

**PORFİRİN TEMELLİ METAL-ORGANİK KAFES YAPILARI İLE
FOTOKATALİTİK HİDROJEN ELDESİ**

Tuğçe GÜNAY SEMERCİ

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN MUTLU

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Eylül 2021

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1705F314. no.lu proje kapsamında ve TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

PORFİRİN TEMELLİ METAL-ORGANİK KAFES YAPILARI İLE FOTOKATALİTİK HİDROJEN ELDESİ

Tuğçe GÜNAY SEMERCİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eylül 2021

Danışman: Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN MUTLU

Porfirin temelli PCN-222 metal-organik kafes yapıları kullanılarak simüle edilmiş gün ışığı altında tam su ayrışması reaksiyonu porfirin merkezi Zn(II), Fe(III), Mn(III), Co(II) ya da halka boşluğu metal içermediği durumlarda yürütülmüştür. Metal iyonun fotokatalitik su ayrışması reaksiyonu üzerine etkisi incelenerek literatürde bu alandaki mevcut boşluk doldurulmuştur. Simüle edilmiş gün ışığı altında, PCN-222(Zn), MeOH varlığında gram fotokatalizör başına saatte $65,8 \mu\text{mol g}^{-1} \text{sa}^{-1}$ 'e karşılık gelen toplam $1,5 \text{ mmol H}_2$ üreterek en yüksek H_2 oluşum aktivitesini göstermiş ve bu değer literatürdeki bazı Pt içeren MOF yapılarından daha yüksek olduğu saptanmıştır. İlâveten, PCN-222(M) katalizörlerine ait değerlik band enerji seviyesi suyun oksidasyon potansiyelinden daha pozitif değerlere gittikçe, O_2 üretiminin H_2 üretimine göre stokiyometrik oranda gerçekleştiği belirlenmiştir. H_2 ve O_2 üretim mekanizmasını aydınlatmak amacıyla transient absorpsiyon (TA) spektroskopisi çalışmaları yürütülmüş ve yük ayırımı, ve pozitif holün mikro saniye mertebesinde suyu oksitleyebileceğine dair kuvvetli kanıtlar elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Porfirin temelli metal-organik kafes, Fotokatalitik hidrojen üretimi, Fotokatalitik oksijen üretimi, Tam su ayrışması.

ABSTRACT

PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION WITH PORPHYRIN BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Tuğçe GÜNAY SEMERCI

Department of Chemistry

Programme in Physical Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, September 2021

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yasemin ÇİMEN MUTLU

Simulated sunlight driven overall water splitting has been carried out using porphyrin-based PCN-222 metal-organic frameworks having none or Zn, Fe, Mn and Co metal ion at the porphyrin linker. Influence of the transition metal on the photocatalytic water splitting reaction was systematically studied filling the existing gap. Under simulated sunlight irradiation, PCN-222(Zn) shows the highest H₂ evolution reaction (HER) efficiency, reaching almost 1.5 mmol of H₂ per gram of photocatalyst by using MeOH which corresponds to the HER rate of 65.8 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ that is higher than some examples of porphyrinic MOFs with Pt. In addition to this, as the valence band (VB) levels of PCN-222(M) gets more positive than that of water oxidation potential, O₂ evolution was detected ia quasi-stoichiometric ratio respect to H₂. To gain insights into the mechanism of the H₂ and O₂ evolution, transient absorption (TA) spectroscopy measurements have been carried out, providing a strong evidence of the generation of a charge seperated state and that the positive holes are able to oxidize H₂O in the microsecond time.

Keywords: Porphyrinic metal-organic framework, Photocatalytic hydrogen generation, Photocatalytic oxygen generation, Overall water splitting.

TEŞEKKÜR

“Porfirin Temelli Metal-Organik Kafesler ile Hidrojen Eldesi” başlıklı bu tez çalışması Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nde, Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN MUTLU danışmanlığında yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının yapılması aşamasında bilgi ve birikimlerinden yararlandığım değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN MUTLU’ya ve fotokatalitik su ayrışması deneylerini yürütebilmem adına laboratuvar imkanlarından ve bilgi, ve deneyimlerimden fazlasıyla yararlandığım değerli bilim insanı Sayın Prof. Dr. Hermenegildo GARCÍA’ya (Valensiya Politeknik Üniversitesi/İSPANYA) çok teşekkür ederim.

Tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan Prof. Dr. Hayrettin TÜRİK, Prof. Dr. Levent ÖZCAN, Prof. Dr. Evrim HÜR, Prof. Dr. Murat ERDEM ve Prof. Dr. Sedat YURDAKAL’a teşekkür ederim.

TA spektrumlarını kaydeden Valensiya Politeknik Üniversitesi’nden doktora öğrencisi Arianna Melillo’ya ayrıca teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılabilmesi için proje desteği sağlayan Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna ve 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Bursu sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Bu uzun ve zorlu süreçte gerek gösterdiği sabır gerekse destek ve motivasyon için sevgili eşim Dr. Fatih SEMERCİ’ye ve desteklerini esirgemeyen Aileme sonsuz teőekkürlerimi iletirim.

Tuğçe GÜNAY SEMERCİ

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Tuğçe GÜNAY SEMERCİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
GÖRSELLER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojen Enerjisi.....	2
1.2. Metal-Organik Kafesler.....	4
1.4. Önceki Çalışmalar.....	7
1.5. Amaç ve Önem.....	17
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler	21
2.2. Aletler ve Analizler	21
2.3. Katalizörlerin Sentezi	23
2.3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksikarbonilfenil)porfirin (TPP-COOMe) sentezi	23
2.3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksikarbonilfenil)porfirin çinko(II) (Zn(II)-TPPCOOMe) sentezi.....	23
2.3.3. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksikarbonilfenil)porfirin demir(III) (Fe(III)-TPPCOOMe) sentezi.....	23

2.3.4. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksikarbonilfenil)porfirin mangan(III) (Mn(III)-TPPCOOMe) sentezi	24
2.3.5. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksikarbonilfenil)porfirin kobalt(II) (Co(II)-TPPCOOMe) sentezi.....	24
2.3.6. 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirin çinko(II) (ZnTCPP) sentezi	24
2.3.7. 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirin demir(III) (FeTCPP) sentezi	24
2.3.8. 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirin mangan(III) (MnTCPP) sentezi	25
2.3.9. 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirin kobalt(II) (CoTCPP) sentezi	25
2.3.10. 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenilpiridil) porfirin (TCPyP) sentezi	26
2.3.11. PCN-222(H ₂) sentezi.....	27
2.3.12. PCN-222(Zn) sentezi	27
2.3.13. PCN-222(Fe) sentezi	28
2.3.14. PCN-222(Mn) sentezi	28
2.3.15. PCN-222(Co) sentezi	28
2.3.16. Mikron boyutlu PCN-222 sentezi.....	29
2.3.17. Mikron boyutlu MOF-525 sentezi.....	29
2.3.18. Mikron boyutlu CAU-19 sentezi	29
2.3.19. Katalizörler için aktivasyon prosesi	30
2.3.20. TCPyP varlığında MOF sentezi	30
2.3.21. Fotokatalitik su ayrışması deneyleri.....	30
2.3.22. Uzun süreli (10 gün) fotokararlılık deneyleri	31
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
3.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları.....	32
3.1.1. PCN-222(M) için karakterizasyon çalışmaları	32
3.1.2. TCPyP ligandı varlığında MOF sentez çalışmaları.....	46
3.1.3. Mikron boyutlu PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için karakterizasyon çalışmaları	48

3.2. PCN-222(H ₂) Varlığında Fotokatalitik Yoldan Su Ayrışması	57
3.3. PCN-222(H ₂) için Uzun Süreli Kararlılık Testleri	59
3.4. Porfirin Merkezindeki Metal İyonunun Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi	64
3.5. PCN-222(M) Varlığında Fotokatalitik Reaksiyon Mekanizması	67
3.6. Mikron Boyutlu PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 Varlığında Fotokatalitik Yoldan Su Ayrışması	75
3.7. TCPP ve TCPyP Ligandlarının Fotokatalitik Aktivitelerinin Karşılaştırılması	78
3.8. Elde Edilen Sonuçların Literatür ile Karşılaştırılması.....	80
4. SONUÇLAR.....	83
KAYNAKÇA.....	86
EKLER	100
ÖZGEÇMİŞ	

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1. Aktive edilmiş fotokatalizörlerin termogravimetrik analiz sonuçları..	39
Tablo 3.2. Aktive edilmiş PCN-222, MOF-525 ve CAU-19'un termogravimetrik analiz sonuçları.	53
Tablo 3.3. Işıma öncesi ve sonrasında PCN-222(H ₂) için BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri ile % dekarboksile TCPP miktarı.	61
Tablo 3.4. TG datası esas alınarak PCN-222(H ₂) bileşenleri.....	63
Tablo 3.5. PCN-222(H ₂)'ye ait elementlerin yüzde miktarları.	63
Tablo 3.6. PCN-222(H ₂)'ye ait elementlerin mol yüzdeleri.	64
Tablo 3.7. Işıma öncesi ve sonrası PCN-222(H ₂)'ye ait atomik C/Zr ve O/Zr oranları.	64
Tablo 3.8. Bazı MOF'ların fotokatalitik su ayrışması sonuçları ve reaksiyon parametreleri.	80
Tablo 3.9. Bazı porfirinik MOF yapıları için fotokatalitik su ayrışması sonuçları ve reaksiyon parametreleri.....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Pt@UiO-66-NH ₂ ve Pt/UiO-66-NH ₂ sentezinin şematik gösterimi ve Pt@UiO-66-NH ₂ varlığında foto-katalitik hidrojen eldesi gösterimi.	10
Şekil 1.2. 2 varlığında gerçekleşen foto-katalitik reaksiyon gösterimi i) reaksiyon; 2, metil viologen, koloidal platin ve EDTA içerir, ii) reaksiyon; 2, koloidal platin ve EDTA içerir.	16
Şekil 2.1. MTCPP sentezi şematik gösterimi	25
Şekil 2.2. TCPyP sentezi	26
Şekil 3.1. PCN-222 türevleri için simüle edilmiş ve deneysel PXRD spektrumları	32
Şekil 3.2. PCN-222 türevleri için SEM görüntüleri: (a) PCN-222, (b) PCN-222(Zn), (c) PCN-222(Fe), (d) PCN-222(Mn) ve (e) PCN-222(Co).	34
Şekil 3.3. PCN-222 türevleri için EDX spektrumları: (a) PCN-222(H ₂), (b) PCN-222(Zn), (c) PCN-222(Fe), (d) PCN-222(Mn) ve (e) PCN-222(Co).	35
Şekil 3.4. Aktivasyon öncesi (kırmızı, alt) ve sonrası (siyah, üst) PCN-222(H ₂) için termogravimetrik analiz eğrisi	37
Şekil 3.5. Aktivasyon öncesi (kırmızı, alt) ve sonrası (siyah, üst) PCN-222(Zn) için termogravimetrik analiz eğrisi	37
Şekil 3.6. Aktivasyon öncesi (kırmızı, alt) ve sonrası (siyah, üst) PCN-222(Fe) için termogravimetrik analiz eğrisi	38
Şekil 3.7. Aktivasyon öncesi (kırmızı, alt) ve sonrası (siyah, üst) PCN-222(Mn) için termogravimetrik analiz eğrisi	38
Şekil 3.8. Aktivasyon öncesi (kırmızı, alt) ve sonrası (siyah, üst) PCN-222(Co) için termogravimetrik analiz eğrisi	39
Şekil 3.9. PCN-222 yapısında yer alan Zr ₆ bazlı SBU birimi.	40
Şekil 3.10. PCN-222 türevleri için 77 K, 1 atm'de N ₂ adsorpsiyon izotermi.	40
Şekil 3.11. PCN-222 türevleri için DR-UV spektrumları.	42
Şekil 3.12. PCN-222 türevleri için $[F(R) h\nu]^{1/2} - h\nu$ grafikleri.	42
Şekil 3.13. PCN-222(M) için Mott-Schottky eğrileri.	45
Şekil 3.14. PCN-222(M) için HOCO ve LUCO potansiyel enerji diyagramı.	46
Şekil 3.15. Sentez 1 sonunda elde edilen yapıya ait SEM görüntüsü.	47
Şekil 3.16. Sentez 2 sonunda elde edilen yapıya ait SEM görüntüsü.	47

Şekil 3.17. Sentez 3 sonunda elde edilen yapıya ait SEM görüntüsü.....	47
Şekil 3.18. Sentez 3 sonunda elde edilen yapıya ait SEM görüntüsü.....	48
Şekil 3.19. PCN-222 için simüle edilmiş ve deneysel PXR D spektrumu.	48
Şekil 3.20. MOF-525 için simüle edilmiş ve deneysel PXR D spektrumu.	49
Şekil 3.21. CAU-19 için simüle edilmiş ve deneysel PXR D spektrumu.	49
Şekil 3.22. (a) PCN-222, (b) MOF-525 ve (c) CAU-19 için SEM görüntüleri....	51
Şekil 3.23. (a) PCN-222, (b) MOF-525 ve (c) CAU-19 için EDX spektrumları. .	52
Şekil 3.24. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için termogravimetrik analiz eğrisi.....	53
Şekil 3.25. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için 77 K, 1 atm'de N ₂ adsorpsiyon izotermeleri.	54
Şekil 3.26. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için DR-UV spektrumları.	55
Şekil 3.27. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için $[F(R) h\nu]^{1/2} - h\nu$ grafikleri.....	55
Şekil 3.28. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için Mott-Schottky eğrileri.	57
Şekil 3.29. Mikron boyutlu PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için HOCO ve LUCO potansiyel enerji diyagramı.	57
Şekil 3.30. PCN-222(H ₂) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H ₂ (—) ve O ₂ (—) miktarları.....	58
Şekil 3.31. 5 çevrim boyunca PCN-222(H ₂) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H ₂ ve O ₂ miktarları.	58
Şekil 3.32. PCN-222 için 1. ve 5. çevrim sonrası PXR D desenleri.....	59
Şekil 3.33. PCN-222(H ₂) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda farklı sıcaklıklarda elde edilen hidrojen miktarları.....	59
Şekil 3.34. Uzun süreli UV/Vis ışığa atında PCN-222(H ₂)'ye ait zamana bağlı CO ₂ oluşum miktarı.	60
Şekil 3.35. Işığa öncesi ve sonrasında PCN-222(H ₂) için toz XRD desenleri (sol) ve 77 K, 1 atm basınçta N ₂ adsorpsiyon izotermeleri (sağ).....	61
Şekil 3.36. Işığa öncesi ve sonrasında PCN-222(H ₂) için DR-UV spektrumu (sol) ve ışığa sonrası PCN-222(H ₂) için Tauc plot eğrisi (sağ).....	62
Şekil 3.37. Işıqlama öncesi PCN-222(H ₂)'ye ait TG eğrisi.....	62
Şekil 3.38. Işıqlama sonrası PCN-222(H ₂)'ye ait TG eğrisi.....	63
Şekil 3.39. PCN-222(M) varlığında fotokatalitik H ₂ ve O ₂ oluşumu.	66

Şekil 3.40. MeOH veya Ce^{4+} varlığında PCN-222(M) için fotokatalitik H_2 (■) ve O_2 (■) oluşumu.	66
Şekil 3.41. 5 çevrim boyunca PCN-222(Fe) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen hidrojen ve oksijen miktarları.....	67
Şekil 3.42. PCN-222(M) için EIS Nyquist eğrileri.	67
Şekil 3.43. PCN-222(H_2) için TA spektrumu: 0,1 μs (—), 1 μs (—), 2,5 μs (—) ve 7,0 μs (—).	68
Şekil 3.44. PCN-222(Fe) (—) ve PCN-222(Mn) (—) için 355 nm’de TA spektrumu.....	69
Şekil 3.45. PCN-222(H_2) için zamana bağlı TA spektrumu: 340 (siyah) ve 440 (kırmızı) nm.	70
Şekil 3.46. PCN-222 (H_2) için 355 nm’de TA spektrumu: a) PCN-222 (H_2) Ar varlığında (siyah), N_2O varlığında (pembe) ve b) PCN-222 (H_2) Ar varlığında (siyah), MeOH varlığında (pembe).	71
Şekil 3.47. PCN-222(Zn) için 335 nm’de TA spektrumu: 1 μs (—), 5 μs (—) ve 7,0 μs (—).	72
Şekil 3.48. PCN-222(Zn) için 355 nm’de zamana bağlı TA spektrumu: a) PCN-222 (Zn) Ar varlığında (siyah), N_2O varlığında (kırmızı) ve b) PCN-222 (Zn) Ar varlığında (siyah), MeOH varlığında (pembe).....	73
Şekil 3.49. PCN-222 (Zn) için 355 nm’de zamana bağlı TA spektrumu: Ar varlığında (siyah), 25 mL (mavi) ve 50 mL (pembe) su varlığında. ...	74
Şekil 3.50. PCN-222 (H_2) için 355 nm’de zamana bağlı TA spektrumu: Ar varlığında (siyah), 50 mL (mavi) ve 200 mL (yeşil) su varlığında.	75
Şekil 3.51. Mikron boyutlu PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H_2 ve O_2 miktarları.	76
Şekil 3.52. 3 çevrim boyunca PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H_2 miktarları.	76
Şekil 3.53. PCN-222 için 1. ve 3. çevrim sonrası PXR D desenleri.....	77
Şekil 3.54. MOF-525 için 1. ve 3. çevrim sonrası PXR D desenleri.....	77
Şekil 3.55. CAU-19 için 1. ve 3. çevrim sonrası PXR D desenleri.	77
Şekil 3.56. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için EIS Nyquist eğrileri.	78
Şekil 3.57. TCPP (sol) ve TCPyP (sağ) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H_2 (—) ve O_2 (—) miktarları.	79

Şekil 3.58. 3 çevrim boyunca TCPP (sol) ve TCPyP (sağ) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H₂ ve O₂ miktarları. 79



GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 2.1. Fotokatalitik su ayrışması reaksiyon düzeneği (sol), standart solar spektrum (sağ).....	31
--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

2D	: İki boyutlu
3D	: Üç boyutlu
BET	: Brauner-Emmet-Teller
CAU	: Christian-Albrechts-Universitat
CoP	: 5,10,15,20-tetrakis-(1-metil-4-piridinyum)porpфирin kobalt
CoTCPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porpфирin kobalt(II)
DEF	: Dietilformamit
DMF	: Dimetilformamit
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit
ESR	: Elektron spin rezonans
FeTCPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porpфирin demir(III)
fwhm	: Yarı pik genişliği (Full width half maximum)
GC	: Gaz kromatografisi
h	: Saat
HOCO	: En yüksek dolu kristal orbitali (Highest occupied crystal orbital)
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma-Kütle spektrometresi
IR	: Kızıl ötesi
λ	: Dalgaboyu
LCCT	: Ligandan kümeye yük transferi (Linker-to-cluster charge-transfer)
LFP	: Laser-flaş fotoliz
LUCO	: En düşük boş kristal orbitali (Lowest unoccupied crystal orbital)
MeOH	: Metanol
MIL	: Materials Institute Lavoisier
MLCT	: Metalden liganda yük aktarımı
MnTCPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porpфирin mangan(III)
MOF	: Metal-organik kafes
MV	: Metil viyolojen
NP	: Nanopartikül
PCN	: Gözenekli koordinasyon ağı (Porous coordination network)
POM	: Polioksometalat

PVA	: Polivinilalkol
PXRD	: Toz X-ışını kırınımı
RhB	: Rhodamine B
SBU	: İkincil yapı birimi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TCD	: Termal iletkenlik dedektörü
TCPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirin
TCPyP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenilpiridil)porfirin
TEA	: Trietilamin
TEOA	: Trietanolamin
THF	: Tetrahidrofur
TPPAN	: 5,10,15,20-tetrakis(4-(1-metoksiantrasen)fenil)porfirin
TPPH	: 5,10,15,20-tetrakis(4-(hidroksifenil) porfirin
TPPX	: 5,10,15,20-tetrakis[4-(N,N'-difenilaminostiril)fenil]porfirin
TPPZ	: 5,10,15,20-tetrakis[4 (N,N'-difenilaminobenzoat)fenil]porfirin
UiO	: Oslo Üniversitesi (University of Oslo)
UV	: Mor ötesi
ZnTCPP	: 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirin çinko (II)

1. GİRİŞ

20. yüzyılda batının zengin ülkeleri fosil yakıtların avantajlarından yararlanırken günümüzde insanlık fosil yakıt kullanımından kaynaklanan sorunlarla yüzleşmektedir. Fosil yakıt rezervleri gittikçe azalmakta ve devamlı kullanımı ise insan sağlığını tehdit eden kirlilik ve sera gazı konsantrasyonunun artması sonucu küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Fosil yakıtlara alternatif yakıt arayışı düşük karbonlu ya da karbon içermeyen enerji kaynaklarının kullanımına yönelik ilginin artmasına sebep olmuştur.

Moleküler hidrojenin doğrudan elde edilemeyişi hidrojeni alternatif bir yakıt değil sadece ikincil bir enerji şekli yapmaktadır. Elektrik gibi hidrojen de fosil, nükleer veya yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilmeli ve sonrasında enerji vektörü olarak kullanılmalıdır (elektriğe kıyasla depolanabilme avantajı vardır). Hidrojen alternatif bir yakıt olmakla birlikte hidrojen zengin bileşiklerden enerji kullanılarak üretilmesi gereken bir enerji taşıyıcısıdır. Doğalgazdan veya benzinden üretimi bu yakıtların doğrudan kullanılmasına kıyasla bir avantaj sağlamamaktadır. Hidrojen üretmek için kullanılan birincil enerji biçimine bağlı olarak hidrojeni “temiz” veya “kirli” bir enerji kaynağı olarak adlandırmak mümkündür. İkincil bir enerji kaynağı durumunda olan hidrojenin yenilenebilir birincil enerji kaynakları ile elde edilebilir olması, bu yakıt türünü geleceğin en önemli enerji taşıyıcısı durumuna sokacağı kabul edilmektedir (Armanoli ve Balzani, 2007).

Hidrojen atmosferde serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Fotokatalitik yoldan özellikle görünür bölge ışını kullanılarak su ayrışması ile hidrojen eldesi temiz ve yenilenebilir enerji çalışmalarının önemli araştırma konularındandır. Görünür bölge ışınından faydalanmayı maksimuma çıkartacak yüksek verimli katalizörlerin sentezi ve uyarılmış elektron-boşluk ayrımı verimini arttırmak bu alandaki kritik iki noktadır. İlgi çeken bir çalışma olması sebebiyle bu amaçla birçok strateji ve katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemler içerisinde gözenekli katalizörler, aktif bölgelerin diğer heterojen katalizörlere kıyasla açıkta olmasından ve difüzyon mukavemetini azaltarak substrat moleküllerinin aktif bölgelere ulaşmasını kolaylaştırmasından dolayı umut vadedicidir. Özellikle, ışın uyarması ile oluşan elektronların substrat moleküllerine ulaşmak için kısa taşıma mesafesi geçmeleri, elektronlar ve boşluklar arasında istenmeyen birleşmeleri sonraki fotokatalitik su indirgenme süreçlerinde büyük oranda engeller (Xiao vd., 2016).

Etkili bir katalitik sistem eldesi için uygun fotosensitizer kullanımı önemlidir. Kullanılan sensitizer güneş ışığının önemli bir bölümünü (görünür bölge ve mümkünse yakın IR civarı) absorplamalıdır. Ayrıca sulu çözeltide yapısal kararlılığını korumalı, ışık ile bozunmamalı ve elektron sağlayıcısı veya alıcısı varlığında ışık ile muamele edildiğinde iyonik türleri oluşturabilmelidir. Uyarılmış elektronun transferi için fotosensitizerin triplet veriminin fazla olması gerekmektedir. Porfirinler yukarıda bahsedilen özelliklere sahip olmalarından dolayı hidrojen oluşum reaksiyonlarında fotosensitizer olarak kullanılmaktadırlar. Porfirinlerin absorpsiyon spektrumunda görünür bölgede oldukça zayıf elde edilen bandlar Q bandı olarak ve spektrumdaki en yoğun bant, ikinci singlet uyarılmış hale ait olan ve yaklaşık 420 nm'de ortaya çıkan Soret bandı olarak adlandırılmaktadır. Metalloporfirinlere ait absorpsiyon spektrumunun Q bölgesinde genellikle 2 band gözlenir ve bunlardan ilki ilk uyarılmış singlet hale ait iken ikincisi uyarılmış singletin titreşim tonudur. Fotosensitizer olarak kullanılan porfirinlerin çoğu görünür bölge ışımalarının %30'unu absorplayabilen Zn(II) porfirinlerdir. Bunun yanı sıra Mg(II), Pd(II), Cd(II), Pt(II), Al(III) veya Sn(IV) kullanımları literatürde mevcuttur. Ayrıca süstitüe porfirin sentezi ile porfirinlerin redoks potansiyellerini değiştirmek mümkündür.

1.1. Hidrojen Enerjisi

20. yüzyılın başlarında hidrojen, kömür ve sudan CO ile karışım halinde elde edilmiştir. Bu karışım "town gas" olarak adlandırılmış ve sokak ışıklandırması ile birlikte evleri aydınlatmak ve ısıtmak için yaygın olarak kullanılmıştır (Smill, 2003; Armaroli ve Balzani, 2011). Ancak elektriğin keşfi ve petrol ile doğal gazın kullanımı ile "town gas"ın önemi hızla azalmıştır. 1970'lere gelindiğinde ise petrol rezervlerinin tükenmeye başlaması ve artan CO₂ emisyonu sebebiyle hidrojene olan ilgi tekrar artmaya başlamıştır (Hammond, 1972; Dawson, 1974; Balzani, 1975; Armaroli ve Balzani, 2011).

Hidrojen normal kütleinin %75'ini oluşturarak evrendeki en bol bulunan element olmasının yanı sıra Dünya yüzeyinde ise en bol bulunan 3. elementtir. Normal şartlar altında hidrojen diatomik formda gaz fazında bulunur. Atmosferde ise düşük kütleli sebebiyle yer çekiminin etkisinin az olması nedeniyle çok az bulunur (hacimce 1 ppm). Reaktivitesi sebebiyle de diğer elementler ile bileşik oluşturma eğilimindedir. Suda dolayısıyla tüm canlı organizmalarda bulunur. Hidrokarbonlarda ve birkaç doğal bileşimin yapısında da bulunur.

Günümüzde yıllık 50 milyon ton hidrojen gazı üretimi gerçekleştirilmektedir ve bu miktar enerji ihtiyacının %2'sinden daha aza denk gelmektedir (Olah vd, 2006; Armaroli ve Balzani, 2011). Çoğunlukla hidrojen kimya ve petrokimya sanayinde amonyak ile çeşitli kimyasalların üretimi ve fosil yakıtların hidrokraking ile rafinerizasyonunda kullanılmaktadır. Artan petrol fiyatları petrol üreticilerini “katran kumu” gibi enerjice yoksul petrol malzemelerini uzaklaştırmak için hidrokraking işlemine yönlendirilmektedir (Kean, 2009; Armaroli ve Balzani, 2011). Günümüzde roket ve uzay mekikleri için itici güç olması dışında hidrojenin yakıt olarak kullanımı nadirdir (Armaroli ve Balzani, 2011).

Moleküler hidrojenin (H_2) oksijen ile yakılmasıyla ısı ve su açığa çıkarken, yakıt hücresinde moleküler hidrojen ve oksijen kombinasyonu ile elektrik, ısı ve su elde edilir. Eğer hidrojen petrolün yerini alacak olsa gezegenimizin hem enerji hem de çevre problemi çözülmüş olur. Yapay fotosentezle suyun ayrıştırılması, algere dayalı fotobiyolojik yöntemler ve nükleer veya güneş enerjili elektrik santralleri ile suyun ayrıştırılması umut vadeci olmakla birlikte şimdilik pratik uygulamalardan uzak görünmektedir (Armaroli ve Balzani, 2007).

Hidrojen oluşum katalizörü olarak genellikle kolloidal formda ya da desteğe tutturulmuş platin kullanılmaktadır. Buna alternatif olarak soy metal içermeyen NiMoZn alaşımları (Nocera, 2012), Mo ve W sülfürlerin kullanımı literatürde mevcuttur. Bunların yanısıra, bazı Ni fosfin komplekslerinin yanı sıra makrosiklik kobalt kompleksleri de hidrojen oluşum reaksiyonlarında kullanılan katalizörler arasındadır (Merki vd., 2012; Tran vd., 2012).

Fotokatalitik yoldan özellikle görünür bölge ışını kullanılarak su ayrışması ile hidrojen eldesi temiz ve yenilenebilir enerji çalışmalarının önemli araştırma konularındandır. Görünür bölge ışınından faydalanmayı maksimuma çıkartacak yüksek verimli katalizörlerin sentezi ve elektron-boşluk ayrımı verimini arttırmak bu alandaki kritik iki noktadır. İlgi çeken bir çalışma olması sebebiyle bu amaçla birçok strateji ve katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemler içerisinde gözenekli katalizörler, aktif bölgelerin diğer heterojen katalizörlere kıyasla açıkta olmasından ve difüzyon mukavemetini azaltarak substrat moleküllerinin aktif bölgelere ulaşmasını kolaylaştırmasından dolayı umut vadedicidir. Özellikle, ışın uyarılması ile oluşan elektronların substrat moleküllerine ulaşmak için kısa taşıma mesafesi geçmeleri,

elektronlar ve boşluklar arasında istenmeyen birleşmeleri sonraki fotokatalitik su indirgenme süreçlerinde büyük oranda engeller (Xiao vd., 2016). Eşitlik (1) ve (2)'de sudan H₂ ve O₂ eldesi yarı reaksiyonları verilmiştir.



1.2. Metal-Organik Kafesler

Fotokatalitik uygulamalar için potansiyel teşkil eden gözenekli malzemeler sınıfının yeni üyesi olan metal-organik kafesler (MOF), metal yapı birimleri ve organik köprü ligandlarının bağlanması sonucu oluşmaktadır. Fotokatalitik uygulamaları olan zeolit tipi malzemeler ile karşılaştırıldığı zaman, MOF'ların bileşimlerindeki organik fonksiyonelliğin modifiye edilebilmesi ile kimyasal ve fiziksel özellikleri sistematik olarak ayarlanabilir (Cohen, 2012). Birçok farklı fonksiyonellikte MOF yapıları sentezlenmiş olmasına rağmen, MOF'lar genellikle gaz ayrımı/depolanması ve organik moleküllerin katalitik dönüşüm reaksiyonlarında uygulama alanı bulabilmiştir (Das vd., 2011 ve Tan vd., 2012). Organik bileşiklerin MOF katalizörlüğünde fotokatalitik bozunmalarına yönelik olan çalışmalar ise sınırlıdır (Wang vd., 2012 ve Wen vd., 2012). MOF kullanılarak güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü sınırlı başarıya sahiptir. Güneş enerjisi yaklaşık %5'i UV, %42-43'ü görünür ve %52-55'i kızıl ötesi ışık içermektedir. Özellikle, çoğu MOF görünür ışığı absorbe edemez ya da fotokatalitik hidrojen üretimi için gerekli katalitik bölgelerden yoksundur. Fotokatalitik olarak aktif MOF'ların sentezi için yaygın iki strateji vardır. Bunlardan ilki, MOF yapısında porfirin (Son vd., 2013; Fateeva vd., 2012; Park vd., 2016; Buzek vd., 2017; Shi vd., 2018; Xu vd., 2018; Jia vd., 2019) ya da 2-aminotereftalat (Gomez vd., 2010 ve Long vd., 2012) gibi görünür ışığı absorbe edebilecek organik bağlayıcıların kullanılması, ikincisi ise ışığa duyarlı metal komplekslerin MOF gözeneklerine/yüzeyine katılanmasıdır (Wang vd., 2011 ve Wang vd., 2012).

Lipofilik doğası sebebiyle porfirinler sulu çözeltilerde derişimleri çok düşük olsa bile agregat oluşturarak kataliz gibi uygulamalar için etkinlikleri engellenir (Moreira vd., 2008 ve Liu vd., 2015). Agregasyon ve deaktivasyon gibi problemlerin üstesinden gelmek için uygulanan yaklaşımlardan biri porfirinleri MOF yapısında bağlayıcı olarak kullanmaktır.

$[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4]^{12+}$ ikincil yapı birimine (secondary building unit, SBU) sahip suda kararlı UiO-66'nın keşfi Zr(IV)-temelli MOF'lara olan ilgiyi arttırmıştır (Cavka vd., 2008). Zr-MOF'ların tetratopik ligandlar ile oluşturulması interpenetrasyon olmaksızın mezogözenek oluşumunu sağlamaktadır (Hynek vd., 2017). En çok kullanılan tetratopik karboksilat ligandlara örnek olarak NU-1000 (Mondloch vd., 2013), NU-1100 (Gutov vd., 2014) ya da Zr-PTBA (Kalidindi vd., 2015) MOF yapısında kullanılan piren tetrakarboksilatlar ile hegzagonal PCN-222/MOF-545 (Feng vd., 2012 ve Morris vd., 2012) ya da kübik PCN-224 (Feng vd., 2013) ile MOF-525 (Morris vd., 2012) yapısında kullanılan tetrakarboksifenil porfirin ligandı örnek olarak verilebilir.

1.3. Fotokatalitik Reaksiyonlarda Metal Organik Kafeslerin Kullanımı

Organik fotokimya 1960'larda gelişmeye başlamış ve 1980'lere gelindiğinde ışık absorpsiyonu ile ilgili süreçlerin anlaşılması hususunda olgunluk kazanmıştır. İlk fotokimyasal çalışmalar çözelti içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ancak fotokimya ilerledikçe ve aktivitenin artırılması hedeflendikçe bir yüzey üzerinde gerçekleşen reaksiyonda seçiciliğin arttığı saptanmıştır (Dhakshinamoorthy vd., 2016). De Mayo ve ekibinin gerçekleştirmiş olduğu çalışmada silika yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun çözelti fazında gerçekleşene kıyasla farklı bir ürün dağılımı gösterdiği tespit edilmiştir (Johnston vd., 1984). 2D fotokimyadaki bu ön çalışmalar araştırmacıları 3D gözenekli malzemelere yöneltmiştir.

Zeolitler uzun süre geniş gözeneklilikleri ve yüksek yüzey alanları sayesinde bu tip heterojen fazlı fotokimyasal reaksiyonlar için gözenekli malzeme olarak kullanılmıştır (Scaiano ve Garcia, 1999). Zeolitlerin alüminosilikat bileşimleri ışığın zeolitin birkaç mikron içine girerek gözenekleri içindeki kromofor gruba ulaşmasına olanak sağlar. Ancak zeolitler genellikle doğrudan ışık ile etkileşemediklerinden fotokimyasal reaksiyonlarda pasif malzemelerdir (Ramamurthy vd., 1991).

Organik fotokimya ile paralel olarak 1970'lerde gelişen fotokataliz başlangıçta yarıiletken anataz formdaki TiO_2 'nin aktivitesi üzerine kurulmuştur (Hoffmann vd., 1995 ve Linsebigler vd., 1995). Fotokataliz başlangıçta organik kirliliklerin parçalanmasına yönelik bir çalışma alanı olmuştur (Hoffmann vd., 1995). UV ışığı ile ışınlamanın ardından TiO_2 'de yük ayrımı gerçekleşir ve yüzeyde oluşan uyarılmış elektronlar ve buna bağlı oluşan pozitif boşluklar adsorplanmış haldeki substrat ile reaksiyona girer

(Linsebigler vd., 1995). Bu alandaki ana hedef fotokatalitik sürecin verimliliğini arttırmaktır. Ancak geniş band aralığına sahip yarı iletkenlerin (katkılanmamış TiO_2 gibi) ışık ile etkileşmemeleri ya da yetersiz yanıtları bu çalışmaları kısıtlamaktadır (Hagfeldt vd., 2010 ve Nasalevich vd., 2014).

Fotokatalitik ilerleyen bir reaksiyonda termodinamik açıdan izinli ($\Delta G < 0$) reaksiyonlar güneş enerjisinin dönüşümü ve kimyasal bir yakıt olarak depolanması için idealdir (Barber, 2009; Berardi vd., 2014; Youngblood vd., 2009). Süperkapasitörler veya piller gibi enerjiyi elektrokimyasal olarak depolayan sistemler ile kıyaslandığında kimyasal yakıtlar daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir, depolanması ve taşınması daha uygundur. Yeşil bitkiler evrimsel süreçte fotosentez olarak adlandırılan karbondioksit ve suyu güneş enerjisini kullanarak karbondhidratlara dönüştürmek üzere evrildi. Araştırmacılar fotosentezden ilham alarak benzer fotokimyasal reaksiyonları gerçekleştirmek üzere inorganik ve organik materyalleri kullanarak yapay sistemler geliştirdi. İlk yapay fotosentez örneği 1972 yılında Honda ve Fujishima tarafından UV ışığı altında TiO_2 katalizörlüğünde suyun ayrıştırılması olarak rapor edilmiştir (1972). Sonrasında yapay fotosentez için birçok malzeme ve sistem geliştirilmesine rağmen hızlı ve etkili güneş enerjisi dönüşümü için ucuz ve kararlı bir sistemin geliştirilmesi adına yoğun çaba sarf edilmektedir. Yapay sistemler arasında MOF'lar yüksek kristaliniteleri dolayısıyla kısa ve uzun mesafede enerji transferine uygun olmaları sebebiyle eşsiz bir platformdurlar.

