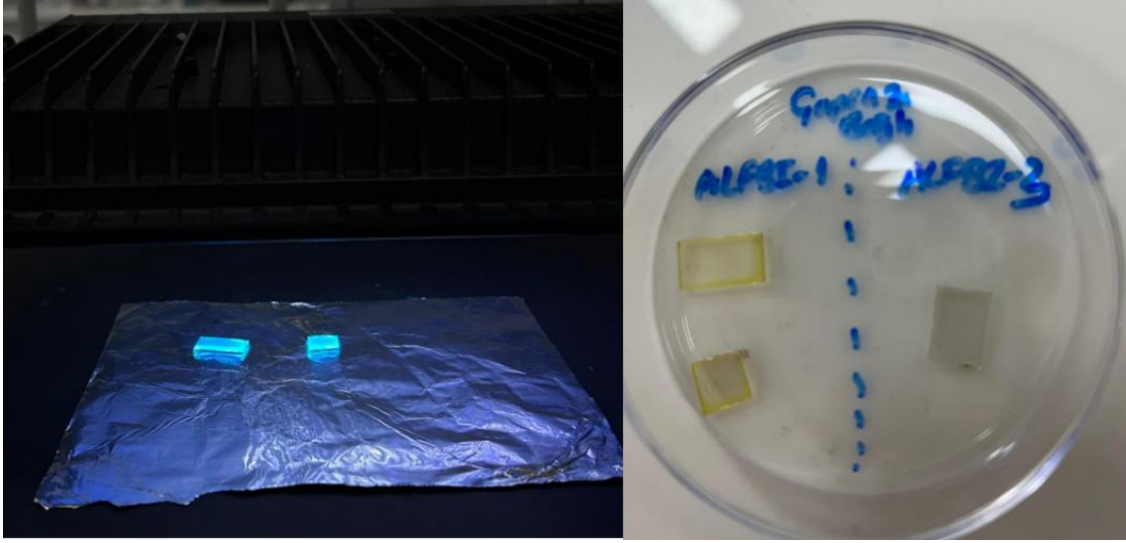
Şekil 53. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) görüntüsü

3.5.5. Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM)

“Nanasurf Naio” Model Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) tekniği, sentezlenen polimerler ile kaplanan çapraz bağlı ve çapraz bağısız ince filmlerin morfoloji analizlerinde kullanılmıştır. Kontak modda yapılan ölçümlerde, hazırlanan ince filmlerin ortalama partikül büyüklüğü ve yüzey pürüzlülükleri incelenmiştir.



Şekil 54. Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) görüntüsü



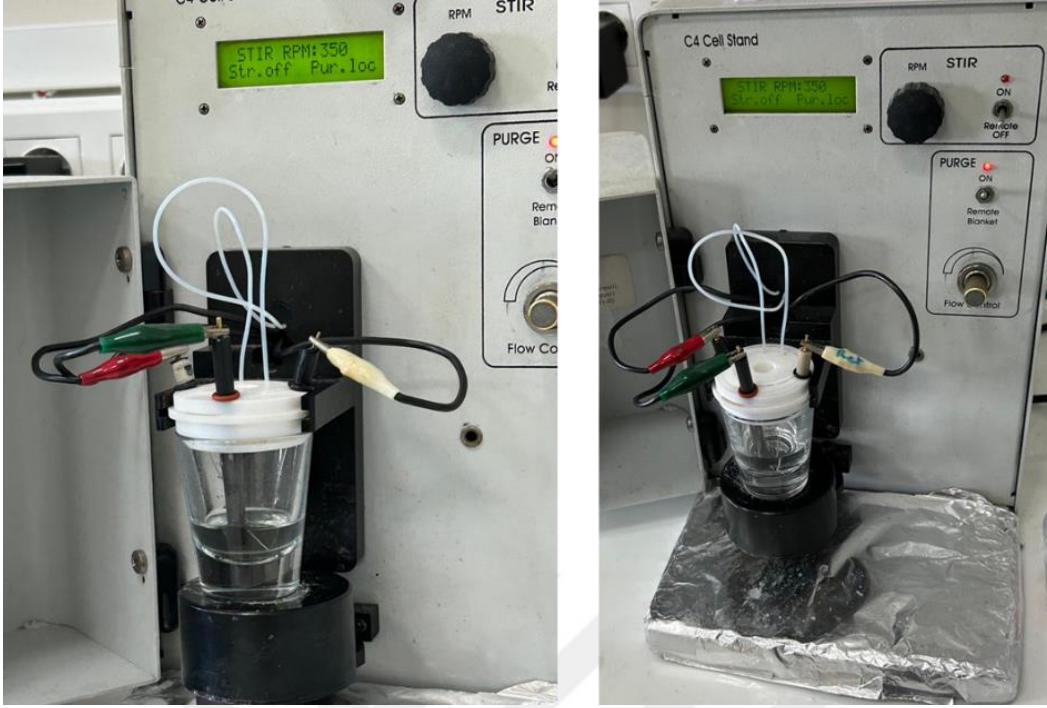
Şekil 55. ALFBI-1, ALFBI-1-X, ALFBI-2 ve ALFBI-2-X polimerlerinin katı hal ince filmleri

3.5.6. $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi

$^1\text{H-NMR}$ ölçümleri İstanbul Teknik Üniversitesi, kimya bölümü laboratuvarında bulunan Agilent Technologies 400/54 spektrometri cihaz ile alınmıştır. Cihazından alınan veriler sonucunda elde edilen polimerlerin yapıları ayrıntılı olarak aydınlatılmıştır. Ölçümler DMSO-d_6 (dötero-dimetildülfoksit) çözücü varlığında $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de TMS (tetrametil silan) iç standart kullanılması ile alınmıştır.

3.5.7. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi

Polimerlerin elektrokimyasal davranışları “CH Instrument SP50” elektrokimyasal çalışma ünitesinden (potansiyostat), $0,1\text{ M DCM-TBAPF}_6$ elektroliti içinde çözülmüş hallerine uygulanan potansiyel ile ölçülmüştür. Molekülde oluşan oksidasyon ve redüksiyonların, hangi potansiyelde gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu temel analizden elde edilen veriler doğrultusunda sentezlenen bileşiklerin en yüksek enerjili orbitali (HOMO), en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) hesaplanmıştır. Elektrokimyasal çalışma hücresinde, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel ve çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Her ölçümden önce çalışma elektroliti argon ile doyurulmuştur ve camsı karbon elektrotun ucu iyice temizlenmiştir. Voltametrik tarama hızları 100 mV/s olarak uygulanmıştır.



Şekil 56. Elektrokimyasal çalışma ünitesi görüntüsü

3.5.8. Gaz Kromatografisi (GC)

“Agilent JveW GC” model gaz kromatografi cihazı, CO₂ indirgeme denemelerinden alınan sıvı elektrolit numunelerinin 60-80 °C’de buharlaştırılması ile oluşan gaz içerisindeki CO₂ miktarını belirlemede kullanılmıştır. GC sistemi, mikrolitre düzeyinde enjekte edilen gaz numunelerin helyum taşıyıcı gazı eşliğinde, sabit faz bulunduran kapiler kolonlardan 200-300 °C sıcaklıklarda geçirilmesiyle ayrıntılı sonuçlar elde etmemizi sağlamıştır.



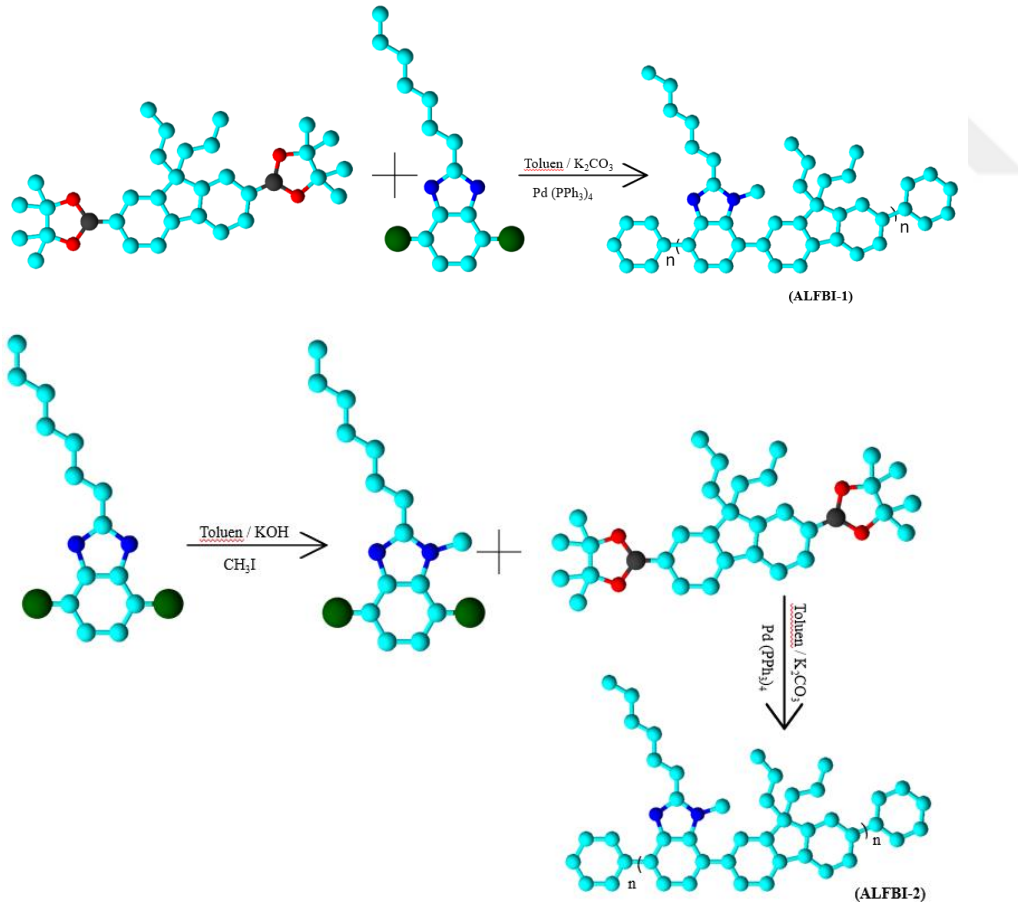
Şekil 57. Buharlaştırma banyosu ve Gaz kromatografi cihazı (GC) görüntüsü

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

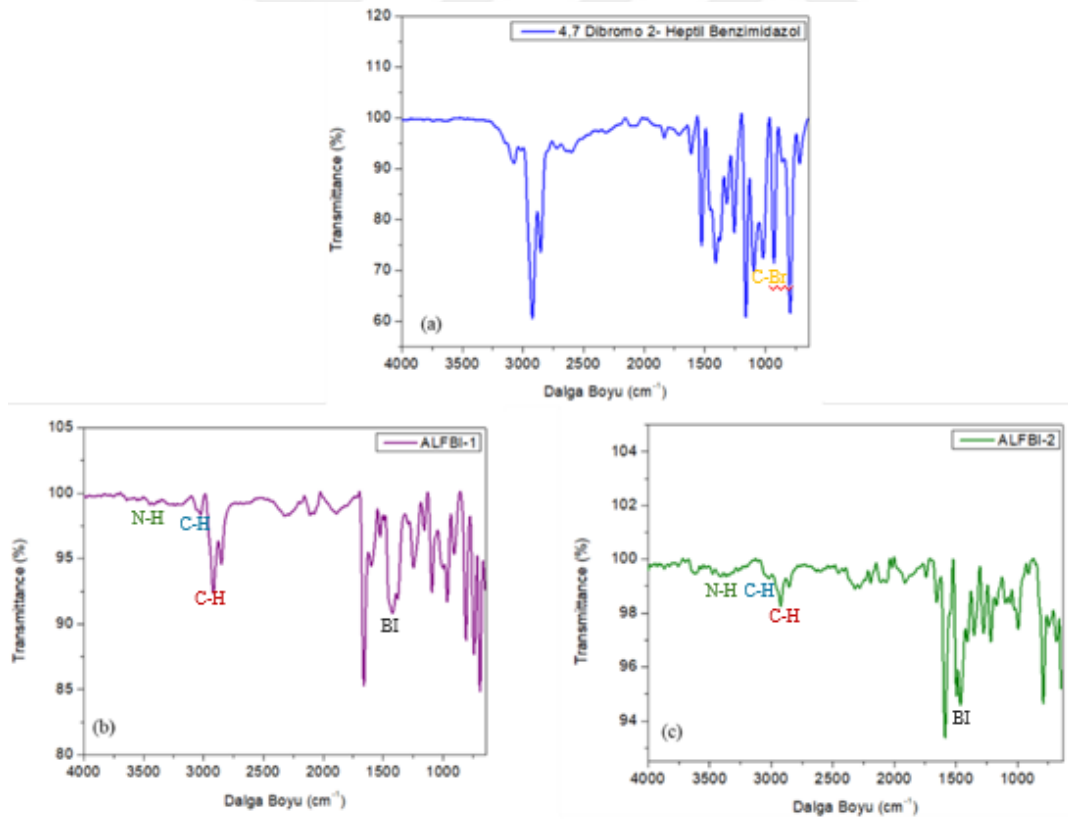
Bu tez çalışmasında 4,7-dibromo 2-heptin benzimidazol ve diallil floren monomerlerinden yola çıkarak ALFBI-1 ve ALFBI-2 molekülleri sentezlendi. Sentezlenen ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerleri, tetratiyol türevli çapraz bağlayıcı varlığında Tiyol-en Klık Kimyası kullanılarak platin levha elektrot yüzeyine damlatma (drop-casted) çapraz bağlanma reaksiyonu ile kaplandı. Elde edilen benzimidazol elektrotlar CO₂ indirgemedede kullanıldı.