MOF'ların gözenek yapıları substrat ve ürünlerin MOF gözeneklerine difüzyonunu kolaylaştırarak (Wang vd., 2011) tüm katalitik merkezleri aktif hale getirir. MOF'larda aktif merkezler hem metal nodlar hem de organik ligandların birleşiminden oluşabilmekte ve bifonksiyonel MOF yapıları oluşabilmektedir. Dolayısıyla tek bir katı platformda MOF'lar hem güneş enerjisinden kimyasal enerji elde etmek için ışığı kullanabilirken hem de dönüşümü sağlayacak katalitik aktif merkezlere sahiptir.

Yakın zamanda MOF'ların fotokatalizde foton absorpsiyonu ile yük ayrımı oluşumuyla yarı-iletken benzeri davranış göstermesine yönelik Zn-temelli MOF-5 kullanılarak çalışmalar yapılmıştır (Bordiga vd., 2004; Alvaro vd., 2007; Khajavi vd., 2011). Garcia ve ekibi tarafından Zr-temelli UiO-66 ve UiO-66-NH₂ kullanılarak fotokatalitik su ayrışması gerçekleştirilmiştir (Gomez vd., 2010). Fe-temelli MOF, Fe(III)-oksit yapısının görünür ışık altında aktif olması sebebiyle fotokatalitik aktivite

göstermektedir (Laurier vd., 2013). Amin ile fonksiyonel hale getirilmiş MIL-125(Ti) (Fu vd., 2012) ve UiO-66 (Sun vd., 2013) görünür ışık altında CO₂ indirgenmesi için katalitik etkinliğe sahiptir. Ayrıca Pt ko-katalizör varlığında NH₂-MIL-125(Ti) sudan H₂ üretebilirken (Horiuchi vd., 2012), NH₂-UiO-66(Zr) görünür ışık altında organik boyaları parçalayabilmektedir (Shen vd., 2013). Gascon ve çalışma ark. propilenin aerobik epoksidasyonu için ayarlanabilir bandgap fotokatalizörü olarak izoretiküler MOF'ların kullanımını bildirmişlerdir (2008). Ayrıca boyaların bozunmasında Cd(II), Mn(II), Gd(III) ve Cu(II) içeren MOF'ların fotokatalitik etkinlikleri yakın zamanda literatürde bildirilmiştir (Wang vd., 2009 ve Wen vd., 2009).

1.4. Önceki Çalışmalar

Hidrojen oluşum katalizörü olarak genellikle koloidal formda (Keller vd., 1980; Kiwi ve Grätzel, 1979; Bard ve Fox, 1995; Ladomenou vd., 2015) ya da desteğe tutturulmuş platin kullanılmaktadır (Abe vd., 2004; Sabatini vd., 2011; Ladomenou vd., 2015). Buna alternatif olarak soy metal içermeyen NiMoZn alaşımları (Nocera, 2012), Mo ve W sülfürlerin (Merki vd., 2012 ve Tran vd., 2012) kullanımı literatürde mevcuttur. Bunların yanısıra, bazı Ni fosfin komplekslerinin (DuBois vd., 2009) yanı sıra makrosiklik kobalt kompleksleri de (Razavet vd., 2005; Dempsey vd., 2009; Du vd., 2009; McCrory 2012) hidrojen oluşum reaksiyonlarında kullanılan katalizörler arasındadır.

Garcia ve ekibinin yoğunluklu olarak MoS₂ ve grafen bazlı katalizörler olmak üzere fotokatalitik, fotoelektrokatalitik ve elektrokatalitik yoldan suyun ayrıştırılması (water splitting) alanında birçok çalışması mevcuttur (Alvaro vd., 2007, Llabrés i Xamena vd., 2007; Silva vd., 2009; Latorre-Sánchez vd., 2012; Ballesteros-Garrido vd., 2013; Latorre-Sánchez vd., 2013; Sastre vd., 2013; Lavorato vd., 2014; Montes-Navajas vd., 2014; Neatu vd., 2014; Latorre-Sánchez vd., 2015; Serra vd., 2015; Serra vd., 2015; Baldovi vd., 2016; Mateo vd., 2016; Serra vd., 2016; Garcia vd., 2017; Mateo vd., 2017; He vd., 2018; Peng vd., 2018).

Fotokatalitik yoldan özellikle görünür bölge ışını kullanılarak su ayrışması ile hidrojen eldesi temiz ve yenilenebilir enerji çalışmalarının önemli araştırma konularındandır. Güneş ışığı çok küçük bir miktarda (~%5) UV ışını içerdiğinden sudan hidrojen eldesinde görünür ışığa duyarlı bir sistemin geliştirilmesi gerekmektedir. Gratzel güneş hücrelerinde olduğu gibi, metalik kompleksler ya da organik boyalar kullanılarak

görünür ışığın absorplanması ile TiO₂ ya da benzer başka bir metal oksit yarı iletken malzemenin iletkenlik bandına elektron aktarımı sağlanabilir. İlgi çeken bir çalışma olması sebebiyle bu amaçla birçok strateji ve katalizör sistemleri geliştirilmiştir.

Bu sistemler içerisinde gözenekli katalizörler, aktif bölgelerin diğer heterojen katalizörlere kıyasla açıkta olmasından ve difüzyon mukavemetini azaltarak substrat moleküllerinin aktif bölgelere ulaşmasını kolaylaştırmasından dolayı umut vadedicidir. Özellikle, ışın uyarması ile oluşan elektronların substrat moleküllerine ulaşmak için kısa taşıma mesafesi geçmeleri, elektronlar ve boşluklar arasında istenmeyen birleşmeleri, sonraki fotokatalitik su indirgenme süreçlerinde büyük oranda engeller (Xiao vd., 2016).

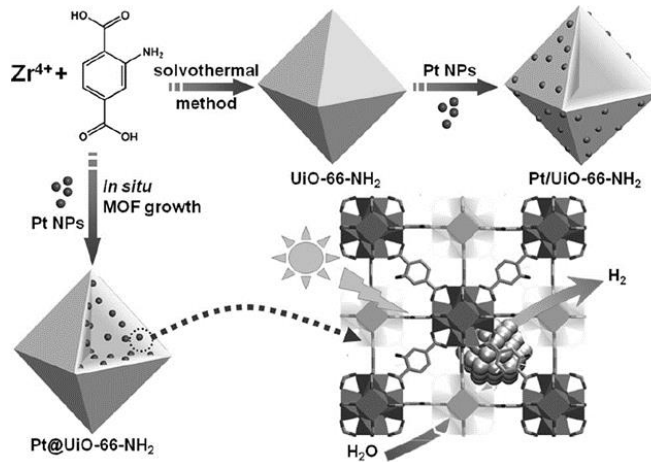
Zhou ve çalışma ark. yapmış oldukları çalışmada inaktif bir MOF yapısını, kullanılan ligandın fonksiyonel grubu üzerinden Pt katkılanması yoluyla hem ışığa duyarlılaştırıp hem de H₂ eldesinde kullanılabilen bifonksiyonel fotokatalizöre dönüştürmüşlerdir (2013). Çözücü molekülleri uzaklaştırılmış MOF, 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit ligandı üzerinden *cis*-Pt(DMSO)₂Cl₂ ile modifiye edilmiştir. Modifiye MOF yapısı (MOF-253-Pt) içeriğindeki Pt:Al oranının 0,5 olduğu ICP analizleri sonucunda belirlenmiştir. MOF-253-Pt yapısında maksimum absorpsiyon 410 nm'de gelen yeni bir absorpsiyon pikinin varlığı belirlenmiştir. Düşük enerjili bu yeni absorpsiyon bandı Pt(II) → bipiridin π* orbitaline metalden liganda yük transferi (metal-to-ligand charge transfer, MLCT) geçişinden kaynaklanmaktadır. pH 8,5'te elektron donörü olarak trietanolamin (TEOA) (%15, v:v) varlığında MOF-253-Pt ile (0,53 mM Pt olacak şekilde) görünür ışık altında (λ > 420 nm) sudan hidrojen oluşturma etkinliği belirlenmiştir. Aynı koşullarda yürütülen kontrol deneyleri MOF-253-Pt ya da TEOA olmaksızın hidrojen eldesinin gerçekleşmediğini göstermiştir. İlâveten, (i) MOF-253 ve Pt nanopartikülleri varlığında, (ii) MOF-253 ve *cis*-Pt(DMSO)₂Cl₂ varlığında ve (iii) sadece MOF-253 varlığında görünür ışık altında TEOA'dan hidrojen üretiminin gerçekleşmediği saptanmıştır. Ayrıca karanlık ortamda hidrojen üretimi söz konusu olmamıştır, bu da reaksiyonun ışık altında gerçekleştiğini göstermiştir. Asetat-EDTA tamponu varlığında pH 5'te yürütülen reaksiyonda, Pt kompleksleri ile yürütülen diğer çalışmalar ile benzer şekilde az miktarda H₂ elde edilmiştir. H₂ eldesi üzerine pH'nın etkisini belirlemek için reaksiyonlar pH 7,0-11,0 aralığında yürütülmüş ve optimum pH'nın pH 8,5 civarında olduğu saptanmıştır. Daha asidik ve daha bazik ortamlarda H₂ üretim hızının düştüğü belirlenmiştir. Düşük pH'larda oluşan TEOA'nın protonlanmış yapısının zayıf elektron

donörü olarak davrandığı ve yüksek pH'larda oluşan hidrid-di-platin (II, III) yapısının hidrojen eldesi etkinliğini zayıflattığı bilinmektedir. MOF-253 yapısına katılan Pt miktarı arttıkça H₂ üretim hızının ve reaksiyon sonunda oluşan H₂ miktarının arttığı tespit edilmiştir. Fotokatalitik H₂ üretimine çözücü etkisini saptamak amacıyla reaksiyon CH₃CN:H₂O (1:1, v:v) ortamında gerçekleştirilmiş ve bu şartlar altında H₂ üretiminde önemli iyileşme sağlandığı tespit edilmiştir. 440 nm'de kuantum verimliliği %1,63 olarak belirlenmiş ve görünür ışık altında benzer MOF yapıları ile elde edilen kuantum verimliliklerinden daha yüksek elde edilmiştir (Fateeva vd., 2012 ve Wang vd.,2012). Ayrıca katalizör derişimi sabit iken TEOA miktarı %15'den %5'e düşürüldüğünde elde edilen hidrojen miktarının %80 azaldığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar TEOA'nın MOF-253-Pt'e ait uyarılmış elektronun sönümlenmesini azalttığını göstermiştir. Karşılaştırma amacıyla monomer Pt(bpydc)Cl₂ kompleksi MOF-253-Pt ile aynı foto-reaksiyon şartları altında kullanılmıştır. Aynı şartlar altında MOF-253-Pt'e ait H₂ üretiminin monomer Pt(bpydc)Cl₂ kompleksine kıyasla 4,7 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Garcia ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada Zr nodlara sahip ve bağlayıcı olarak tereftalat (UiO-66) ve 2-aminotereftalat (UiO-66-NH₂) kullanılan MOF'ların 300 nm'den daha uzun dalga boylarında metanol veya metanol/su karışımında sudan hidrojen eldesinde fotokatalitik etkinlik gösteren 2 önemli MOF yapısı olduğu gösterilmiştir (Silva vd., 2010). UiO yapısının en önemli özelliklerinden biri suda kararlı olmasıdır. MOF-5'in neme ve suya maruz kaldığında kristal yapısının bozunduğu bilinmektedir. Bu yapısal değişim emisyon ve absorpsiyon gibi foto-fiziksel özelliklerinde de değişimlere sebep olur. Bunun aksine, UiO-66 yapısının 100°C'de 4 saat boyunca su ile muamelesi sonucunda kristal yapısında değişim olmadığı gözlenmiştir. Dolayısıyla UiO-66 ve benzeri Zr içeren MOF'ların suda foto katalizör olarak kullanımları mümkündür. 3:1 su/metanol karışımında 370 nm'de monokromatik ışık kullanılarak üretilen hidrojen oluşumu için UiO-66-NH₂ kuantum verimi %3,5 ve UiO-66 için ise %0,1'den daha az olduğu saptanmıştır. UiO-66 ve UiO-66-NH₂ absorpsiyon spektrumlarındaki dikkate değer farklılık göz önüne alındığında, tereftalat üzerindeki amino grubunun MOF yapısının yük transfer etkinliğini arttırdığı varsayılmıştır. Amino grubunun varlığı kristal yapısını değiştirmemiş, bu gruplar gözeneklerde çöküntü şeklinde yerleşmişlerdir. Bu sayede absorpsiyon spektrumunda yeni bir bandın oluşumu gözlenmiştir. Yapıdaki amino grubunun ışık absorpsiyonunu arttırmasıyla ilişkili olarak UiO-66-NH₂'nin su/metanol

karışımı içerisinde hidrojen üretiminde daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Bu 2 yapı arasındaki katalitik aktivite farkı bağlayıcıda yapılacak modifikasyonların fotokatalitik etkinliği arttırabileceğini göstermektedir.

Genellikle fotokatalizde elektron alıcısı olarak Pt gibi, MOF yapıları ile kompozitleri oluşturulabilen soy metal nanopartiküller (NP) kullanılmaktadır. MOF yapısına NP'ler ya MOF sentezi esnasında ya da sonradan immobilizasyon şeklinde katılırlar. Xiao ve çalışma ark.'nın yapmış olduğu çalışmada yaklaşık 3 nm boyutundaki Pt NP'ler UiO-66-NH₂ sentezi gerçekleştirilirken (1) ve gerçekleştirildikten sonra (2) yapıya katılmıştır (MOF gözeneklerinde (1) veya yüzeyinde (2), Şekil 1.1) (2016). UiO-66-NH₂ yüksek kararlılığı, düzenli şekli, görünür ışığı absorplamasından ötürü seçilmiştir. UiO-66-NH₂'nin zayıf katalitik etkinliğinin yanında (1,72 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{sa}^{-1}$) Pt/UiO-66-NH₂ 30 kat daha fazla etkinlik göstermiştir (50,26 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{sa}^{-1}$). Pt@UiO-66-NH₂ ise UiO-66-NH₂ ve aynı miktar Pt içeren Pt/UiO-66-NH₂'ye kıyasla sırasıyla 150 ve 5 kat daha fazla katalitik etkinlik göstermiştir (257,38 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{sa}^{-1}$). Elde edilen sonuçlardan oluşturulan kompozit malzeme ile ışığa verilen cevabın iyileştirildiği görülmüştür. Pt@UiO-66-NH₂ (1) elektron aktarım mesafesini Pt/UiO-66-NH₂'ye (2) kıyasla azaltarak uyarılmış elektronun sistemde dolaşmasına imkan sağlar ve böylece oluşan boşluğa elektron kalıcı olarak yerleşmez. Buna ilaveten MOF gözeneklerine yerleştirilen Pt NP'ler (Pt@UiO-66-NH₂) birikme ve sızıntı yapmadığından daha iyi katalitik etkinlik ve tekrar kullanılabilirlik sağlanmaktadır. Sonuç olarak Pt NP'lerin MOF yapısındaki yerinin önemli olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 1.1. Pt@UiO-66-NH₂ ve Pt/UiO-66-NH₂ sentezinin şematik gösterimi ve Pt@UiO-66-NH₂ varlığında fotokatalitik hidrojen eldesi gösterimi (Xiao vd., 2016).

He ve çalışma ark.'nın yapmış olduğu çalışmada Rhodamine B (RhB) adsorplanmış ya da doğrudan eklenmiş UiO-66(Zr) MOF yapısının görünür ışık altında ($\lambda \geq 420$ nm) sudan hidrojen eldesindeki katalitik etkinliği araştırılmıştır (2014). Pt ko-katalizörü varlığında fotokatalitik aktivite boya ilave edilmeyen Pt@UiO-66(Zr)'ye kıyasla; RhB adsorplanmış UiO-66(Zr) için 26 ve doğrudan RhB eklenmiş UiO-66(Zr) için 30 kat arttığı tespit edilmiştir. Fotokatalitik deneyler TEOA elektron sağlayıcısı varlığında gerçekleştirilmiştir. UiO-66(Zr) üzerinde ksenon katkılanmış cıva lamba kullanılarak fotokatalitik olarak H₂ üretilmesine rağmen (Silva vd., 2010), yapılan bu çalışmada görünür ışık altında UiO-66(Zr) kullanılarak H₂ eldesi neredeyse gerçekleşmemiştir. UiO-66(Zr)'a kütlece %1 Pt katkılандığında H₂ üretim hızı saatte 3,9 $\mu\text{mol g}^{-1}$ H₂ olarak elde edilmiştir. Katalitik aktivitede gözlenen artışın yapıya katkılanan Pt ile gözlenen görünür ışık absorpsiyonundan kaynaklandığı bildirilmiştir. UiO-66(Zr) 10 ppm RhB çözeltisi ile (1,63 mg RhB/g UiO-66(Zr)) ışığa duyarlı hale getirildiğinde 2,7 $\mu\text{mol g}^{-1}$ sa⁻¹ H₂ elde edilirken, 100 ppm RhB çözeltisi varlığında (7,43 mg RhB/g UiO-66(Zr)) ışığa duyarlı hale getirildiğinde ise beklenenin aksine H₂ üretim hızında önemli bir değişiklik olmamıştır. Fakat 7,43 mg RhB UiO-66(Zr)'a adsorbe edilmesi yerine ışınlamadan hemen önce doğrudan çözeltiliye ilave edildiğinde H₂ üretim hızı 33,9 $\mu\text{mol g}^{-1}$ sa⁻¹ olarak elde edilmiştir. Platin ko-katalizör olarak kullanıldığında 10 ppm RhB çözeltisi ile (2,54 mg RhB/g Pt@UiO-66(Zr)) ışığa duyarlı hale getirildiğinde 5,6 $\mu\text{mol g}^{-1}$ sa⁻¹ H₂ elde edilirken, 100 ppm RhB çözeltisi varlığında (11,92 mg RhB/g Pt@UiO-66(Zr)) ışığa duyarlı hale getirildiğinde ise H₂ eldesi gerçekleşmemiştir. Aynı katalizör yikanarak aşırı adsorplanan boya uzaklaştırıldığında H₂ üretim hızı 116,0 $\mu\text{mol g}^{-1}$ sa⁻¹ olarak elde edilmiştir. Ayrıca, 11,92 mg RhB Pt@UiO-66(Zr)'a adsorbe edilmesi yerine ışınlamadan hemen önce doğrudan çözeltiliye ilave edildiğinde H₂ üretim hızı 100,1 $\mu\text{mol g}^{-1}$ sa⁻¹ olarak saptanmıştır. Boya adsorpsiyonu sonucunda katalizör yüzeyinde biriken aşırı boyanın gelen ışığın katalizör içerisine ulaşmasını engellediği ve bu sebeple çözelti ortamına doğrudan RhB ilavesi ile bu sorunun ortadan kalktığı ve etkili elektron göçü sayesinde H₂ üretim hızının arttığı önerilmiştir. Tüm veriler ışığında Pt ile katkılanmış katalizörün katkılanmamış olana kıyasla daha yüksek aktivite gösterdiği ve H₂ üretimi için RhB ile duyarlılaştırılmış katalizörün aynı zamanda Pt ile katkılanması gerektiği belirlenmiştir. RhB ile duyarlılaştırılmış Pt@UiO-66(Zr) için gerçekleştirilen 3 tekrar kullanılabilirlik deneyinde katalizörün 3 çevrim boyunca katalitik aktivitesini koruduğu saptanmıştır.

Hou ve çalışma ark., literatürde ilk kez ışığa duyarlı Rudcbpy (dcbpy: 2,2'-bipiridil-5,5'-dikarboksilik asit) ve proton indirgeyicisi Pt dcbpy yapısını suyun fotokatalitik indirgenmesi için UiO-67 gözeneklerinde birleştirerek 2 bileşenli MOF sistemi elde etmişlerdir (2015) (Ru-Pt@UiO-67). Bu sayede elde edilen katalizör rutenyum ile platin arasındaki elektron transferi iki yapının MOF gözeneği içerisinde yakın temasta olmasından dolayı artmıştır. Rudcbpy ve Pt dcbpy, UiO-67 sentezi esnasında reaksiyon ortamına eklenmiş ve sentez sonrası elde edilen ICP-MS, UV-görünür bölge spektroskopisi, PXRD, BET gibi analiz sonuçları ile yapıya başarılı bir şekilde entegre edildiği saptanmıştır. Işık altında yürüyen difüzyon kontrollü H₂ eldesi reaksiyonlarında ışığa duyarlı yapının uyarılmış elektronunu katalizöre ileten MV²⁺ gibi elektron taşıyıcıları kritik öneme sahip olduğu bilinmektedir. Ancak yapılan bu çalışmada MV²⁺ gibi elektron taşıyıcı olmaksızın görünür ışık altında Ru-Pt@UiO-67 katalizörü kullanılarak H₂ eldesi rapor edilmiştir. Ru-Pt@UiO-67 katalizörü ile 5 saatlik ışınlamanın ardından 0,5 µmol kullanılarak H₂ elde edilmiştir. Sadece homojen Rudcbpy ve Pt dcbpy varlığında uyarılmış Rudcbpy'den Pt dcbpy'e yetersiz elektron transferinin sonucunda neredeyse hiç H₂ eldesi gerçekleşmemiştir. Ru-Pt@UiO-67 yerine sadece Rudcbpy eklendiğinde sistemde katalizör olmamasından dolayı H₂ eldesi gerçekleşmemiştir. Pt dcbpy hem katalizör işlevi gördüğü hem de ışığa duyarlı olduğundan sadece Pt dcbpy kullanıldığında H₂ eldesi gerçekleşmiştir. Ancak Pt dcbpy'nin görünür bölgede düşük absorpsiyon kabiliyeti H₂ eldesi veriminin düşük olmasına sebep olmuştur. Pt dcbpy'nin UiO-67 yapısına entegrasyonu sonucunda elde edilen H₂ miktarı Pt dcbpy'e kıyasla 10 kat artmıştır.

Horiuchi ve çalışma ark., amin ile fonksiyonel hale getirilmiş MIL-125 (Ti-MOF-NH₂) ve Pt katkılanan Pt/Ti-MOF-NH₂ katalizörlüğünde TEOA varlığında sudan fotokatalitik yolla H₂ üretimini raporlamışlardır (2012). Yapılan bu çalışma bilindiği kadarıyla MOF yapısı varlığında 500 nm'ye kadar olan görünür ışık kullanımı ile hidrojen elde eden literatürdeki ilk çalışma olma niteliğindedir. Pt/Ti-MOF-NH₂ için görünür ışık altında her 3 saatin sonunda reaksiyon ortamında oluşan H₂ belirlenmiş ve reaksiyon karışımı için başlangıç şartları tekrar sağlanarak 9 saatlik katalitik aktivite sonuçları elde edilmiştir. 9 saatin sonunda 33 µmol H₂ elde edilmiştir. 3'er saatlik çevrim sonlarında yaklaşık aynı miktarda H₂ tespit edilmiştir. Amin ile fonksiyonel hale getirilmemiş Pt/Ti-MOF yapısının aynı şartlar altında fotokatalitik aktiviteye sahip olmadığı saptanmıştır. Ayrıca Pt katkılanmamış Ti-MOF-NH₂ yapısının Pt/Ti-MOF-NH₂'e kıyasla H₂

üretiminde düşük fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. İlâveten TEOA yerine trietilamin (TEA), EDTA ve metanol gibi elektron sağlayıcıları kullanıldığı zaman fotokatalitik aktiviteye etkilerinin olmadığı tespit edilmiş ve bu sonucun BDC-NH₂ (BDC: benzendikarboksilik asit) ligandının zayıf oksidasyon gücünden kaynaklanıyor olabileceği düşünülmüştür. Pt/Ti-MOF-NH₂ varlığında ışığın dalga boyunun H₂ üretim hızına etkisi araştırılmış ve H₂ üretim hızının MOF yapısına ait spektrumdaki ilgili absorpsiyon bandları ile doğrudan ilgili olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, ligandın görünür ışık ile uyarılması sonucu oluşan uyarılmış elektronların fotokatalitik olarak aktif titanyum-oxo kümesinin iletkenlik bandına (ligandan kümeye yük aktarımı (ligand-to-cluster charge transfer (LCCT)) mekanizması gereği) aktarıldığı göstermiştir. Ayrıca reaksiyon sonrası Ti-MOF-NH₂ için alınan elektron spin rezonans (ESR) ölçümünde Ti-MOF için alınan ESR ölçümünde gözlenmeyen paramanyetik Ti(III)'e ait sinyal gözlenmiştir. Hava ile muameleden sonra Ti(III)'e ait sinyal kaybolmuş ve yapının Ti(IV)'e tekrar oksitlendiğini göstermiştir. Bu bulgular da fotokatalitik reaksiyonun LCCT mekanizması üzerinden gerçekleştiğini doğrulamıştır.

Kataoka ve ark. tarafından yapılan çalışmada ilk kez bir MOF yapısı kullanılarak suyun fotokimyasal olarak H₂'e indirgenmesi, Ru(bpy)₃²⁺, MV²⁺ (metil violejen) ve EDTA-2Na (EDTA disodyum dihidrat) varlığında çalışılmıştır (2009). 2 boyutlu [Ru(*p*-BDC)₂]_n MOF yapısı kullanılarak EDTA-2Na elektron donörü varlığında UV ışığı altında (>320 nm) 24 saatin sonunda H₂ eldesi gerçekleşmemiştir. Ayrıca [Ru(*p*-BDC)₂]_n, Ru(bpy)₃²⁺ veya MV²⁺ içermeyen fotokatalitik reaksiyonlar sonucunda H₂ eldesi tespit edilmemiştir. 1,0 g MOF varlığında 4 saatlik ışınlamanın ardından (>420 nm) 140 µmol H₂ eldesi gerçekleşmiştir.

Literatürde porfirinlerin sudan O₂ ve H₂ oluşumunda fotokatalizör olarak kullanımları mevcuttur (Harriman, 1981; Harriman vd., 1981; Darwent vd., 1982). Porfirinlerin fotokatalitik özellikleri halka boşluğundaki metalin türü ile de kontrol edilebilmektedir.

Dhanesekaran ve ark.,'nın yapmış olduğu çalışmada kobalt- veya demir-tetrafenilporfirin katalizörlüğünde %5 trietilamin (TEA) içeren asetonitril içerisinde fotokatalitik CO₂ indirgemesi reaksiyonunda sırasıyla 1,6 ve 3,4 mmol/L⁻¹ H₂ yan ürün olarak elde edilmiştir (1999).

Abe ve çalışma ark., çinko-tetrafenilporfirin/Nafion kaplanan Pt elektrot varlığında görünür ışık altında (>390 nm) foto-elektrokimyasal hücrede H₂ eldesini rapor etmişlerdir (2000). 1 saatin sonunda pH 1,01'de -0,25 V potansiyelde (vs. Ag/AgCl) 5,2 µmol H₂ eldesi raporlanmıştır.

Natali ve çalışma ark., elektron donörü olarak askorbik asit (AscH) ve fotosensitizör olarak [Ru(bpy)₃²⁺] varlığında pH 7'de, 5,10,15,20-tetrakis-(1-metil-4-piridinyum) porfirin kobalt (II) (CoP) suda çözünür katyonik porfirin yapısını sudan fotokatalitik yoldan H₂ elde etmek için kullanmışlardır (2014). Bu çalışma ile literatürde ilk kez suda çözünür bir kobalt porfirin yapısı fotokatalitik yoldan sudan hidrojen eldesinde kullanılmıştır. 2,5-7,5 µM CoP aralığında katalitik aktivitenin doğrusal olarak arttığı, 10,0-30,0 µM CoP aralığında ise reaksiyon hızının neredeyse sabitlendiği belirlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla literatürde yaygın olarak bilinen kobaloksim (Fihri vd., 2008) yapısı ile fotokatalitik deneyler yürütülmüş ve 4 saatin sonunda 5 µM kobaloksim 0,5 µmol H₂ üretirken, 5 µM CoP aynı şartlar altında 14,5 µmol H₂ üretmiştir. Kullanılan CoP derişimine bağlı olarak değişen TON (turnover number) değeri, 2,5 µM CoP varlığında en yüksek 725 değerine ulaşmıştır. Ancak katalizörün 4,5 saatlik ışınlamanın ardından UV-Vis spektrumunda gözlenen absorpsiyon bandının tamamen kaybolduğu saptanmıştır.

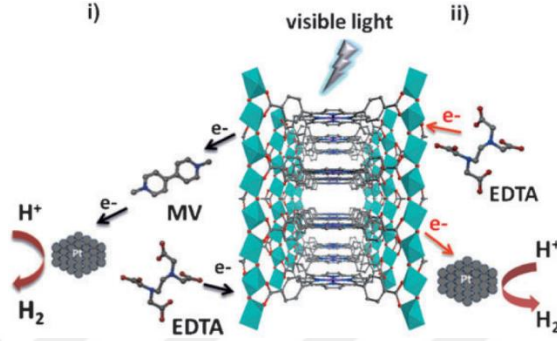
Zhu ve ark., yapmış oldukları çalışmada organik-inorganik kısımlardan oluşan elektron akseptor-donör olarak davranan Pt çekirdek/5,10,15,20-tetrakis(4-(1-metoksiantrasen)fenil) porfirin (TPPAN) kabuk yapısı (Pt-TPPAN) ile sudan H₂ eldesi raporlamışlardır (2013). UV-Vis ışığı altında 12 saatlik ışınlamanın sonunda elektron donörü olarak etanol ve katalizör olarak Pt-TPPAN varlığında elektron taşıyıcısı olmaksızın 175,3 µmol H₂ elde edilmiştir. H₂ eldesi aynı şartlar altında antrasen içermeyen Pt çekirdek/5,10,15,20-tetrakis(4-(hidroksifenil) porfirin (TPPH) kabuk (Pt-TPPH) varlığında 55,6 µmol'e düşmüştür. Porfirin yapısına eklenen antrasen grubu ile yapının UV-Vis ışık absorpsiyon özelliğinin iyileştirildiği ve antrasenden porfirine doğru uyarılmış hal ömrünü ve yük ayrımını arttıran etkili enerji transferinin gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca aynı koşullar altında Pt-TPPAN katalizörü ile MV²⁺ varlığında elde edilen H₂ miktarı 48,8 µmol'e düşmüştür. Elde edilen bu sonuç, MV²⁺ olmaksızın uyarılmış fotosensitizörden platine doğrudan elektron aktarımının daha etkili olduğunu göstermiştir. Elektron donörü olarak etanol kullanılmadığında H₂ eldesi

gerçekleşmemiştir. Pt-TPPAN için gerçekleştirilen 3 tekrar kullanılabilirlik deneyinde H₂ eldesinde önemli bir değişiklik olmamıştır.

Zhu ve çalışma ark., trifenilamin köprüsü ile birbirine bağlanmış 5,10,15,20-tetrakis[4 (N,N'-difenilaminobenzoat)fenil] porfirin (TPPZ) ve 5,10,15,20-tetrakis[4-(N,N'-difenilaminostiril)fenil] porfirin (TPPX) yapılarını Pt partikülleri ile nanokompozitleştirip sudan fotokatalitik yoldan H₂ eldesindeki katalitik etkinliğini belirlemişlerdir (2012). Pt-TPPX katalizörlüğünde UV-Vis ışınması altında 12 saat sonunda EDTA elektron donörü varlığında 169,7 µmol H₂ elde edilirken, Pt-TPPZ katalizörlüğünde aynı koşullar altında 105,1 µmol H₂ elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada PVA ile stabilize edilmiş Pt nanokompozit yapısının Pt-TPPX/TPPZ ile aynı koşullarda H₂ eldesinde katalitik etkinlik göstermediği saptanmıştır. Elektron taşıyıcısı olarak literatürde yaygın olarak kullanılan MV²⁺ kullanıldığında aynı koşullar altında fotokatalitik aktivite Pt-TPPX ve Pt-TPPZ'e kıyasla oldukça düşük elde edilmiştir (Pt-TPPX için 36,6 µmol H₂, Pt-TPPZ için 28,1 µmol H₂). Elde edilen sonuç doğrultusunda, uyarılmış ışık duyarlı molekülden Pt nanopartiküllerine doğrudan elektron transferinin enerji kayıplarını ve geri reaksiyonları önlediği düşünülmüştür. Son olarak, Pt-TPPX ve Pt-TPPZ için 4 çevrim boyunca fotokatalitik aktivitenin korunduğu tespit edilmiştir.

Fateeva ve çalışma ark. sudan görünür ışık varlığında hidrojen eldesi için BET yüzey alanı 1400 m²/g olan suda kararlı porfirin içeren MOF yapısının sentezini gerçekleştirmişlerdir (2012). Çalışmada AlCl₃.6H₂O ile metalsiz meso-tetra(4-karboksifenil) porfirin H₂TCPP'nin su içerisinde hidrotermal koşullardaki 180 °C'deki reaksiyonundan porfirinik MOF yapısı elde edilmiştir. Bileşiğin yapısı H₂TCPP[Al(OH)₂(DMF₃-(H₂O)₂) (1) şeklindedir. Analiz sonucunda porfirin halkasına alüminyumun koordine olmadığı anlaşılmıştır. Serbest baz formunda olan porfirin halkası 100 °C'de DMF içerisinde susuz çinko asetat ile reaksiyona sokulmuş ve mor renkli Zn_{0,986(12)}TCPP-[Al(OH)₂ (2) kristalin MOF yapısı elde edilmiştir. SEM-EDX analizi sonucunda porfirin merkezindeki Zn(II)'ların doluluk oranı %90 olarak hesaplanmıştır. 1 ve 2 nolu komplekslerde geniş iç yüzeyi ve porfirinlerin görünür ışıkta aktif olmasından dolayı çalışmada ilgili komplekslerin sudan hidrojen eldesindeki fotokatalitik etkinliği araştırılmıştır (Şekil 1.2). UV ışığını absorblayan MOF'ların fotokatalitik olarak sudan hidrojen oluşturduğu bilinmektedir. Her iki MOF yapısı için de sulu EDTA/MV²⁺/kolloidal Pt karışımında 15 saat boyunca görünür ışık varlığında az

miktarda hidrojen elde edilmiştir (kuantum veriminin %0,01'den az olduğu hesaplanmıştır). Homojen fotokatalitik etkinlik olup olmadığını belirlemek için süzüntü testi yapılmış ve GC analizleri sonucunda hidrojen oluşumu gözlenmemiştir. Dolayısıyla oluşan hidrojen miktarının MOF yapısının varlığına bağlı olduğu sonucu çıkarılmıştır. Düşük kuantum veriminin **1** ve **2** nolu MOF yapılarındaki porfirin içinde meydana gelen kendini söndürmeden (self-quenching) kaynaklı olduğu düşünülmüştür.



Şekil 1.2. **2** varlığında gerçekleşen foto-katalitik reaksiyon gösterimi i) reaksiyon; **2**, metil viologen, kolloidal platin ve EDTA içerir, ii) reaksiyon; **2**, kolloidal platin ve EDTA içerir (Fateeva vd., 2012).

Paille ve çalışma ark.'nın yapmış olduğu çalışmada ilk kez soy metal olmaksızın polioksometalatın (POM, $[(PW_9O_{34})_2Co_4(H_2O)_2]^{10-}$) MOF-545/PCN-222 gözeneklerinde immobilizasyonunu gerçekleştirerek suyun yükseltgenmesindeki foto-katalitik etkinliğini rapor etmişlerdir (2018). $P_2W_{18}Co_4@MOF-545/PCN-222$ katalizörlüğünde görünür ışık altında pH 8'de elektron alıcısı olarak $Na_2S_2O_8$ kullanılarak 3 saatlik ışımanın ardından 2,3 μmol O_2 elde edilmiştir. Katalizör ve görünür ışık içermeyen kontrol deneyleri ile POM içermeyen MOF-545/PCN-222 ve TCPP- H_2 ve $P_2W_{18}Co_4$ fiziksel karışımını içeren çözeltilerin aynı şartlar altında oksijen eldesinde katalitik aktivite göstermediği belirlenmiştir. Çalışmada önerilen mekanizmaya göre MOF-545/PCN-222 yapısındaki TCPP ligandı görünür ışık ile uyarılmasıyla oluşan değerlik bandı elektron alıcısı tarafından yükseltgenir, ardından TCPP'ye ait değerlik bandı POM'u yükseltgeyerek 4 eşdeğer yükseltgenmiş POM değerlik bandı en son suyu oksijene yükseltgeyerek döngüyü tamamlar. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde $P_2W_{18}Co_4@MOF-545/PCN-222$ 'nin sudan oksijen eldesinde 3 çevrim boyunca aktivitesini kaybetmediği saptanmıştır.

Sasan ve çalışma ark., porfirinik zirkonyum MOF yapısına demir hidrogenaz [(i-SCH₂)₂NC(O)C₅H₄N]-[Fe₂(CO)₆] yapısını tutturarak elde ettiği heterojen katalizör varlığında görünür ışık altında fotokimyasal hücrede sudan hidrojen eldesi rapor etmişlerdir (2014). Elektron donorü olarak askorbik asit varlığında 120 dakikanın sonunda yaklaşık 120 µmol H₂ elde edilmiştir.

1.5. Amaç ve Önem

Artan küresel enerji ihtiyacı göz ardı edilemez bir gerçektir. Enerji talebindeki artışın karşılanması için mevcut tüm fosil kaynakların kullanılması gerekecektir. Fosil yakıtların tükeniyor olması gerçeğinin yanı sıra Paris Anlaşması, ülkeleri sera gazı emisyonlarını azaltmaya zorlamaktadır. Paris Anlaşması'nın uzun dönemli hedefi, endüstriyelleşme öncesi döneme kıyasla küresel sıcaklık artışının 2°C'nin olabildiğince altında tutulmasıdır (Vicedo-Cabrera vd., 2018). Bu hedef fosil yakıt (petrol, kömür) kullanımının azaltılmasını gerektirmektedir. Emisyon azaltımı hususunda Anlaşma'da, gelişmiş ülkelerin mutlak emisyon azaltımı hedeflerini sürdürmeleri; gelişmekte olan ülkelerin ise emisyon azaltımı hedeflerini yükseltmesi telkin edilmektedir. Bilim dünyasınca yapılan değerlendirmeler, bildirilen tüm ulusal katkılar hayata geçirilse dahi, 2°C hedefine ulaşılmada yetersiz kalınacağı ve çabaların artırılması gerektiğine dikkat çekmektedir. Nitekim Paris Anlaşması, Ulusal Katkı Beyanlarını periyodik olarak gözden geçirilmesi ve hedeflerin yükseltilmesini öngörmektedir. Türkiye Paris Anlaşması'nı, 22 Nisan 2016 tarihinde imzalamıştır (Okonkwa, 2017).

İkincil bir enerji kaynağı durumunda olan hidrojenin yenilenebilir birincil enerji kaynakları ile elde edilebilir olması, bu yakıt türünü geleceğin en önemli enerji taşıyıcısı durumuna sokacağı kabul edilmektedir. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısıl değeri 140,9 MJ/kg, alt ısıl değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Hidrojen halen en ucuz olarak fosil yakıtlardan buharla reaksiyon yöntemi ile elde edilmektedir. Ancak bu yöntem fosil kaynaklara olan bağımlılığı azaltmamakta ve aynı zamanda hava kirliliğine sebep olmaktadır.

Honda ve Fujishima'nın 1972 yılında yapmış olduğu çalışmaya kadar birçok araştırmacı tarafından su fotoliz edilebilmesine rağmen bu amaç için kullanışlı bir metot

geliştirilememiştir (Honda ve Fujishima, 1972). Su transparan olduğundan görünür ışık doğrudan ayrıştırma sağlamamakta ancak 190 nm'den daha kısa dalgaboyuna sahip radyasyon kullanıldığında ayrışma gerçekleşmektedir.

Etkili bir katalitik sistem eldesi için uygun fotosensitizer kullanımı önemlidir. Honda ve Fujishima'nın gerçekleştirmiş olduğu çalışmadan günümüze suyun fotoelektrokimyasal hücre vasıtasıyla ayrıştırılması üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Li vd., 2013). Işığa maruz kalan bir yarı iletken malzemede elektron-boşluk çiftleri üretilir. Fotoelektrokimyasal hücrede Fe_2O_3 gibi foto anot malzemesinde sensitizör vasıtasıyla elektronun uyarılması sonucu su oksitlenerek moleküler oksijen ve proton oluşurken yükseltgenen sensitizör tekrar indirgenir. Anot malzemesinden katoda elektronun göçü ile protonlar moleküler hidrojene indirgenerek süreç tamamlanır. Güneş ışığı aracılığıyla yakıt üretimi görünür ışığın verimli bir şekilde yakalanmasını ve dönüştürülmesini gerektirir. Hem doğal hem de yapay sistemlerde moleküler sensitizörlerin işlevi görünür ışığın yakalanması, dönüştürülmesi ve aktarılması üzerinedir.

Fotokatalitik yoldan özellikle görünür bölge ışını kullanılarak su ayrışması ile hidrojen eldesi temiz ve yenilenebilir enerji çalışmalarının önemli araştırma konularındandır. Görünür bölge ışınından faydalanmayı maksimuma çıkartacak yüksek verimli katalizörlerin sentezi ve elektron-boşluk ayrımı verimini arttırmak bu alandaki kritik iki noktadır (Xiao vd., 2016). Son yıllarda heterojen katalizör olarak yoğun araştırmalara konu olan MOF'lar gözenekli materyallerin yeni bir sınıfıdır. MOF'larda gözlenen yüksek gözeneklilik ve buna bağlı yüksek yüzey alanı ve tüm gözeneklerin hem homojen dağılımda hem de ulaşılabilir olması katalitik çalışmalarda substrat molekülünün aktif bölgeye ulaşmasını maksimuma çıkarır. Ayrıca MOF'larda nanometrik kümelenmiş metal nodlar kuantum noktalarda bulunan özelliklerden bazılarını taklit ederek fotokatalitik aktiviteyi destekler (Cohen, 2012). Ancak tüm bu olumlu özelliklerine rağmen metal iyonlarının varlığı ve doğası gereğince su ve polar çözücülerde bazı MOF'lar metalin çözücü ile solvatize olması sonucu yapısal hasara uğrar. Literatürde Zr nodlara sahip MOF'ların karboksilat uçlara sahip ligandlar ile yapmış olduğu güçlü bağ, bu bileşimden elde edilecek MOF yapısının suda kararlı kalmasını sağladığı bildirilmiştir.

Gözenekli malzemelerin bir türü olan MOF'lar fotokatalizde yarıiletken benzeri özellik göstermektedir. MOF'lar organik bağlayıcılar ya da metal nodlar sayesinde ışığa

duyarlı olabilmektedir. Işık uyarması sonucunda MOF'larda ilgili birimlerin ışığı absorplaması ile liganddan metale yük ayrımı gerçekleşir ve bu yolla fotokatalitik aktivite gözlenir. Görünür ışığa duyarlı yapıların (örneğin organometalik kompleksler, 2-aminotereftalat, porfirin v.b.) MOF yapısı içerisine katılmasıyla görünür-ışık ile fotokatalitik hidrojen eldesinde ilerlemeler kaydedilmiştir (Xiao vd., 2016).

Tüm bunların yanı sıra çoğu yarı iletken malzemenin elektron vericisi varlığında bile ko-katalizör olmaksızın yüksek H₂ eldesi verimi göstermediği bilinmektedir. Fotokatalitik H₂ eldesi yarı iletkenin uyarılması ve yüklerin yüzeye göçünün ardından gerçekleşen 2 temel yüzey reaksiyonu içerir: elektron ile protonun indirgenmesi ve elektron verici malzemenin oluşan pozitif boşluk ile yükseltgenmesi. Oluşturulan fotokatalitik sistemin etkinliği ko-katalizörün ışığa duyarlı yarı iletken malzemeden uyarılmış elektronları çekmesi ve protonun indirgenmesi için yüzey reaksiyonunda kullanması ile ilişkilidir. Porfirinik MOF'lar ise MOF'ların yüksek gözeneklilik ve buna bağlı yüksek yüzey alanı ile homojen gözenek dağılımının yanı sıra fotosensitizör olarak adlandırılan birimin tek bir yapı içerisinde yer alması ve ko-katalizör olarak adlandırılan metalik birimin porfirin merkez boşluğuna koordine edilebilmesinden dolayı uyarılmış elektronun kısa taşıma mesafesi katetmesi sebebiyle fotokatalitik reaksiyonlar için oldukça umut verici katalizördür.

Bu çalışmada literatürdeki bu bilgiler ışığında fosil kaynaklara alternatif olma potansiyeline sahip hidrojenin, görünür ışığa duyarlı bir sistemde, güneş enerjisi dönüşümüne benzer bir şekilde sudan eldesi amaçlanmıştır. Bunun için, porfirinlerin yüksek görünür bölge absorpsiyonlarının MOF'ların benzersiz özellikleri ile birleştirilmesi planlanmıştır. Halen literatürde sudan hidrojen eldesi katalizörü olarak yoğunluklu olarak Pt kullanılmaktadır. Ancak her ne kadar hidrojen oluşturma verimleri yüksek olsa da Pt gibi soy metallerin kullanımı Pt kaynağının çok sınırlı olması sebebiyle sürdürülebilir enerji dönüşümü senaryosu ile çelişmektedir. İlgili tez çalışmasında, nano boyutta PCN-222 yapıları porfirin merkezindeki metalin türü, bağıl bolluğu fazla d-bloğu geçiş metalleri (Zn, Fe, Mn ve Co) ile değiştirilerek metalin türünün fotokatalitik etkinliğe etkisi incelenmiştir. Genel konseptte suda yapısal kararlılığı yüksek olan Zr temelli porfirinik MOF (PCN-222) yapısı kullanılmakla birlikte Ce temelli porfirin bağlayıcılı CAU-19 yapısı ilk kez fotokatalizör olarak bu çalışmada kullanılmıştır. Bu yolla literatürde UiO-66 yapısı için teorik olarak bilinen M₆O₄(OH)₄ SBU biriminde (M = Zr,

Hf, Th, Ti, U, or Ce) sadece Ce varlığında ligandan metale yük aktarımının istemli olduğu ve böylelikle fotokatalitik etkinliğin Ce varlığında yüksek olması gerekliliği ilk kez porfirinik MOF yapısı kullanılarak deneysel olarak ortaya konmuştur. Ayrıca literatürde ilk kez sentezi gerçekleştirilen TCPyP ligandı katalitik etkinliği bilinen TCPP ile karşılaştırılarak avantaj ve dezavantaj bakımından kıyaslanmıştır.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, suyun indirgenmesi/yükseltgenmesi için kullanılan porfirinik MOF fotokatalizörlerine ait sentez detayları hakkında bilgi verilmiştir. Porfirinik MOF yapılarında ligand olarak kullanılmak üzere tetrakarboksifenil porfirin ticari olarak elde edilirken, tetrakis(4-karboksifenilpiridil) porfirin'e ait sentez detayları bu bölümde irdelenmiştir. Porfirinik MOF'ların solvotermal şartlar altında sentezi, yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyonları ve fotokataliz reaksiyonlarında nasıl kullanıldığı, fotokataliz mekanizmasını aydınlatmak için başvuru transien absorpsiyon spektroskopisi ve empedans spektroskopisi şartları yine bu bölümde anlatılmıştır.

2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Tetrakarboksifenil porfirin (TCPP, Frontier Scientific), tetrapiridil porfirin (Aldrich) metil-4-formilbenzoat (Merck), seryum amonyum nitrat (Merck), pirol (Aldrich), propiyonik asit (Aldrich), zirkonil klorür oktahidrat (Aldrich), benzoik asit (Aldrich), susuz metanol (analitik saflıkta, Scharlau) ve *N,N*-dimetilformamit (DMF, Aldrich) firmalardan sağlandıkları şekilde kullanılmıştır. Çinko- demir-, mangan- ve kobalt- tetrakarboksifenil porfirinlerin sentezi literatüre uygun şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1) (Jiao vd., 2018). PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 literatüre benzer yöntemlerle sentezlenmiştir (Feng vd., 2012; Morris vd., 2012; Rhauderwiek vd., 2017). Diğer çözücü ve maddeler sentez veya analitik saflıkta olup gereken işlemlerde ultra saf su (Milli Q su) kullanılmıştır.

2.2. Aletler ve Analizler

Toz XRD kırınım desenleri (PXRD) grafit monokromatöre sahip Ni filtreli Cu radyasyonu içeren Philips XPert difraktometre (Valensiya Politeknik Üniversitesi laboratuvar ekipmanı/İSPANYA) kullanılarak elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskopu görüntüleri (SEM) enerji dağılımlı X-ışını (EDX) dedektörlü Zeiss AURIGA Compact marka cihaz (Valensiya Politeknik Üniversitesi laboratuvar ekipmanı/İSPANYA) kullanılarak elde edilmiştir. N₂ sorpsiyon izotermi 77 K sıcaklıkta ASAP 2010 Micromeritics marka yüzey analiz cihazı (Valensiya Politeknik Üniversitesi laboratuvar ekipmanı/İSPANYA) kullanılarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği uygulanarak hesaplanmıştır. Deneyler için ayrıca laboratuvarında bulunan diğer araç ve gereçler kullanılmıştır. Katalizörlerin karbon içerikleri Fisons EA analiz cihazı (Valensiya Politeknik Üniversitesi laboratuvar ekipmanı/İSPANYA) kullanılarak

belirlenmiştir. Katalizörlerin termal davranışları kuru hava atmosferinde 25-800 °C aralığında NETZSCH STA 449F3 marka termogravimetri cihazı (Valensiya Politeknik Üniversitesi laboratuvar ekipmanı/İSPANYA) kullanılarak belirlenmiştir. Difüz yansıma UV/Vis (DR-UV/Vis) spektrumları 200-800 nm aralığında Varian Cary 5000 (Valensiya Politeknik Üniversitesi laboratuvar ekipmanı/İSPANYA) marka cihaz kullanılarak elde edilmiştir. Elektrokimyasal empedans (EIS) ölçümleri için çalışma elektrodu fotokatalizör:terpineol içeren çamurun flor katkılı kalay oksit (FTO) yüzeyine Doktor Blade yöntemi uygulanarak biriktirilmesi ile elde edilmiştir. EIS ölçümleri AMEL 7200 frekans ölçüm cihazı ve AMEL 7050 potansiyostat kullanılarak (Valensiya Politeknik Üniversitesi laboratuvar ekipmanı/İSPANYA) 3 elektrotlu hücrede Pt çubuk karşıt ve Ag/AgCl referans elektrodu varlığında gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri oda sıcaklığında ve oksijeni uzaklaştırılmış 0,2 M Na₂SO₄ elektoliti içerisinde gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümlerinden sonra

$$C = \frac{1}{2\pi f Z''} \quad (3)$$

eşitliği kullanılarak Mott-Schottky eğrileri oluşturulmuştur (Gelderman vd., 2007; Hankin vd., 2019). Burada C kapasitans, Z'' hayali empedans (imaginary impedance) ve f frekans (Hertz) değeridir. Lazer-flaş fotoliz (LFP) ölçümleri mLFP-122 Luzchem mini dedektör sistemine bağlanmış Q anahtarlı Nd:YAG lazerin (Quantel Brilliant, 355 nm, 30 mJ/puls, 10 ns fwhm) dördüncü harmoniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Transient absorpsiyon spektrometresi 300 W seramik Xe lamba, 125 mm monokromatör, Tektronix TDS-2001C sinyalleştireci, kompakt fotoçoğaltıcı ve güç kaynağı, sıvı hücre tutucusu, fiber optik bağlantılar ve bilgisayar arayüzlerinden oluşmaktadır (Valensiya Politeknik Üniversitesi laboratuvar ekipmanı/İSPANYA). Yazılım paketi olarak National Instruments, LabVIEW kullanılmıştır. Kullanılan lazer-flaş fotoliz sistemi programlanabilir frekans ve gecikme ile 5V değerinde tetikleme pulsları sağlamaktadır. Dedektör/sinyalleştiricinin 300 MHz'e ulaşma süresi ~3 ns'dir. Lazer pulsları LFP sistemi ile senkronize fiber tarafından problanmaktadır. Katalizör içeren süspansiyonun (3 mg PCN-222(M) / 3 mL CH₃CN) transient spektrumu vidalı kapaklı 10 × 10 mm kuartz hücre içerisinde kaydedilmiştir. Katalizör asetonitril içinde 5 dk boyunca sonike edilerek dispers edilmiştir. Ardından süspansiyon 15 dk boyunca Ar ile süpürülmüştür. Her bir eğriye karşılık gelen data elde edilen 5 sinyalin ortalaması şeklinde verilerek sinyal/gürültü oranı artırılmıştır.

Su sönümlenme (water quenching) deneyleri fotokatalizör içeren (1 mg/1 mL, 200 µL) Ar ile süpürülmüş asetonitril süspansiyonunda ($V_t=3$ mL) kuartz hücre içinde gerçekleştirilmiştir. Lazer-flaş fotoliz ölçümleri farklı miktarlardaki suyun fotokatalizör ortamına şırınga yardımıyla ilavesi sonrasında ölçülmüştür.

2.3. Katalizörlerin Sentezi

2.3.1. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksikarbonilfenil)porfirin (TPP-COOMe) sentezi

50 mL propiyonik asit ve metil-p-formilbenzoat (14,0 g, 0,85 mmol) üç boyunlu 250 ml balonda geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırılarak reflaks sıcaklığına getirilmiştir. Ardından karışıma damla damla pirol (6,0 g, 6,2 mL, 0,086 mmol) ilave edilmiştir. Reaksiyon bu koşullarda 15 saat sürdürülmüştür. Sonrasında reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş ve emme-filtreleme sistemi kullanılarak süzülüp aseton ile yıkanmıştır (2,65 g, 3,12 mmol, verim= %15,0). $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,82 (s, 8H), 8,47 (d, 8H), 8,32 (d, 8H), 4,13 (s, 12H), -2,80 (s, 2H).

2.3.2. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksikarbonilfenil)porfirin çinko(II) (Zn(II)-TPPCOOMe) sentezi

0,854 g TPP-COOMe (1,0 mmol) ve 1,75 g ZnCl_2 (12,8 mmol) 100 mL DMF içerisinde çözülmüş ve karışım geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırılarak 8 saat boyunca reflaks edilmiştir. Sonrasında reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş ve 150 mL su ilavesi sonrasında çöken katı filtrelenerek reaksiyon ortamından ayrılmıştır. Elde edilen katı kloroformda çözülmüş ve organik faz 3 kez su ile (3×100 mL) yıkanmıştır. Kloroform uçurulmuş ve katı 100°C 'lik etüvde 1 gece kurutulmuştur.

2.3.3. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksikarbonilfenil)porfirin demir(III) (Fe(III)-TPPCOOMe) sentezi

0,854 g TPP-COOMe (1,0 mmol) ve 2,5 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12,8 mmol) 100 mL DMF içerisinde çözülmüş ve karışım geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırılarak 8 saat boyunca reflaks edilmiştir. Sonrasında reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş ve 150 mL su ilavesi sonrasında çöken katı filtrelenerek reaksiyon ortamından ayrılmıştır. Elde edilen katı kloroformda çözülmüş ve organik faz 3 kez su ile (3×100 mL) yıkanmıştır. Kloroform uçurulmuş ve katı 100°C 'lik etüvde 1 gece kurutulmuştur.

2.3.4. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksikarbonilfenil)porfirin mangan(III) (Mn(III)-TPPCOOMe) sentezi

0,854 g TPP-COOMe (1,0 mmol) ve 2,5 g MnCl₂.4H₂O (12,8 mmol) 100 mL DMF içerisinde çözülmüş ve karışım geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırılarak 8 saat boyunca reflaks edilmiştir. Sonrasında reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş ve 150 mL su ilavesi sonrasında çöken katı filtrelenerek reaksiyon ortamından ayrılmıştır. Elde edilen katı kloroformda çözülmüş ve organik faz 3 kez su ile (3×100 mL) yıkanmıştır. Kloroform uçurulmuş ve katı 100 °C'lik etüvde 1 gece kurutulmuştur.

2.3.5. 5,10,15,20-Tetrakis(4-metoksikarbonilfenil)porfirin kobalt(II) (Co(II)-TPPCOOMe) sentezi

0,854 g TPP-COOMe (1,0 mmol) ve 3,1 g CoCl₂.6H₂O (12,8 mmol) 100 mL DMF içerisinde çözülmüş ve karışım geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırılarak 8 saat boyunca reflaks edilmiştir. Sonrasında reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş ve 150 mL su ilavesi sonrasında çöken katı filtrelenerek reaksiyon ortamından ayrılmıştır. Elde edilen katı kloroformda çözülmüş ve organik faz 3 kez su ile (3×100 mL) yıkanmıştır. Kloroform uçurulmuş ve katı 100 °C'lik etüvde 1 gece kurutulmuştur.

2.3.6. 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirin çinko(II) (ZnTCPP) sentezi

0,75 g Zn(II)-TPP-COOMe 1:1 THF:MeOH (V_T=50 mL) karışımı içerisinde çözülmüş ve ardından karışıma 25 mL 1,2 mM KOH ilave edilerek çözelti geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırılarak 15 saat boyunca reflaks edilmiştir. Sonrasında reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş, çözücü uçurulmuş ve elde edilen katı su içerisinde çözülmüştür. Ardından süpernatant 1 M HCl ile asitlendirilerek katı çöktürülmüş, filtrelenmiş ve su ile yıkanarak asit kalıntıları uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı 100 °C'lik etüvde 1 gece kurutulmuştur.

2.3.7. 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirin demir(III) (FeTCPP) sentezi

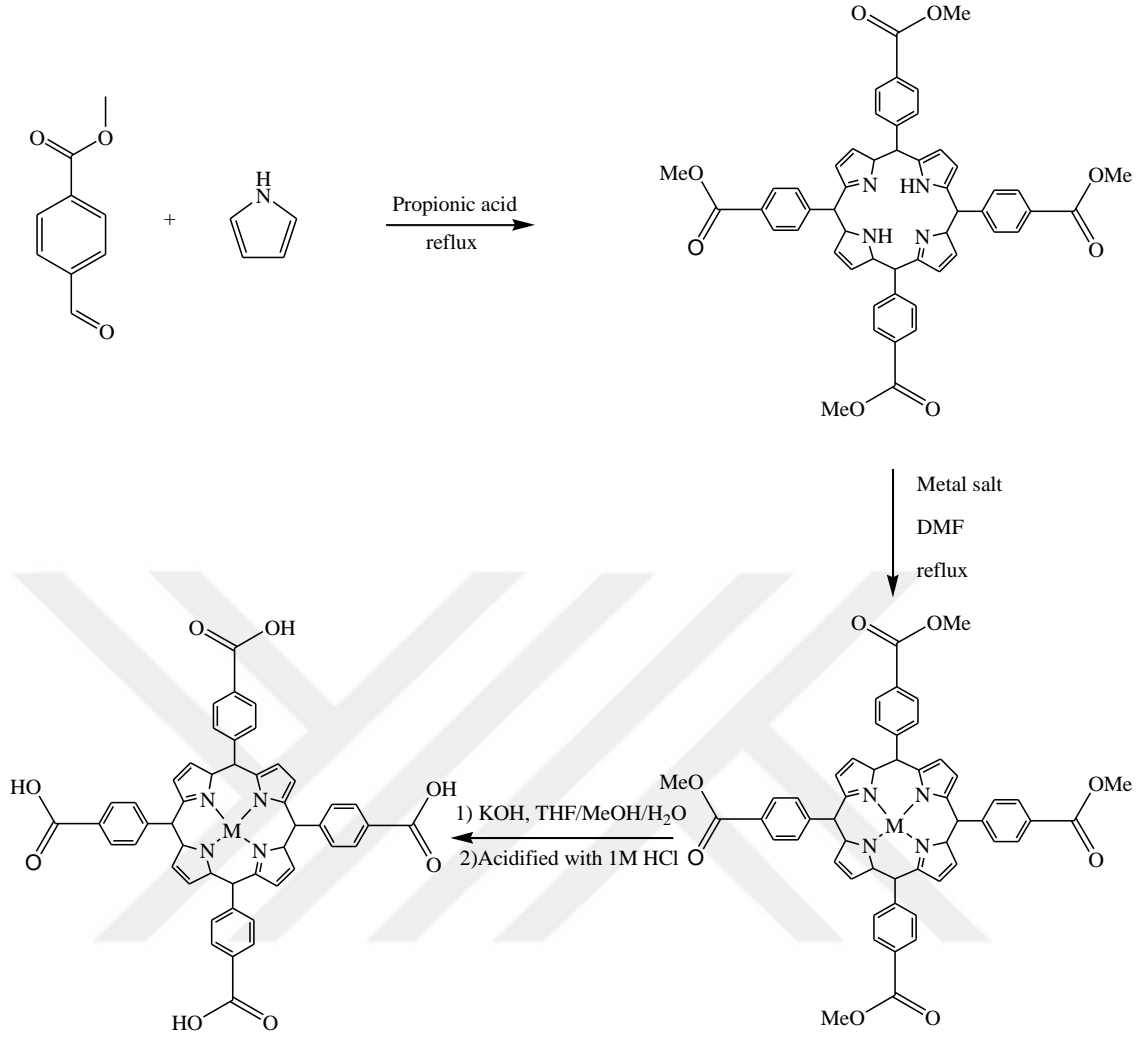
0,75 g Fe(III)-TPP-COOMe 1:1 THF:MeOH (V_T=50 mL) karışımı içerisinde çözülmüş ve ardından karışıma 25 mL 1,2 mM KOH ilave edilerek çözelti geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırılarak 15 saat boyunca reflaks edilmiştir. Sonrasında reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş, çözücü uçurulmuş ve elde edilen katı su içerisinde çözülmüştür. Ardından süpernatant 1 M HCl ile asitlendirilerek katı çöktürülmüş, filtrelenmiş ve su ile yıkanarak asit kalıntıları uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı 100 °C'lik etüvde 1 gece kurutulmuştur.

2.3.8. 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirin mangan(III) (MnTCPP) sentezi

0,75 g Mn(III)-TPP-COOMe 1:1 THF:MeOH ($V_T=50$ mL) karışımı içerisinde çözülmüş ve ardından karışıma 25 mL 1,2 mM KOH ilave edilerek çözelti geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırılarak 15 saat boyunca reflaks edilmiştir. Sonrasında reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş, çözücü uçurulmuş ve elde edilen katı su içerisinde çözülmüştür. Ardından süpernatant 1 M HCl ile asitlendirilerek katı çöktürülmüş, filtrelenmiş ve su ile yıkanarak asit kalıntıları uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı 100 °C'lik etüvde 1 gece kurutulmuştur.

2.3.9. 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirin kobalt(II) (CoTCPP) sentezi

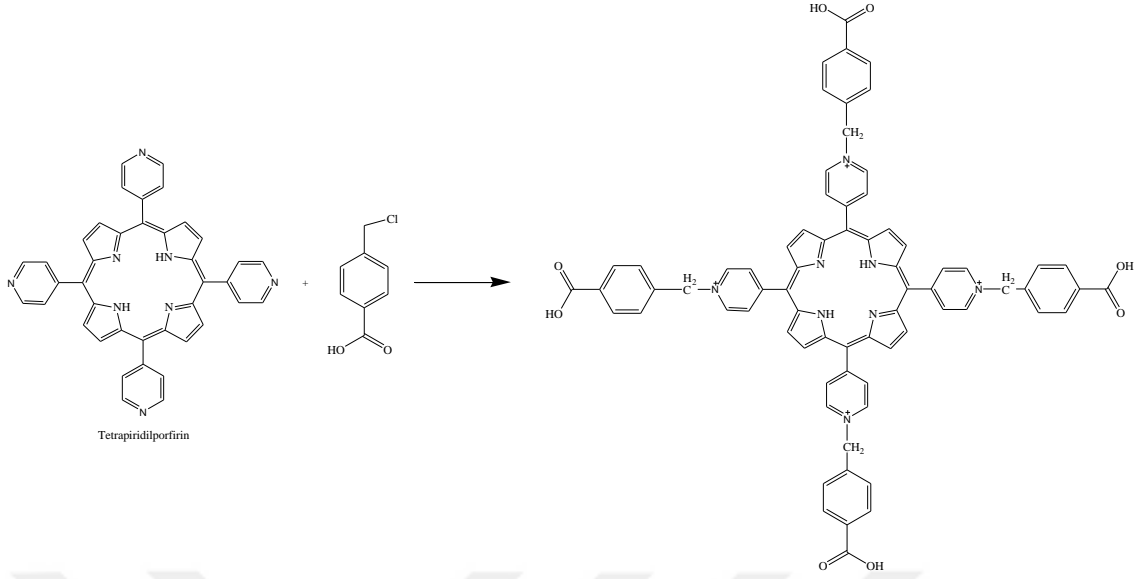
0,75 g Co(II)-TPP-COOMe 1:1 THF:MeOH ($V_T=50$ mL) karışımı içerisinde çözülmüş ve ardından karışıma 25 mL 1,2 mM KOH ilave edilerek çözelti geri soğutucu altında manyetik olarak karıştırılarak 15 saat boyunca reflaks edilmiştir. Sonrasında reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş, çözücü uçurulmuş ve elde edilen katı su içerisinde çözülmüştür. Ardından süpernatant 1 M HCl ile asitlendirilerek katı çöktürülmüş, filtrelenmiş ve su ile yıkanarak asit kalıntıları uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katı 100 °C'lik etüvde 1 gece kurutulmuştur.



Şekil 2.1. MTCPP sentezi şematik gösterimi

2.3.10. 5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenilpiridil) porfirin (TCPyP) sentezi

TCPyP, TPyP (0,162 mmol) ve 4-(klorometil)benzoik asitin (5,18 mmol) 20 mL kuru DMF içinde 18 saat N₂ atmosferinde 100 °C'deki reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 2.2). DMF rotary evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmış ardından reaksiyona girmeyen türlerin uzaklaştırılması amacıyla katı önce asetonitril ardından kloroform ile yıkanıp, kurutulmuştur. Alınan NMR spektrumunda yapının başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılmıştır (Ek-1). ¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,82 (s, 8H), 8,47 (d, 8H), 8,32 (d, 8H), 4,13 (s, 12H), -2,80 (s, 2H).



Şekil 2.2. TCPyP sentezi

2.3.11. PCN-222(H₂) sentezi

ZrOCl₂.8H₂O (108,6 mg, 0,34 mmol) ve TCPP (30 mg, 0,0375 mmol) DMF (10 mL) içinde ultrasonik banyo yardımıyla çözünmesi sağlanmış ve ardından trifloroasetik asit (TFA, 0,45 mL) ilave edilerek 120°C'ye ısıtılmış etüvde 18 saat 25 mL'lik ağzı kapalı şişede inkübe edilmiştir. 18 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulmuş ve oluşan kristaller filtrelenerek çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kristalin malzeme, reaksiyona girmemiş türlerin uzaklaştırılması için DMF ile yıkanmış ve ardından gözenek içinde hapsolmuş DMF'in aseton ile yer değiştirmesi amacıyla malzeme 2 gün aseton içinde bekletilmiştir. Sonrasında dekantasyon ile aseton uzaklaştırılmış ve kristalin malzeme 120 °C'lik etüvde kurutulmuştur.

2.3.12. PCN-222(Zn) sentezi

ZrOCl₂.8H₂O (108,6 mg, 0,34 mmol) ve ZnTCPP (32 mg, 0,0370 mmol) DMF (10 mL) içinde ultrasonik banyo yardımıyla çözünmesi sağlanmış ve ardından trifloroasetik asit (TFA, 0,45 mL) ilave edilerek 120°C'ye ısıtılmış etüvde 18 saat 25 mL'lik ağzı kapalı şişede inkübe edilmiştir. 18 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulmuş ve oluşan kristaller filtrelenerek çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kristalin malzeme, reaksiyona girmemiş türlerin uzaklaştırılması için DMF ile yıkanmış ve ardından gözenek içinde hapsolmuş DMF'in aseton ile yer değiştirmesi amacıyla malzeme 2 gün aseton içinde bekletilmiştir. Sonrasında dekantasyon ile aseton uzaklaştırılmış ve kristalin malzeme 120 °C'lik etüvde kurutulmuştur.

2.3.13. PCN-222(Fe) sentezi

ZrOCl₂.8H₂O (108,6 mg, 0,34 mmol) ve FeTCPP (32 mg, 0,0360 mmol) DMF (10 mL) içinde ultrasonik banyo yardımıyla çözünmesi sağlanmış ve ardından trifloroasetik asit (TFA, 0,45 mL) ilave edilerek 120°C'ye ısıtılmış etüvde 18 saat 25 mL'lik ağzı kapalı şişede inkübe edilmiştir. 18 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulmuş ve oluşan kristaller filtrelenerek çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kristalin malzeme, reaksiyona girmemiş türlerin uzaklaştırılması için DMF ile yıkanmış ve ardından gözenek içinde hapsolmuş DMF'in aseton ile yer değiştirmesi amacıyla malzeme 2 gün aseton içinde bekletilmiştir. Sonrasında dekantasyon ile aseton uzaklaştırılmış ve kristalin malzeme 120 °C'lik etüvde kurutulmuştur.

2.3.14. PCN-222(Mn) sentezi

ZrOCl₂.8H₂O (108,6 mg, 0,34 mmol) ve MnTCPP (32 mg, 0,0360 mmol) DMF (10 mL) içinde ultrasonik banyo yardımıyla çözünmesi sağlanmış ve ardından trifloroasetik asit (TFA, 0,45 mL) ilave edilerek 120°C'ye ısıtılmış etüvde 18 saat 25 mL'lik ağzı kapalı şişede inkübe edilmiştir. 18 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulmuş ve oluşan kristaller filtrelenerek çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kristalin malzeme, reaksiyona girmemiş türlerin uzaklaştırılması için DMF ile yıkanmış ve ardından gözenek içinde hapsolmuş DMF'in aseton ile yer değiştirmesi amacıyla malzeme 2 gün aseton içinde bekletilmiştir. Sonrasında dekantasyon ile aseton uzaklaştırılmış ve kristalin malzeme 120 °C'lik etüvde kurutulmuştur.

2.3.15. PCN-222(Co) sentezi

ZrOCl₂.8H₂O (108,6 mg, 0,34 mmol) ve CoTCPP (32 mg, 0,0360 mmol) DMF (10 mL) içinde ultrasonik banyo yardımıyla çözünmesi sağlanmış ve ardından trifloroasetik asit (TFA, 0,25 mL) ilave edilerek 120°C'ye ısıtılmış etüvde 18 saat 25 mL'lik ağzı kapalı şişede inkübe edilmiştir. 18 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulmuş ve oluşan kristaller filtrelenerek çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kristalin malzeme, reaksiyona girmemiş türlerin uzaklaştırılması için DMF ile yıkanmış ve ardından gözenek içinde hapsolmuş DMF'in aseton ile yer değiştirmesi amacıyla malzeme 2 gün aseton içinde bekletilmiştir. Sonrasında dekantasyon ile aseton uzaklaştırılmış ve kristalin malzeme 120 °C'lik etüvde kurutulmuştur.

2.3.16. Mikron boyutlu PCN-222 sentezi

ZrOCl₂.8H₂O (70 mg, 0,22 mmol) ve benzoik asitin (2700 mg) DMF (8 mL) içinde ultrasonik banyo yardımıyla çözünmesi sağlanmış ve ardından TCPP (50 mg, 0,063 mmol) ve 120 µL HCl (%37'lik derişik HCl) ilave edilerek 120°C'ye ısıtılmış etüvde 48 saat 25 mL'lik ağzı kapalı şişede inkübe edilmiştir. 48 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulmuş ve oluşan kristaller filtrelenerek çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kristalin malzeme, reaksiyona girmemiş türlerin uzaklaştırılması için DMF ile yıkanmış ve ardından gözenek içinde hapsolmuş DMF'in aseton ile yer değiştirmesi amacıyla malzeme 2 gün aseton içinde bekletilmiştir. Sonrasında dekantasyon ile aseton uzaklaştırılmış ve kristalin malzeme kurutulmuştur.

2.3.17. Mikron boyutlu MOF-525 sentezi

ZrOCl₂.8H₂O (70 mg, 0,22 mmol) ve benzoik asitin (2700 mg) DMF (8 mL) içinde ultrasonik banyo yardımıyla çözünmesi sağlanmış ve ardından TCPP (50 mg, 0,063 mmol) ve 100 µL HCl (%37'lik derişik HCl) ilave edilerek 48 saat 120°C'ye ısıtılmış etüvde 25 mL'lik ağzı kapalı şişede inkübe edilmiştir. 48 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulmuş ve oluşan kristaller filtrelenerek çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kristalin malzeme, reaksiyona girmemiş türlerin uzaklaştırılması için DMF ile yıkanmış ve ardından gözenek içinde hapsolmuş DMF'in aseton ile yer değiştirmesi amacıyla malzeme 2 gün aseton içinde bekletilmiştir. Sonrasında dekantasyon ile aseton uzaklaştırılmış ve kristalin malzeme kurutulmuştur.