4.1. 4,7-Dibromo 2-Heptin Benzimidazol, ALFBI-1 ve ALFBI-2 Moleküllerin Yapısal Karakterizasyonu



Şekil 58. ALFBI-1 ve ALFBI-2 sentez yapılarının şematik gösterimi

Başlangıç bileşeni ve sentezlenen polimerlerin yapısal karakterizasyonunda Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve ¹H-NMR teknikleri kullanıldı. FT-IR spektrumlarına (Şekil 59) bakıldığında ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. Başlangıç bileşeni olan (monomer) 4,7-dibromo 2-heptil benzimidazol molekülüne ait olan C-Br bağına ait karakteristik pik 824 cm⁻¹ 'de gözlenmiştir ve ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinde bu bağı ortadan kalktığı görülmüştür. Alifatik zincirde yer alan C-H grubu 2920-2850 cm⁻¹'de pik göstermektedir. Yaklaşık 3300 cm⁻¹'de gözlenen pik, benzimidazol halkasına ait N-H grubuna denk gelmektedir. ALFBI-1 polimerine 4,7-dibromo 2-heptil benzimidazol'den gelen gelen N-H grubu 3100 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. İkinci sentez basamamağının ilk adımında 4,7-dibromo 2-heptil benzimidazol'un N-H grubundan metillenerek 4,7-dibromo 2-heptin metil benzimidazol bileşiği elde edilmiştir. Metilleme işlemi sonucunda N-H grubunun N-CH₃ grubuna dönüşmesiyle 3100 cm⁻¹ civarında olan N-H pikinin gittiği bariz bir şekilde görülmektedir.

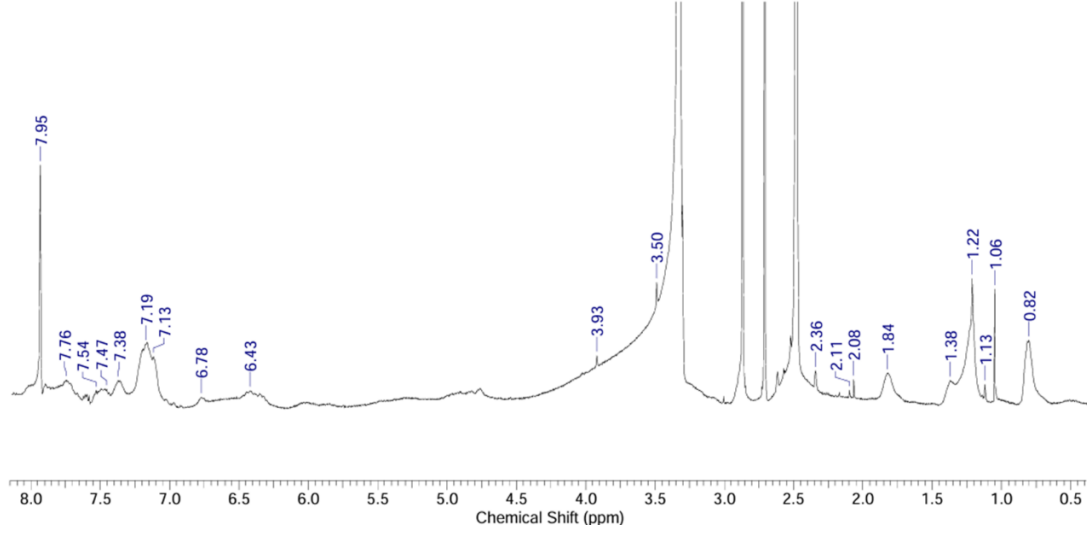


Şekil 59. (a) 4,7-dibromo 2-heptin benzimidazol, (b) ALFBI-1 ve (c) ALFBI-2 FT-IR Spektrumları

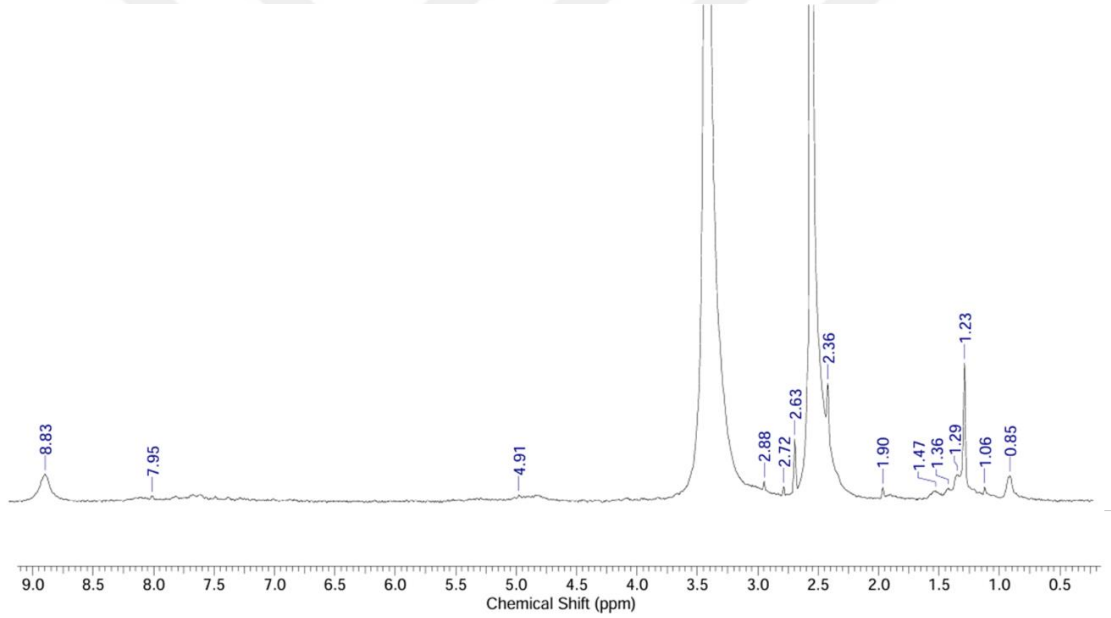
Bütün bu FT-IR sonuçlarına bakıldığında ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. Bu durumu kanıtlayan kesin sonuç ise ¹H-NMR analizlerinden elde edilmiştir. Çıkış bileşenlerine ve elde edilen polimerlere ait ¹H-NMR spektrumları aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

ALFBI-1 polimerinin ¹H NMR analizi DMSO-d₆ çözücüsü içerisinde alınmıştır ve ALFBI-1 polimerine ait spektrumlar *şekil 60*'ta gösterilmiştir. NMR spektrumuna bakıldığında, heptil grubunda bulunan metil (-CH₃) ve metilen (-CH₂-) pikleri 0.82-2.36 ppm aralığında gözlenmiştir. Floren biriminde bulunana allil grubu CH₂ protonlarına ait pikler ise 3.50-3.93 ppm'de gözlenmiştir. Diallyl grubuna ait çift bağ pikleri 6.43 ve 6.78 ppm'de gözlenirken, benzimidazol halkasına ait pikler 7.13 ppm civarında gözlenmiştir. NMR spektrumunda gözlenen piklere bakıldığında ALFBI-1 polimerinin istenilen yapıya sahip ve yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir.

ALFBI-2 polimerinin ¹H NMR analizi DMSO-d₆ çözücüsü içerisinde alınmıştır ve ALFBI-1 polimerine ait spektrumlar *şekil 61*'de gösterilmiştir. Analiz sonucuna bakıldığında piklerin belirgin olması malzememin DMSO çözücüsü içerisinde tam olarak çözünmediğini göstermektedir yine de spektruma bakıldığında, heptil grubunda bulunan metil (-CH₃) ve metilen (-CH₂-) pikleri 0.85-1.47 ppm aralığında gözlenmiştir. Halka yapısına yakın metilen protonları 1.90-2.36 ppm aralığında belirirken benzimidazol halkasına bağlı metil grupları ise 2.63-2.88 ppm aralığında pik oluşturmuştur. Floren biriminde bulunana allil grubu CH₂ protonlarına ait pikler ise 4.32 ppm'de gözlenmiştir. Sonuç olarak ALFBI-2 polimerinin hedeflenen yapıda sentezlendiği çıkarılabilmektedir.



Şekil 60. ALFBI-1 polimerinin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu



Şekil 61. ALFBI-2 polimerinin DMSO-d₆ çözücüsünde alınan ¹H NMR spektrumu

4.2. ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerinin Molekül Ağırlığı Tayini

ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin molekül ağırlığı dağılımı (M_n , M_w) ve polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı (PDI) analizinde, Agilent 1260 model Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) cihazı kullanılmıştır. GPC ölçümlerinde elde edilen kromatogramlardan yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan değerler *Tablo 7*'de verilmiştir. ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları 3452

ve 1583 g/mol olarak okunmuştur. Molekül ağırlığı dağılımının (PDI) 1.35-1.40 gibi düşük değerlerde olması uygulamalar için büyük avantajlar oluşturmaktadır.

Tablo 7

ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerine ait sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) değerleri

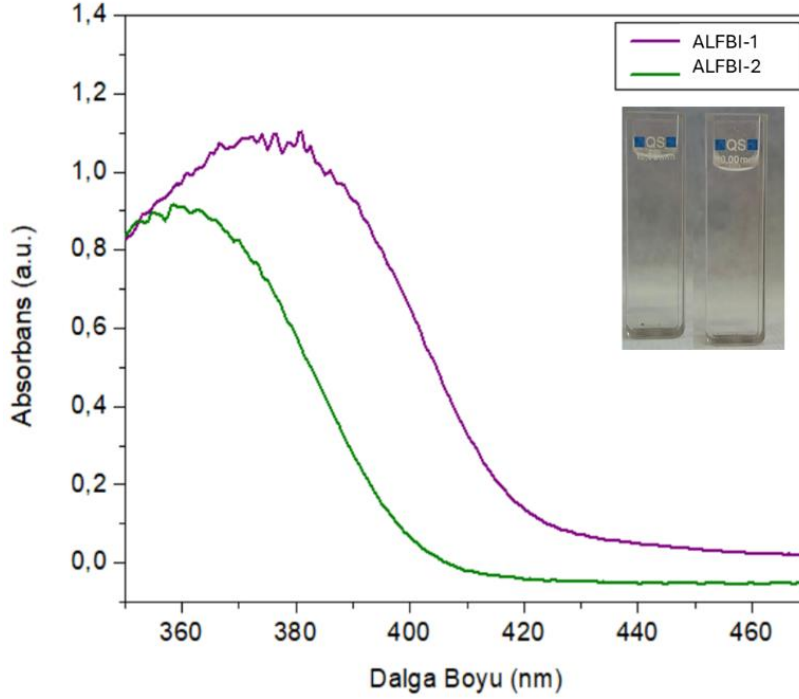
Polimer	Mn	Mw	PDI
ALFBI-1	3402	4770	1.40
ALFBI-2	1583	2141	1.35

4.3. ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerinin Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.3.1. ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerinin Optik Karakterizasyonu

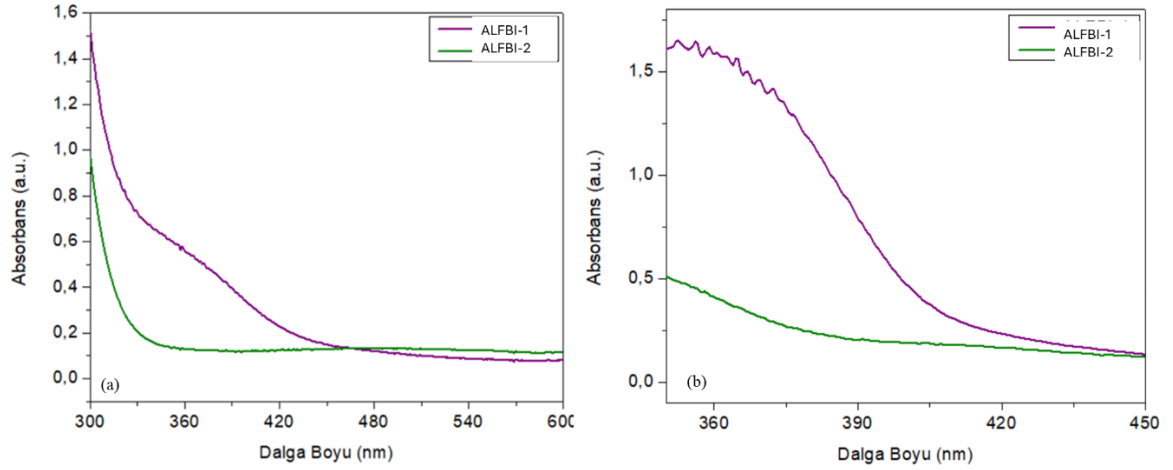
ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin UV-Vis absorbans analizleri üç farklı formda yapılmıştır. *Şekil 62*'de polimerlerin DMF çözücüsünde çözülmüş hallerinin, *şekil 63*'te iletken cam yüzeyine polimer çözeltilerinin tetra çapraz bağlayıcı ile 366 nm dalga boyuna sahip ışık altında 80 °C'de sıcaklıkta kaplanmış olan katı faz ince film kaplamalarının ve yine aynı şartlarda çapraz bağlayıcı içermeyen polimer çözeltilerinin katı faz ince film kaplamalarının UV-Vis spektrumları görülmektedir. ALFBI-1 numunesi 365 nm dalga boyunda belirgin bir tepe göstermektedir. ALFBI-2 polimer çözeltisi ise 375 nm dalga boyunda tepe oluşturmuştur. Çözelti içindeki ölçümler, moleküllerin serbest hareketliliği sayesinde daha net spektral pikler sunmaktadır. ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin UV-Vis spektrumlarından, maksimum absorbans gösterdikleri dalga boyları (365 ve 375 nm) kullanılarak 'Planck Teoremi ($E=hc/\lambda_{max}$)' göre optik bant boşluğu (E_g) değerleri sırasıyla 3.4 eV ve 3.31 eV olduğu hesaplanmıştır. Bu değerlere bakıldığında ALFBI-1 polimerinin enerji bant boşluğunun daha yüksek olduğu görülmektedir. Enerji bant boşluğu ve UV

absorpsiyon değerlerine bakıldığında ALFBI-1'in yapısal olarak daha uzun konjuge sistemleri olduğunu göstermektedir.