2.3.18. Mikron boyutlu CAU-19 sentezi

CAU-19(H₂) sentezi literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir (Rhauderwiek vd., 2017). 0,53 M (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] sulu çözeltisi (94 µL) ve benzoik asit (570 mg) DMF:H₂O (4:1, V_T=1,5 mL) içinde ultrasonik banyo yardımıyla çözündürülmüş ve ardından TCPP (20 mg, 0,025 mmol) ilave edilerek 24 saat 120°C'ye ısıtılmış etüvde 25 mL'lik ağzı kapalı şişede inkübe edilmiştir. 24 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulmuş ve oluşan kristaller filtrelenerek çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kristalin malzeme, reaksiyona girmemiş türlerin uzaklaştırılması için DMF ile yıkanmış ve ardından gözenek içinde hapsolmuş DMF'in aseton ile yer değiştirmesi amacıyla malzeme 2 gün aseton içinde bekletilmiştir. Sonrasında dekantasyon ile aseton uzaklaştırılmış ve kristalin malzeme kurutulmuştur.

2.3.19. Katalizörler için aktivasyon prosesi

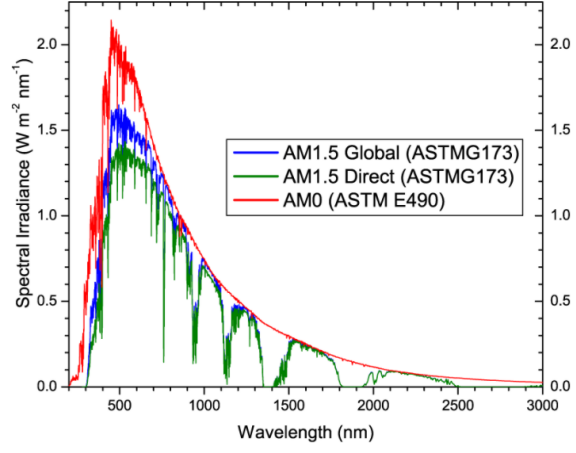
MOF (~100 mg) 2,5 mL 1 M HCl içeren 15 mL DMF ($V_t = 17,5$ mL) içerisine alınmış ve karışım 120 °C'ye ısıtılmış etüvde 25 mL'lik ağzı kapalı şişede 18 saat inkübe edilmiştir. 18 saat sonunda oda sıcaklığına soğutulmuş ve katı filtrelenerek çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Ardından malzeme önce DMF sonrasında ise aseton ile yıkanmıştır ve gözenek içinde hapsolmuş DMF'in aseton ile yer değiştirmesi amacıyla malzeme birkaç gün aseton içinde bekletilmiştir. Sonrasında dekantasyon ile aseton uzaklaştırılmış ve kristalin malzeme 120 °C'lik etüvde kurutulmuştur. BET analizleri ve fotokatalitik deneyler için aktive edilmiş malzeme kullanılmıştır.

2.3.20. TCPyP varlığında MOF sentezi

TCPyP varlığında MOF sentez denemeleri; metal nod olarak zirkonyum tuzu, çözücü ortamı olarak DMF ya da DEF ağırlıklı ortamlar, modülatör olarak ise HBF₄, formik asit, asetik asit ve trifloroasetik asit gibi zayıf asitlerin yanı sıra nitrik asit ya da hidroklorik asit gibi kuvvetli asitler de kullanılarak farklı metal:ligand oranlarında ve farklı sentez sıcaklıklarında denenmiştir. SBU birimlerinin oluşturulması amacıyla reaksiyon ortamına bazı durumlarda benzoik asit ilave edilmiştir.

2.3.21. Fotokatalitik su ayrışması deneyleri

Fotokataliz öncesinde fotokatalizör 100 °C'de en az 12 saat bekletilerek kuruması sağlanmıştır. Her bir deney için 20 mg fotokatalizör 20 mL Milli-Q su (1 mg/mL) içerisine alınmış ve ultrasonik banyo yardımı ile dispersiyonu sağlanmıştır. Elde edilen süspansiyon 51 mL hacimli manometre bağlantılı kuvars reaktör içerisine alınmış ve 30 dk boyunca çözelti ve hava ortamındaki oksijenin uzaklaştırılması amacıyla Ar ile süpürülmüştür. Ardından çözelti manyetik karıştırma altında ilgili süre boyunca 1 Güneş (1 Sun) yoğunluklu Oriel marka Air Mass 1,5 G (AM 1,5G) filtre ile filtrelenen güneş ışığı simülatörü (Valensiya Politeknik Üniversitesi laboratuvar ekipmanı/İSPANYA) kullanılarak ışınlanmıştır (Görsel 2.1). İlgili sürenin sonunda oluşan H₂ ve O₂ miktarı, fotoreaktör doğrudan TCD dedektöre sahip Agilent 490 Micro GC (kolon: Molsieve 5 Å, taşıyıcı gaz:Ar) (Valensiya Politeknik Üniversitesi laboratuvar ekipmanı/İSPANYA) sistemine bağlanarak belirlenmiştir. Elektron donörü olarak metanol veya akseptörü olarak Ce(IV) kullanıldığı durumlarda ise sırasıyla %20 metanol veya 0,01 mM (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] içeren sulu çözelti kullanılarak su ayrışması reaksiyonu yukarıda bahsedildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.



Görsel 2.1. Fotokatalitik su ayrışması reaksiyon düzeneği (sol), standart solar spektrum (sağ).

2.3.22. Uzun süreli (10 gün) fotokararlılık deneyleri

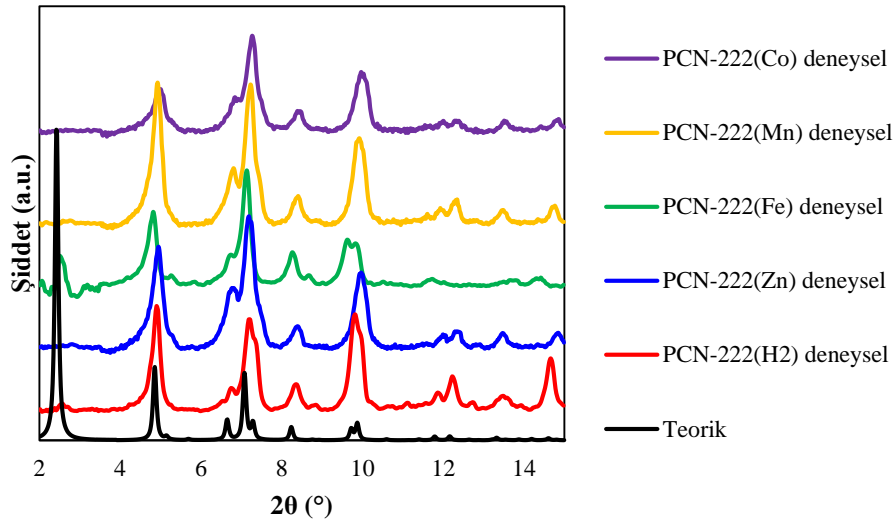
Fotokararlılık deneyi öncesinde fotokatalizör 100 °C’de en az 12 saat bekletilerek kuruması sağlanmıştır. Ardından, 150 mg PCN-222(H₂) 20 mL Milli-Q su (7,5 mg/mL) içerisine alınmış ve ultrasonik banyo yardımı ile dispersiyonu sağlanmıştır. Elde edilen süspansiyon 51 mL hacimli manometre bağlantılı kuvars reaktör içerisine alınmış ve 30 dk boyunca çözelti ve hava ortamındaki oksijenin uzaklaştırılması amacıyla Ar ile süpürülmüştür. Ardından çözelti manyetik karıştırma altında 10 gün boyunca 300 W Xe lamba (100 mW cm⁻², 300-450 nm) kullanılarak UV/Vis ışık altında ışınlanmıştır. 10 günün sonunda oluşan H₂ ve O₂ fotoreaktör doğrudan TCD dedektörüne sahip Agilent 490 Micro GC sistemine (kolon: Molsieve 5 Å, taşıyıcı gaz:Ar) bağlanarak analizlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları

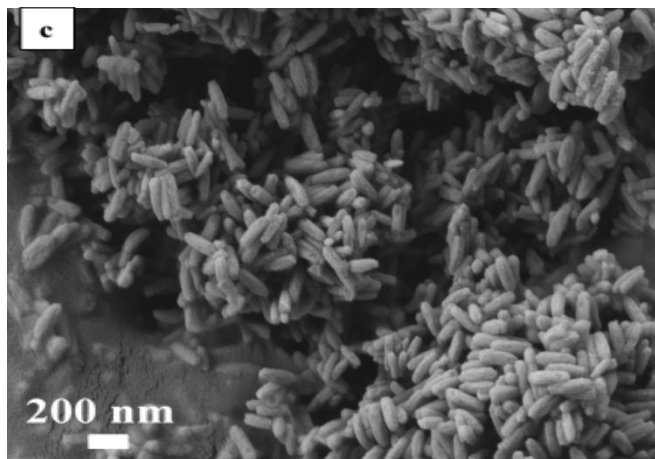
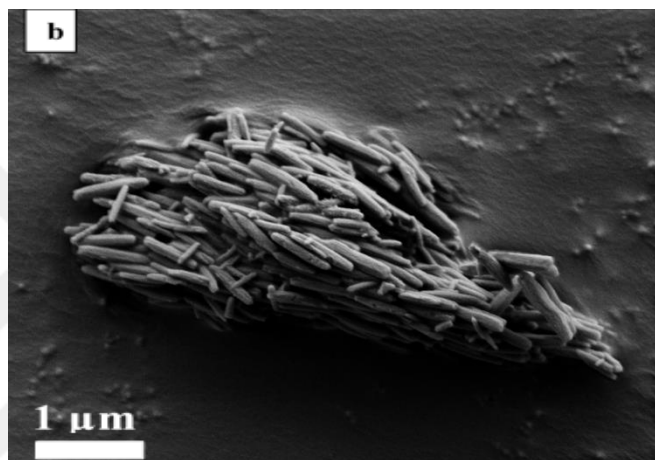
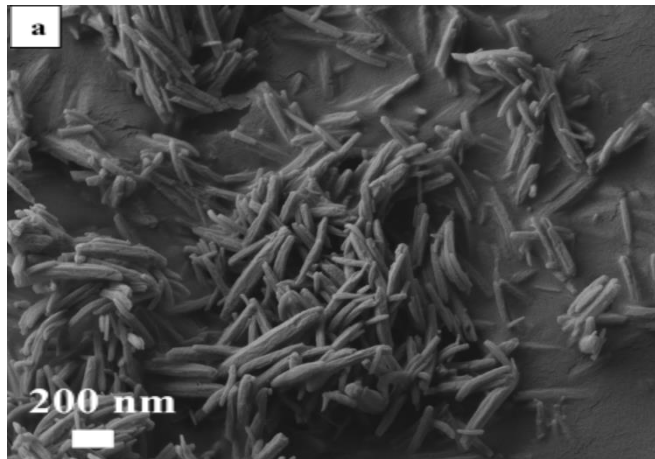
3.1.1. PCN-222(M) için karakterizasyon çalışmaları

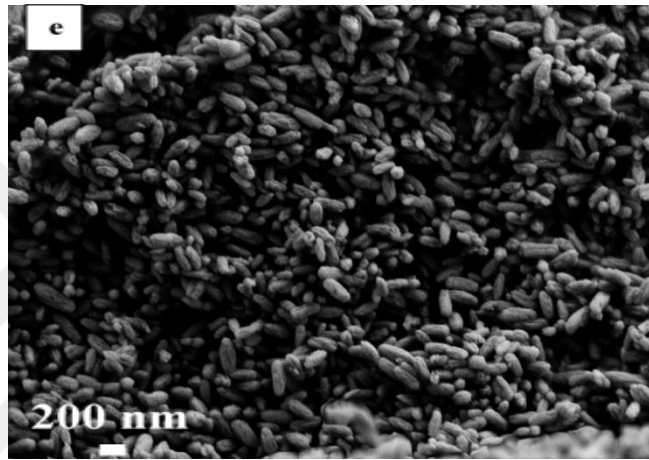
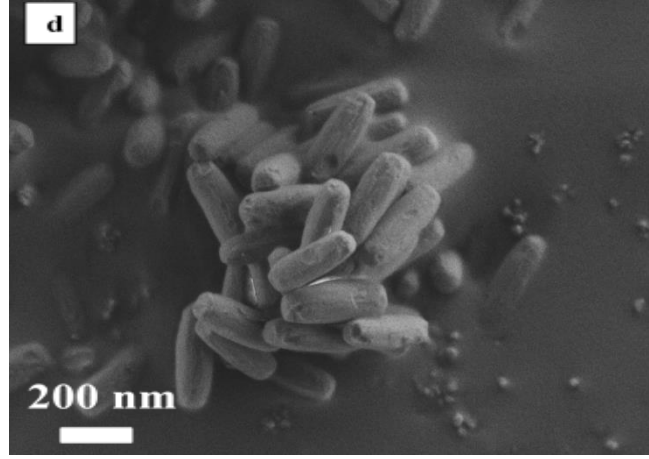
Literatürde PCN-222 için 2 theta 2,44, 4,88, 6,70, 7,06, 7,26, 9,86 ve 9,94° de kırınım piklerinin elde edildiği bilinmektedir (Feng vd., 2012).Yapı tayini XRD toz kırınım deseninin eldesi ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen piklerin “simulated” data ile aynı olması PCN-222 türevlerinin sentezinin başarı ile gerçekleştiğini göstermiştir. Şekil 3.1’de sentezi gerçekleştirilen tüm PCN-222 yapılarına ait XRD toz kırınım desenleri verilmiştir.



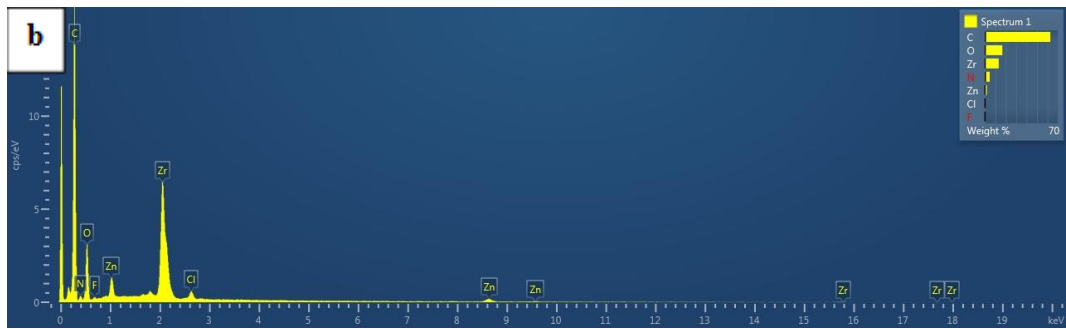
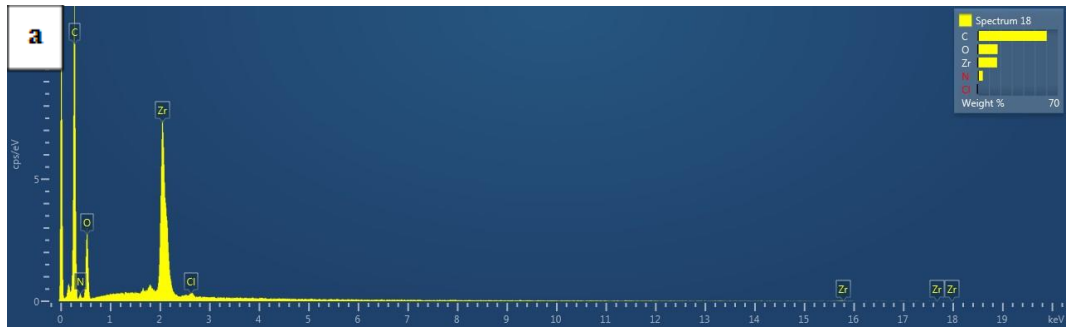
Şekil 3.1. PCN-222 türevleri için simüle edilmiş ve deneysel PXRD spektrumları

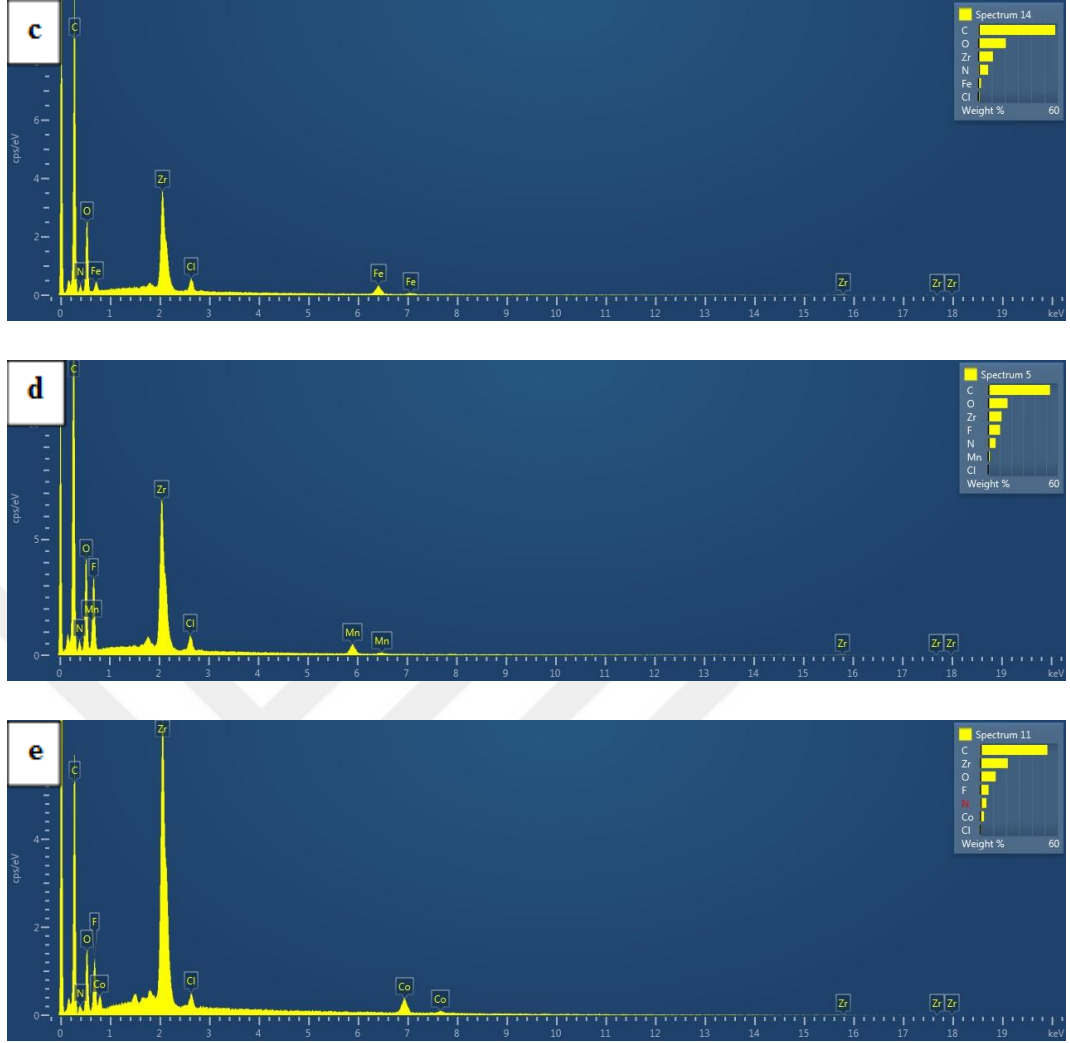
Sentezlenen partiküllerin morfolojileri SEM analizi ile belirlenmiştir. SEM analizi sonunda tüm PCN-222 türevleri için eş morfolojili hegzagonal rodlar gözlenmiştir. PCN-222, PCN-222(Zn), PCN-222(Fe), PCN-222(Mn) ve PCN-222(Co) için partikül boyutları yaklaşık olarak sırasıyla 500 nm, 550 nm, 200 nm, 450 nm ve 300 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 3.2). Alınan EDX spektrumlarında PCN-222 yapısındaki metalin varlığı gösterilmiştir (Şekil 3.3). Çalışma sonunda elde edilen tüm verilerin literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.





Şekil 3.2. PCN-222 türevleri için SEM görüntüleri: (a) PCN-222, (b) PCN-222(Zn), (c) PCN-222(Fe), (d) PCN-222(Mn) ve (e) PCN-222(Co).



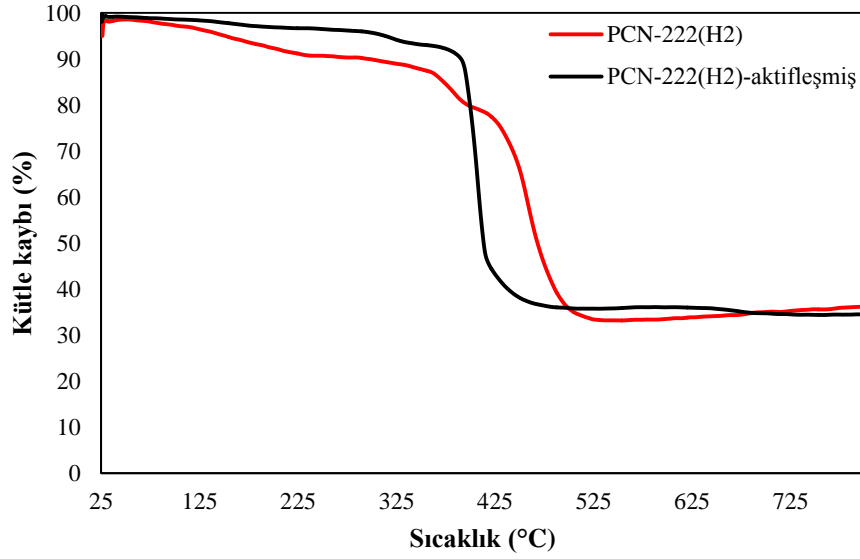


Şekil 3.3. PCN-222 türevleri için EDX spektrumları: (a) PCN-222(H₂), (b) PCN-222(Zn), (c) PCN-222(Fe), (d) PCN-222(Mn) ve (e) PCN-222(Co).

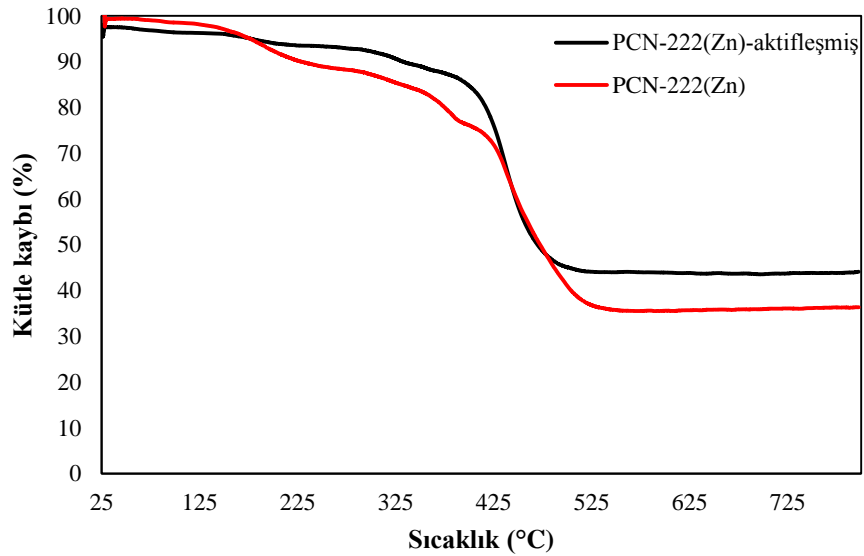
Sentez sonrasında gözeneklere hapsolmuş benzoat ve DMF moleküllerinin uzaklaştırılması amacıyla asit ile aktivasyon prosesi uygulanmış ve aktivasyon sürecinin başarısı termogravimetrik analiz (TG) eğrilerinin eldesi ile belirlenmiştir (Şekil 3.4-3.8). Katalizörlerin aktivasyon öncesi ve sonrası termal özellikleri kuru hava akışı altında ve dakikada 10 °C'lik artışlarla 25–800 °C aralığında çalışan bir termogravimetri cihazı yardımıyla belirlenmiştir. PCN-222 yapısı $Zr_6(\mu-O)_4(OH)_4(OH)_4(H_2O)_4(CO_2)_8$ ikincil yapı birimi (secondary building unit, SBU) içermektedir (Şekil 3.9) ve SBU biriminde yer alan $(CO_2)_8$ grubu SBU'ya bağlanan 8 TCPP ligandına aittir. Zr_6 bazlı SBU birimindeki benzoik asit, asit aktivasyonu sonrasında 8 $-OH/H_2O$ grubu ile yer değiştirmek suretiyle uzaklaştırılır. TG analizleri sonucunda tüm PCN-222 türevlerinin başarılı bir şekilde aktive edildiği saptanmıştır. PCN-222(H₂) için elde edilen TG eğrisinde aktivasyon öncesinde katalizörün çözücü içerdiği belirlenmiştir. Aktive

edilmemiş PCN-222(H₂) için yapıdaki çözücü moleküllerine ait olan ilk kütle kaybı 100-360 °C aralığında %8,21 olarak saptanmıştır. Koordine olmayan benzoat moleküllerine ait olan ikinci kütle kaybı ise 360-425 °C aralığında %10,9 olarak gözlenmiştir. 425 °C üzerinde gözlenen kütle kaybı TCPP ligandının termal bozunmasına bağlı PCN-222(H₂) yapısının çökmesi şeklinde olduğu saptanmıştır. Aktive edilmemiş PCN-222(H₂) için bozunma sıcaklığı 425 °C’de gözlenirken PCN-222(H₂)-aktifleşmiş için bu sıcaklığın 385 °C’de olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.4). PCN-222(Zn) için elde edilen TG eğrisinde aktivasyon öncesinde katalizörün çözücü içerdiği belirlenmiştir. Aktive edilmemiş PCN-222(Zn) için yapıdaki çözücü moleküllerine ait olan ilk kütle kaybı 140-350 °C aralığında %11,0 olarak saptanmıştır. Koordine olmayan benzoat moleküllerine ait olan ikinci kütle kaybı ise 350-410 °C aralığında %12,1 olarak gözlenmiştir. 410 °C üzerinde gözlenen kütle kaybı TCPP ligandının termal bozunmasına bağlı PCN-222(Zn) yapısının çökmesi şeklinde olduğu saptanmıştır. Aktive edilmemiş PCN-222(Zn) için bozunma sıcaklığı 410 °C’de gözlenirken PCN-222(Zn)-aktifleşmiş için bu sıcaklığın 390 °C’de olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.5). PCN-222(Fe) için elde edilen TG eğrisinde aktivasyon öncesinde katalizörün çözücü içerdiği belirlenmiştir. Aktive edilmemiş PCN-222(Fe) için yapıdaki çözücü ve benzoat moleküllerine ait olan ilk kütle kaybı 75-350 °C aralığında %27,7 olarak saptanmıştır. 350 °C üzerinde gözlenen kütle kaybı TCPP ligandının termal bozunmasına bağlı PCN-222(Fe) yapısının çökmesi şeklinde olduğu saptanmıştır. Aktive edilmemiş PCN-222(Fe) için bozunma sıcaklığı 350 °C’de gözlenirken PCN-222(Fe)-aktifleşmiş için bu sıcaklığın 340 °C’de olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.6). PCN-222(Mn) için elde edilen TG eğrisinde aktivasyon öncesinde katalizörün çözücü içerdiği belirlenmiştir. Aktive edilmemiş PCN-222(Mn) için yapıdaki çözücü moleküllerine ait olan ilk kütle kaybı 170-320 °C aralığında %6,7 olarak saptanmıştır. Koordine olmayan benzoat moleküllerine ait olan ikinci kütle kaybı ise 320-410 °C aralığında %13,5 olarak gözlenmiştir. 410 °C üzerinde gözlenen kütle kaybı TCPP ligandının termal bozunmasına bağlı PCN-222(Mn) yapısının çökmesi şeklinde olduğu saptanmıştır. Aktive edilmemiş PCN-222(Mn) için bozunma sıcaklığı 410 °C’de gözlenirken PCN-222(Mn)-aktifleşmiş için bu sıcaklığın 350 °C’de olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.7). PCN-222(Co) için elde edilen TG eğrisinde aktivasyon öncesinde katalizörün çözücü içerdiği belirlenmiştir. Aktive edilmemiş PCN-222(Co) için yapıdaki çözücü moleküllerine ait olan ilk kütle kaybı 150-350 °C aralığında %10,2 olarak saptanmıştır. Koordine olmayan benzoat moleküllerine ait olan ikinci kütle kaybı ise 350-490 °C aralığında %12,2 olarak

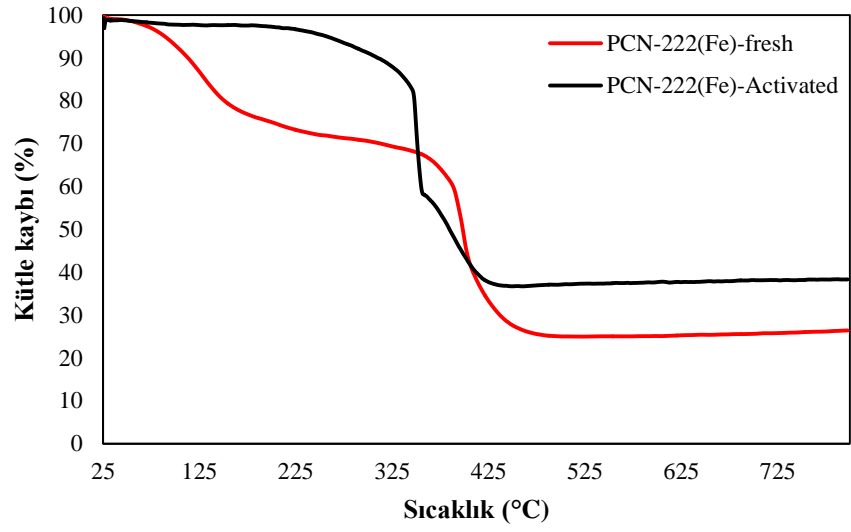
gözlenmiştir. 390 °C üzerinde gözlenen kütle kaybı TCPP ligandının termal bozunmasına bağlı PCN-222(Co) yapısının çökmesi şeklinde olduğu saptanmıştır. Aktive edilmemiş PCN-222(Co) için bozunma sıcaklığı 390 °C’de gözlenirken PCN-222(Co)-aktifleşmiş için bu sıcaklığın 380 °C’de olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.8). Aktive edilmiş fotokatalizörlere ait termogravimetrik analiz sonuçları özet halinde Tablo 3.1’de verilmiştir.



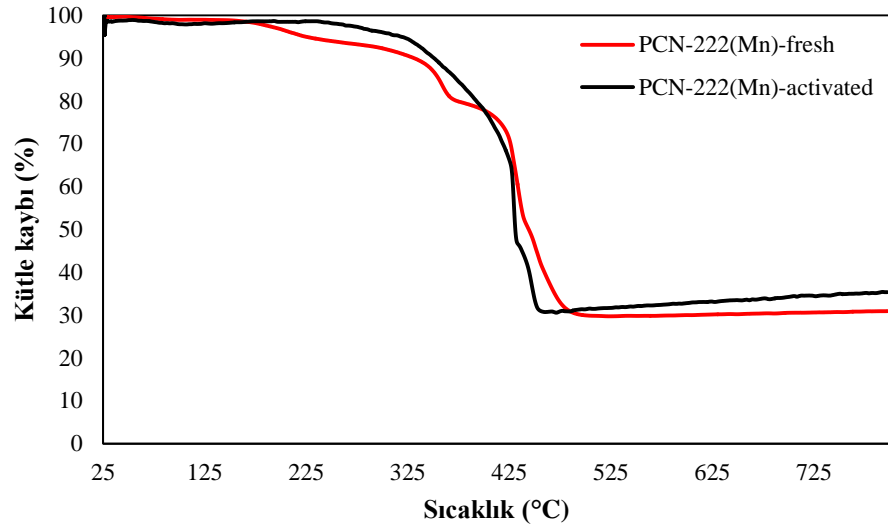
Şekil 3.4. Aktivasyon öncesi (kırmızı, alt) ve sonrası (siyah, üst) PCN-222(H₂) için termogravimetrik analiz eğrisi



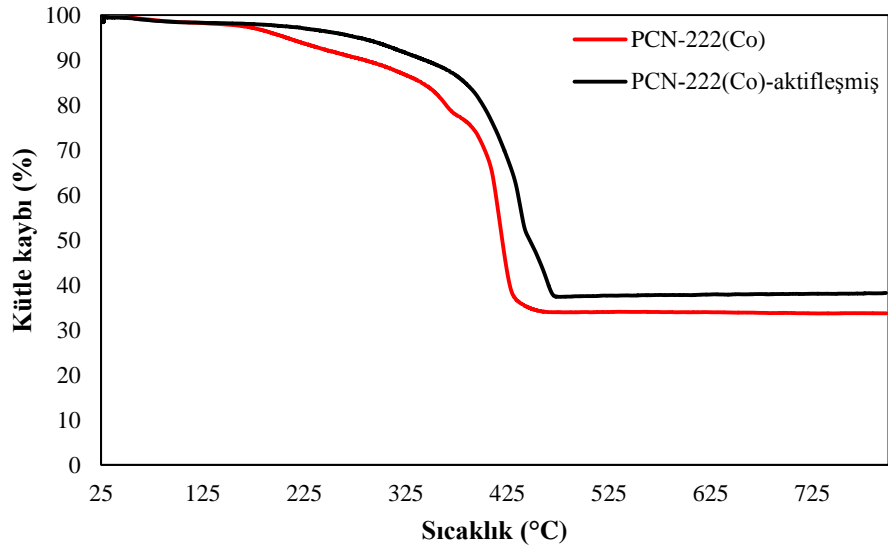
Şekil 3.5. Aktivasyon öncesi (kırmızı, alt) ve sonrası (siyah, üst) PCN-222(Zn) için termogravimetrik analiz eğrisi



Şekil 3.6. Aktivasyon öncesi (kırmızı, alt) ve sonrası (siyah, üst) PCN-222(Fe) için termogravimetrik analiz eğrisi



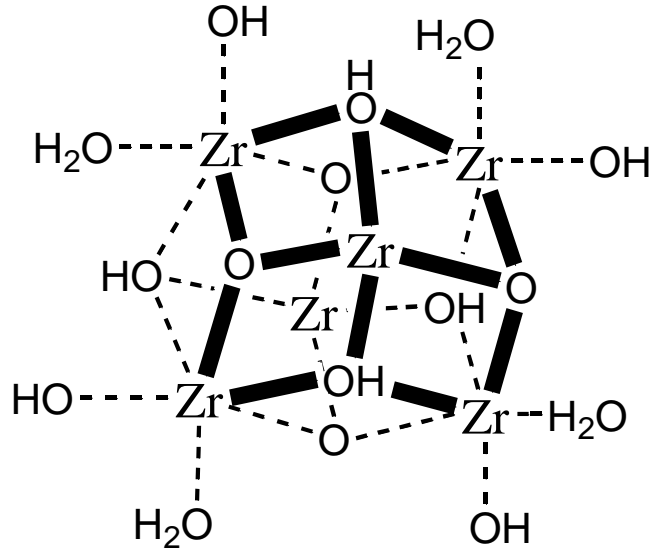
Şekil 3.7. Aktivasyon öncesi (kırmızı, alt) ve sonrası (siyah, üst) PCN-222(Mn) için termogravimetrik analiz eğrisi



Şekil 3.8. Aktivasyon öncesi (kırmızı, alt) ve sonrası (siyah, üst) PCN-222(Co) için termogravimetrik analiz eğrisi

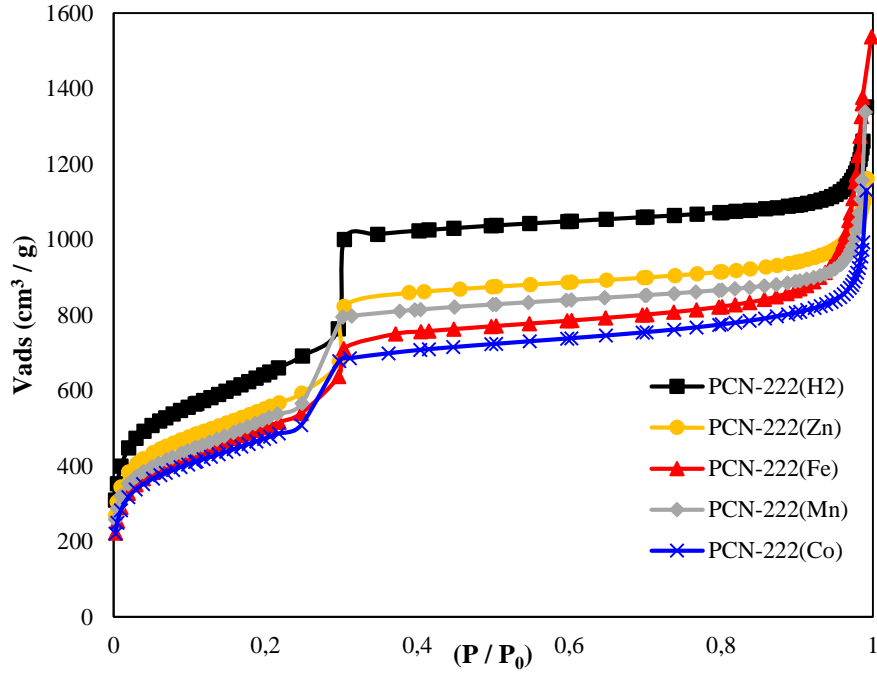
Tablo 3.1. Aktive edilmiş fotokatalizörlerin termogravimetrik analiz sonuçları

Katalizör	Bozunma sıcaklığı (°C)	Bozunan Tür
PCN-222(H ₂)	100-280	Koordine su molekülü
PCN-222(H ₂)	280-385	Koordine benzoat molekülü
PCN-222(H ₂)	>385	TCPP
PCN-222(Zn)	160-270	Koordine su molekülü
PCN-222(Zn)	270-390	Koordine benzoat molekülü
PCN-222(Zn)	>390	TCPP
PCN-222(Fe)	225-340	Koordine benzoat molekülü
PCN-222(Fe)	>340	TCPP
PCN-222(Mn)	230-350	Koordine benzoat molekülü
PCN-222(Mn)	>350	TCPP
PCN-222(Co)	230-380	Koordine benzoat molekülü
PCN-222(Co)	>380	TCPP



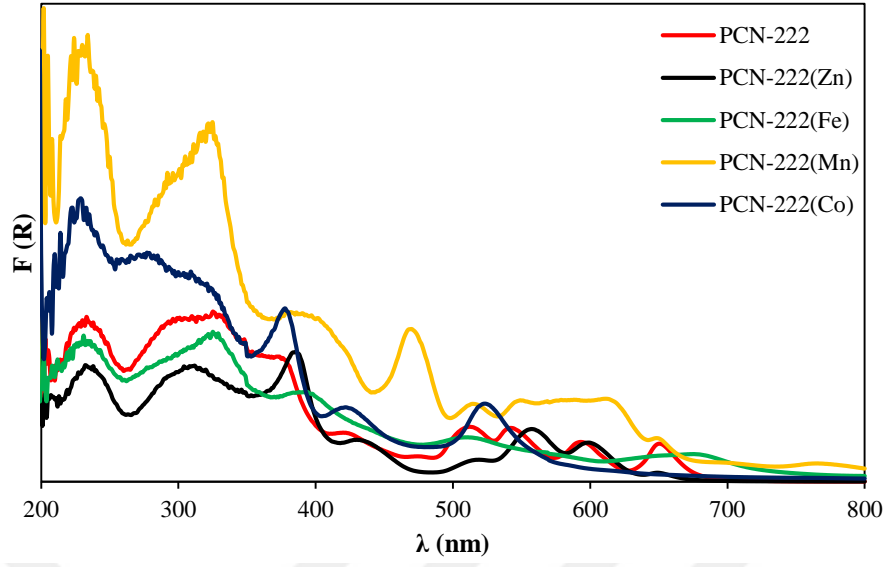
Şekil 3.9. PCN-222 yapısında yer alan Zr_6 bazlı SBU birimi.

Katalizörlere ait yüzey alanı ölçüm analizleri her bir katalizör için asit aktivasyon işlemi sonrasında kaydedilmiştir. Aktive edilen PCN-222(M) (M: H_2 , Zn, Fe, Mn ve Co) yapıları $P/P_0 = 0,3$ 'te gelen mezogözeneklere ait olan keskin artış ile birlikte karakteristik Tip IV N_2 adsorpsiyon izotermi sergilemiştir (Şekil 3.10). Hesaplanan Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları PCN-222(M) (M: H_2 , Zn, Fe, Mn and Co) için sırasıyla $2295 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $1972 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $1809 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $1901 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $1699 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Porfirin halka boşluğuna metal ilavesi sonrasında gözlenen yüzey alanı düşüşü; metal iyonlarına ait hacim işgalinden kaynaklanmaktadır.

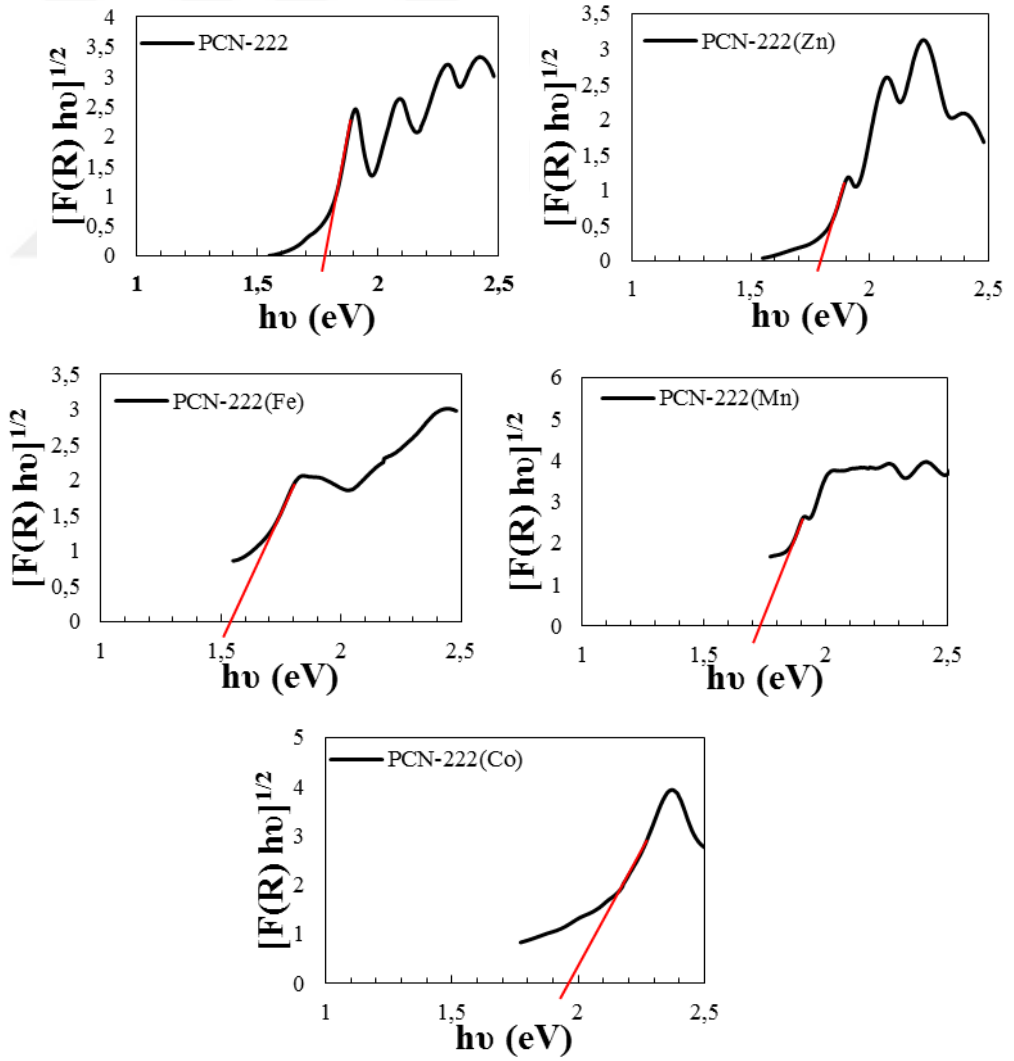


Şekil 3.10. PCN-222 türevleri için 77 K, 1 atm'de N_2 adsorpsiyon izotermi.

Sentezi gerçekleştirilen PCN-222 türevlerinin fotofiziksel özellikleri dağılık yansıma (Diffuse-reflectance UV-Vis (DR-UV)) spektrumları kaydedilerek belirlenmiştir (Şekil 3.11). DR-UV spektrumları; tüm katalizörlerin 380-700 nm aralığında absorpsiyon kabiliyetinin olduğunu göstermiştir. Katalizörlere ait band aralığı $[hvF(R)]^{1/2}$ fonksiyonunun foton enerjisine karşılık gelen Tauc plot eğrilerinin eğimi kullanılarak hesaplanmıştır (hv = foton enerjisi ve $F(R)$ = Kubelka-Munk fonksiyonu). Elde edilen Tauc plot eğrilerine göre PCN-222, PCN-222(Zn), PCN-222(Fe), PCN-222(Mn) ve PCN-222(Co) için band aralıkları sırasıyla 1,77, 1,80, 1,58, 1,72 ve 2,01 eV olarak belirlenmiştir (Şekil 3.12). Alüminyum bazlı porfirinik MOF (Al-PMOF) yapısı için teorik band aralığı enerjisi hesaplamaları en yüksek enerjili dolu kristal orbitalinin (highest occupied crystal orbital, HOCO) porfirin halkasındaki C ve N atomları ile ilişkili olduğunu, en düşük enerjili boş kristal orbitalinin ise (lowest unoccupied crystal orbital, LUCO) karboksilat gruplarındaki C ve O atomları ile ilişkili olduğunu göstermiştir (Hamad vd., 2015). Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak Al-PMOF yapısındaki porfirin merkezine Fe, Co, Ni, Cu ve Zn koordinasyonu sonrasında band aralığı hesaplamaları Co-, Ni-, Cu- ve Zn-Al-PMOF yapılarına ait band enerjilerinin 2,3 ile 2,6 eV aralığında değiştiğini, Fe-Al-PMOF için ise 2,02 eV olduğunu göstermiştir. Fe(II) (d_6) için en uygun elektron konfigürasyonu d_{xy} ve d_{xz} seviyelerinin tam dolu, d_{xy} ve d_z^2 seviyelerinin yarı dolu olduğu ara spin durumu (intermediate-spin state) olurken, yüksek spin durumu (high-spin state) ve düşük spin durumu (low-spin state) istemli değildir (Hamad vd., 2015). Fe-Al-PMOF durumunda, Fe(II) koordinasyonu ile değerlik bandına daha yakın konumlanan d_{xy} seviyelerinin ilavesi band aralığı enerjisinin etkili bir şekilde düşmesine neden olduğu sonucu çıkarılmıştır. Benzer bir şekilde, tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen PCN-222(M) yapıları içerisinde PCN-222(H₂), PCN-222(Zn), PCN-222(Mn) ve PCN-222(Co) için hesaplanan band aralığı enerjileri 1,8-2,0 eV aralığında saptanırken, en düşük band aralığı enerjisi PCN-222(Fe) varlığında 1,58 eV olarak elde edilmiştir. Band aralığı hesaplamaları sonucunda PCN-222(M) yapılarının suyun fotokatalitik yoldan hidrojen ve oksijene ayrıştırılması için termodinamik olarak gerekli olan 1,23 eV'luk enerji bariyerinin üzerinde bir enerjiye sahip olduğu gösterilmiştir. Bunun yanı sıra, PCN-222(M) yapılarına ait band aralığı enerjileri ilgili fotokatalizörlerin güneş enerjisinin kayda değer bir bölümünü absorplayabileceğini göstermiştir.

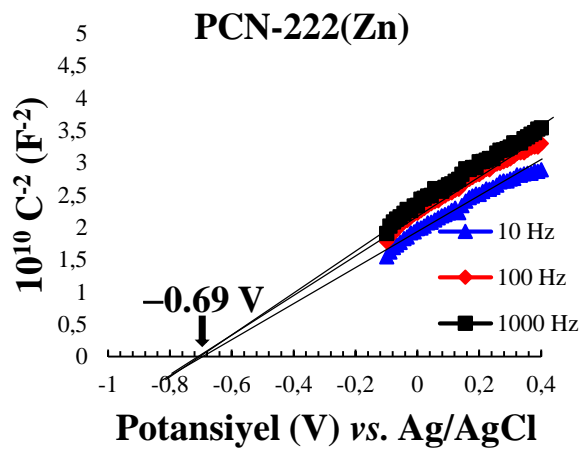
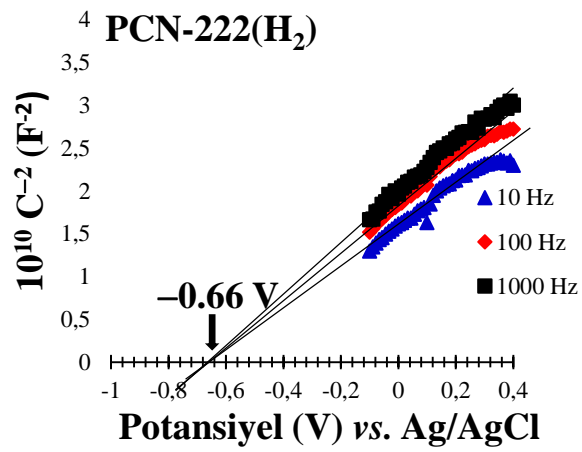


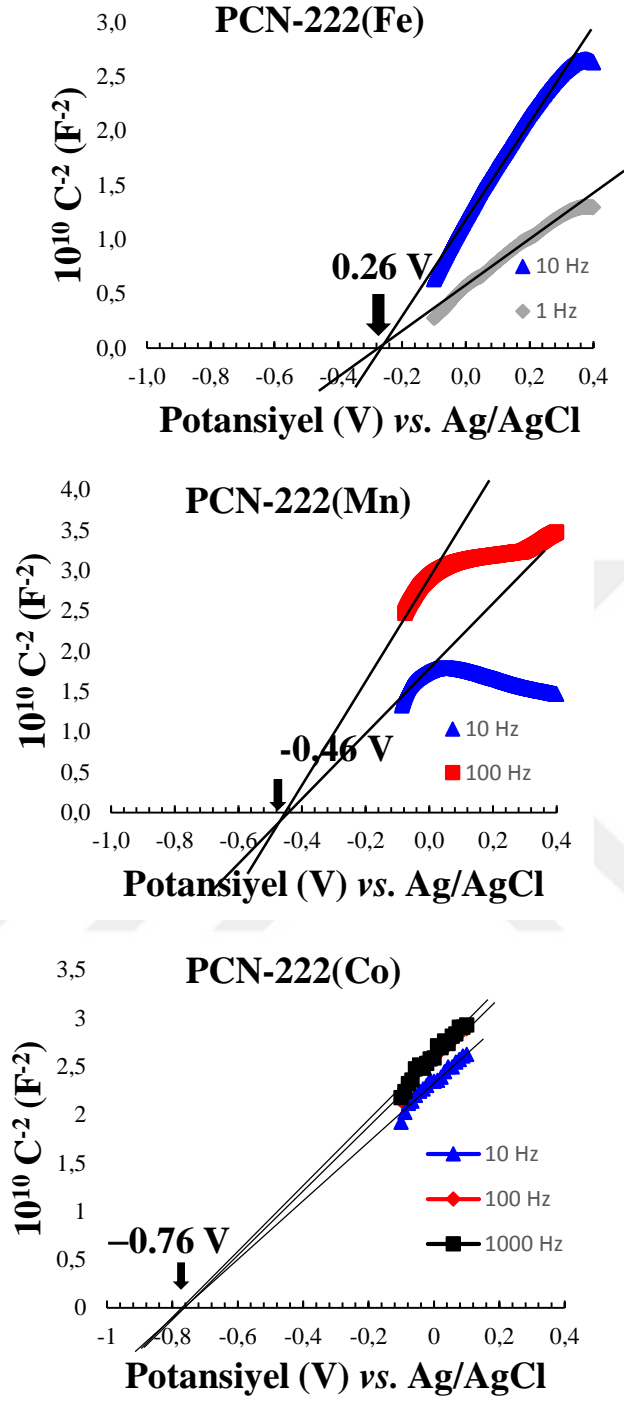
Şekil 3.11. PCN-222 türevleri için DR-UV spektrumları.



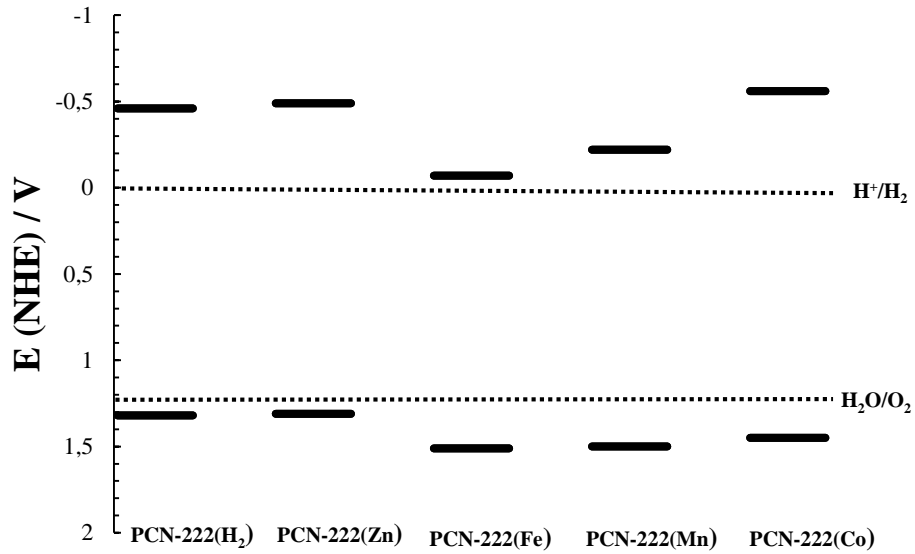
Şekil 3.12. PCN-222 türevleri için $[F(R)hv]^{1/2} - hv$ grafikleri.

PCN-222(M) örneklerine ait iletkenlik band sınırları farklı frekanslarda empedans ölçümleri aracılığıyla elde edilen Mott-Schottky eğrileri ile belirlenmiştir (Şekil 3.13). $1/C^2$ değerlerinin uygulanan potansiyele karşı grafiğinden elde edilen pozitif eğimli eğri n-tipi yarıiletken malzemeler için yaygın olarak gözlenmektedir. Xu ve çalışma ark., Mott-Schottky analizi ve Tauc plot eğrileri kullanılarak PCN-222(H₂)'e ait LUCO ve HOCO enerji seviyelerini sırasıyla -0,40 V ve +1,35 V (vs NHE) olarak bildirmişlerdir (2015). Literatürde flat band potansiyelinin, Mott-Schottky eğrisinde potansiyel eksenini kesim noktasına denk gelen iletkenlik band potansiyeline eşit olduğu varsayılmaktadır. Elde edilen Mott-Schottky eğrilerinden PCN-222(H₂), PCN-222(Zn), PCN-222(Fe), PCN-222(Mn) ve PCN-222(Co) için flat band potansiyeli sırasıyla -0,66, -0,69, -0,27, -0,46 ve -0,76 V (vs Ag/AgCl) (-0,46, -0,49, -0,07, -0,26 ve -0,56 V vs. NHE) şeklinde belirlenmiştir (Şekil 3.13). Tauc plot vasıtasıyla elde edilen band aralığı enerjileri kullanılarak değerlik band sınırları PCN-222(H₂), PCN-222(Zn), PCN-222(Fe), PCN-222(Mn) ve PCN-222(Co) için sırasıyla 1,31, 1,31, 1,51, 1,50 ve 1,45 V (vs NHE) olarak hesaplanmıştır. PCN-222(M) için HOCO ve LUCO seviyelerine ait potansiyel enerji diyagramı Şekil 3.14'te verilmiştir. Belirlenen band aralığı enerjileri ve band sınırları sentezlenen PCN-222(M) yapıları varlığında suyun H₂ ve O₂'ye termodinamik açıdan istemli ayrışacağını göstermiştir.





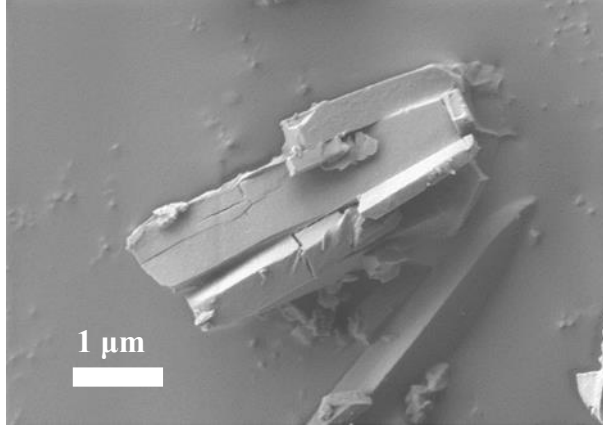
Şekil 3.13. PCN-222(M) için Mott-Schottky eğrileri.



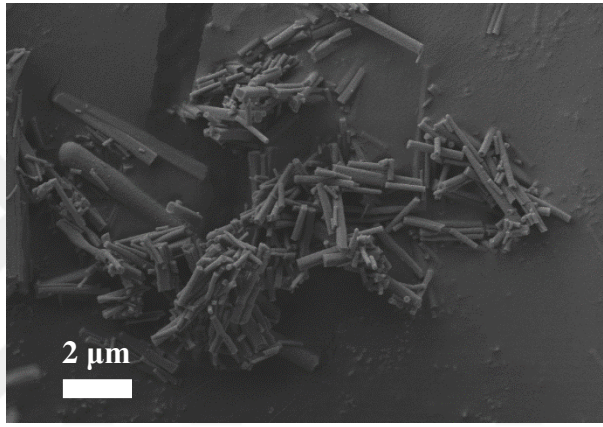
Şekil 3.14. PCN-222(M) için HOCO ve LUCO potansiyel enerji diyagramı.

3.1.2. TCPyP ligandı varlığında MOF sentez çalışmaları

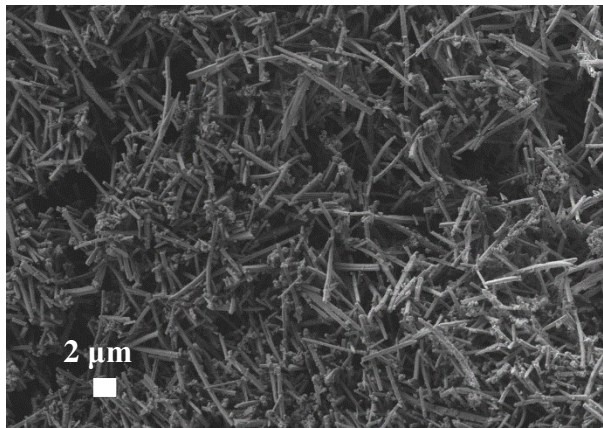
TCPyP ligandı varlığında Zr(IV) temelli tek kristal formda MOF eldesine yönelik farklı sıcaklıklarda, farklı tür (HCl, HNO₃, asetik asit, formik asit, borik asit vb.) ve miktarda modülatör varlığında, farklı miktarlarda TCPyP ve Zr(IV) tuzu varlığında, farklı çözücü ortamlarında sentezler denenmiştir. Ancak gerçekleştirilen sentezler sonunda yapısal karakterizasyona uygun tek kristaller büyütülemedi. Şekil 3.15-18'de farklı farklı sentez ortamlarından elde edilen TCPyP içeren yapılara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Sentez 1 olarak kodlanan ortamda ilgili yapı ZrOCl₂.8H₂O (35 mg), TCPyP (1,5 mg) ve 625 mg benzoik asit, DMF (2,5 mL) içerisindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Sentez 2 olarak kodlanan ortamda ilgili yapı ZrOCl₂.8H₂O (35 mg), TCPyP (25 mg) ve 1350 mg benzoik asit, DMF (8 mL) içerisinde 120 µL asetik asit varlığındaki reaksiyonundan elde edilmiştir. Sentez 3 olarak kodlanan ortamda ilgili yapı ZrOCl₂.8H₂O (70 mg), TCPyP (25 mg) ve 1350 mg benzoik asit, DMF (8 mL) içerisinde 120 µL HCl varlığındaki reaksiyonundan elde edilmiştir. Sentez 4 olarak kodlanan ortamda ilgili yapı ZrOCl₂.8H₂O (35 mg), TCPyP (25 mg) ve 1350 mg benzoik asit, DMF (8 mL) içerisindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Ancak elde edilen tüm yapıların X-ışını tek kristal analizi için uygun saflıkta ve boyutta olmamasından MOF sentezinden vazgeçilmiş ve su ayrışması deneyleri TCPyP ligandını içeren homojen ortamda sürdürülmüştür.



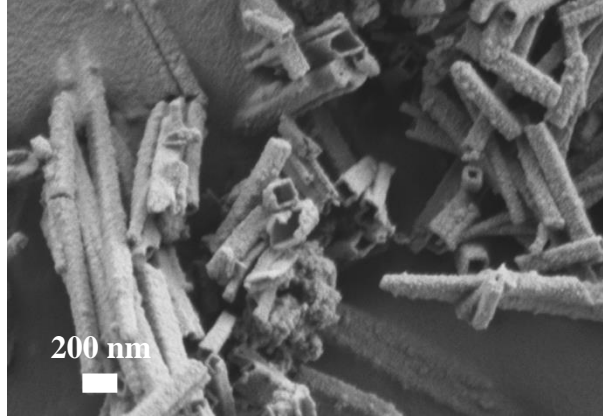
Şekil 3.15. *Sentez 1 sonunda elde edilen yapıya ait SEM görüntüsü*



Şekil 3.16. *Sentez 2 sonunda elde edilen yapıya ait SEM görüntüsü*



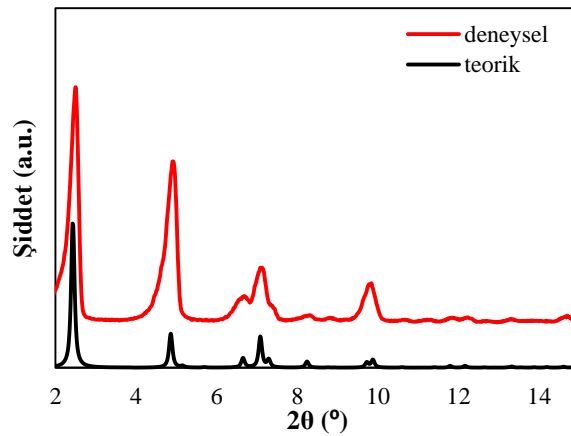
Şekil 3.17. *Sentez 3 sonunda elde edilen yapıya ait SEM görüntüsü*



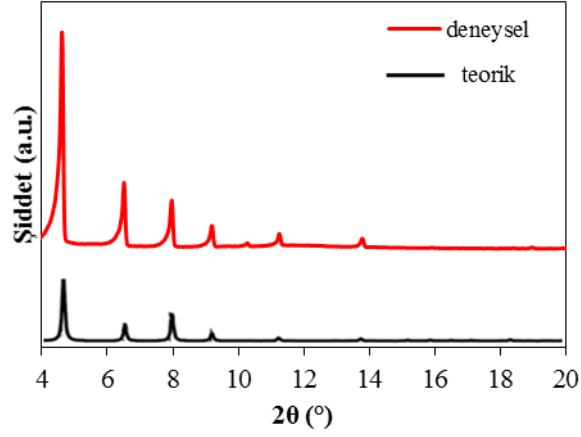
Şekil 3.18. Sentez 3 sonunda elde edilen yapıya ait SEM görüntüsü

3.1.3. Mikron boyutlu PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için karakterizasyon çalışmaları

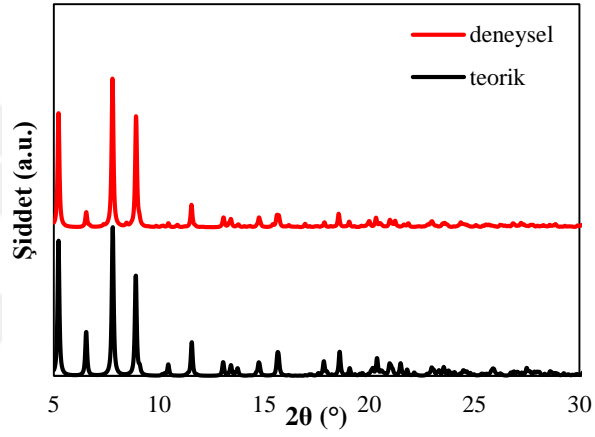
Literatürde PCN-222 için 2 theta 2,44, 4,88, 6,70, 7,06, 7,26, 9,86 ve 9,94° de, MOF-525 için 2 theta 4,65, 5,55, 7,95, 9,25, 11,35 ve 13,90 ° de ve CAU-19 için 2 theta 5,20, 6,56, 7,72, 8,94, 10,38, 11,58, 13,14, 13,34, 13,78, 14,86, 15,74, 17,78, 18,56 ve 20,44°de kırınım piklerinin elde edildiği bilinmektedir (Feng vd., 2012; Morris vd., 2012; Rhauderwiek vd., 2017). Yapı tayini XRD toz kırınım deseninin eldesi ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen piklerin simüle edilmiş data ile aynı olması PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 sentezinin başarı ile gerçekleştiğini göstermiştir. Şekil 3.19-21’de sentezi gerçekleştirilen PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 yapılarına ait XRD toz kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 3.19. PCN-222 için simüle edilmiş ve deneysel PXRD spektrumu.

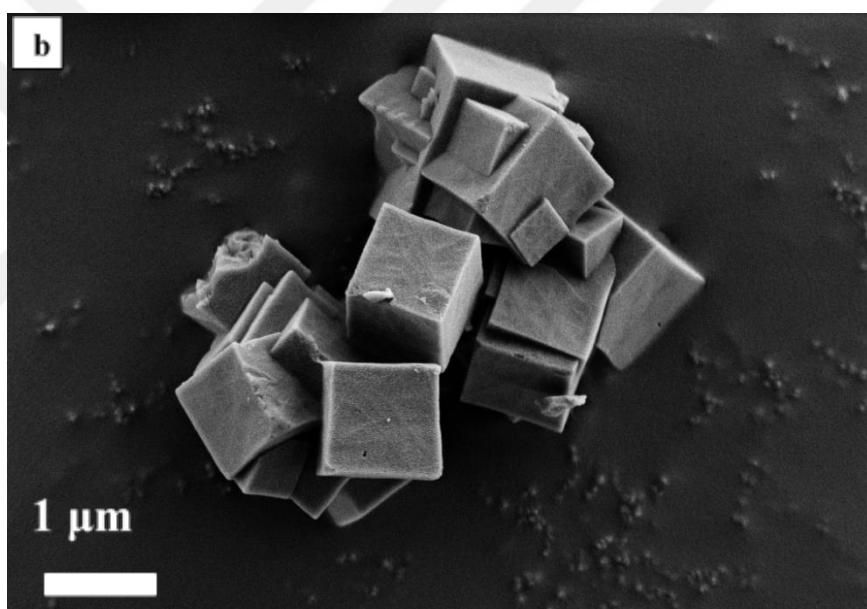
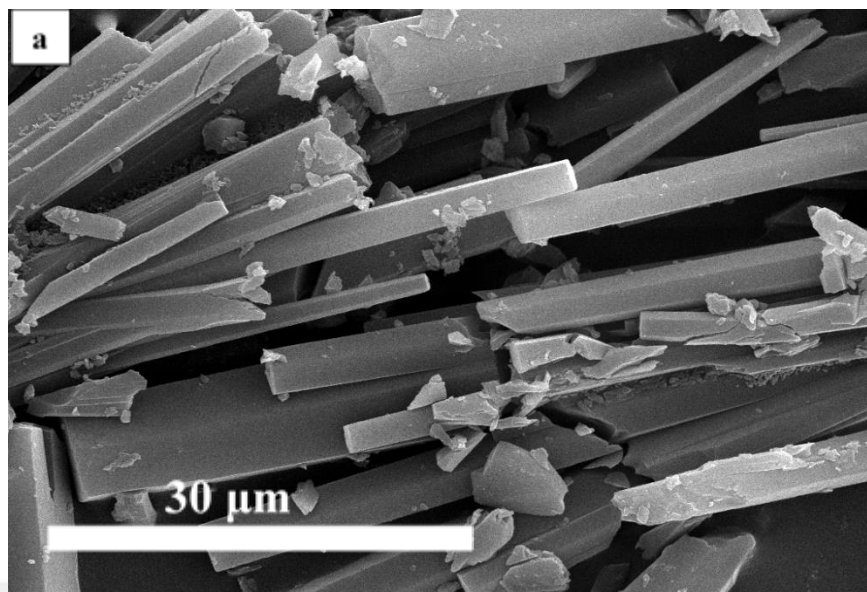


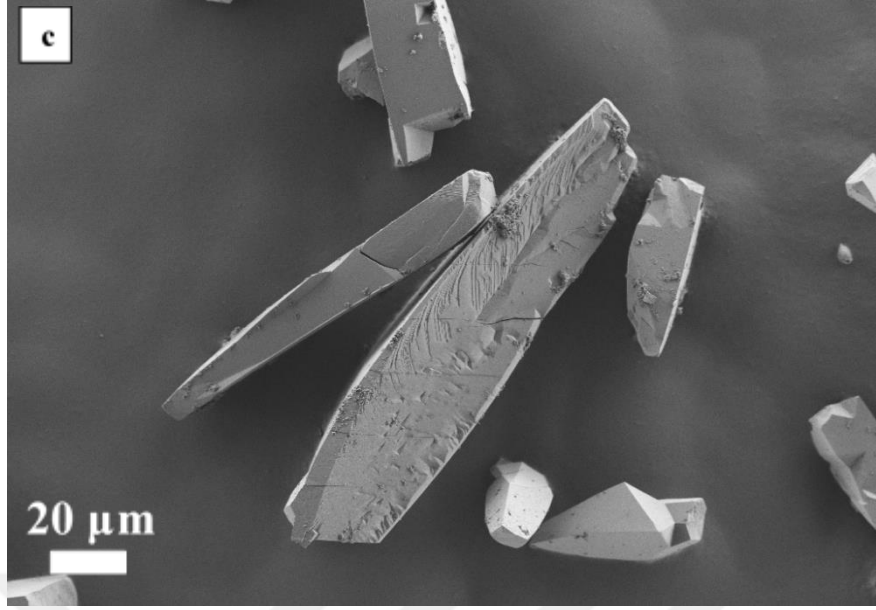
Şekil 3.20. MOF-525 için simüle edilmiş ve deneysel PXR D spektrumu.



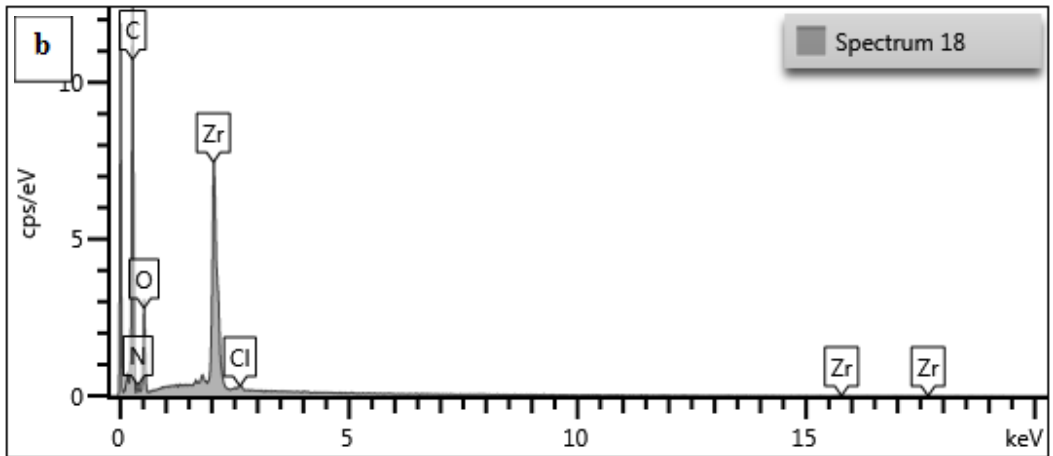
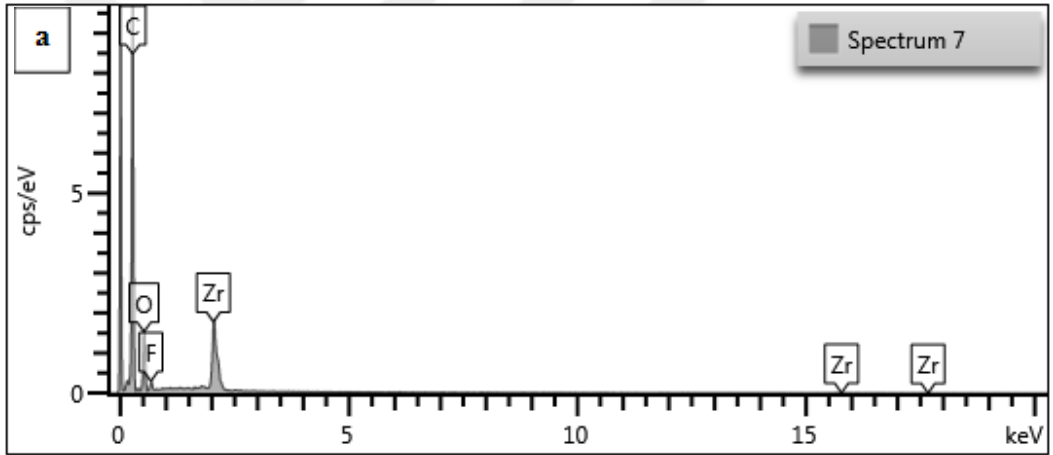
Şekil 3.21. CAU-19 için simüle edilmiş ve deneysel PXR D spektrumu.