Şekil 62. ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin DMF içerisinde çözülmüş hal UV-Vis spektrumları

Şekil 63'te ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin cam yüzeyine çapraz bağlayıcı içeren ve çapraz bağlayıcı içermeyen çözeltiler ile 80 °C'de 366 nm dalga boyuna sahip UV ışık altında kaplanan katı hal ince filmlerin UV spektrumları görülmektedir. Şekil 63.a'da ALFBI-1 kaplamasına ait UV dalga boyu 300-420 nm, ALFBI-2 kaplamasının ise dalga boyunun 300-330 nm aralığında olduğu görülmektedir. Maksimum absorbans değerinin ise ALFBI-1 polimerinin ALFBI-2'e göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. ALFBI-1'in ince film formunda da UV ışığını absorplama kapasitesinin yüksek olduğunu ve tetra çapraz bağlayıcının film homojenliğine olumlu etki sağladığı görülmektedir. Şekil 63.b'de çapraz bağlayıcı içermeyen çözeltilerin aynı şartlarda kaplandığı katı hal ince film örneklerinin UV-Vis spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlara bakıldığında ALFBI-1 yine ALFBI-2'e kıyasla yüksek absorbans değeri sergilediği görülmüştür. Çapraz bağlanma yapıldığında polimerin cam filmi yüzeyine daha homojen dağıldığı ve daha iyi tutunduğu görülmüştür. Çapraz bağlayıcı, optik özelliklerin korunmasında ve homojen film yapılarında önemli etkiler sağlamıştır.

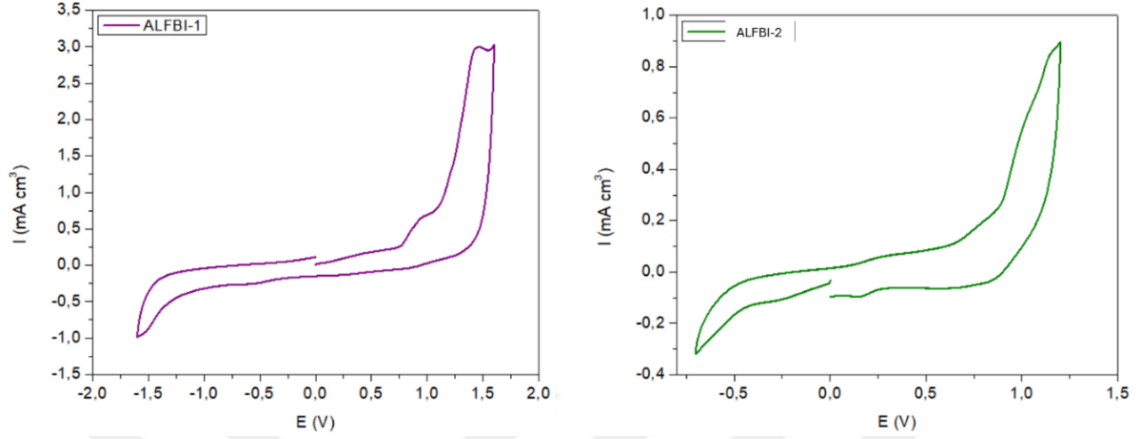


Şekil 63. ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin (a) çapraz bağlı katı hal ince film, (b) çapraz bağlayıcı içermeyen katı hal ince film UV-Vis absorpsiyon spektrumları

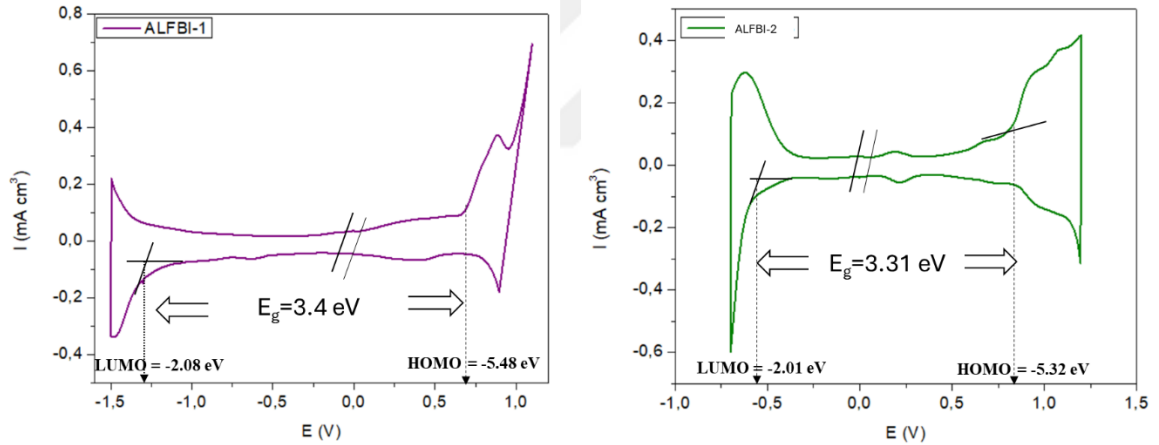
4.3.2. ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerini elektrokimyasal davranışları 0.1 M TBAPF₆/ACN (tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat/asetonitril) elektrolit çözeltisinde çözülmüş fraksiyon olarak incelenmiştir. Ölçümler 100 mV/s tarama hızında ve referans elektrot olarak Ag tel, karşıt elektrot olarak platin tel ve çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot (Glassy Carbon Electrode, GCE) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 64'te ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerine ait döngüsel voltametre (CV) ölçümleri verilmiştir. ALFBI-1 polimeri geniş bir potansiyel aralığında (-1.6 V ve +1.6 V) tarama yapılmıştır. Anodik potansiyelde polimerin elektrokimyasal olarak aktif olduğunu gösteren belirgin bir tepe gözlenmektedir. ALFBI-2 polimeri ise dar bir potansiyel aralığında (-0.6V ve +1.0V) taranmıştır. Zayıf redoks özelliği nedeniyle düşük iletkenlik göstermiştir. Polimerlerin CV grafiklerine bakıldığında anodik bölgede bulunan yükseltgenme piki konjuge yapıya, katodik bölgede bulunan indirgenme piki ise benzimidazol merkeze aittir. Şekil 65'te ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerini diferansiyel puls voltametri (DPV) ölçümleri verilmiştir. ALFBI-1'e ait ilk oksidasyon piki yaklaşık olarak +0,68 V'ta gözlenmektedir. Bu değer $E_{HOMO} = -e(E_{on}(yük.) - E_{1/2}(Fc) + 4.8)$ formülünde yerine koyulduğunda HOMO enerji seviyesi (E_{HOMO}) -5.48 eV olarak hesaplanmıştır. LUMO değeri (E_{LUMO}) ise; UV-Vis absorpsiyon analizinden hesaplanan optik bant boşluğu ($E_{gap} = 3.4$ eV) değeri ile HOMO değeri toplanarak -2.08 eV olarak hesaplanmıştır. ALFBI-2 polimerine ait ilk oksidasyon piki +0.52 V'ta gözlenmektedir. Bu değer $E_{HOMO} = -e(E_{on}(yük.) - E_{1/2}(Fc) + 4.8)$ formülünde yerine koyulduğunda HOMO enerji seviyesi (E_{HOMO}) -5.32 eV olarak hesaplanmıştır.

LUMO değeri (E_{LUMO}) ise; UV-Vis absorpsiyon analizinden hesaplanan optik bant boşluğu ($E_{gap} = 3.31$ eV) değeri ile HOMO değeri toplanarak -2.01 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 64. Ag tel referans elektrot ile 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M TBAPF}_6/\text{ACN}$ elektrolit çözeltisinde ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin CV eğrileri



Şekil 65. Ag tel referans elektrot ile 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M TBAPF}_6/\text{ACN}$ elektrolit çözeltisinde ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin DPV eğrileri

Tablo 8

ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerine ait optik ve elektrokimyasal veriler (Ag/AgCl ve SHE'ye göre belirlenen potansiyeller).

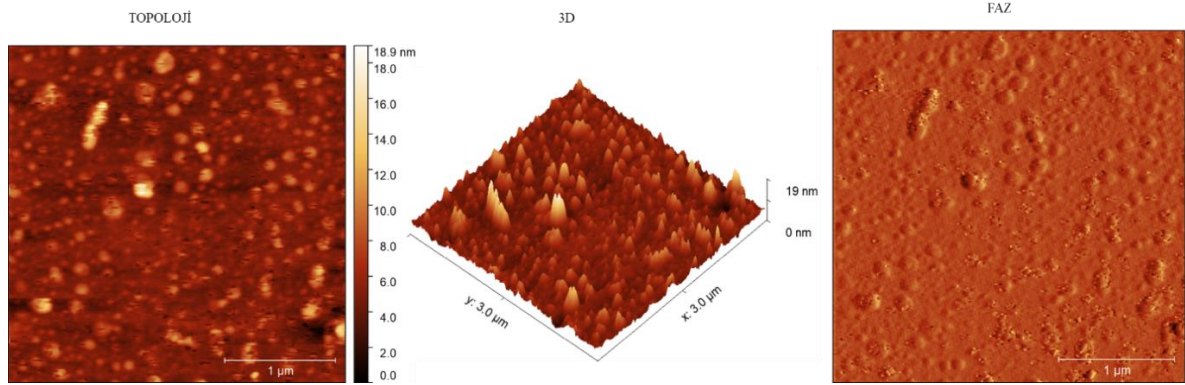
MOLEKÜL	λ_{\max} (nm)	E_{gap} (eV)	Oksidasyon başlangıç potansiyeli (V) vs Ag/AgCl	Oksidasyon başlangıç potansiyeli (V) vs SHE	HOMO (eV) vs Ag/AgCl	HOMO (eV) vs SHE	LUMO (eV) vs Ag/AgCl	LUMO (eV) vs SHE
ALFBI-1	365	3.4	0.68	0.91	-5.48	-5.71	-2.08	-2.31
ALFBI-2	375	3.31	0.52	0.75	-5.32	-5.55	-2.01	-2.24

- ❖ ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin yükseltgenme ve indirgenme başlangıç potansiyellerinden hesaplanan elektrokimyasal HOMO-LUMO bant aralığı, $E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{on}}(\text{yük.}) - E_{1/2}(\text{Fc})) + (-4.8 \text{ eV})$ ve $E_{\text{LUMO}} = -e(E_{\text{on}}(\text{yük.}) - E_{1/2}(\text{Fc})) + (-4.8 \text{ eV})$ denklemi kullanılarak ferrosen redoks çiftine karşı kalibre edildi (E_{Fc} 0,41 olarak alındı).
- ❖ Ag/AgCl'ye karşı bu değerler, 0.230 V eklenerek Standart Hidrojen Elektrot (SHE)' ye karşı olarak dönüştürüldü.

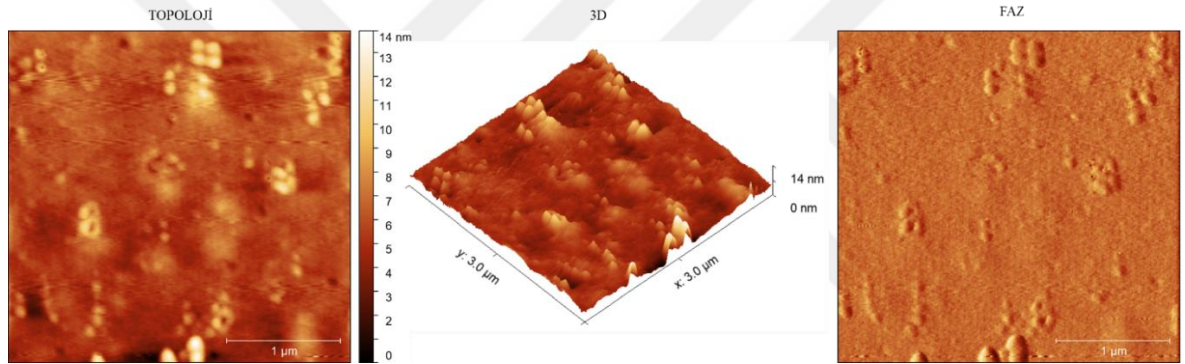
4.4. ALFBI-1 ve ALFBI-2 Polimerlerine Ait İnce Filmlerin Yüzey Morfolojileri

ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin dimetil formamid (DMF) içerisinde (5mg/2 mL) hazırlanan çapraz bağlayıcı içeren ve içermeyen çözeltileri damlatma yöntemi ile 80 °C sıcaklık ve 366 nm dalga boyutunda olan UV ışık altında FTO cam üzerine kaplanarak ince filmler hazırlandı. İnce filmlerin yüzeyi asetonitril (ACN) ile yıkandıktan sonra, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile 3 µm x 3 µm tarama alanında gerçekleştirildi. AFM analizleri, çapraz bağlayıcı içeren ve içermeyen ince filmlerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi vermektedir (*şekil 79-82*). Çapraz bağlayıcı ile hazırlanmış ince filmlerin AFM topoloji görüntülerine bakıldığında yüzeylerin homojen bir yapıda oldukları gözlenmiştir. Bağlayıcı içermeyen ince filmlerde ise yüksek pürüzlülük ve moleküler dağınıklıklar gözlenmiştir. Bu görüntüler ile bağlayıcının yapısal bütünlük ve film stabilitesi üzerindeki olumlu etkileri vurgulanmaktadır. CO₂ indirgemedede kullanılan elektrokimyasal uygulamalarda yüzey

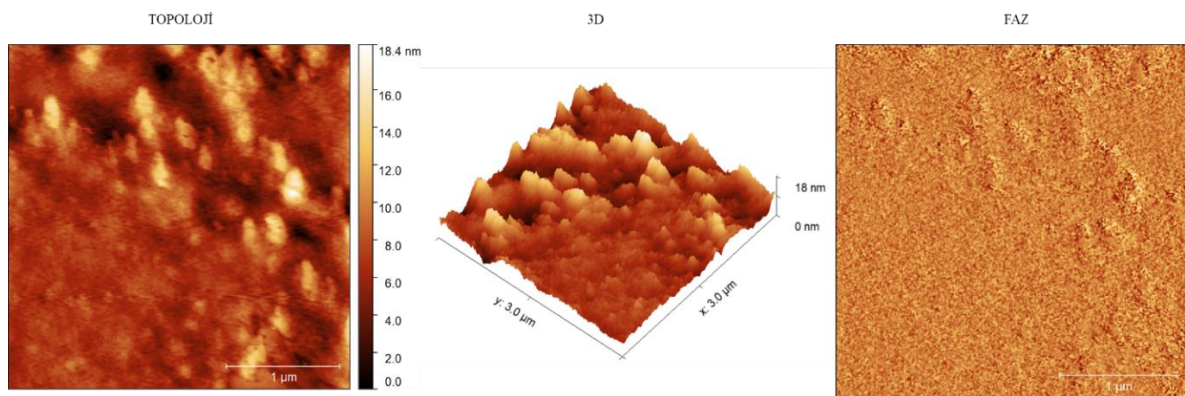
stabilitesi ve homojenlik gibi kavramlar elektrot performansı bakımından oldukça önemli olduğundan çapraz bağlayıcı ile hazırlanan elektrot sistemleri tercih edilmelidir.