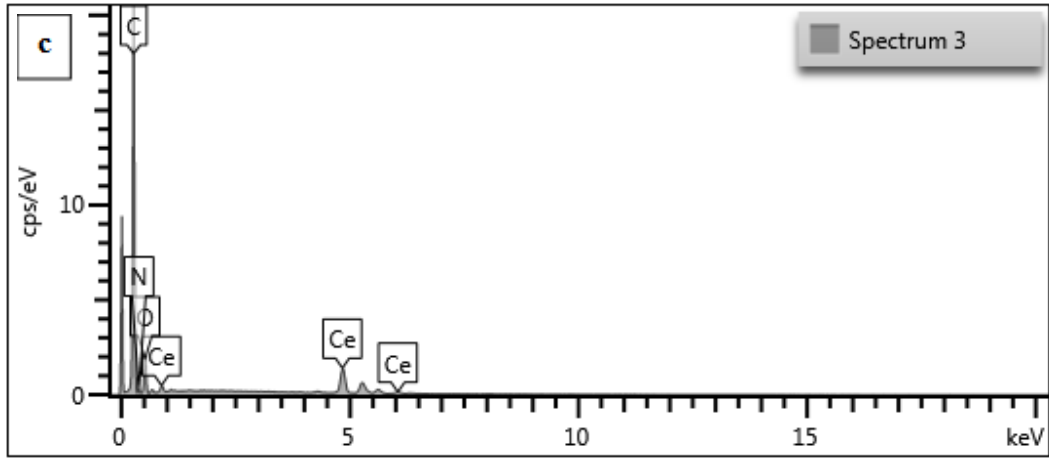
Sentezlenen MOF yapılarının morfolojileri SEM analizi ile belirlenmiştir. SEM analizi sonunda tüm PCN-222 için eş morfolojili hegzagonal rodlar, MOF-525 için kübik birimler ve CAU-19 için tek kristal formda yapılar gözlenmiştir. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için partikül boyutlarının mikron mertebesinde olduğu saptanmıştır (Şekil 3.22). Alınan EDX spektrumlarında Zr ve Ce metalinin varlığı gösterilmiştir (Şekil 3.23). Çalışma sonunda elde edilen tüm verilerin literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.





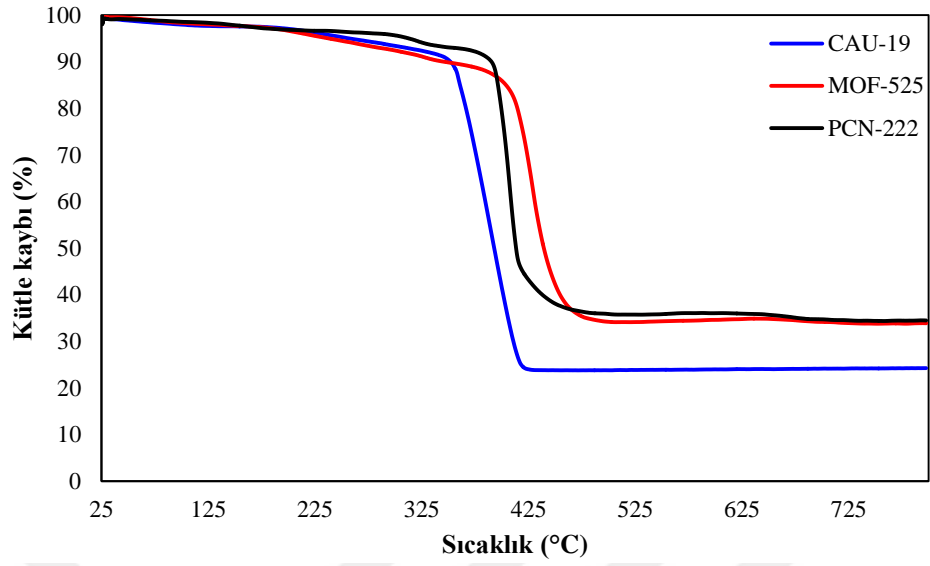
Şekil 3.22. (a) PCN-222, (b) MOF-525 ve (c) CAU-19 için SEM görüntüleri.





Şekil 3.23. (a) PCN-222, (b) MOF-525 ve (c) CAU-19 için EDX spektrumları.

Sentez sonrasında gözeneklere hapsolmuş benzoat ve DMF moleküllerinin uzaklaştırılması amacıyla asit ile aktivasyon prosesi uygulanmış ve aktivasyon sürecinin başarısı termogravimetrik analiz (TG) eğrilerinin eldesi ile belirlenmiştir (Şekil 3.24). Katalizörlerin aktivasyon öncesi ve sonrası termal özellikleri kuru hava akışı altında ve dakikada 10 °C'lik artışlarla 25–800 °C aralığında çalışan bir termogravimetri cihazı yardımıyla belirlenmiştir. TG analizleri sonucunda PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 katalizörlerinin gözeneklere hapsolmuş çözücü içermediği saptanmıştır. PCN-222 için elde edilen TG eğrisinde 150-220 °C aralığında elde edilen ilk kütle kaybının yapıya koordine haldeki çözücü moleküllerinden kaynaklı olduğu saptanmıştır. 220-380 °C aralığında gözlenen ikinci kütle kaybının yapıdaki benzoat moleküllerine ait olduğu ve 380 °C üzerinde gözlenen kütle kaybının ise TCPP ligandının termal bozunmasına bağlı PCN-222 yapısının çökmesi şeklinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.24). MOF-525 için elde edilen TG eğrisinde 150-200 °C aralığında elde edilen ilk kütle kaybının yapıdaki çözücü moleküllerinden kaynaklı olduğu saptanmıştır. 200-390 °C aralığında gözlenen ikinci kütle kaybının yapıdaki benzoat moleküllerine ait olduğu ve 390 °C üzerinde gözlenen kütle kaybının ise TCPP ligandının termal bozunmasına bağlı MOF-525 yapısının çökmesi şeklinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.24). CAU-19 için elde edilen TG eğrisinde 150-200 °C aralığında elde edilen ilk kütle kaybının yapıdaki su moleküllerinden kaynaklı olduğu saptanmıştır. 200-340 °C aralığında gözlenen ikinci kütle kaybının yapıdaki benzoat molekülüne ait olduğu ve 340 °C üzerinde gözlenen kütle kaybının ise TCPP ligandının termal bozunmasına bağlı CAU-19 yapısının çökmesi şeklinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.24).

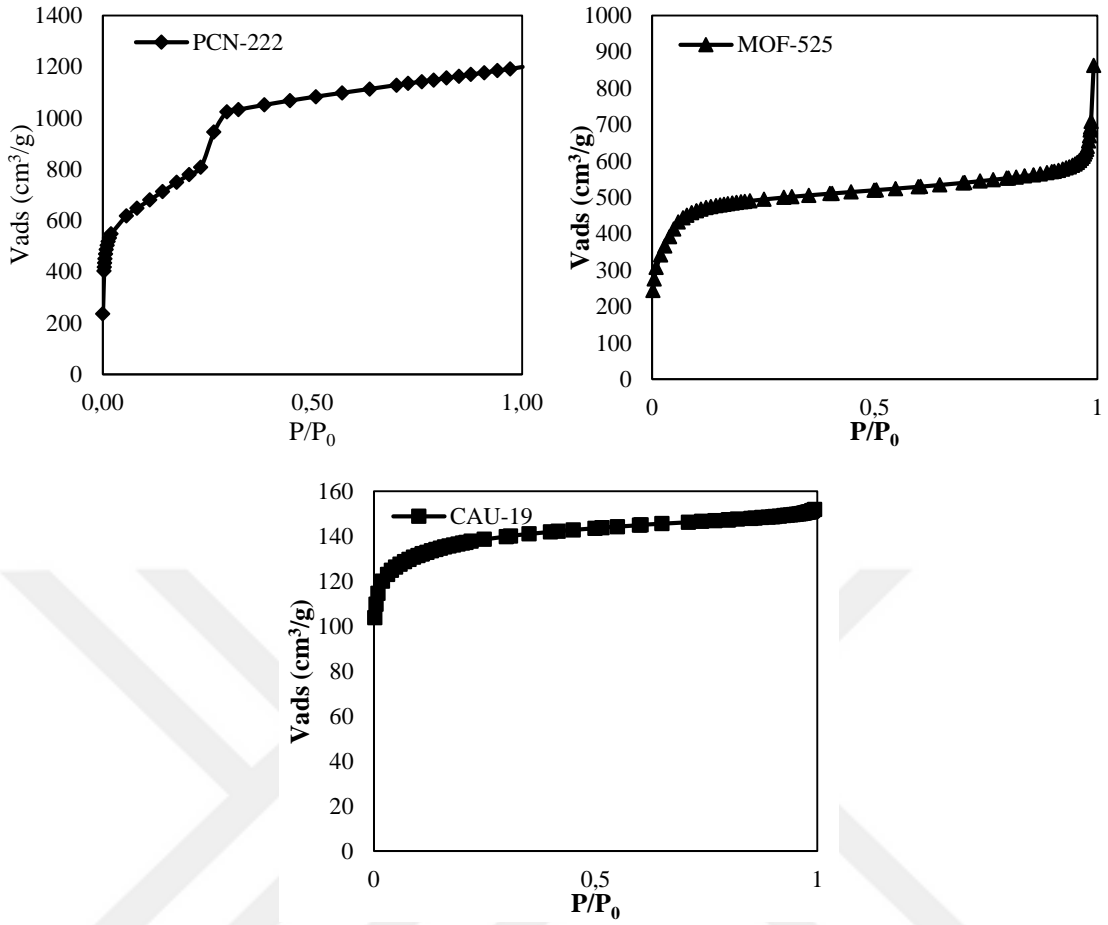


Şekil 3.24. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için termogravimetrik analiz eğrisi.

Tablo 3.2. Aktive edilmiş PCN-222, MOF-525 ve CAU-19'un termogravimetrik analiz sonuçları.

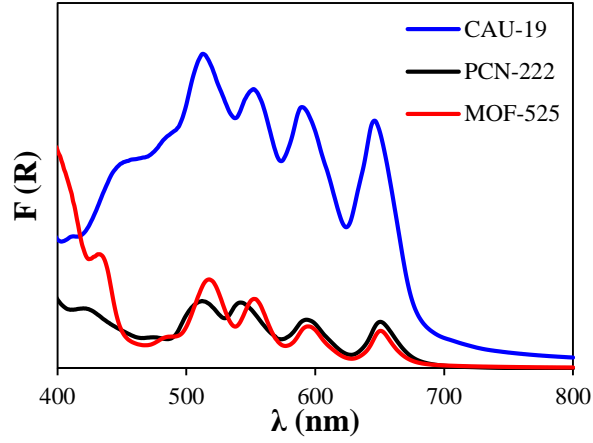
Katalizör	Bozunma sıcaklığı (°C)	Bozunan Tür
PCN-222	150-220	Koordine su molekülü
PCN-222	220-380	Koordine benzoat molekülü
PCN-222	>380	TCPP
MOF-525	150-200	Koordine su molekülü
MOF-525	200-390	Koordine benzoat molekülü
MOF-525	>390	TCPP
CAU-19	150-200	Koordine benzoat molekülü
CAU-19	200-340	TCPP
CAU-19	>340	Koordine benzoat molekülü

Katalizörlere ait yüzey alanı ölçüm analizleri her bir katalizör için asit aktivasyon işlemi sonrasında kaydedilmiştir. Aktive edilen PCN-222 karakteristik Tip IV N₂ adsorpsiyon izotermi sergilerken, MOF-525 ve CAU-19 karakteristik Tip I N₂ adsorpsiyon izotermi sergilemiştir (Şekil 3.25). Hesaplanan Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için sırasıyla 2700 m² g⁻¹, 1592 m² g⁻¹ ve 443 m² g⁻¹ olarak elde edilmiştir.

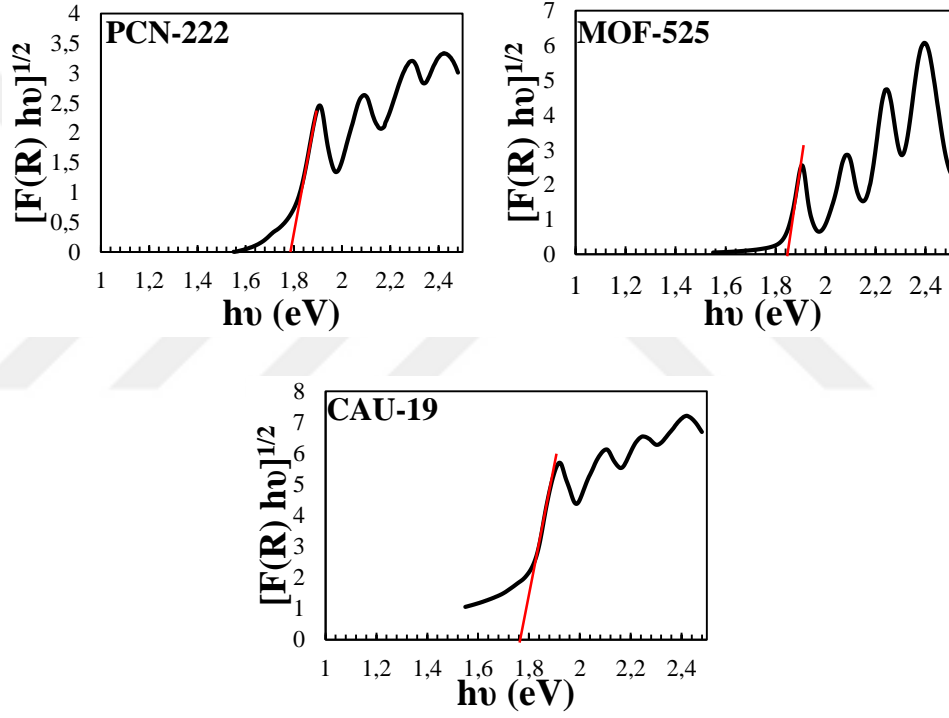


Şekil 3.25. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için 77 K, 1 atm'de N_2 adsorpsiyon izotermeleri.

Sentezi gerçekleştirilen PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 yapılarının fotofiziksel özellikleri dağınık yansımaya (Diffuse-reflectance UV-Vis (DR-UV)) spektrumları kaydedilerek belirlenmiştir (Şekil 3.26). DR-UV spektrumları; tüm katalizörlerin 380-700 nm aralığında absorpsiyon kabiliyetinin olduğunu göstermiştir. Katalizörlere ait band aralığı $[hvF(R)]^{1/2}$ fonksiyonunun foton enerjisine karşılık gelen Tauc plot eğrilerinin eğimi kullanılarak hesaplanmıştır (hv = foton enerjisi ve $F(R)$ = Kubelka-Munk fonksiyonu). Elde edilen Tauc plot eğrilerine göre PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için band aralıkları sırasıyla 1,79, 1,81 ve 1,76 eV olarak belirlenmiştir (Şekil 3.27). Band aralığı hesaplamaları sonucunda PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 yapılarının suyun fotokatalitik yoldan hidrojen ve oksijene ayrıştırılması için termodinamik olarak gerekli olan 1,23 eV'luk enerji bariyerinin üzerinde bir enerjiye sahip olduğu saptanmıştır.



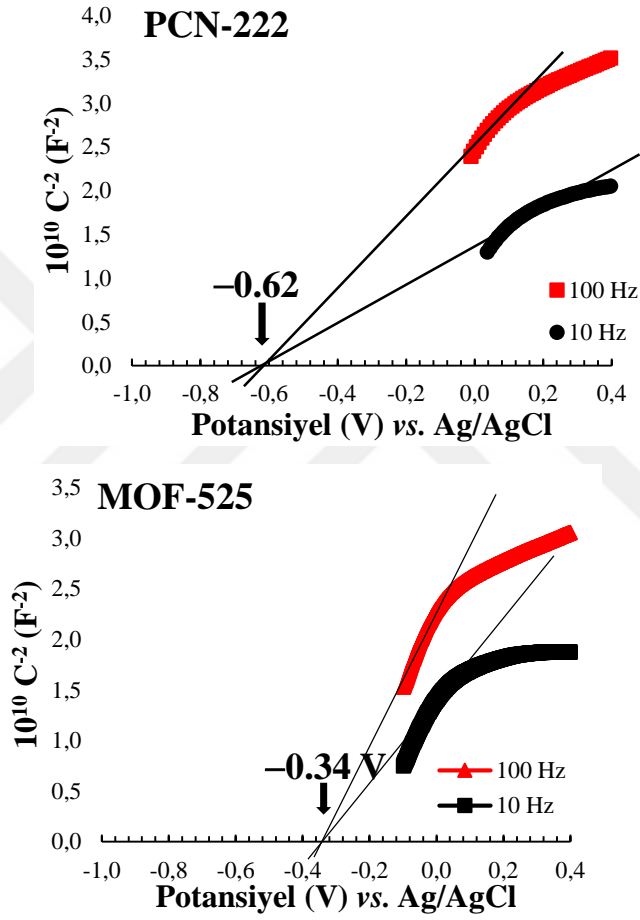
Şekil 3.26. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için DR-UV spektrumları.

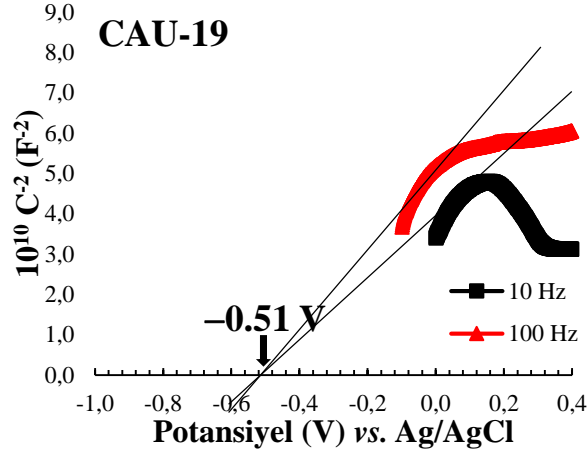


Şekil 3.27. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için $[F(R) h\nu]^{1/2} - h\nu$ grafikleri.

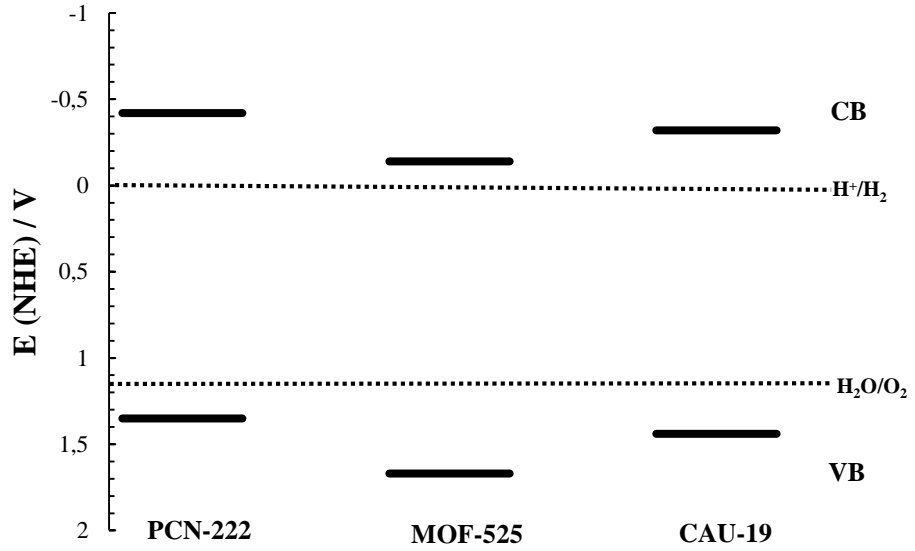
PCN-222, MOF-525 ve CAU-19'a ait iletkenlik band sınırları farklı frekanslarda empedans ölçümleri aracılığıyla elde edilen Mott-Schottky eğrileri ile belirlenmiştir (Şekil 3.28). $1/C^2$ değerlerinin uygulanan potansiyele karşı grafiğinden elde edilen pozitif eğimli eğrinin n-tipi yarıiletken malzemeler için gözlemlendiği varsayılmakta olup literatürde flat band potansiyelinin, Mott-Schottky eğrisinde potansiyel eksenini kesim noktasına denk gelen iletkenlik band potansiyeline eşit olduğu varsayılmaktadır. Elde edilen Mott-Schottky eğrilerinden PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için flat band potansiyeli sırasıyla -0.62 , -0.34 , ve -0.52 V (vs Ag/AgCl) (-0.42 , -0.14 ve -0.32 V vs. NHE) şeklinde

belirlenmiştir (Şekil 3.28). Tauc plot vasıtasıyla elde edilen band aralığı enerjileri kullanılarak değerlik band sınırları PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için sırasıyla 1.35, 1.67 ve 1.44 V (vs NHE) olarak hesaplanmıştır. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için HOCO ve LUCO seviyelerine ait potansiyel enerji diyagramı Şekil 3.29'da verilmiştir. Belirlenen band aralığı enerjileri ve band sınırları sentezlenen Zr ve Ce içerikli porfirinik MOF yapıları varlığında suyun H₂ ve O₂'ye termodinamik açıdan istemli ayrışacağını göstermiştir.





Şekil 3.28. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için Mott-Schottky eğrileri.

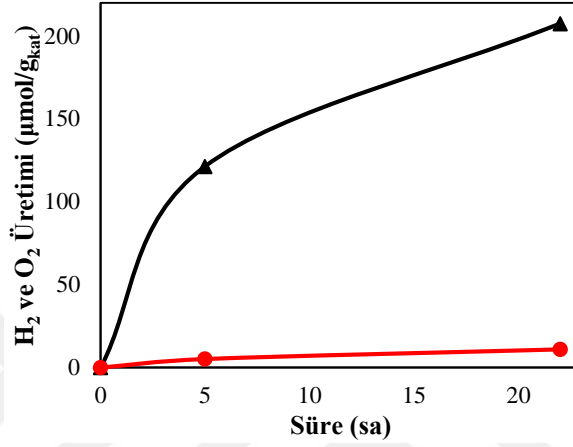


Şekil 3.29. Mikron boyutlu PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için HOCO ve LUCO potansiyel enerji diyagramı.

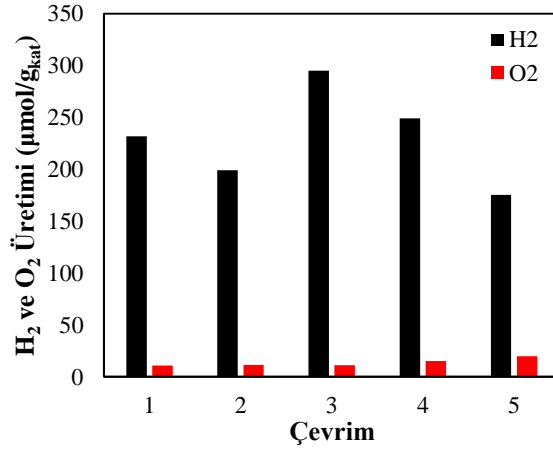
3.2. PCN-222(H₂) Varlığında Fotokatalitik Yoldan Su Ayrışması

PCN-222(H₂) varlığında sudan H₂ ve O₂ eldesine yönelik çalışmalar solar simülatör vasıtasıyla simule edilmiş güneş ışığı ışıması altında (1 Güneş yoğunluklu) oda sıcaklığında ko-katalizör kullanılmaksızın yürütülmüştür. 22 saatin sonunda O₂ oluşumu eser miktarda gözlenirken, H₂ eldesi 207 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 'a ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 3.30). 22 saatlik periyotlarla gerçekleştirilen kararlılık testlerinde ise PCN-222(H₂)'nin 5 döngü boyunca aktivitesini koruyarak 110 saatin sonunda kümülatif olarak 1150 $\mu\text{mol g}^{-1}$ H₂ ürettiği saptanmıştır (Şekil 3.31). Kararlılık testi sonrasında alınan katalizöre ait toz XRD deseni PCN-222(H₂)'nin yapısal bir bozunmaya uğramadığını göstermiştir (Şekil 3.32).

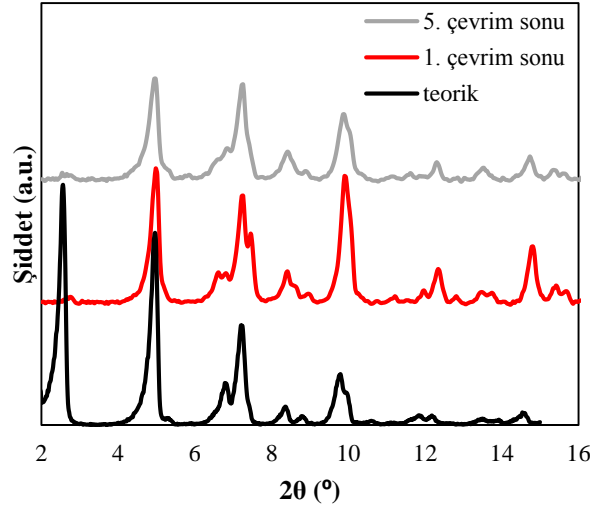
Reaksiyon sıcaklığının katalitik etkinlik üzerindeki etkisine bakıldığında 40-50 °C aralığında 22 saatin sonunda H₂ oluşumunun en yüksek miktarına ulaştığı belirlenmiştir (~307 µmol g⁻¹). 50 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise H₂ oluşum etkinliğinin muhtemel uyarılmış elektron-pozitif boşluk rekombinasyonu sebebiyle azaldığı varsayılmıştır. 40 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ise enerjinin katalizörün aktivasyon basamağında harcanmasına bağlı aktivite azalması olabileceği düşünülmüştür (Şekil 3.33).



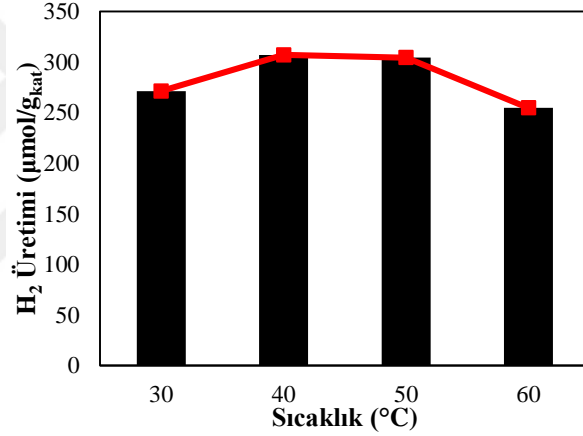
Şekil 3.30. PCN-222(H₂) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H₂ (—) ve O₂ (—) miktarları.



Şekil 3.31. 5 çevrim boyunca PCN-222(H₂) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H₂ ve O₂ miktarları.



Şekil 3.32. PCN-222 için 1. ve 5. çevrim sonrası PXR D desenleri.



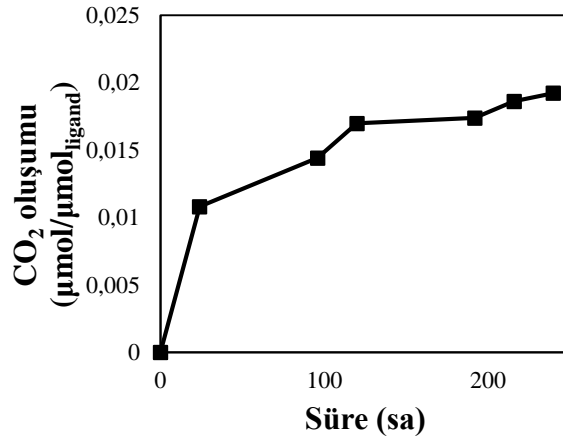
Şekil 3.33. PCN-222(H₂) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda farklı sıcaklıklarda 22 saatin sonunda elde edilen hidrojen miktarları.

3.3. PCN-222(H₂) için Uzun Süreli Kararlılık Testleri

Güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü senaryosunda kullanılacak olan fotokatalizörün ışımaya altında kararlılığını koruması sürdürülebilir enerji arayışlarında kilit öneme sahiptir. Yakın zamanda Zr(IV)-benzendikarboksilat türevi MOF yapılarının %5 ila %40 aralığında uzun süreli UV/Vis ışımaya altında fotobozunmaya maruz kaldığını göstermiştir (Mateo vd., 2019). Fotodekarboksilasyonun derecesinin MOF yapısının çevresine bağlı olduğu ilgili çalışmada belirlenmiştir (Mateo vd., 2019). Tez çalışması kapsamında, PCN-222(H₂) yapısının fotokararlılığı 10 gün boyunca UV/Vis ışımaya altında reaktörde oluşan CO₂ miktarı ölçülerek belirlenmiştir. 300-380 nm aralığındaki

UV ışımalarının fotodekarboksilasyonu hızlandırdığı bilindiğinden simüle edilmiş güneş ışığı yerine Xe lamba kullanılmıştır (Mateo vd., 2019).

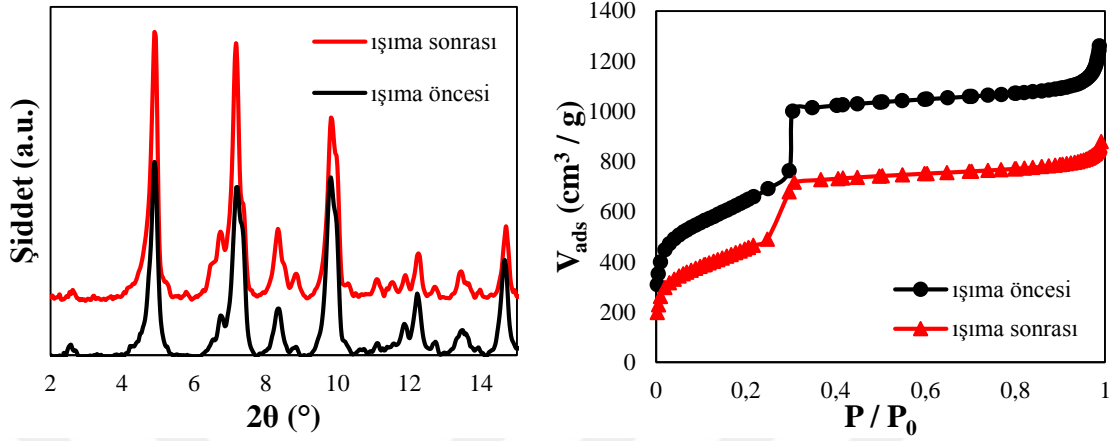
PCN-222(H₂) varlığında yürütülen uzun süreli kararlılık testinde ilk 120 saat boyunca CO₂ oluşum miktarının arttığı, ardından ise CO₂ oluşum hızının pek değişmediği belirlenmiştir. 240 saatin sonunda sadece 2,4 µmol CO₂ oluştuğu belirlenmiştir. Ardından reaksiyon ortamındaki PCN-222(H₂) miktarı göz önünde bulundurularak yapılan hesaplama sonucunda oluşan CO₂ miktarının TCPP molü başına 0,02 µmol CO₂'ye denk geldiği belirlenmiştir (Şekil 3.34). Uzun dönem ışınlama sonunda PCN-222(H₂) yapısındaki TCPP'ye ait çok düşük fotodekarboksilasyon miktarı, PCN-222(H₂)'nin sürdürülebilir enerji dönüşümü uygulamaları için iyi bir seçenek olduğunu açıkça ispatlamıştır.



Şekil 3.34. Uzun süreli UV/Vis ışınlama altında PCN-222(H₂)'ye ait zamana bağlı CO₂ oluşum miktarı.

Uzun dönem ışınlama sonrası PCN-222(H₂)'nin yapısal kararlılığı PXRD, BET, TG, elementel analiz ve DR-UV spektrumunun eldesi ile belirlenmiştir. Işınma sonunda katalizöre ait toz XRD deseni PCN-222(H₂)'nin yapısal bir bozunmaya uğramadığını göstermiştir (Şekil 3.35). Işınma sonunda PCN-222(H₂) için belirlenen BET yüzey alanı miktarında düşüş saptanmıştır (Tablo 3.1). Ancak PCN-222(H₂)'nin halen oldukça gözenekli olduğu N₂ adsorpsiyon izotermi baz alınarak söylenebilir (Şekil 3.35). Literatürde asit aktivasyon işlemi uygulanmadan belirlenen PCN-222 yapısına ait BET yüzey alanlarının 1700-1900 m² g⁻¹ aralığında olduğu bilinmektedir (Chen vd., 2016; Günay-Semerci vd., 2020). Işınma su ortamında gerçekleştirildiğinden ışınma sonrasında BET yüzey alanında gözlenen hafif düşüş reaksiyon ortamında oluşan hidroksil

iyonlarının PCN-222(H₂)'nin gözeneklerini kısmi olarak tıkaması olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 3.35. Işıma öncesi ve sonrasında PCN-222(H₂) için toz XRD desenleri (sol) ve 77 K, 1 atm basınçta N₂ adsorpsiyon izotermi (sağ).

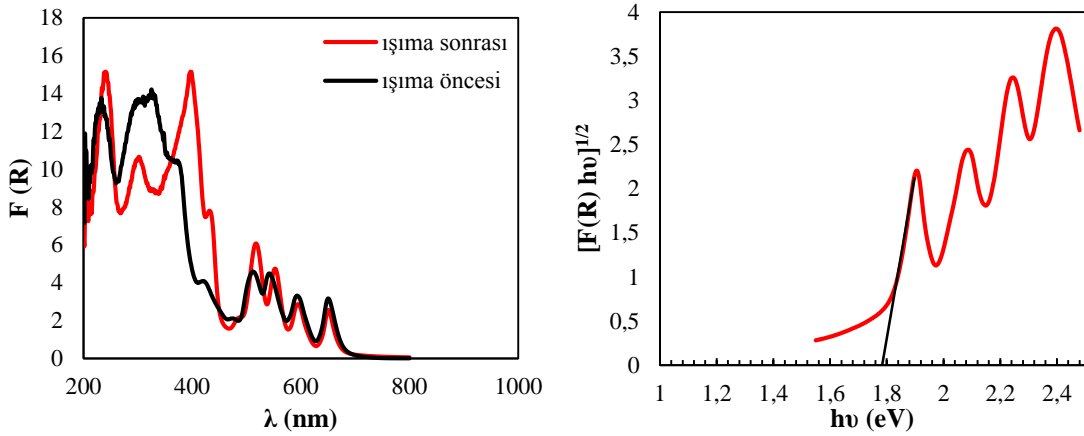
Tablo 3.3. Işıma öncesi ve sonrasında PCN-222(H₂) için BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri ile % dekarboksile TCPP miktarı.

Katalizör	BET yüzey alanı(m ² /g)	Toplam gözenek hacmi ^a (cm ³ /g)	% dekarboksile TCPP ^b
PCN-222(H ₂) ışınlama öncesi	2295	1,5	0,5
PCN-222(H ₂) ışınlama sonrası	1648	1,0	

^a t-plot mikro gözenek hacmi hesaplamalarına göre belirlenmiştir.

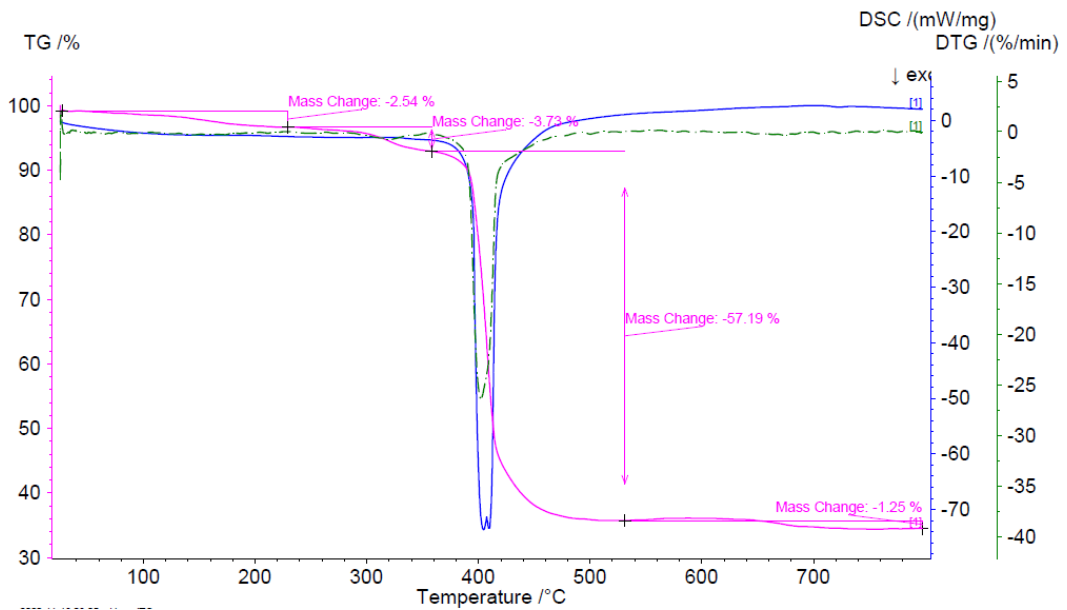
^b Dekarboksile olan TCPP yüzdesi PCN-222(H₂) miktarı ve empirik formülü göz önünde bulundurularak ve CO₂ kaynağının karboksilat grupları olduğu varsayılarak belirlenmiştir.