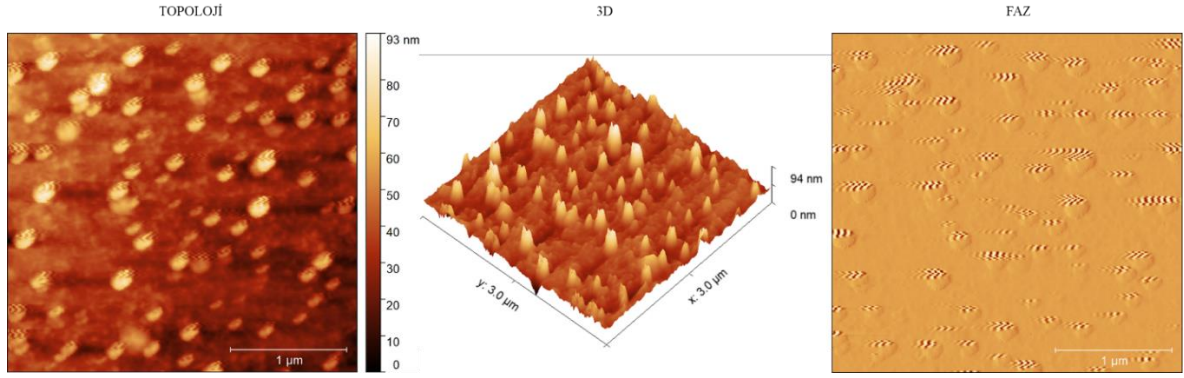
Şekil 66. Çapraz bağlayıcı ile hazırlanan ALFBI-1 polimerinin ince film AFM görüntüleri



Şekil 67. Çapraz bağlayıcı eklenmeden hazırlanan ALFBI-1 polimerinin ince film AFM görüntüleri



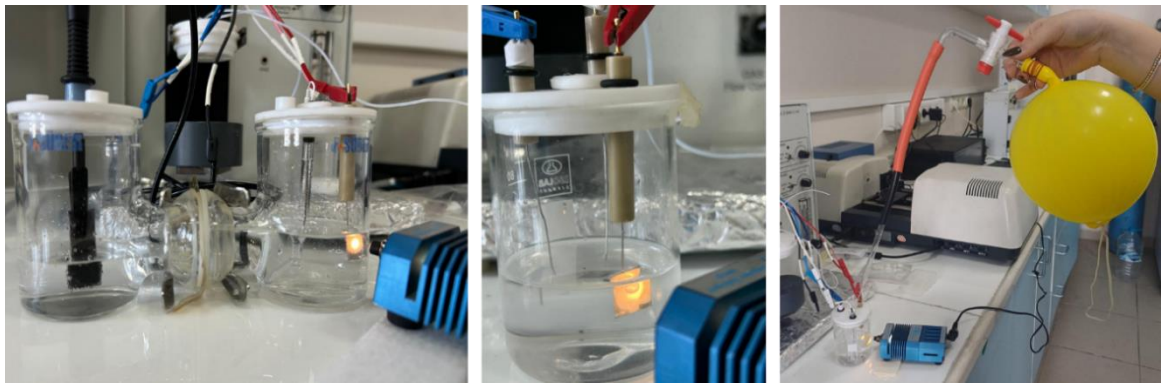
Şekil 68. Çapraz bağlayıcı ile hazırlanan ALFBI-2 polimerinin ince film AFM görüntüleri



Şekil 69. Çapraz bağlayıcı eklenmeden hazırlanan ALFBI-2 polimerinin ince film AFM görüntüleri

4.5. ALFBI-1-X ve ALFBI-2-X [X: Pentaerythritol tetrakis] Polimerlerinin CO₂ İndirgeme Deneyleri

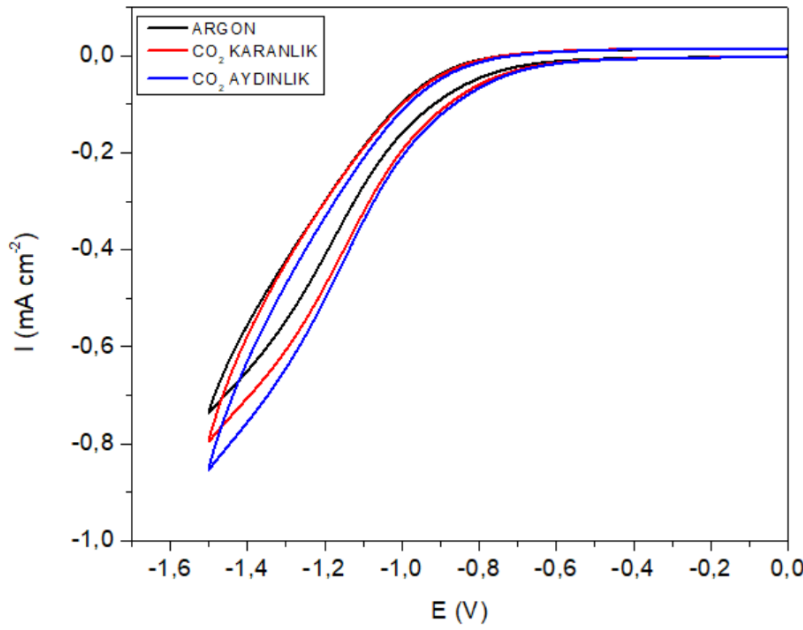
CO₂ indirgeme deneylerinde kullanılan elektrotlar, ALFBI-1-X ve ALFBI-2-X polimerlerinin DMF ve tetratiyol türevli çapraz bağlayıcı ile hazırlanan çözeltilerinin filtrelendikten sonra platin levha çalışma elektrot yüzeyine drop-casted yapılarak kaplanması ile hazırlanmıştır. Ölçümler tek hücrede 0,1 M TBAPF₆/ACN (tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat/asetonitril) elektrolit çözeltisinde ve H tipi hücre 1M potasyum bikarbonat (KHCO₃) sulu elektroliti içerisinde alınmıştır. Elektrolit çözeltilerine sırası ile Argon ve CO₂ gazı doyurularak ışıklı-ışsızsız ortamlarda CO₂ indirgeme davranışları belirlenmiştir. Deney düzeneği *şekil 70*'te verilmiştir.



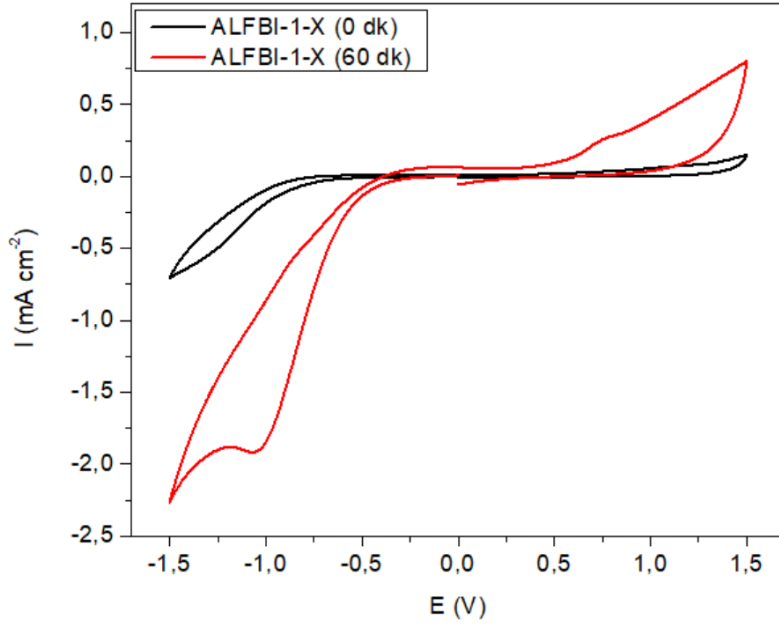
Şekil 70. Platin çalışma elektrotu üzerine kaplanan polimer ince filmlerin fotoelektrokimyasal proses ile CO₂ indirgemesinde kullanılan deney düzenekleri

Farklı atmosfer koşullarında ALFBI-1-X polimerinin CO₂ indirgeme performansı, döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile

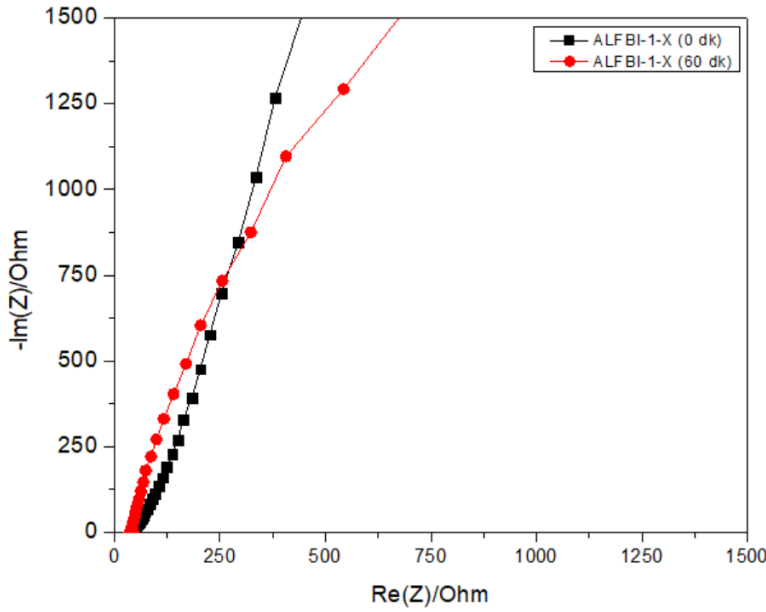
katodik bölgede incelenmiştir. Argon ortamında yapılan ölçümde akım yoğunluğunun düşük gelmesinin ardından CO₂ doyurulmuş ortamda akım artışının gözlenmesi indirgeme işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Polimer kaplı yüzeye görünür ışık uygulandığında ise katalitik aktivitesinin dahada arttığı görülmüştür. Aynı zamanda, CO₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık altında alınan bir saatlik ölçümün başında ve sonunda alınan CV eğrilerinde gözlenen (Şekil 72) akım yoğunluğu artışı ve EIS (Şekil 73) verilerinin düşmesi malzemenin zamanla daha aktif hale geldiğini göstermektedir. Sonuç olarak ALFBI-1-X polimerinin ışık altında elektrokimyasal olarak CO₂ indirgemesine olumlu cevap verdiği elektrokimyasal ölçümler ile tespit edilmiştir.