Olası porfirin bozunmasını anlamak amacıyla ışıma öncesinde ve sonrasında PCN-222(H₂)'ye ait DR-UV spektrumları kaydedilmiş ve spektrumlar arasında anlamlı bir fark gözlenmemiştir (Şekil 3.36). Ancak ışınlama sonrasında katalizöre ait band aralığı enerji değerinin 1,77 eV'dan 1,82 eV'a yükseldiği belirlenmiştir (Şekil 3.36). Yakın zamanda MIL-125(Ti)-NH₂ varlığında yapılan çalışmalar yapıdaki kusurlara (defect) bağlı olarak band aralığı değerinin değiştiğini göstermiştir (Cabrero- Antonino vd., 2020). Işınlama sonrasında PCN-222(H₂) band aralığı değerinde gözlenen hafif yükseliş katalizörde yapısal kusurların oluşmuş olabileceğini göstermiştir.

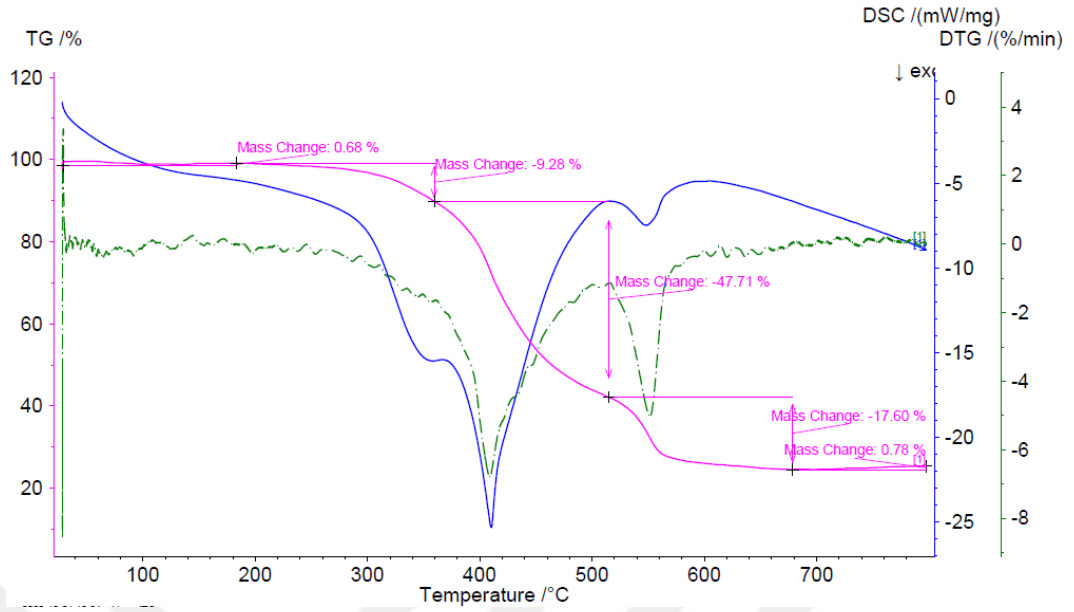


Şekil 3.36. Işıma öncesi ve sonrasında PCN-222(H₂) için DR-UV spektrumu (sol) ve ışılma sonrası PCN-222(H₂) için Tauc plot eğrisi (sağ).

Mateo ve çalışma ark.'nın yapmış olduğu çalışmada olduğu gibi ışılama sonrasında PCN-222(H₂)'ye ait termogravimetrik ve elemental analiz sonuçları C/Zr ve O/Zr oranının ışılama öncesine kıyasla arttığını göstermiştir (Şekil 3.37-38 ve Tablo 3.2-5). Bu sonuçlar doğrultusunda su fazına Zr salınmış olabileceği düşünülmüştür. Literatürde porfirin bio-bozunması sonucunda biliverdin ve karbon monoksit oluştuğu bilinmektedir (Stryer 1981; Lente ve Fabian, 2007). Tüm bu sonuçlar ve bilgiler göz önünde bulundurulduğunda fotodekarboksilasyon sonrasında bazı porfirin ligandlarında halka açılması gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.37. Işınlama öncesi PCN-222(H₂)'ye ait TG eğrisi.



Şekil 3.38. Işınlama sonrası PCN-222(H₂)'ye ait TG eğrisi.

Tablo 3.4. TG datası esas alınarak PCN-222(H₂) bileşenleri.

	%H ₂ O	%OH	%TCPP	%ZrO ₂ ^c
PCN-222(H ₂) teorik	3,0 ^a	5,7 ^a	55,0 ^a	36,3 ^a
PCN-222(H ₂) ışınma öncesi	2,5 ^b	3,7 ^c	58,5 ^d	35,3 ^e
PCN-222(H ₂) ışınma sonrası	0,7 ^b	9,3 ^c	66,1 ^d	23,9 ^e

^a Zr₆(μ₃-O)₄ (μ₃-OH)₄(OH)₄(-OH₂)₄(TCPP)₂ empirik formülü baz alınarak hesaplanmıştır (Feng vd., 2013).

^b 25-220 °C arasındaki kütle kaybı esas alınarak belirlenmiştir.

^c 220-350 °C arasındaki kütle kaybı esas alınarak belirlenmiştir.

^d 350-750 °C arasındaki kütle kaybı esas alınarak belirlenmiştir.

^e 750 °C üzerinde kalan metal oksitin ZrO₂ olduğu varsayılarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.5. PCN-222(H₂)'ye ait elementlerin yüzde miktarları.

	%C ^a	%H ^a	%N ^a	%Zr	%O (metal küme) ^b	%O (OH formunda)	%O (H ₂ O formunda)	%O (TCPP)
PCN-222(H ₂) teorik	48,2	2,8	4,7	22,8	2,8	5,3	2,7	10,7
PCN-222(H ₂) ışınma öncesi	47,3	2,6	4,6	22,3	6,0	3,5	2,3	11,4
PCN-222(H ₂) ışınma sonrası	51,1	4,6	3,5	15,1	3,5	8,7	0,6	12,9

^a Teorik ve deneysel elementel analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir.

^b Yüzde miktar diğer hesaplanan elementlerin yüzde miktarları 100'den çıkarılarak belirlenmiştir.

Tablo 3.6. PCN-222(H₂)'ye ait elementlerin mol yüzdeleri.

	%C	%H	%N	%Zr	%O (metal küme)	O% (OH formunda)	%O (H ₂ O formunda)	%O (TCPP)
PCN-222(H ₂) teorik	96,0	68,0	8,0	6,0	4,0	8,0	4,0	16,0
PCN-222(H ₂) ışık öncesi	94,3	62,2	8,0	5,8	9,0	5,2	3,4	17,0
PCN-222(H ₂) ışık sonrası	101,8	110,1	6,0	4,0	5,3	13,0	0,9	19,2

Tablo 3.7. Işıma öncesi ve sonrası PCN-222(H₂)'ye ait atomik C/Zr ve O/Zr oranları.

	C/Zr	O/Zr
PCN-222(H ₂) teorik	16,0	5,3
PCN-222(H ₂) ışık öncesi	16,1	5,9
PCN-222(H ₂) ışık sonrası	25,7	9,7

3.4. Porfirin Merkezindeki Metal İyonunun Fotokatalitik Aktiviteye Etkisi

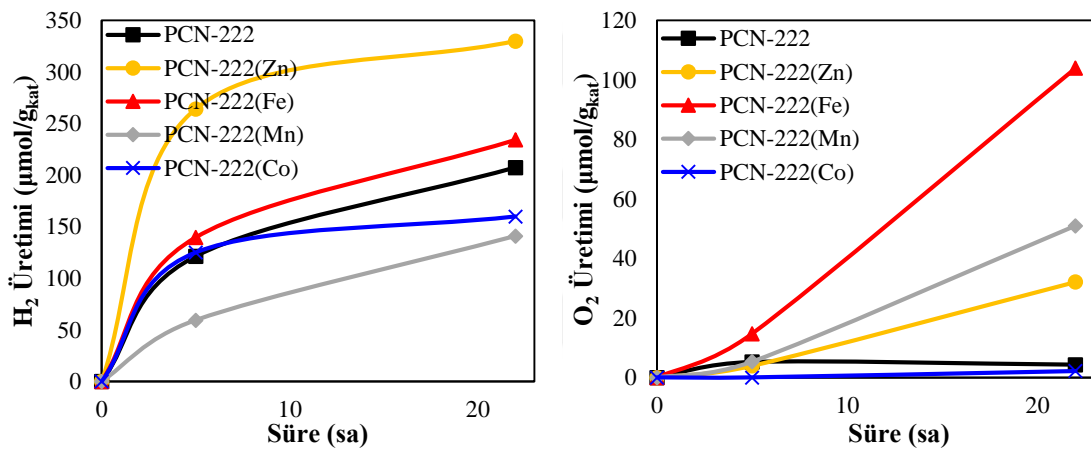
Porfirin halka boşluğundaki azot atomları sayesinde farklı metal atomları PCN-222 yapısına entegre edilerek fotokatalitik etkinlik atomik seviyede ayarlanabilir. Bu tez çalışması kapsamında PCN-222(H₂)'ye ilaveten PCN-222(Zn), PCN-222(Fe), PCN-222(Mn) ve PCN-222(Co) sentezleri gerçekleştirilmiş ve sudan hidrojen ve oksijen eldesindeki fotokatalitik etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Suyun hidrojen ve oksijene dekompozisyonu için kullanılan katalizörlerin band aralığının 1,23 V'dan daha yüksek enerjiye sahip olması gerekmektedir. DR-UV analizi sonucunda çizdirilen Tauc-plot eğrilerine göre PCN-222(H₂), PCN-222(Zn), PCN-222(Fe), PCN-222(Mn) ve PCN-222(Co) için band enerjilerinin sırasıyla 1,77, 1,80, 1,58, 1,72 ve 2,01 eV olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla ilgili katalizörler suyun dekompozisyonu için gerekli olan ilk şartı sağlamaktadır. Ancak 1,23 V üzeri band potansiyel değerinin yanı sıra, hidrojen ve oksijen oluşum yarı reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için yarıiletken katalizöre ait iletkenlik band potansiyelinin H⁺/H₂ indirgenme potansiyelinden (E^o_{red} 0V vs NHE) daha negatif potansiyelde, değerlik band potansiyelinin ise O₂/H₂O yükseltgenme potansiyelinden (+1,23 V vs NHE) daha pozitif bir potansiyel değerinde olması gerekmektedir. Mott-Schottky analizi sonrasında PCN-222(M) türevleri için elde edilen band sınırı değerlerinin H₂ ve O₂ oluşum yarı reaksiyonlarını gerçekleştirebilecek

seviyede olması ilgili katalizörlerin suyun ayrışması reaksiyonunda fotokatalizör olarak ayrıntılı araştırılmasında önem arz etmiştir. Şekil 3.39'dan görüleceği üzere PCN-222(M) varlığında H₂ eldesi artan zamanla artmaktadır. 22 saatin sonunda H₂ oluşumu PCN-222(Zn) için 330 µmol g⁻¹ olarak elde edilirken, PCN-222(Fe) varlığında 234,2 µmol g⁻¹, PCN-222(H₂) varlığında 207,5 µmol g⁻¹, PCN-222(Co) varlığında 160 µmol g⁻¹ ve PCN-222(Mn) varlığında 141 µmol g⁻¹ elde edilmiştir. PCN-222(Zn) için gözlenen yüksek katalitik aktivite d¹⁰ elektron konfigürasyonunun faydasını vurgulamıştır. Zn(II) uyarılmış elektronları kullanarak protonun indirgenmesi için aktif merkez görevi görmüştür. İlave PCN-222(Zn), PCN-222(Fe) ve PCN-222(Mn) varlığında hidrojenin yanı sıra reaksiyon ortamında oksijen de dedekte edilmiştir. Porphirin halka boşluğuna metal iyonu koordinasyonu ile birlikte H₂ ve O₂'nin stokiyometrik orana yakın oranlarda elde edildiği belirlenmiştir. PCN-222(Fe) ve PCN-222(Mn) varlığında 22 saatin sonunda sırasıyla 234.3 µmol g⁻¹ H₂ ve 104 µmol g⁻¹ O₂ ile 141 µmol g⁻¹ H₂ ve 51 µmol g⁻¹ O₂ elde edilmiştir. PCN-222(Fe) ve PCN-222(Mn) için belirlenen nispeten daha pozitif değerlik band sınırları diğer katalizörlere kıyasla yüksek O₂ eldesinin sebebidir. Ancak PCN-222(H₂) ve PCN-222(Co) için belirlenen HOCO potansiyelleri suyun oksidasyon potansiyel değerinden daha pozitif olmasına rağmen reaksiyon ortamında eser miktarda O₂ dedekte edilmiştir. İlgili katalizörler varlığında oluşan O₂ gazının miktarsal olarak çok az olduğu ve oksijenin sudaki çözünürlüğü göz önüne alınarak O₂ gazının reaktörde gaz fazına alınamadığı düşünülmüştür.

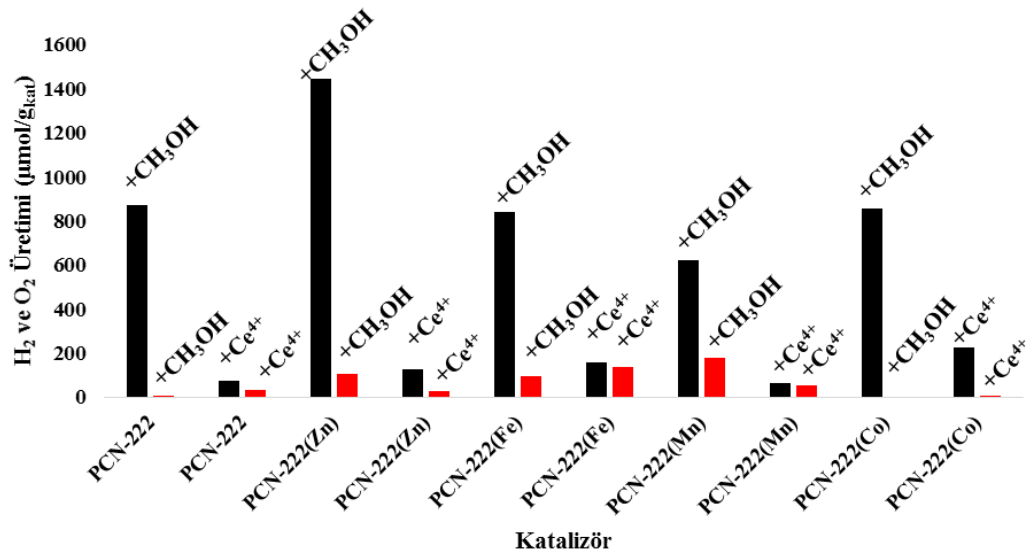
Hidrojen ve oksijen oluşum yarı reaksiyonlarını hızlandırmak amacıyla reaksiyon ortamına metanol (%20) ve seryum amonyum nitrat (0,01 mM) sırasıyla elektron donörü ve akseptörü olarak eklenmiştir. Şekil 3.40'dan görüleceği üzere elektron donörü veya akseptörü varlığında H₂ ve O₂ oluşum etkinliği uyarılmış elektronun ya da pozitif holün sönümlenmesi sonucunda artış göstermiştir (Remiro-Buenamañana vd., 2019). En keskin artış PCN-222(Zn) katalizörlüğünde metanol varlığında gözlenerek H₂ oluşumu 22 saatlik süre sonunda fotokatalizörün gramı başına yaklaşık 1,5 mmol'e ulaşmıştır. Hidrojen oluşum hızı 65,8 µmol g⁻¹ sa⁻¹ olarak hesaplanmış ve literatürde Pt içeren PCN-222 yapılarına kıyasla daha yüksek aktivite gösterdiği saptanmıştır (PCN-H₂/Pt_{3:2} için 24,44 µmol sa⁻¹ g⁻¹ ve PCN-H₂/Pt_{4:1} için 6,40 µmol sa⁻¹ g⁻¹ (Lin vd., 2021).

PCN-222(H₂)'nin yanı sıra stokiyometrik oranda H₂ ve O₂ oluşum etkinliği gösteren PCN-222(Fe)'nin yapısal kararlılığı katalizörün 5 çevrim tekrar kullanılabilirlik

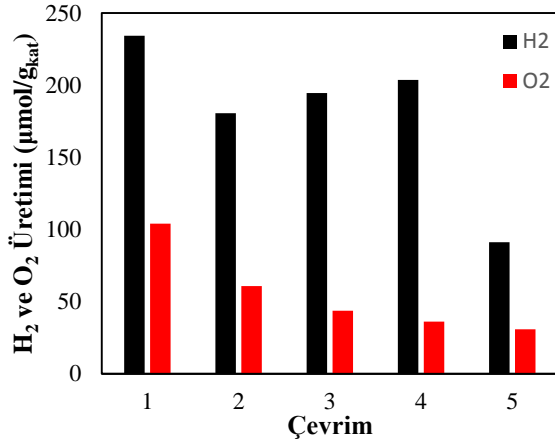
testleri ile belirlenmiştir. PCN-222(Fe) varlığında yürütülen tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda katalizörün 4 döngü boyunca H₂ eldesinde katalitik aktivite gösterdiği, 5. döngüde ise katalitik etkinliğinin önemli miktarda azaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.41). Dördüncü döngü sonunda katalizörün başlangıç H₂ oluşum aktivitesinin %39'unu koruduğu belirlenmiştir. O₂ üretiminin ise ilk 3 döngü boyunca azalma eğiliminde olduğu, 3. döngü sonrasında ise oluşan O₂ miktarının pek değişmediği saptanmıştır. 22 saatlik periyotlarla gerçekleştirilen kararlılık testlerinde PCN-222(Fe)'nin 5 döngü boyunca 110 saatin sonunda kümülatif olarak 904 $\mu\text{mol g}^{-1}$ H₂ ve 275 $\mu\text{mol g}^{-1}$ O₂ ürettiği belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar doğrultusunda ışığa altında PCN-222(Fe)'nin kısmi deaktivasyona uğradığı düşünülmüştür.



Şekil 3.39. PCN-222(M) varlığında fotokatalitik H₂ (sol) ve O₂ (sağ) oluşumu.



Şekil 3.40. MeOH veya Ce⁴⁺ varlığında PCN-222(M) için fotokatalitik H₂ (■) ve O₂ (■) oluşumu.

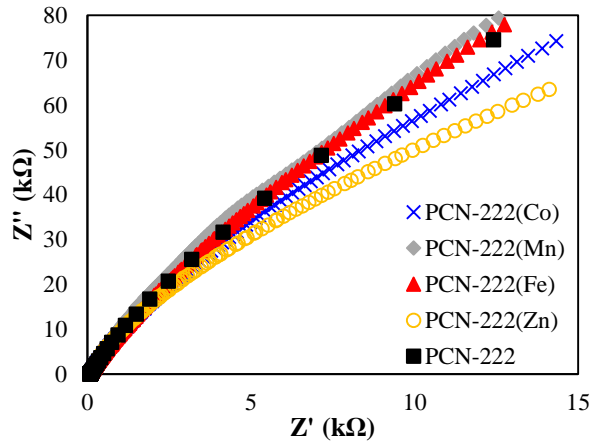


Şekil 3.41. 5 çevrim boyunca PCN-222(Fe) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen hidrojen ve oksijen miktarları.

3.5. PCN-222(M) Varlığında Fotokatalitik Reaksiyon Mekanizması

PCN-222(M) katalizörlüğünde H₂ ve O₂ oluşum mekanizmasını aydınlatmak amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları ve ışığa altında oluşan türlerin gerçek zamanlı dedeksiyonunu sağlamak için transient absorpsiyon (TA) spektroskopisi analiz çalışmaları yürütülmüştür.

Fotokataliz reaksiyonu, foto uyarım sonrasında oluşan yüklerin transferini gerektirdiğinden, elektrolit ortamına arayüzey elektron transfer direncinin belirlenmesi önemlidir. PCN-222(Zn) için gözlenen yüksek katalitik aktivite ile uyumlu olarak, katalizörlere ait Nyquist eğrilerinde düşük yük transfer direncini gösteren en küçük yay yarıçapı PCN-222(Zn) için elde edilmiştir (Şekil 3.42). İlaveten PCN-222(Mn) ve PCN-222(Fe) için elde edilen nispeten yüksek yük transfer direncini gösteren büyük EIS çapı daha sonra bahsedilecek olan TA spektroskopi analiz sonuçlarıyla da uyumluluk göstermektedir.

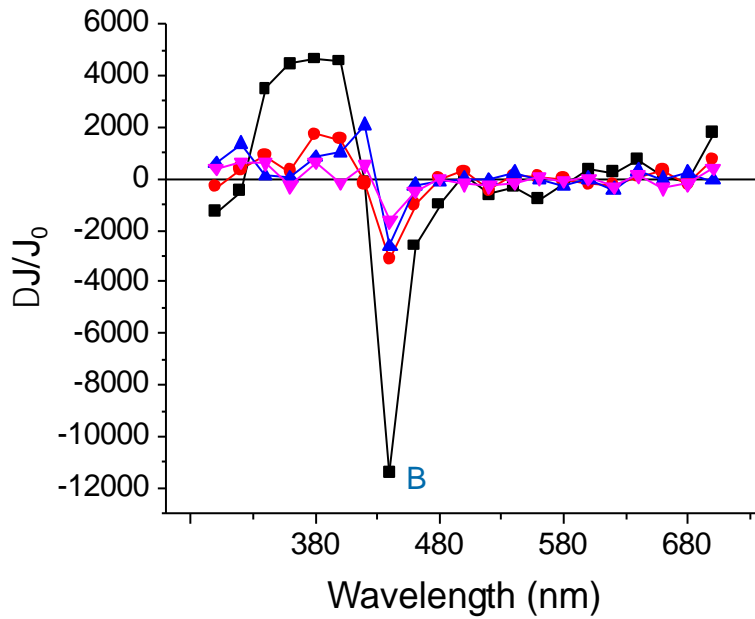


Şekil 3.42. PCN-222(M) için EIS Nyquist eğrileri.

PCN-222(M) için TA spektrumları asetonitril süspansiyonu ($1 \text{ mg} \times \text{mL}^{-1}$) kullanılarak elde edilmiştir. Ölçüm öncesinde asetonitril süspansiyonu dispersiyonu arttırmak amacıyla 200 W'lık ultrasonik banyoda 15 dk boyunca sonike edilmiştir. Elde edilen asetonitril süspansiyonunun çıplak gözle şeffaf olduğu tespit edilmiştir. Dinamik lazer saçılması tekniği kullanılarak PCN-222 nanopartiküllerinin 100-300 nm aralığında yaklaşık 20 mV negatif Zeta potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Uyarım Nd:YAG lazerin (Quantel Brilliant, 355 nm, 30 mJ/puls, 10 ns fwhm) dördüncü harmoniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

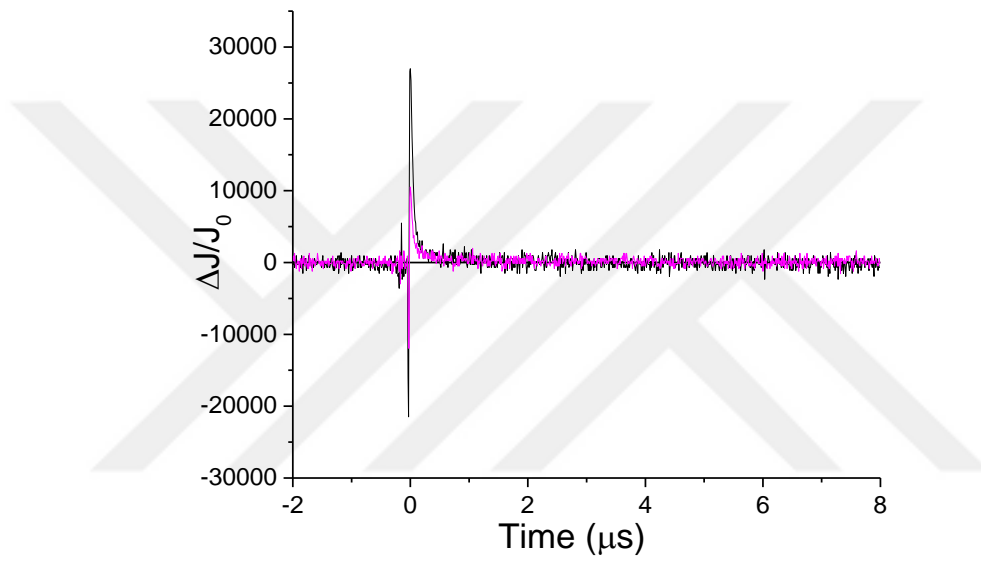
Tüm katalizörler için TA spektrumları benzer özellikler sergilemiştir. λ_{max} değeri 380 nm olan şiddetli ve yayvan pik UV bölgesinde gözlenmiştir. İlavenen görünür bölgede 480-680 nm aralığında şiddeti nispeten düşük pikler saptanmıştır. Bu durum Soret ve Q band absorpsiyon özelliği sergileyen porfirin temel durum absorpsiyon spektrumu ile uyumluluk göstermekte olup transient türlerin çoğunlukla porfirin halkasında lokalize olduğunu göstermektedir.

Ayrıca TA spektrumları porfirine ait şiddetli temel durum absorpsiyon sinyalinin kaybolmasından kaynaklı negatif doğrultuda da pik vermektedir ("*bleaching*" etkisi, Şekil 3.43'te "B" ile gösterilmektedir). Şekil 3.43 Ar atmosferinde 355 nm'lik lazer uyarımı sonrasında PCN-222(H₂) için bahsi geçen spektral özellikleri sergileyen TA spektrumunu göstermektedir.



Şekil 3.43. PCN-222(H₂) için TA spektrumu: 0,1 μs (—), 1 μs (—), 2,5 μs (—) ve 7,0 μs (—).

PCN-222(M) türevleri içerisinde kayda değer farklılık PCN-222(Mn) ve PCN-222(Fe) varlığında saptanmıştır. Fe(II) and Mn(II) gibi 3d kabuğu yarı dolu metal iyonları varlığında transient sinyalin çok kısa yarı ömre sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.44). PCN-222(Mn) ve PCN-222(Fe) durumunda TA spektrumunun elde edilmesine rağmen lazer uyarımı sonrasında sinyalin 1 μ s'den daha kısa sürede tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir. Gözlenen kısa yarı ömürlü sinyal dolayısıyla elde edilen sinyal için sönümlenme çalışması yapılmamıştır.

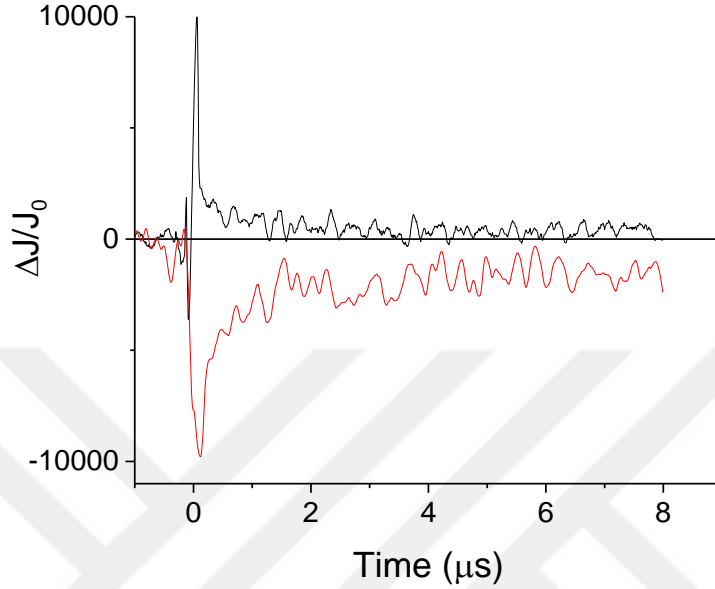


Şekil 3.44. PCN-222(Fe) (—) ve PCN-222(Mn) (—) için 355 nm'de TA spektrumu.

PCN-222(H₂) ve PCN-222(Zn) TA spektrumlarına bakıldığında TA sinyalinin onlarca mikro saniye boyunca kararlı olduğu belirlenmiştir. d kabuğunda elektron olmaması (PCN-222(H₂)) ya da tam dolu d kabuğu (PCN-222(Zn)) olması transient türlerin elektron donör veya akseptör varlığında gözlenebilmesine olanak sağlamaktadır.

340 ve 440 nm'de elde edilen sinyalin detaylı analizi sonrasında 340 nm'deki sinyalin tamamen sönümlendiği 440 nm'de temel duruma ait sinyalin ise halen sönümlenmediği belirlenmiştir (Şekil 3.45). Porfirinlerin tipik davranışları göz önünde bulundurulduğunda, bir mikrosaniye içinde zayıflayan sinyalin triplet uyarılma seviyesine, sönümlenmesi tamamlanmamış sinyalin ise yük ayırımına karşılık geldiği söylenebilir. 440 nm elde edilen sinyal ile 1 μ s'de sönümlenen sinyal karşılaştırıldığında absorplanan fotonların yaklaşık %25'inin 1 μ s'den daha uzun ömürlü yük ayırım durumuna sebep olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla, 1 μ s'den daha uzun ömürlü sinyalin

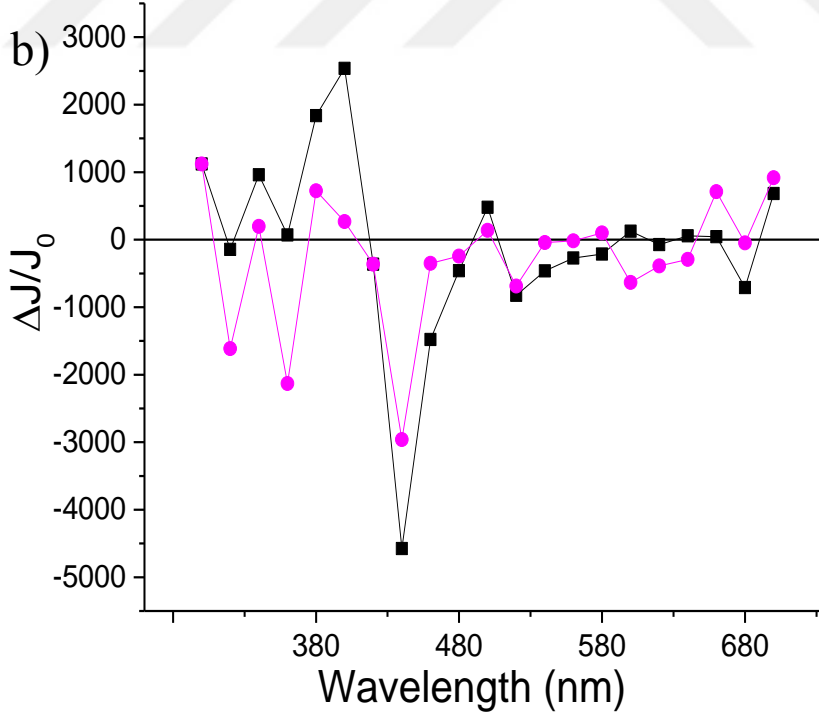
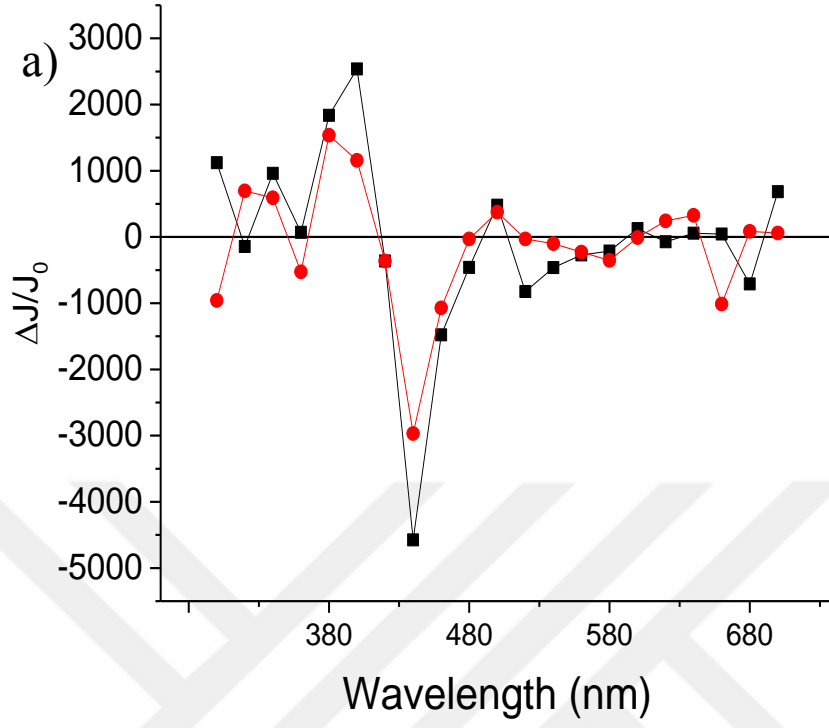
yük ayrımı sonrasında elde edildiği, 340 nm’de elde edilen sinyalin başlangıç ve 1 mikrosaniye arasındaki kısmının ise triplet uyarılma enerji seviyesine ait olduğu söylenebilir (Şekil 3.45).



Şekil 3.45. PCN-222(H₂) için zamana bağlı TA spektrumu: 340 (siyah) ve 440 (kırmızı) nm.

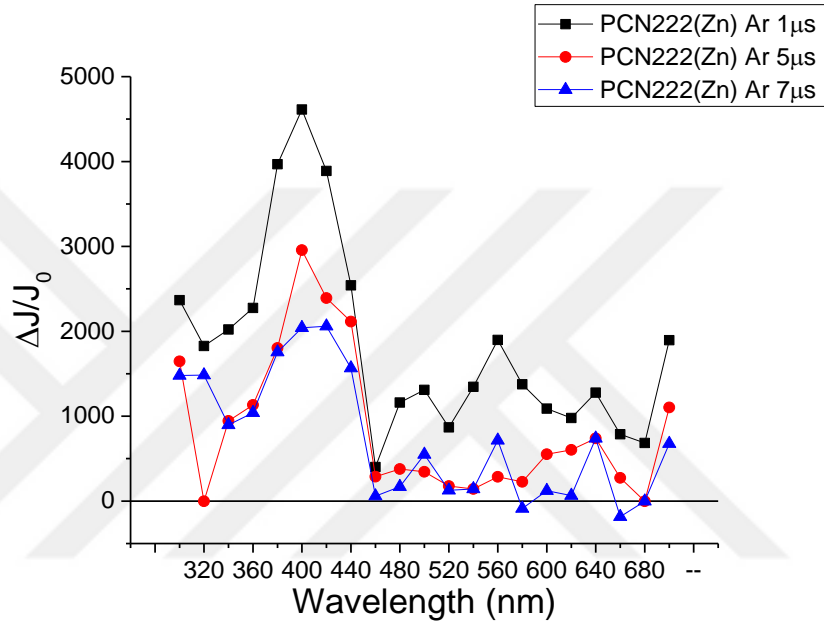
Elektron vericisi ve alıcısına ait transiet uyarılmış hal üzerine etki ilgili alıcı ve vericinin ortamda olması ve olmaması durumunda 440 nm’de elde edilen sinyalin incelenmesi ile belirlenmiştir. Asetonitril süspansiyonun O₂ (elektron alıcısı ve triplet uyarılmış hal söndürücüsü (quencher) ile süpürülmesi sonucunda transient sinyalin tamamen kaybolduğu belirlenmiştir. Bu davranış daha önce ifade edilen, yaklaşık 340 nm’de absorbe edilen triplet uyarılmış hale karşılık gelen transient sinyalin ve ardından ilgili tripletten üretilen yük ayrılmış halinin, bir kombinasyonuna karşılık geldiği varsayımına uyumludur.

Elektron alıcısı olarak N₂O ve elektron vericisi olarak MeOH varlığında temel hale dönüşün N₂O ve MeOH olmadığı duruma göre hızlandığı saptanmıştır (Şekil 3.46). Bu durumun da yük ayrımının gerçekleştiğini desteklediği belirlenmiştir.