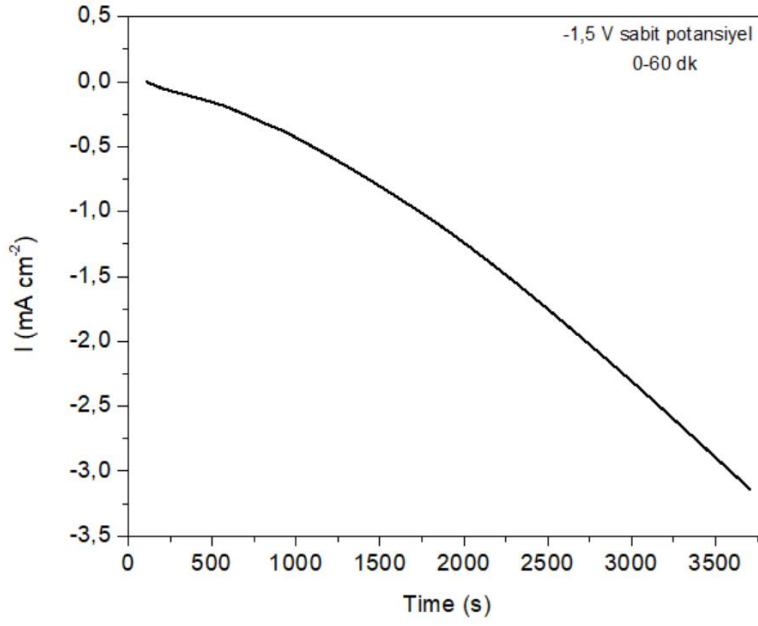
Şekil 71. Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde ALFBI-1-X polimerine ait argon doyurulmuş ortamda ve CO₂ doyurulmuş ortamda ışıklı ve ışısız şartlarda alınan döngüsel voltametre ölçümü



Şekil 72. Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-1-X polimerine ait CO₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan döngüsel voltametre ölçümü

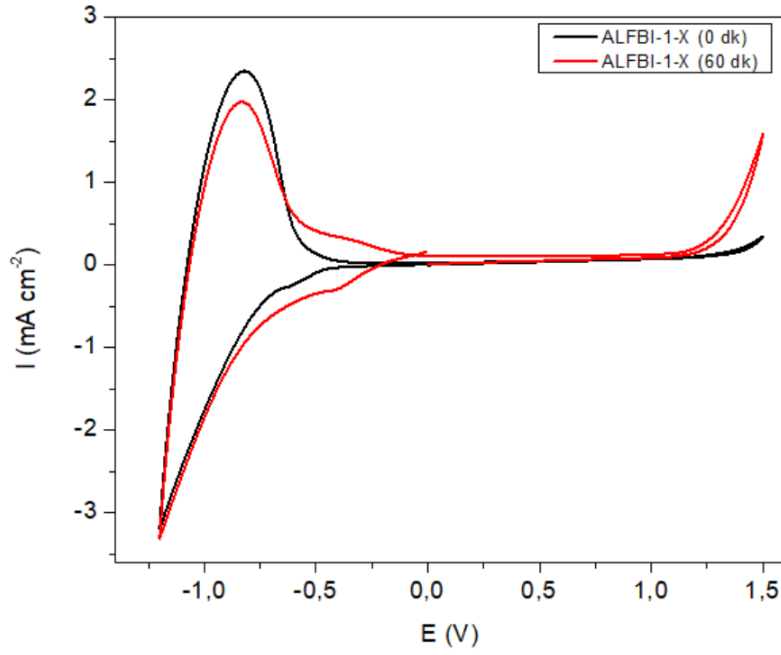


Şekil 73. Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-1-X polimerine ait CO₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan empedans ölçümü

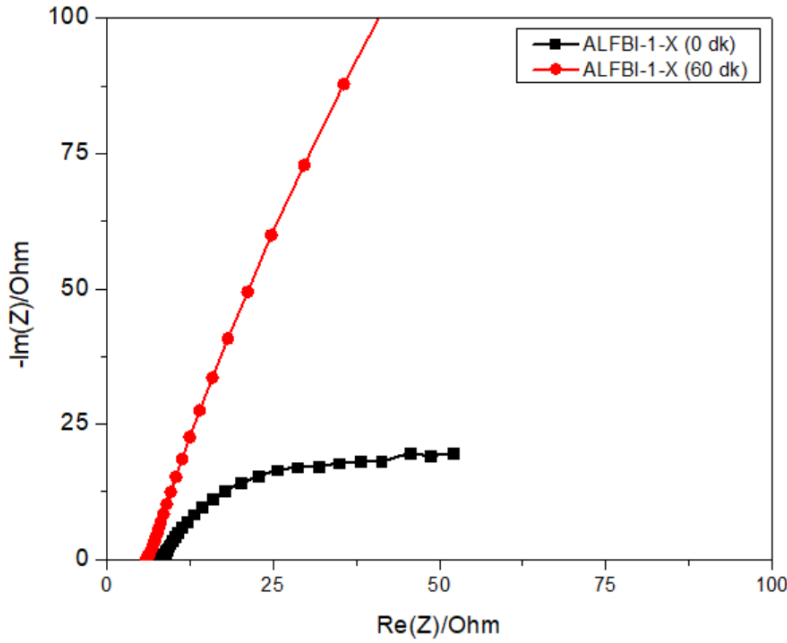


Şekil 74. Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-1-X polimerine ait CO₂ doyurulmuş ortamda -1.5 V sabit potansiyelde görünür ışık uygulanarak bir saatin süresince alınan kronoamperometre ölçümü

ALFBI-1-X polimeri yine aynı şartlarda kaplanarak hazırlanmıştır ve ölçümler yine koşullar altında tekrarlanmıştır. Hazırlanan elektrot H tipi hücrede katot tarafına takılmıştır. CO₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık altında alınan bir saatlik ölçümün başında ve sonunda alınan -1.1 ve +1.5 aralığında alınan CVA eğrilerinde gözlenen (Şekil 75) akım yoğunluğu artışı ve EIS verilerinin düşmesi malzemenin zamanla daha aktif hale geldiğini göstermektedir. Sonuç olarak ALFBI-1 polimerinin ışık altında elektrokimyasal olarak CO₂ indirgemesine olumlu cevap verdiği elektrokimyasal ölçümler ile tespit edilmiştir.

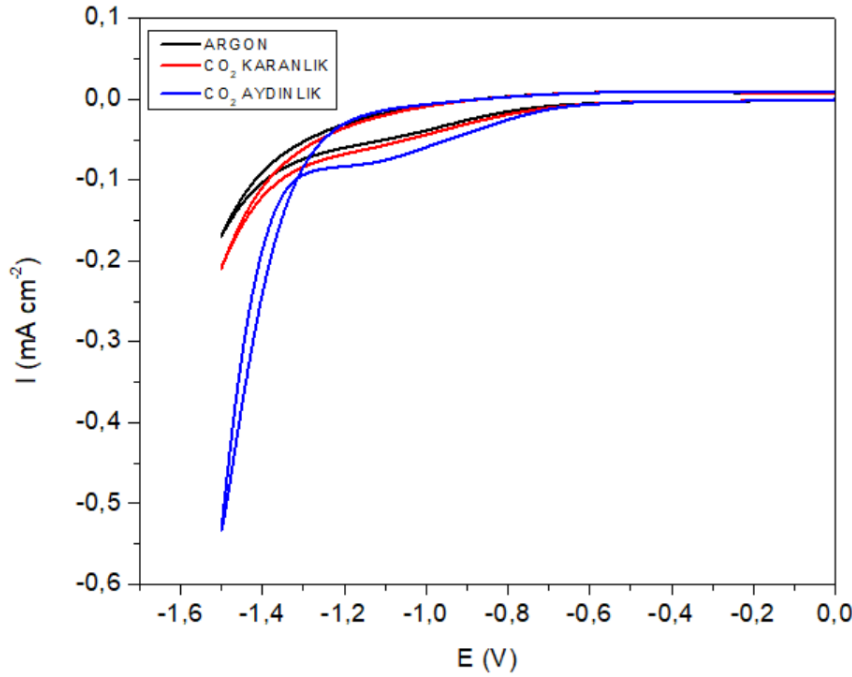


Şekil 75. H tipi hücrede 1M potasyum bikarbonat (KHCO_3) sulu elektroliti içerisinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-1-X polimerine ait CO_2 doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan döngüsel voltametre ölçümü

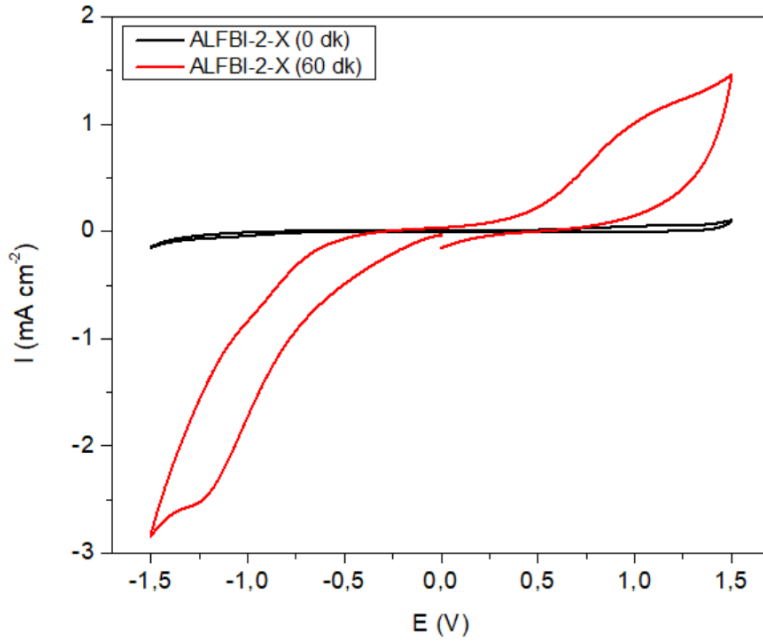


Şekil 76. H tipi hücrede 1M potasyum bikarbonat (KHCO_3) sulu elektroliti içerisinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-1-X polimerine ait CO_2 doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan empedans ölçümü

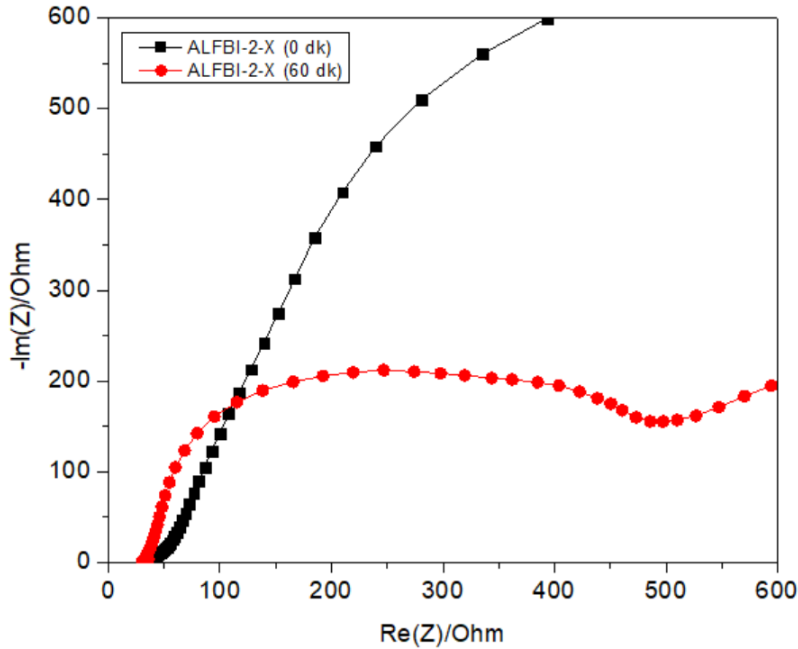
Farklı atmosfer koşullarında ALFBI-2-X polimerinin CO₂ indirgeme performansı, döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile katodik bölgede incelenmiştir. CV ölçümleri -1.5 V potansiyel uygulanarak argon doyurulmuş ortamda, CO₂ doyurulmuş ortamda ışısız ve ışıklı şartlarda tekrarlanmıştır. Şekil 77’de uygulanan potansiyele karşı akım yoğunlukları CO₂ ışıklı, Argon ve CO₂ ışısız şartlarda sırası ile; -0.53 A.g⁻¹, -0.43 A.g⁻¹ ve -0,37 A.g⁻¹ olarak okunmaktadır, bu da sistemin CO₂ indirgemisini verimli bir şekilde gerçekleştirdiğini göstermektedir. Şekil 78 ve Şekil 79’da görülen bir saatlik ölçüme ait CV ve EIS eğrileri ise ALFBI-2-X polimerinin zamanla ışık altında aktive olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak ALFBI-2-X polimerinin ışık altında elektrokimyasal olarak CO₂ indirgemesine olumlu cevap verdiği elektrokimyasal ölçümler ile tespit edilmiştir.



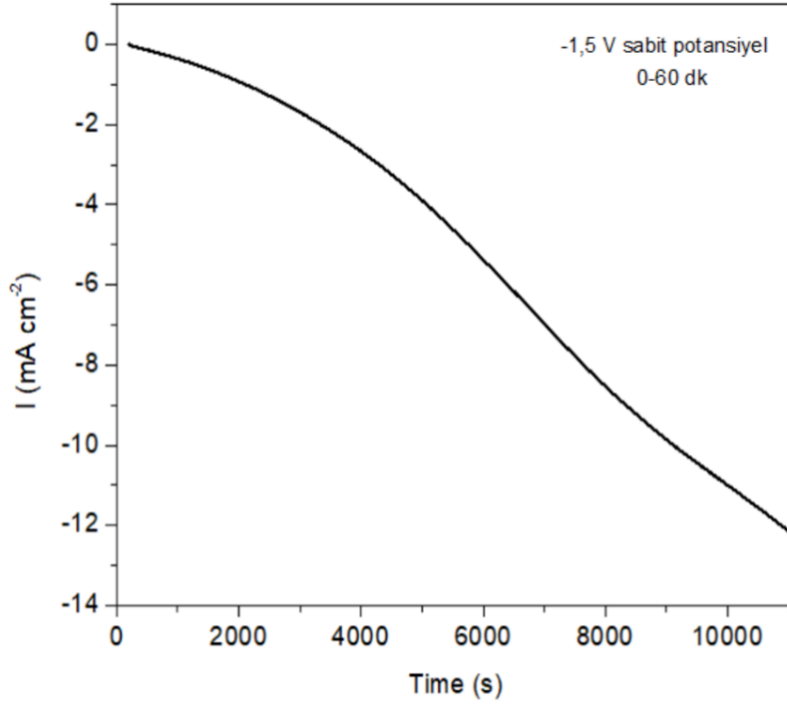
Şekil 77. Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde ALFBI-2-X polimerine ait argon doyurulmuş ortamda ve CO₂ doyurulmuş ortamda ışıklı ve ışısız şartlarda alınan döngüsel voltametre ölçümü



Şekil 78. Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-2-X polimerine ait CO₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan döngüsel voltametre ölçümü

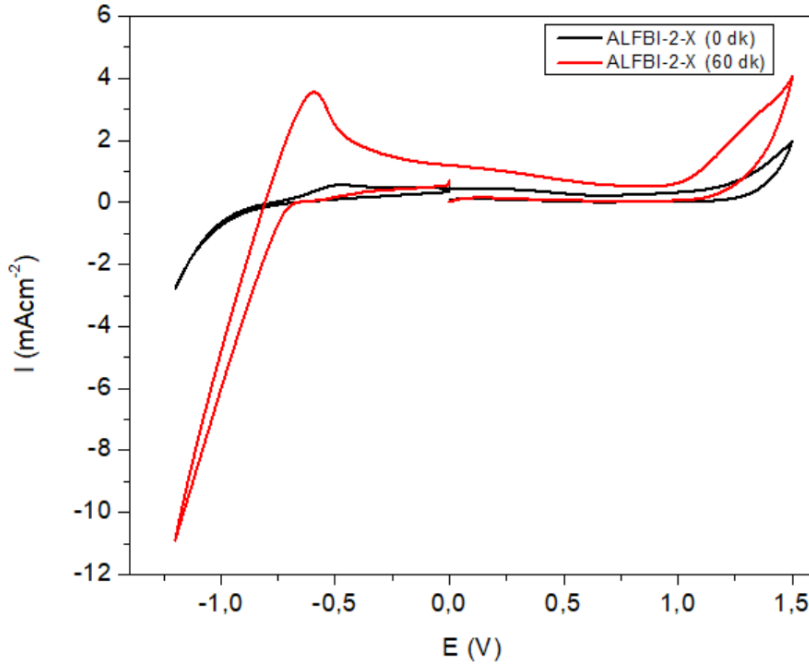


Şekil 79. Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-2-X polimerine ait CO₂ doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan empedans ölçümü

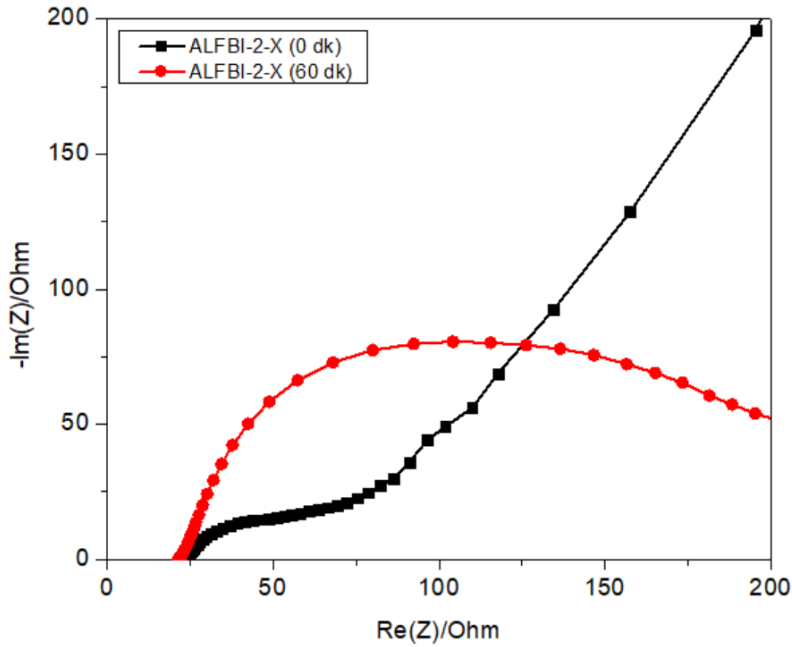


Şekil 80. Tek hücrede TBAPF6/ACN elektroliti içinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-2-X polimerine ait CO₂ doyurulmuş ortamda -1.5 V sabit potansiyelde görünür ışık uygulanarak bir saatin süresince alınan kronoamperometre ölçümü

ALFBI-2-X polimerinin CO₂ indirgeme davranışı, anot ve katot bölmelerine sahip olan H-tipi hücrede 1 M hazırlanan potasyum bikarbonat elektrolit çözeltisinde CV ve empedans ölçümleri ile test edilmiştir. CO₂ indirgeme deneyleri, katot hücreye CO₂ ve anot hücreye argon beslenerek görünür ışık altında bir saat olarak yapılmıştır. Şekil 81 ve Şekil 82'ye bakıldığında bir saatlik sürenin başında ve sonunda alınan CV ve empedans eğrileri görülmektedir. Bu ölçüm sonuçlarına bakıldığında yüzeye uygulanan ışık sonrası fotokatalitik aktivitenin oldukça arttığı CV eğrilerinde bariz bir şekilde görülmüştür ve aynı zamanda bu durum empedans ile de desteklenmektedir.



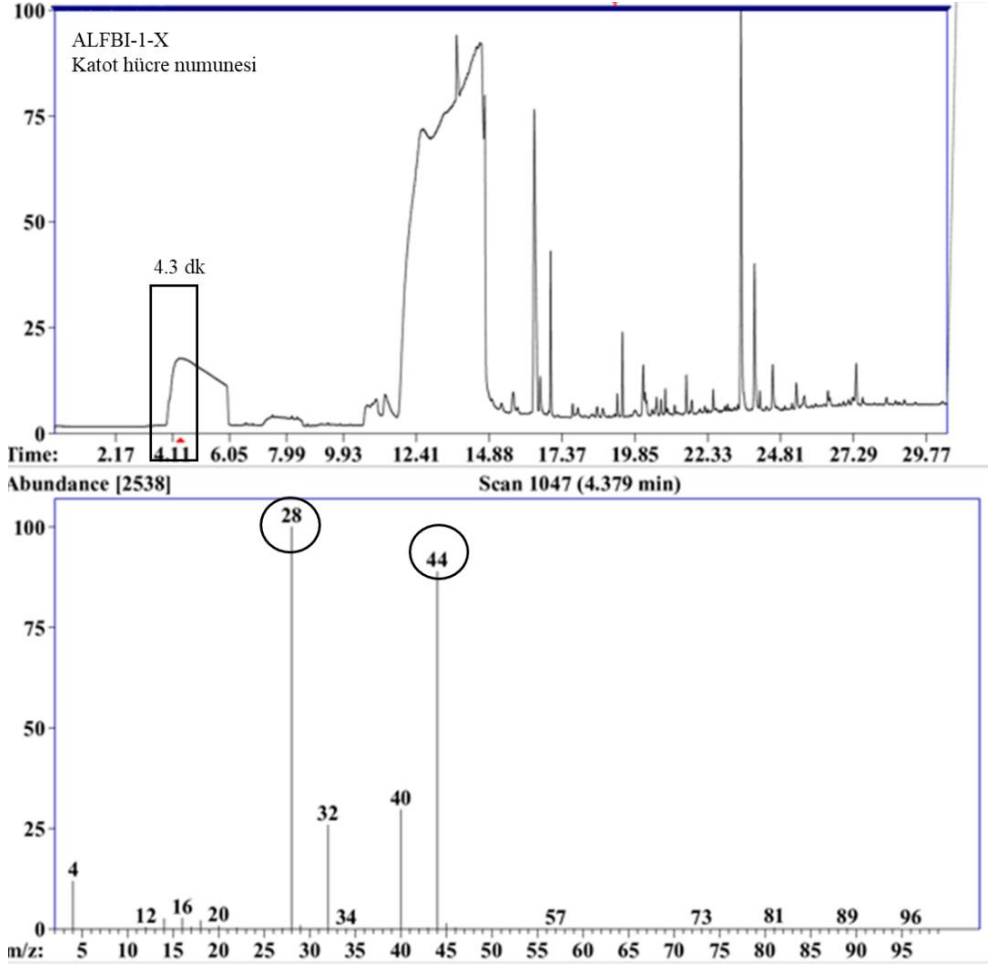
Şekil 81. H tipi hücrede 1M potasyum bikarbonat (KHCO_3) sulu elektroliti içerisinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-2-X polimerine ait CO_2 doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan döngüsel voltametre ölçümü



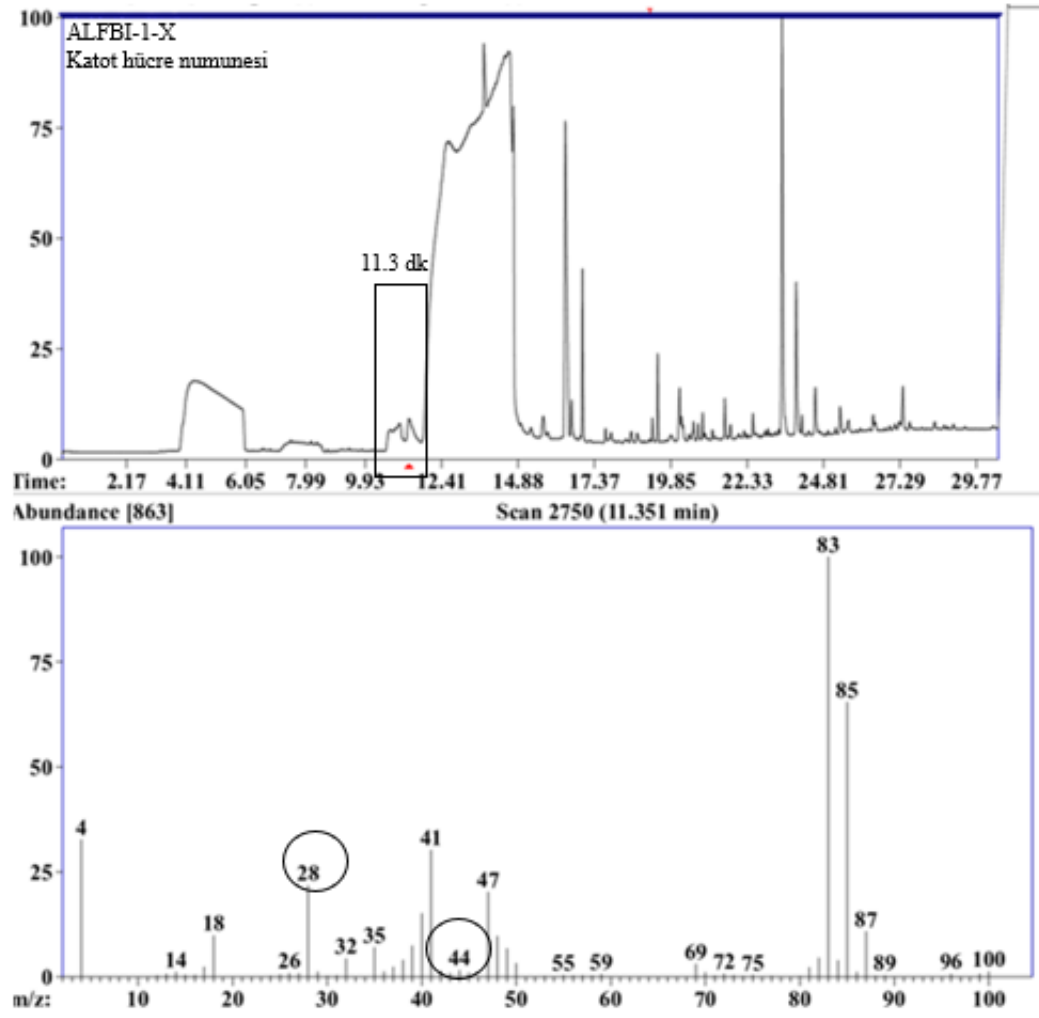
Şekil 82. H tipi hücrede 1M potasyum bikarbonat (KHCO_3) sulu elektroliti içerisinde platin levha üzerine çapraz bağlanarak kaplanan ALFBI-2-X polimerine ait CO_2 doyurulmuş ortamda görünür ışık uygulanarak bir saatin başında ve sonunda alınan empedans ölçümü

ALFBI-1-X polimer elektrotunun H-tipi hücre içerisinde foto-elektrokimyasal CO₂ gazı indirgeme deneyinden sonra katot hücreden alınan elektrolit numunesine ait GC-MS analiz sonuçları *şekil 83-84*'de verilmektedir. Aşağıda verilmiş olan kromatogramlara bakıldığında 4.3 ve 11.3 dakikada belirgin pikler verdiği gözlenmiştir. 4.3 dakikada alınan kütle spektrumlarından (mz:28 ve 44) alınan değerlerde CO ve CO₂ türevlerinin varlığını göstermektedir bu da CO₂ gazı miktarının kısmen CO'ya indirgendiğine işaret eder. 11.3 dakikada alınan GC analiz spektrumunda çok karbonlu organik bileşikler ve hidrokarbon zincirlerinin kırılma ürünleriyle ilişkili olan daha yüksek kütleli iyonlara rastlanmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında ise ALFBI-1-X polimer elektrolitinin CO ve çok karbonlu organik bileşikleri de üretebildiğini göstermektedir.

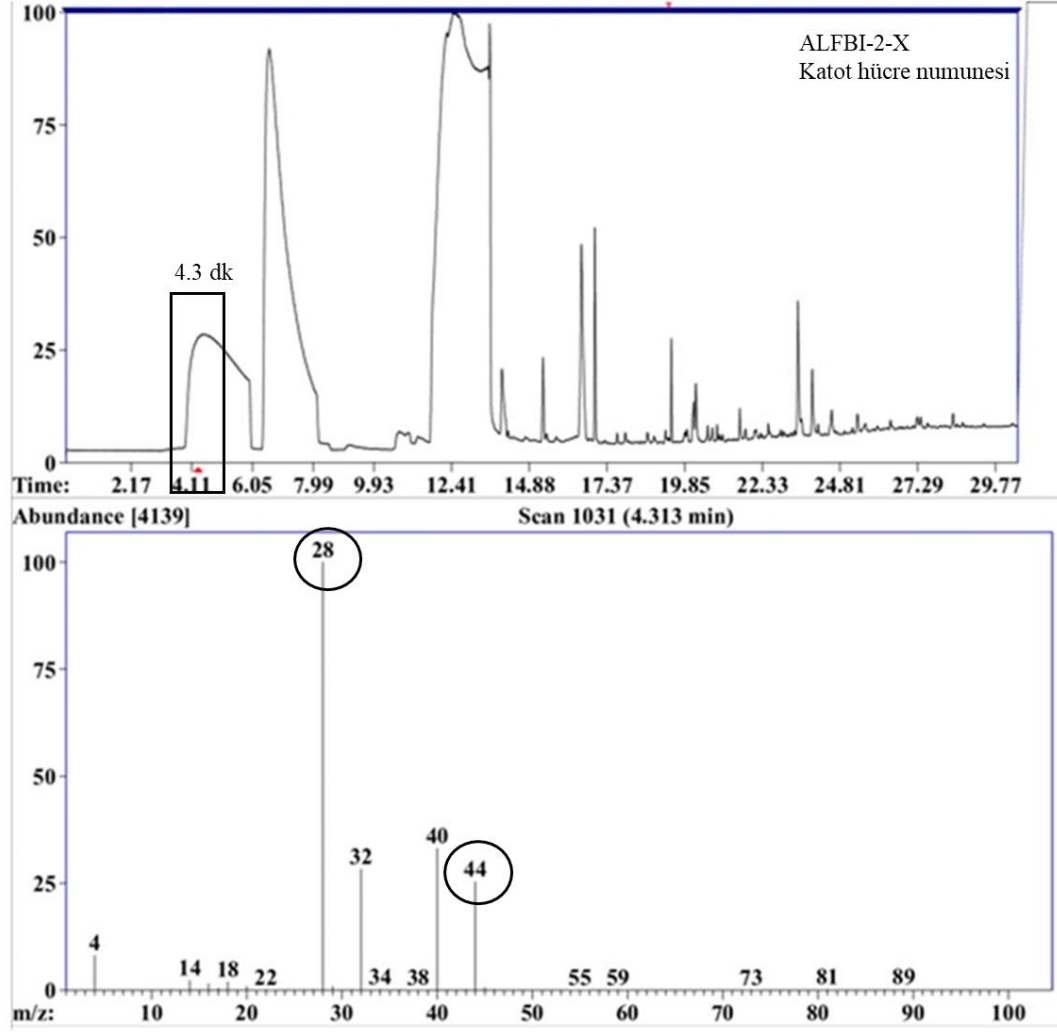
ALFBI-2-X polimer elektrotunun H-tipi hücre içerisinde foto-elektrokimyasal CO₂ gazı indirgeme deneyinden sonra katot hücreden alınan elektrolit numunesine ait GC-MS analiz sonuçları *şekil 85-86*'da verilmektedir. Elde edilen kromatogramlara bakıldığında ALFBI-2-X polimerinin elektrokimyasal aktivitesinin yüksek olduğunu ve CO₂ indirgeme reaksiyonlarında etkili bir ürün oluşumu sağladığını göstermektedir. 4.3 dakikada alınan kütle spektrumlarından CO, moleküler karbon oksijen türevleri ve küçük moleküllü hidrokarbonlar gözlenmektedir bu da CO₂'nin indirgenebildiğini göstermektedir. 11.3 dakikada alınan GC analiz spektrumunda büyük iyonlar içeren çok karbonlu hidrokarbonlar ve oksijenli organik bileşiklerin oluşumunu göstermektedir. ALFBI-1-X ve ALFBI-2-X polimerlerinin GC verileri (*şekil 83-86*) karşılaştırıldığında ise ALFBI-2-X polimerinin, düşük molekül kütleli gaz ürünlerinin ve daha kompleks moleküllerin daha çok olduğu gözlenmektedir.



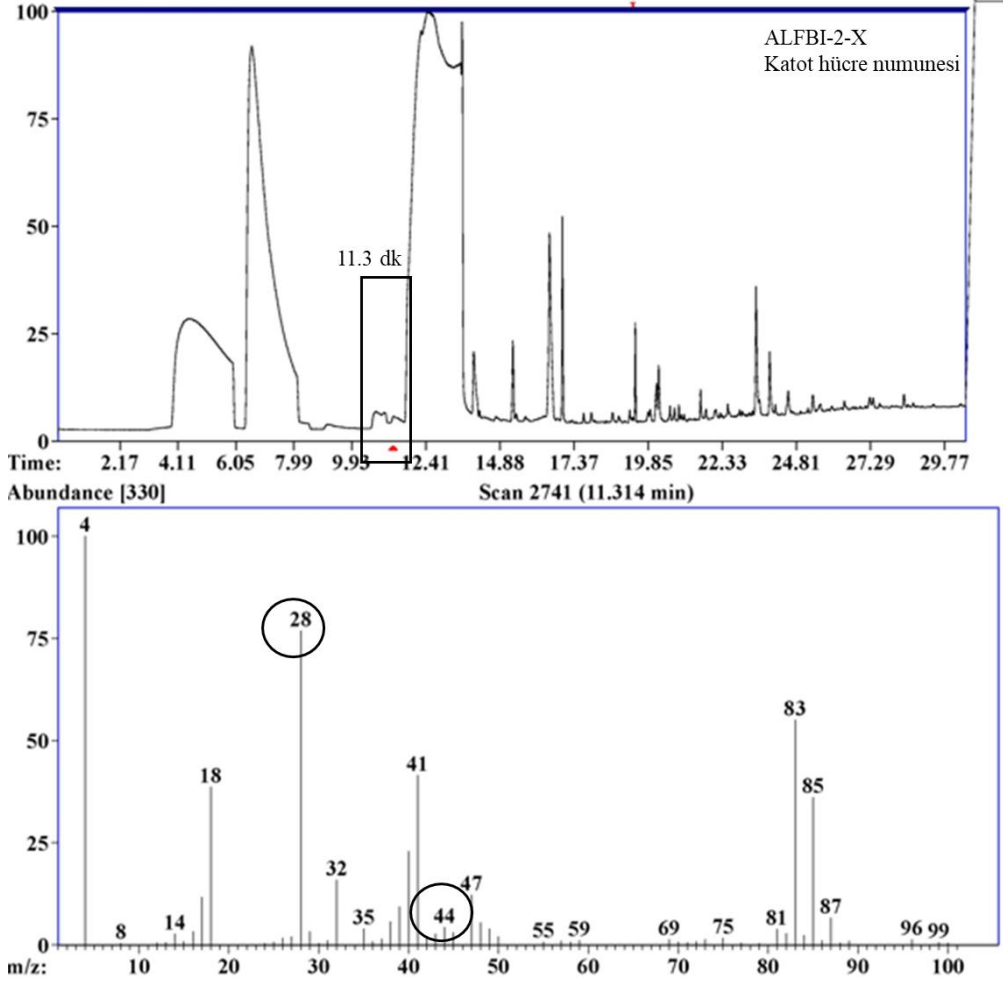
Şekil 83. H-tipi hücreden ölçüm sonucu katot yarı hücreden alınan elektrolit numunesinde ALFBI-1-X'e ait 4.3 dakikadaki GC-MS sonuç grafiği



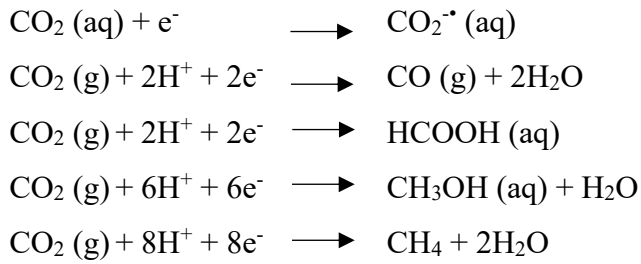
Şekil 84. H-tipi hücreden ölçüm sonucu katot yarı hücreden alınan elektrolit numunesinde ALFBI-1-X'e ait 11.3 dakikadaki GC-MS sonuç grafiği



Şekil 85. H-tipi hücreden ölçüm sonucu katot yarı hücreden alınan elektrolit numunesinde ALFBI-2-X'e ait 4.3 dakikadaki GC-MS sonuç grafiği



Şekil 86. H-tipi hücreden ölçüm sonucu katot yarı hücreden alınan elektrolit numunesinde ALFBI-2-X'e ait 11.3 dakikadaki GC-MS sonuç grafiği



Şekil 87. Foto-elektrokimyasal olarak CO_2 'nin indirgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizması

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

İnsan faaliyetleri, özellikle fosil yakıtların yanması, endüstriyel süreçler, tarım uygulamaları ve ormansızlaşma gibi süreçler sonucunda atmosferdeki CO₂ seviyeleri arttırdığı görülmüştür. CO₂, atmosferdeki sera gazlarından biri olarak bilinen ve küresel iklim değişikliğine doğrudan etki eden önemli bir faktördür. CO₂, güneş ışınlarını yeryüzüne ulaşmalarına izin verirken, yeryüzünden yansıyan ısının atmosferde tutulmasına sağladığı için sera etkisi oluşturmaktadır. Bu durum, dünya genelinde ortalama sıcaklık artışına ve iklim sistemlerindeki değişimlere neden olmaktadır. Artan sıcaklıklar, buzulların erimesi, deniz seviyelerinin yükselmesi, ekstrem hava olaylarının sıklığında artış gibi çeşitli çevresel etkilerle sonuçlanabilir. Bu nedenle, CO₂ emisyonlarının kontrol altına alınması ve azaltılması, küresel çapta sürdürülebilir bir gelecek için önemli bir hedef olarak karşımıza çıkmaktadır. CO₂'nin indirgenmesi bilimsel açıdan önemlidir çünkü atmosferdeki karbondioksit seviyelerinin artışı, küresel iklim değişikliği üzerinde doğrudan etkilidir. Benzimidazol polimerlerin, CO₂ ve diğer gazlar için yüksek geçirgenlik göstermesinden dolayı gaz ayırma ve indirgeme sistemlerinde tercih edilebilmektedir.

Bu yüksek lisans tezinde, CO₂ gazını indirgemek için benzimidazol türevli polimerlerden oluşan ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimer elektrotların sentezi, foto-elektrokimyasal indirgeme süreci ve elektrokimyasal performansları incelendi. Polimer elektrotların hazırlanması, platin elektrot üzerine çapraz bağlayıcı hazırlanan çözeltiyi damlatma yöntemiyle, UV ışık ve sıcaklık ortamında gerçekleştirildi. Elde edilen elektrotlar ile CO₂ indirgeme; tek hücre içinde 0,1 M TBAPF₆/ACN elektroliti içinde, H-tipi hücre içinde 1 M KHCO₃ elektroliti içerisinde, ortama sırası ile argon ve CO₂ gazlarının doyurulması ve ışıklı-ışıksız ortamlarda CV-EİS ölçümleri ile sağlanmıştır. Elde edilen bu ölçümlere göre CO₂ indirgemesinin gerçekleşip gerçekleşmediği belirlendi. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonu, FT-IR, UV, Floresans, CV-DPV ve GC ölçümleri ile sağlandı. Elektrotlarda çapraz bağlayıcının yüzeyde etkisini incelemek için çapraz bağlayıcı içeren ve içermeyen ince film elektrotlar hazırlanarak AFM analizi ile incelendi.

Bu tezden çıkarılacak sonuçlar;

- ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerini Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR) spektrumlarına bakıldığında benzimidazole ait N-H piklerinin, aromatik ve alifatik yapıya ait C-H piklerinin ve benzimidazol halka yapısına ait pikler vermiş olması sebebiyle polimerlerin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.
- ALFBI-1 ve ALFBI-2 polimerlerinin UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında, ALFBI-2 polimerinin daha geniş absorpsiyon bant aralığına sahip olduğu ve görünür bölgede de tepki gösterdiği görülmüştür. Bu da ALFBI-2 polimerinin ışık enerjisini verimli bir şekilde absorbe edebildiğini ve foto-elektrokimyasal reaksiyonlarda daha etkin olduğunu göstermektedir.
- Optik karakterizasyonda floresans spektrumlarına bakıldığında ise ALFBI-2'nin daha etkin π -konjugasyonu, daha düzenli zincir yapısı ve daha düşük non-radiatif kayıplara sahip olmasından dolayı ALFBI-2 polimerinin daha yüksek fotoluminesans yoğunluk gösterdiği görülmektedir.
- Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal davranışları CV-DPV analizleri ile test edilmiştir. ALFBI-1 polimeri için geniş bir potansiyel aralığında (-1.6 V ve +1.6 V) tarama yapılmıştır. ALFBI-2 polimeri için ise dar bir potansiyel aralığında (-0.6 V ve +1.0 V) taranmıştır. Polimerin anodik potansiyelde +0.9 mA/cm² ve katodik potansiyelde -0.25 mA/cm² akım yoğunluğu okunmaktadır. Bu durum indirgenme deneyi esnasında oldukça kararlı bir yük transferi sağlayabileceğini göstermektedir. DPV grafiklerinde ise ALFBI-2'nin düşük potansiyelde olmasına rağmen pik vermesi CO₂ indirgemesi için kolaylık sağlayacağını göstermektedir.
- Görünür ışık altında yapılan CVA ölçümlerine bakıldığında ALFBI-2-X polimerinin ALFBI-1-X polimerine kıyasla negatif bölgede katodik akım artışı sebebiyle fotoaktifliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Analiz sonuçlarından ışık etkisiyle katodik akımın artması polimerin ışık ile etkili bir şekilde uyarılarak elektron ürettiğini göstermektedir. Bu da ALFBI-2-X'in CO₂ indirgeme sürecinde oldukça iyi bir elektrot olduğunu göstermektedir.
- ALFBI-2-X polimer elektrotunun özellikleri ve akım yoğunluklarına bakıldığında dar potansiyel aralığında (-1,2 V) bile negatif bölgede oldukça yüksek indirgeme piki vermesi sebebiyle CO₂ indirgeme verimliliğinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir.

- Polimerlerin H-tipi hücrede yapılan CO₂ indirgeme deneyinde katot hücreden alınan elektrolit numunelerinin Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ölçümlerinin sonuçlarına bakıldığında ortamda CO₂ miktarının azaldığı ve CO miktarının artması sebebi ile ALFBI-2-X polimerinin dönüşümünde düşük molekül kütleli gaz ürünlerinin ve daha kompleks moleküllerin daha çok olduğu gözlenmiştir.
- CO₂'nin dönüşümü için faradaik verimlilik GC-MS verilerinde CO ve diğer ürünlerin miktarının tam olarak okunmaması nedeni ile hesaplanamamıştır fakat ortamda CO₂ miktarının azaldığı ve CO, etanol ve çok karbonlu hidrokarbonlara dönüştüğü verilen pikler ile görülmüştür.
- Gözenekli yapıya sahip benzimidazol içeren polimerlerin, yüzey alanının gözeneklerden dolayı çok olması ve çapraz bağlanma etkisiyle platin elektrot üzerine iyi tutunmasını ve elektrotun dayanıklılığını artırmıştır.

Bu tez ile ilgili öneriler;

- Polimerlerin elektrot yüzeyine kaplama kalınlığı ve kullanılan çapraz bağlayıcı oranları değiştirilerek optimizasyon yapılabilir bu sayede elektron transfer hızı geliştirilmiş olabilir.
- Farklı molariteye sahip elektrolit içerisinde ölçümler yapılabilir.
- Farklı elektrolit ortamları ve dalga boyları farklı olan ışık kaynakları kullanılarak foto-elektrokimyasal etkinin değişimi incelenebilir.
- Hazırlanan elektrotlara, tekrar kullanım çalışmaları ve stabilite testleri yapılarak elektrotların kullanım ömürleri belirlenebilir.

KAYNAKÇA

Agarwal, R. A., ve Gupta, N. K. (2017). CO₂ sorption behavior of imidazole, benzimidazole and benzoic acid based coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, 332, 100-121.

Algburi, S., Al-Dulaimi, O., Fakhruideen, H. F., Khalaf, D. H., Hanoon, R. N., Jabbar, F. I., ... ve Kiconco, S. (2025). The green hydrogen role in the global energy transformations. *Renewable and Sustainable Energy Transition*, 100118.

Apaydin, D. H., Tordin, E., Portenkirchner, E., Aufischer, G., Schlager, S., Weichselbaumer, M., ... ve Sariciftci, N. S. (2016). Photoelectrochemical Reduction of CO₂ Using Third-Generation Conjugated Polymers. *ChemistrySelect*, 1(6), 1156-1162.

Appel, A. M., Bercaw, J. E., Bocarsly, A. B., Dobbek, H., DuBois, D. L., Dupuis, M., ... ve Waldrop, G. L. (2013). Frontiers, opportunities, and challenges in biochemical and chemical catalysis of CO₂ fixation. *Chemical reviews*, 113(8), 6621-6658.

Baycan Koyuncu, F., Davis, A. R., ve Carter, K. R. (2012). Emissive conjugated polymer Networks with tunable band-Gaps via Thiol–Ene click chemistry. *Chemistry of Materials*, 24(22), 4410-4416.

BILGEN, S. (2009). Calculation and interpretation of the standard chemical exergies of elements using the chemical reference species. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 25(8), 1645-1649.

Bilgen, S. E. L. Ç. U. K. (2014). Structure and environmental impact of global energy consumption. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 890-902.

Chang, X., Wang, T., Zhang, P., Wei, Y., Zhao, J., ve Gong, J. (2016). Stable aqueous photoelectrochemical CO₂ reduction by a Cu₂O dark cathode with improved selectivity for carbonaceous products. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(31), 8840-8845.

Charlotte, M., Cathrin, M., ve Carmen, F. (2014). Synthesis and Characterization of Poly (2-alkylbenzimidazole-alt-9, 9-dihexylfluorene) s: A Dually Dopable Polymer System.

Cheng, J., Zhang, M., Wu, G., Wang, X., Zhou, J., ve Cen, K. (2015). Optimizing CO₂ reduction conditions to increase carbon atom conversion using a Pt-RGO|| Pt-TNT photoelectrochemical cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 606-614.

Cong, S., Wang, J., Wang, Z., ve Liu, X. (2021). Polybenzimidazole (PBI) and benzimidazole-linked polymer (BILP) membranes. *Green Chemical Engineering*, 2(1), 44-56.

Conti, J., Holtberg, P., Diefenderfer, J., LaRose, A., Turnure, J. T., ve Westfall, L. (2016). *International energy outlook 2016 with projections to 2040* (No. DOE/EIA-0484 (2016)). USDOE Energy Information Administration (EIA), Washington, DC (United States). Office of Energy Analysis.

Duan, S., Li, D., Yang, X., Niu, C., Sun, S., He, X., ... ve Zhang, Y. (2023). Experimental and molecular simulation study of a novel benzimidazole-linked polymer membrane for efficient H₂/CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 671, 121396.

Enerji Atlası. (t.y.) Türkiye Elektrik Tüketimi. Erişim:19 Haziran 2025, <https://www.enerjiatlası.com/elektrik-tuketimi/>

Ferreira, G. (Ed.). (2013). *Alternative energies: updates on progress* (Vol. 34). Springer Science ve Business Media.

Fukuda, M., Sawada, K., ve Yoshino, K. (1989). Fusible conducting poly (9-alkylfluorene) and poly (9, 9-dialkylfluorene) and their characteristics. *Japanese journal of applied physics*, 28(8A), L1433.

Ganesh, I. (2014). Conversion of carbon dioxide into methanol—a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 221-257.

Grace, A. N., Choi, S. Y., Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Chu, D. H., Yoon, Y., ... ve Jeong, S. K. (2014). Electrochemical reduction of carbon dioxide at low overpotential on a polyaniline/Cu₂O nanocomposite based electrode. *Applied energy*, 120, 85-94.

Günbaş, G. E. (2007). *Novel donor-acceptor type polymers towards excellent neutral state green polymeric materials for realization of RGB based electrochromic device applications* (Master's thesis, Middle East Technical University (Turkey)).

Jang, Y. J., Jeong, I., Lee, J., Lee, J., Ko, M. J., ve Lee, J. S. (2016). Unbiased sunlight-driven artificial photosynthesis of carbon monoxide from CO₂ using a ZnTe-based photocathode and a perovskite solar cell in tandem. *ACS nano*, 10(7), 6980-6987.

Kade, M. J., Burke, D. J., ve Hawker, C. J. (2010). The power of thiol-ene chemistry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(4), 743-750.

Kamkeng, A. D., Wang, M., Hu, J., Du, W., ve Qian, F. (2021). Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects. *Chemical Engineering Journal*, 409, 128138.

Kaneco, S., Iiba, K., Ohta, K., ve Mizuno, T. (1999). Electrochemical CO₂ reduction on a copper wire electrode in tetraethylammonium perchlorate methanol at extremely low temperature. *Energy Sources*, 21(7), 643-648.

Karakurt, İ., Aydın, G., ve Aydiner, K. (2009). Yeraltı Jeolojik Rezervuarlarında Karbondioksitin Depolanması. *TÜBAV Bilim Dergisi*, 2(2), 175-184.

Kaygusuz, K., ve Bilgen, S. (2008). Energy related environmental policies in Turkey. *Energy Sources, Part B*, 3(4), 396-410.

Kumar, D., ve Sharma, R. C. (1998). Advances in conductive polymers. *European polymer journal*, 34(8), 1053-1060.

LaTempa, T. J., Rani, S., Bao, N., ve Grimes, C. A. (2012). Generation of fuel from CO₂ saturated liquids using a p-Si nanowire|| n-TiO₂ nanotube array photoelectrochemical cell. *Nanoscale*, 4(7), 2245-2250.

Lee, J. I., Lee, V. Y., ve Miller, R. D. (2002). Excimer and Aggregate Formations in Poly (fluorene) s. *ETRI journal*, 24(6), 409-414.

Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., ve Song, C. (2018). A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC advances*, 8(14), 7651-7669.

Li, X., Wang, S., Li, L., Sun, Y., ve Xie, Y. (2020). Progress and Perspective for In Situ Studies of CO₂ Reduction.

Ma, G., Hisatomi, T., ve Domen, K. (2015). Semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical solar water splitting. In *From Molecules to Materials: Pathways to Artificial Photosynthesis* (pp. 1-56). Cham: Springer International Publishing.

Mumtaz, S., Nazir, M. A., Shah, S. S. A., Thabet, H. K., El-Bahy, Z. M., Bibi, S., ... ve Rehman, A. U. (2025). Recent Progress in Chemically Functionalized Heterogeneous Catalysts for CO₂ Conversion by Electro and Photocatalysis: A Review. *Advanced Sustainable Systems*, 9(5), 2400852.

Nothofer, H. G., Meisel, A., Miteva, T., Neher, D., Forster, M., Oda, M., ... ve Scherf, U. (2000, April). Liquid crystalline polyfluorenes for blue polarized electroluminescence. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 154, No. 1, pp. 139-148). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.

Nurulla, I., Tanimoto, A., Shiraishi, K., Sasaki, S., ve Yamamoto, T. (2002). Preparation of π -conjugated polymers consisting of 2-decylbenzimidazole and thiophene units and chemical properties of the polymers. *Polymer*, 43(4), 1287-1293.

Outlook, A. E. (2010). Energy information administration. *Department of Energy*, 92010(9), 1-15.

Özdemir, M., Altınışik, S., Ömeroğlu, İ., Köksoy, B., Durmuş, M., Yalçın, B., ve Koyuncu, S. (2023). Direct Photopatterning of BODIPY-Based Small Molecules via Thiolene Click Chemistry. *ChemNanoMat*, 9(1), e202200295.

Pachauri, R. K. (2002). Intergovernmental panel on climate change. *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH INTERNATIONAL*, 9(6), 436-438.

Pachauri, S. (Ed.). (2007). *An energy analysis of household consumption: Changing patterns of direct and indirect use in India*. Dordrecht: Springer Netherlands.

Palocz-Andresen, M. (2012). *Decreasing fuel consumption and exhaust gas emissions in transportation: sensing, control and reduction of emissions*. Springer Science ve Business Media.

Platt, J. R. (1961). Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *Journal of Chemical Physics*, 34(3), 862-863.

Rabbani, M. G., ve El-Kaderi, H. M. (2011). Template-free synthesis of a highly porous benzimidazole-linked polymer for CO₂ capture and H₂ storage. *Chemistry of Materials*, 23(7), 1650-1653.

Rennings, K., Brohmann, B., Nentwich, J., Schleich, J., Traber, T., ve Wüstenhagen, R. (Eds.). (2012). *Sustainable energy consumption in residential buildings* (Vol. 44). Springer Science ve Business Media.

Roncali, J. (1997). Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. *Chemical reviews*, 97(1), 173-206.

Saravanan, A., Vo, D. V. N., Jeevanantham, S., Bhuvanewari, V., Narayanan, V. A., Yaashikaa, P. R., ... ve Reshma, B. (2021). A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways. *Chemical Engineering Science*, 236, 116515.

Shan, M., Liu, X., Wang, X., Yarulina, I., Seoane, B., Kapteijn, F., ve Gascon, J. (2018). Facile manufacture of porous organic framework membranes for precombustion CO₂ capture. *Science advances*, 4(9), eaau1698.

Smith, R. D., ve Pickup, P. G. (2010). Nitrogen-rich polymers for the electrocatalytic reduction of CO₂. *Electrochemistry communications*, 12(12), 1749-1751.

Tasdelen, M. A., ve Yagci, Y. (2013). Light-induced click reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(23), 5930-5938.

TMMOB Elektrik mühendisleri odası (t.y.) Elektrik Mühendisleri Odası Enerji Daimi Komisyonu Elektrik İstatistikleri Raporu, Erişim: 19 Haziran 2025, https://www.emo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=88369

Van Mullekom, H. A. M., Vekemans, J. A. J. M., Havinga, E. E., ve Meijer, E. W. (2001). Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 32(1), 1-40.

Vogel, H., ve Marvel, C. S. (1961). Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers. *Journal of Polymer Science*, 50(154), 511-539.

Wang, P., Wang, S., Wang, H., Wu, Z., ve Wang, L. (2018). Recent progress on photo-electrocatalytic reduction of carbon dioxide. *Particle ve Particle Systems Characterization*, 35(1), 1700371.

Wang, X., Shan, M., Liu, X., Wang, M., Doherty, C. M., Osadchii, D., ve Kapteijn, F. (2019). High-performance polybenzimidazole membranes for helium extraction from natural gas. *ACS Applied Materials ve Interfaces*, 11(22), 20098-20103.

Wang, H. S., Lim, J., Choi, M. S., Lee, J., ve Lee, H. (2019). Heterogeneous catalysts for catalytic CO₂ conversion into value-added chemicals. *BMC Chemical Engineering*, 1(1), 1-19.

Yadav, V. S. K., ve Purkait, M. K. (2016). Solar cell driven electrochemical process for the reduction of CO₂ to HCOOH on Zn and Sn electrocatalysts. *Solar Energy*, 124, 177-183.

Ye, R. P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M. D., Zhong, Q., Wang, Y., ... ve Yao, Y. G. (2019). CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nature communications*, 10(1), 5698.

Yuan, J., ve Hao, C. (2013). Solar-driven photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol at CuInS₂ thin film photocathode. *Solar energy materials and solar cells*, 108, 170-174.

Zhang, M., Perry, Z., Park, J., ve Zhou, H. C. (2014). Stable benzimidazole-incorporated porous polymer network for carbon capture with high efficiency and low cost. *Polymer*, 55(1), 335-339.

Zheng, Y., Zhang, W., Li, Y., Chen, J., Yu, B., Wang, J., ... ve Zhang, J. (2017). Energy related CO₂ conversion and utilization: advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies. *Nano Energy*, 40, 512-539.