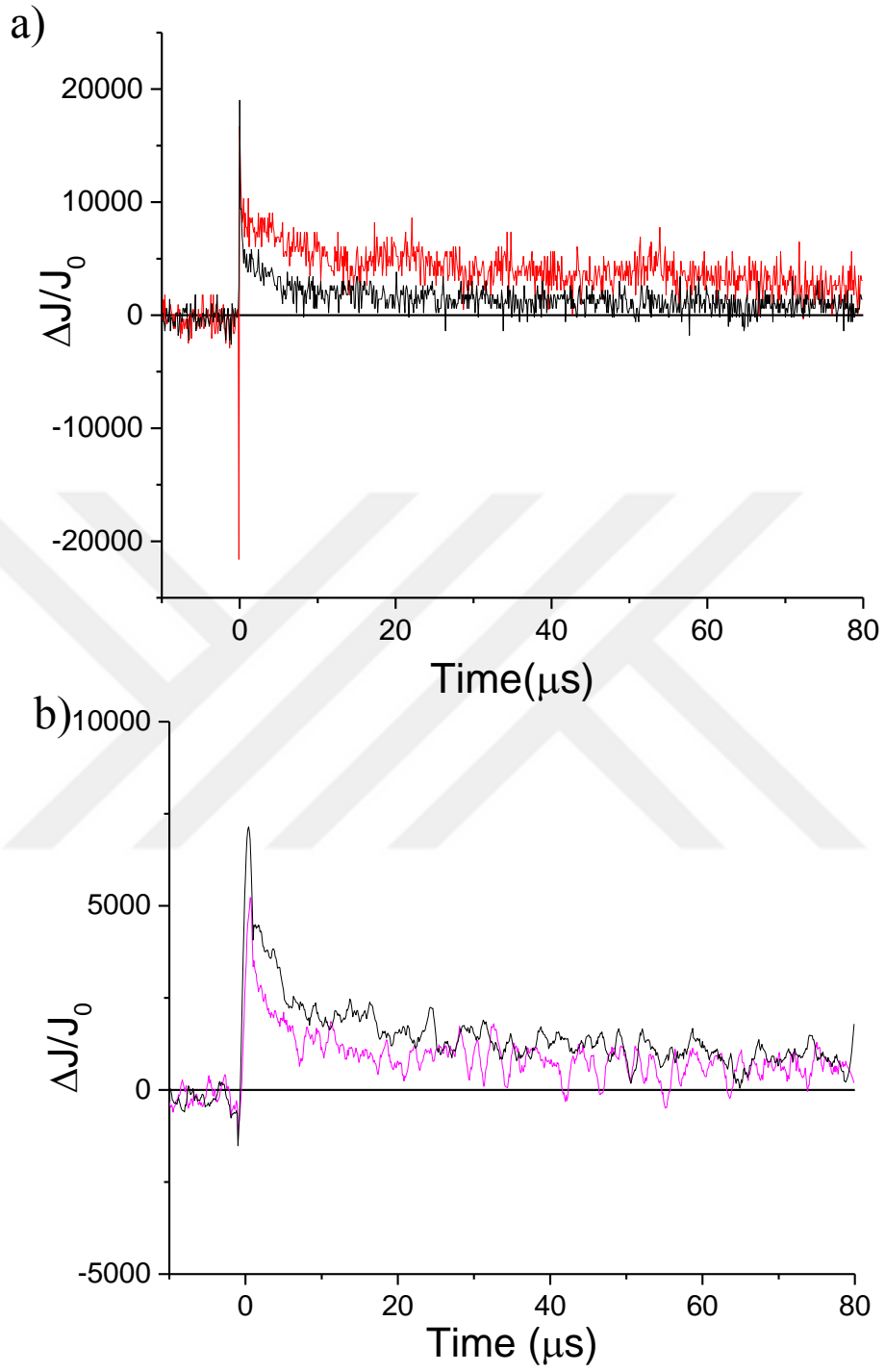
Şekil 3.46. PCN-222 (H_2) için 355 nm'de TA spektrumu: a) PCN-222 (H_2) Ar varlığında (siyah), N_2O varlığında (kırmızı) ve b) PCN-222 (H_2) Ar varlığında (siyah), MeOH varlığında (pembe).

PCN-222(H₂) ile benzer fotokimyasal davranış PCN-222(Zn) varlığında da gözlenmiştir. λ_{max} değeri 380 nm olan şiddetli ve yayvan pik UV bölgesinde gözlenmiştir. İlaveten görünür bölgede 500-680 nm aralığında şiddeti nispeten düşük pikler saptanmıştır (Şekil 3.47). PCN-222(H₂) ile PCN-222(Zn) için elde edilen spektrumdaki ana farklılık PCN-222(Zn) varlığında bleaching etkisinin görülmemesidir. PCN-222(Zn) durumunda uyarılmış hale ait sinyalin temel duruma ait sinyalden çok daha kuvvetli olması sebebiyle bleaching etkisinin görülmemesi normaldir.



Şekil 3.47. PCN-222(Zn) için 335 nm'de TA spektrumu: 1 μ s (—), 5 μ s (—) ve 7,0 μ s (—).

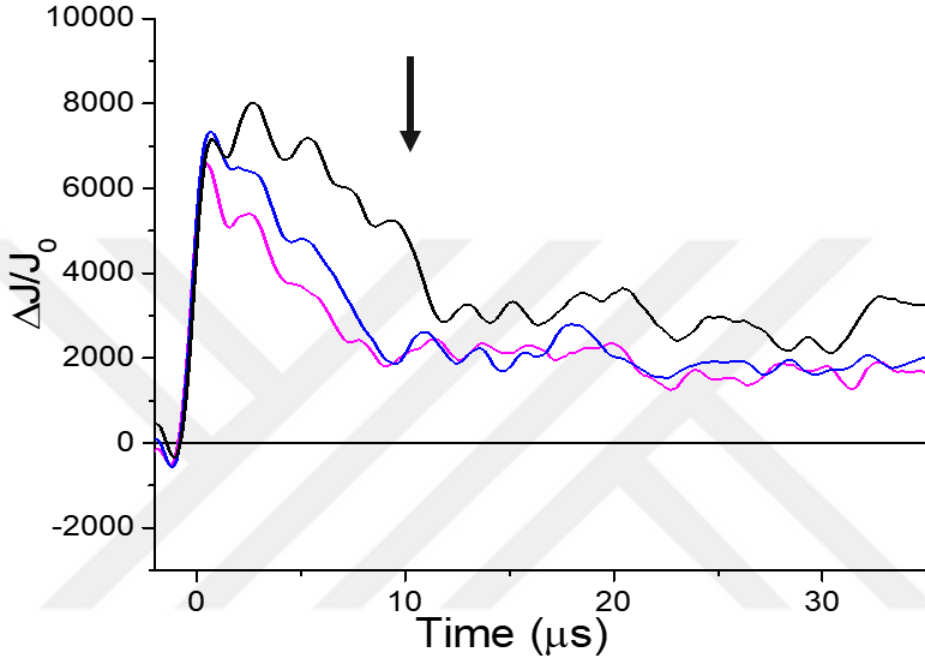
Zamana bağlı TA profiline bakıldığında PCN-222(Zn)'nin temel hale dönüşte bazı farklılıklar sergilemekle birlikte PCN-222(H₂)'ye kıyasla daha uzun ömürlü sinyale sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, birden fazla geçici türün kısa gecikme sürelerinde bir arada bulunduğunu gösterebilir. Daha da önemlisi, sinyalin zaman profili yine elektron donörü (MeOH) ve elektron alıcısı (N₂O) türlerinin varlığından etkilenmiştir, bu da sinyalin kısmen de olsa bir yük ayırımına karşılık geldiğini gösterir. PCN-222(H₂) ve PCN-222(Zn)'nin transient spektrumları arasındaki önemli bir fark, sinyal yoğunluğunun N₂O varlığında artması ve MeOH varlığında azalmasıdır. Bu davranış, pozitif hollerin katkısından kaynaklanan transient spektrumlarının bir özelliğidir. Şekil 3.48, PCN-222(Zn) için 355 nm'de zamana bağlı TA spektrumunu göstermektedir.



Şekil 3.48. PCN-222(Zn) için 355 nm'de zamana bağlı TA spektrumu: a) PCN-222 (Zn) Ar varlığında (siyah), N₂O varlığında (kırmızı) ve b) PCN-222 (Zn) Ar varlığında (siyah), MeOH varlığında (pembe).

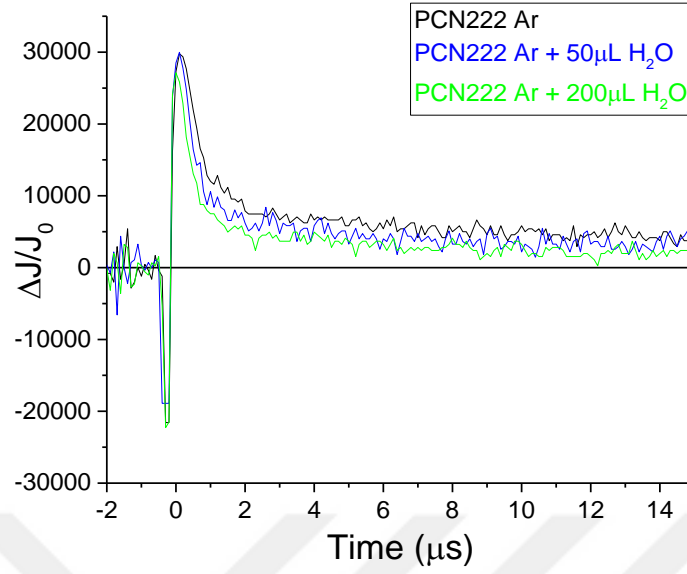
PCN-222(Zn) varlığında transient spektrumun pozitif hollere karşılık gelmesi ilgili katalizörün H₂O ile reaksiyona girebileceğini göstermektedir. Şekil 3.49'da görüleceği

üzere H₂O miktarı arttıkça transient sinyalin hızlandığı belirlenmiştir. PCN-222(Zn) için TA sinyalinin su söndürme hız sabitinin $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ şeklinde elde edildiği saptanmıştır.



Şekil 3.49. PCN-222 (Zn) için 355 nm'de zamana bağlı TA spektrumu: Ar varlığında (siyah), 25 mL (mavi) ve 50 mL (pembe) su varlığında.

Dahası, PCN-222(H₂) için TA sinyalinin su söndürme hız sabitinin PCN-222(Zn) ile benzer olarak $1.25 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ şeklinde elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 3.50).



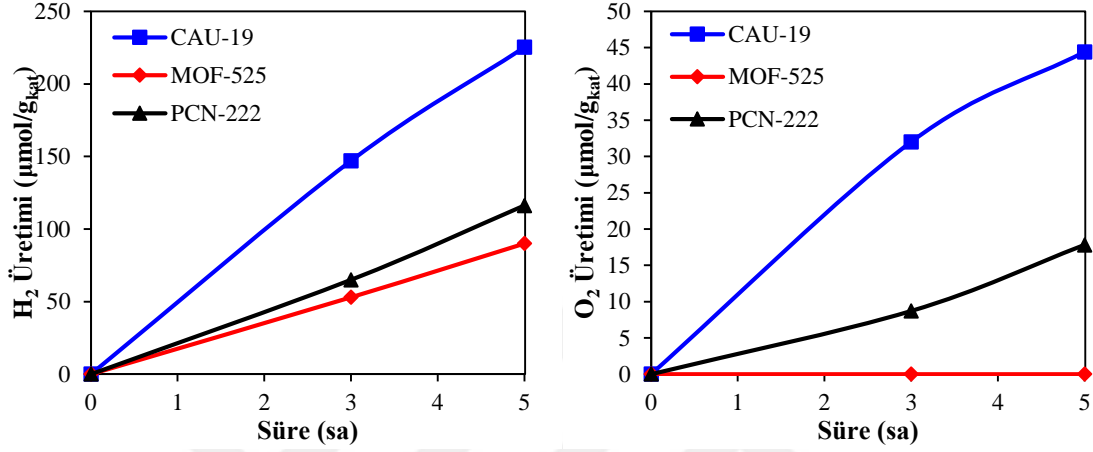
Şekil 3.50. PCN-222 (H_2) için 355 nm'de zamana bağlı TA spektrumu: Ar varlığında (siyah), 50 mL (mavi) ve 200 mL (yeşil) su varlığında.

Dolayısıyla, bu çalışma ile yük ayırımı ve suyu yükseltgeyebilecek pozitifin holün varlığı gösterilmiştir.

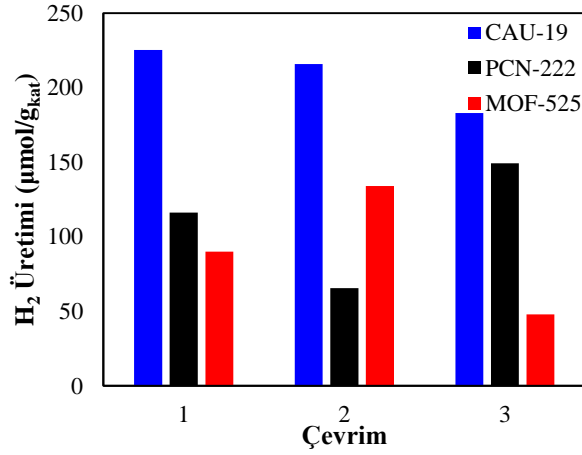
3.6. Mikron Boyutlu PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 Varlığında Fotokatalitik Yoldan Su Ayrışması

Mikron boyutlu PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 varlığında sudan H_2 ve O_2 eldesine yönelik çalışmalar solar simülatör vasıtasıyla simüle edilmiş güneş ışığı ışınması altında (1 Güneş yoğunluklu) oda sıcaklığında ko-katalizör kullanılmaksızın yürütülmüştür. 5 saatin sonunda en düşük H_2 eldesi $90 \mu\text{mol g}^{-1}$ olarak MOF-525 varlığında elde edilmiştir. PCN-222 varlığında H_2 oluşumu MOF-525'e kıyasla bir miktar artarak $116 \mu\text{mol g}^{-1}$ 'a ulaşmıştır. CAU-19 ile yürütülen deneylerde ise elde edilen H_2 miktarı en yüksek değerine ulaşarak 5 saatin sonunda $225 \mu\text{mol g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. O_2 oluşumuna bakıldığında PCN-222 varlığında eser miktarda gözlenirken, MOF-525 varlığında dedekte edilememiştir. CAU-19 varlığında ise 5 saatin sonunda $44 \mu\text{mol g}^{-1}$ O_2 saptanmıştır (Şekil 3.51). 5 saatlik periyotlarla gerçekleştirilen kararlılık testlerinde ise MOF-525'in 2 döngü boyunca aktivitesini koruduğu, PCN-222 ve CAU-19'un ise 3 döngü boyunca kararlı olduğu saptanmıştır. MOF-525 için 15 saatin sonunda kümülatif

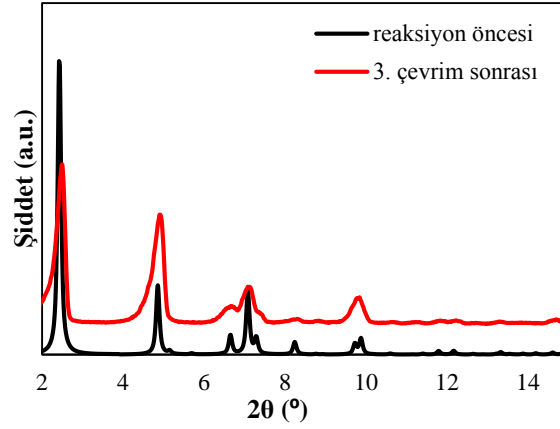
olarak $272 \mu\text{mol g}^{-1} \text{H}_2$, PCN-222 için 15 saatin sonunda kümülatif olarak $331 \mu\text{mol g}^{-1} \text{H}_2$ ve CAU-19 için ise 15 saatin sonunda kümülatif olarak $624 \mu\text{mol g}^{-1} \text{H}_2$ ürettiği saptanmıştır (Şekil 3.52). Kararlılık testi sonrasında alınan katalizöre ait toz XRD deseni PCN-222 ve CAU-19'un yapısal bir bozunmaya uğramadığını ancak MOF-525'in 3. Döngü sonunda kristalinitesini kaybettiğini göstermiştir (Şekil 3.53-55).



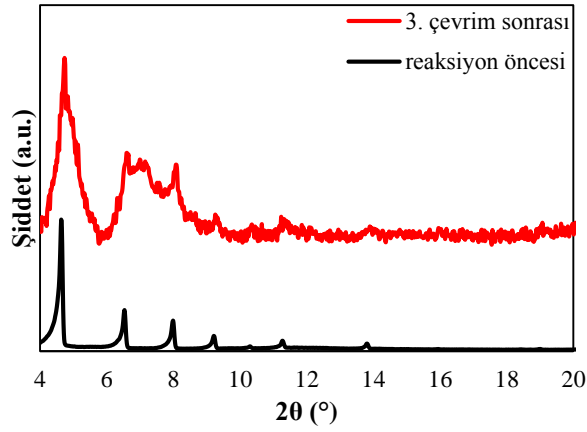
Şekil 3.51. Mikron boyutlu PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H₂ (sol) ve O₂ (sağ) miktarları.



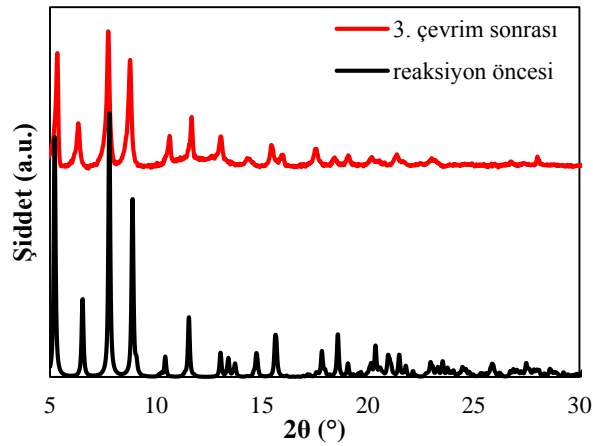
Şekil 3.52. 3 çevrim boyunca PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H₂ miktarları.



Şekil 3.53. PCN-222 için 1. ve 3. çevrim sonrası PXRD desenleri.



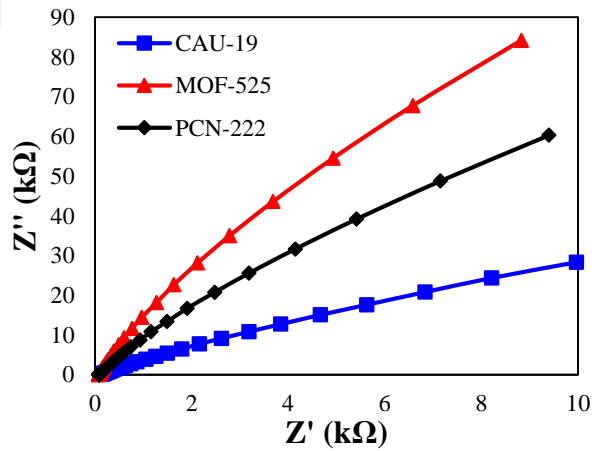
Şekil 3.54. MOF-525 için 1. ve 3. çevrim sonrası PXRD desenleri.



Şekil 3.55. CAU-19 için 1. ve 3. çevrim sonrası PXRD desenleri.

Zr temelli MOF'ların en bilinen üyesi olan UiO-66 ile ilgili yakın zamanda yapılan teorik çalışmalar, HOCO ve LOCO'nun genellikle organik liganda yer aldığını göstermiştir (Nasalevich vd., 2016; De Vos vd., 2017; Wu vd., 2018)). Hesaplamalar sonunda liganda ait en düşük enerjili boş orbitale ait enerji seviyesinin metale ait en düşük enerjili boş

orbitalin enerji seviyesinden (4d, Zr) aşağıda olduğu ve buna bağlı olarak ligandan metale yük aktarımının zayıf gerçekleştiği belirlenmiştir. Truhlar ve çalışma ark., UiO-66 yapısı ve $M_6O_4(OH)_4$ SBU biriminde (M = Zr, Hf, Th, Ti, U, or Ce) sadece Ce varlığında seryuma ait boş 4f orbitallerinin düşük enerjili doğasından ötürü (low-lying nature) ligandan metale yük aktarımının istemli olduğunu teorik olarak saptamıştır (Wu, 2018). Literatür ile uyumlu olarak porfirinik MOF yapısındaki SBU biriminde Zr yerine Ce kullanılması ile H_2 ve O_2 eldesinde PCN-222'e kıyasla 2 kat ve MOF-525'e kıyasla neredeyse 2,5 kat artış saptanmıştır. Elde edilen görece yüksek katalitik aktivitenin seryum MOF'larda gözlenen yüksek ligandan metale yük aktarımına bağlı olduğu düşünülmüştür. İlâveten PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 katalizörlüğünde H_2 ve O_2 oluşum mekanizmasını aydınlatmak amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları yürütülmüştür. CAU-19 için gözlenen yüksek katalitik aktivite ile uyumlu olarak, katalizörlere ait Nyquist eğrilerinde düşük yük transfer direncini gösteren en küçük yay yarıçapı CAU-19 için elde edilmiştir (Şekil 3.56). Elektrolit ortamına yüksek arayüzey elektron direncini gösteren en büyük yay yarıçapı ise MOF-525 varlığında saptanmıştır.

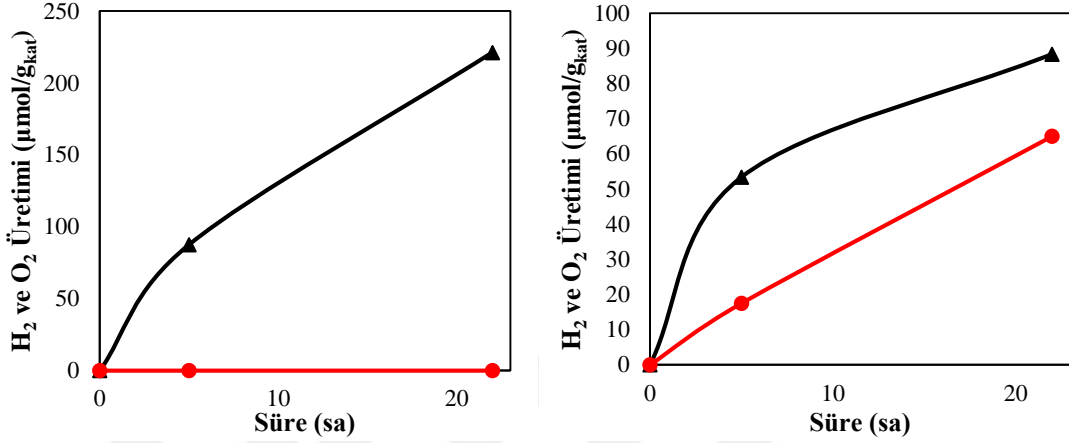


Şekil 3.56. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için EIS Nyquist eğrileri.

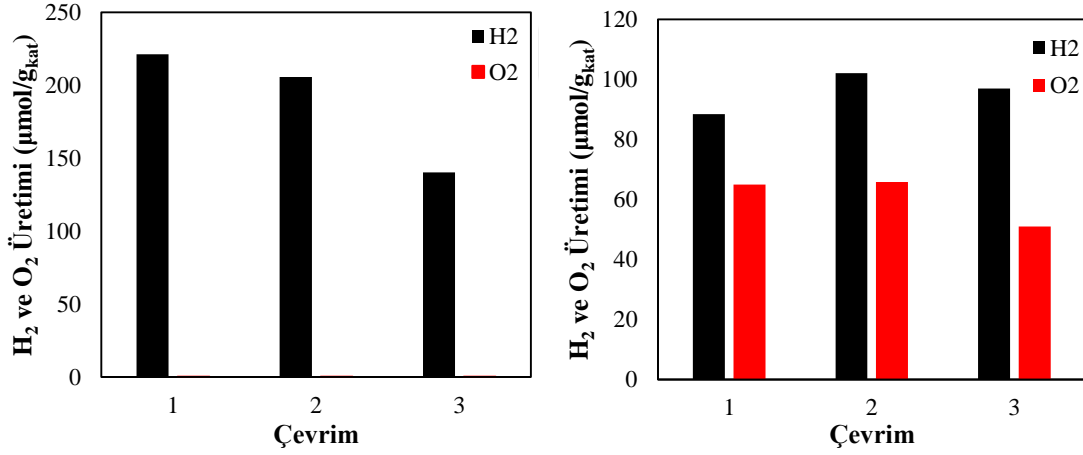
3.7. TCPP ve TCPyP Ligandlarının Fotokatalitik Aktivitelerinin Karşılaştırılması

TCPP ve TCPyP ligandları varlığında sudan H_2 ve O_2 eldesine yönelik çalışmalar solar simülâtör vasıtasıyla simule edilmiş güneş ışığı ışıması altında (1 Güneş yoğunluklu) oda sıcaklığında ko-katalizör kullanılmaksızın yürütülmüştür. 22 saatin sonunda TCPP varlığında $221 \mu\text{mol g}^{-1} H_2$ elde edilirken, TCPyP varlığında $88 \mu\text{mol g}^{-1} H_2$ elde edildiği belirlenmiştir. O_2 oluşumu ise TCPP varlığında gözlenmezken TCPyP

varlığında $65 \mu\text{mol g}^{-1}$ olarak saptanmıştır (Şekil 3.57). 22 saatlik periyotlarla gerçekleştirilen kararlılık testlerinde TCPyP'nin katalitik aktivitesinin 3 döngü boyunca giderek azaldığı, TCPyP'nin ise 3 döngü boyunca aktivitesini koruduğu saptanmıştır (Şekil 3.58).



Şekil 3.57. TCPyP (sol) ve TCPyP (sağ) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H₂ (—) ve O₂ (—) miktarları.



Şekil 3.58. 3 çevrim boyunca TCPyP (sol) ve TCPyP (sağ) varlığında su ayrışması reaksiyonu sonucunda elde edilen H₂ ve O₂ miktarları.

3.8. Elde Edilen Sonuçların Literatür ile Karşılaştırılması

Tablo 3.6’da literatürde yoğun araştırmalara konu olmuş MOF yapıları (UiO-66, MIL-101 vb.) ile bu çalışmada kullanılan PCN-222 yapısının katalitik etkinlikleri kıyaslanırken Tablo 3.7’de literatürde rapor edilmiş porfirinik MOF yapıları ile yine bu çalışmada kullanılan PCN-222 yapısının su ayrışması reaksiyonundaki katalitik etkinlikleri ilgili reaksiyonlara ait reaksiyon koşulları ile birlikte verilmiştir.

Tablo 3.8. Bazı MOF’ların fotokatalitik su ayrışması sonuçları ve reaksiyon parametreleri.

Katalizör	Işın kaynağı	Süre (sa)	Ko-katalizör	Elektron donör/akseptör	H ₂ oluşumu (μmol/g kat)	H ₂ oluşum hızı (μmol/g kat sa)	O ₂ oluşumu (μmol/g kat)	Kaynak
MIL-125(Ti)-NH ₂	UV-vis Xe lamp	21	-	-	48	2,3	27	Remiro-Buenama ñana vd., 2019
MIL-125(Ti)-NH ₂	UV-vis Xe lamp	21	CoO _x	-	147	7,0	61	Remiro-Buenama ñana vd., 2019
MIL-125(Ti)-NH ₂	UV-vis Xe lamp	21	Ru	-	70	3,3	35	Remiro-Buenama ñana vd., 2019
MIL-125(Ti)-NH ₂	UV-vis Xe lamp	21	Pt	-	62	8,9	31	Remiro-Buenama ñana vd., 2019
MIL-125(Ti)-NH ₂	UV-vis Xe lamp	21	Pt	MeOH	2000	95,2	RE	Remiro-Buenama ñana vd., 2019
MIL-125(Ti)-NH ₂	UV-vis Xe lamp	21	Ru/Pt	-	218	10,4	85	Remiro-Buenama ñana vd., 2019
MIL-125(Ti)-NH ₂	UV/Vis	22	-	-	69	3,1	39	Cabrero-Antonino vd., 2020
MIL-125(Ti)-NH ₂	UV/Vis	22	-	MeOH	748	34	RE	Cabrero-Antonino vd., 2020
MOF-253	300 W Xe lamp (≥ 420 nm)	33	-	TEOA	0	0	0	Zhou vd., 2013
MOF-253-Pt	300 W Xe lamp (> 420 nm)	33	Pt	TEOA	3000,0	90,9	RE	Zhou vd., 2013
UiO-66	300 W Xe lamp (> 420 nm)	5	Pt	TEOA	19,5	3,9	RE	He vd., 2014
UiO-66/RhB dye	300 W Xe lamp (> 420 nm)	5	-	TEOA	13,5	2,7	RE	He vd., 2014
UiO-66/RhB dye	300 W Xe lamp (> 420 nm)	5	Pt	TEOA	28	5,6	RE	He vd., 2014

MIL-101/CdS (5% of CdS)	300 W Xe lamp (> 420 nm)	RE	Pt	Lactic acid	RE	22	RE	He vd., 2013
PCN-222(H ₂)	Solar simulator (1Sun)	22	–	–	207	9,4	4,3	BÇ
PCN-222(Zn)	Solar simulator (1Sun)	22	–	–	330	15	32,1	BÇ
PCN-222(Fe)	Solar simulator (1Sun)	22	–	–	234,3	10,6	104	BÇ
PCN-222(Mn)	Solar simulator (1Sun)	22	–	–	141	6,4	51	BÇ
PCN-222(Co)	Solar simulator (1Sun)	22	–	–	160	7,3	2,2	BÇ
PCN-222(Zn)	Solar simulator (1Sun)	22	–	MeOH	1447,2	65,8	107,3	BÇ

Kısaltmalar: RE = Rapor Edilmedi, RhB = Rhodamine B; CdS = Kadmium sulfür; BÇ = Bu Çalışma.

Tablo 3.9. Bazı porfirinik MOF yapıları için fotokatalitik su ayrışması sonuçları ve reaksiyon parametreleri

Katalizör	Işın kaynağı	Süre (sa)	Ko-katalizör	Elektro n donör/akseptör	H ₂ oluşumu (μmol/g kat)	H ₂ oluşum hızı (μmol/g kat sa)	O ₂ oluşumu (μmol/g kat)	Kaynak
Zn _{0,986} (12)TCPP-[Al(OH)] ₂	300 W Xe lamp (≥ 420 nm)	3	Pt	EDTA	300	100	RE	Fateeva vd., 2012
(Al(OH)) ₂ H ₂ TCPP	300 W Xe lamp (> 380 nm)	4	–	TEOA	6	1,5	RE	Fang vd., 2018
(Al(OH)) ₂ H ₂ TCPP	300 W Xe lamp (> 380 nm)	4	Pt (NPs)	TEOA	200	50	RE	Fang vd., 2018
(Al(OH)) ₂ H ₂ TCPP	300 W Xe lamp (> 380 nm)	4	Pt (single metal)	TEOA	516	129	RE	Fang vd., 2018
USTC-8(Cu)	300 W Xe lamp (> 380 nm)	RE	Pt	Ascorbic acid	RE	9,2	RE	Leng vd., 2018
USTC-8(In)	300 W Xe lamp (> 380 nm)	RE	Pt	MeOH	RE	20,45	RE	Leng vd., 2018
USTC-8(In)	300 W Xe lamp (> 380 nm)	RE	Pt	Lactic acid	RE	6,32	RE	Leng vd., 2018
USTC-8(In)	300 W Xe lamp	RE	Pt	TEA	RE	341,3	RE	Leng vd., 2018

	(> 380 nm)							
USTC-8(In)	300 W Xe lamp (> 380 nm)	RE	Pt	TEOA	RE	115,7	RE	Leng vd., 2018
PCN-H ₂ /Pt _{4:1}	300 W Xe lamp (> 400 nm)	4	Pt	TEOA	25,6	6,40	RE	Lin vd., 2021
PCN-H ₂ /Pt _{3:2}	300 W Xe lamp (> 400 nm)	4	Pt	TEOA	97,76	24,44	RE	Lin vd., 2021
PCN-H ₂ /Pt _{2:3}	300 W Xe lamp (> 400 nm)	4	Pt	TEOA	1234,16	308,54	RE	Lin vd., 2021
PCN-H ₂ /Pt _{0:1}	300 W Xe lamp (> 400 nm)	4	Pt	TEOA	1404,32	351,08	RE	Lin vd., 2021
HNTM	300 W Xe lamp (> 400 nm)	5	Ir	TEOA	38	7,6	RE	He vd., 2018
HNTM	300 W Xe lamp (> 400 nm)	5	Pt	TEOA	283,5	56,7	RE	He vd., 2018
HNTM	300 W Xe lamp (> 400 nm)	5	Ir/Pt	TEOA	1009,5	201,9	RE	He vd., 2018
PCN-222(H ₂)	Solar simulator (1Sun)	22	–	–	207	9,4	4,3	BÇ
PCN-222(Zn)	Solar simulator (1Sun)	22	–	–	330	15	32,1	BÇ
PCN-222(Fe)	Solar simulator (1Sun)	22	–	–	234,3	10,6	104	BÇ
PCN-222(Mn)	Solar simulator (1Sun)	22	–	–	141	6,4	51	BÇ
PCN-222(Co)	Solar simulator (1Sun)	22	–	–	160	7,3	2,2	BÇ
PCN-222(Zn)	Solar simulator (1Sun)	22	–	MeOH	1447,2	65,8	107,3	BÇ

Kısaltmalar: RE = Rapor Edilmedi; NPs = Nanopartikül; TCPP = tetrakarboksifenil porfirin; ZrPF = zirkonyum-porfirin MOF; HNTM = zirkonyum-porfirinik MOF boş (hollow) nanotüp; BÇ = Bu Çalışma.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında;

- 1- Fotokatalitik yoldan su ayrışması reaksiyonunda kullanılmak üzere TCPP ligandı ticari olarak elde edilirken, TCPyP ligandı literatürde ilk kez sentezlenmiş ve NMR spektrumu kaydedilerek karakterize edilmiştir.
- 2- MTCPP (M= H₂, Zn, Fe, Mn ve Co) ligandını içeren nano boyutlu PCN-222 yapısı literatüre benzer yöntem ile sentezlenmiş ve yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyonu PXRD, SEM, EDX, yüzey alanı analizi, termal, DR-UV teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PXRD analizi sonucunda elde edilen piklerin “simulated” data ile aynı olması PCN-222 türevlerinin sentezinin başarı ile gerçekleştiğini göstermiştir. SEM analizi sonunda tüm PCN-222 türevleri için eş morfolojili hegzagonal nona rodlar gözlenmiştir. Alınan EDX spektrumlarında porfirin halka boşluğunda metalin varlığı gösterilmiştir. Termal analiz sonuçları PCN-222 gözeneklerine hapsolmuş çözücü moleküllerinin başarı ile uzaklaştırıldığı göstermiştir. Elde edilen katalizörlerin band sınırları DR-UV ve Mott-Schottky analizleri sonrasında belirlenmiş ve sentezi gerçekleştirilen tüm katalizörlerin fotokatalitik yoldan suyu H₂ ve O₂'ye ayrıştırabilecek enerji seviyesinde olduğu belirlenmiştir.
- 3- Fotokataliz mekanizması elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve Transient absorpsiyon spektroskopisi teknikleri yardımıyla aydınlatılmıştır. PCN-222(M) varlığında gerçekleştirilen TA çalışması fotokataliz reaksiyonun gerçekleşmesine olanak sağlayacak yük ayrımının oluştuğunu ispatlamıştır. Simüle edilmiş güneş ışığı altında PCN-222(Zn) saatte gram katalizör başına 65,8 µmol H₂ üreterek PCN-222(M) katalizörleri içerisinde en yüksek hidrojen oluşum hızına sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen HER değerinin literatürde rapor edilmiş Pt içeren bazı porfirinik MOF'lardan daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu çalışma ile katalizör platformu olarak MOF yapısı, ışık absorpsiyonu sonrası enerji dönüşümü için porfirin ve indirgenme bölgesi olarak Zn(II)'nin kombinasyonu etkili bir fotokatalitik sistem eldesine olanak sağlamıştır. Ayrıca PCN-222(Fe) ve PCN-222(Mn) varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar O₂ ve H₂'nin yaklaşık olarak stokiometrik oranda elde edildiğini göstermiştir. PCN-222(Fe) ve PCN-222(Mn) varlığında stokiometrik orana yakın O₂ ve H₂ eldesinin ilgili

katalizörlerin VB enerji seviyelerinin PCN-222(H₂), PCN-222(Zn) ve PCN-222(Co) kıyasla daha pozitif olmasından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür.

- 4- Literatürde teorik hesaplamalar ligandan metale yük aktarımının UiO-66 yapısı ve M₆O₄(OH)₄ SBU biriminde (M = Zr, Hf, Th, Ti, U, or Ce) sadece Ce varlığında istemli olduğunu göstermiştir. Bu bilgi ışığında Zr temelli porfirinik MOF'ların en iyi bilinen iki üyesi olan PCN-222 ve MOF-525 ile Ce temelli CAU-19'un fotokatalitik etkinlikleri kıyaslanmıştır. Mikron boyutlu PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 yapısı literatüre benzer yöntem ile sentezlenmiş ve yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyonu PXRD, SEM, EDX, yüzey alanı analizi, termal analiz, DR-UV teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PXRD analizi sonucunda elde edilen piklerin "simulated" data ile aynı olması PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 yapılarının sentezinin başarı ile gerçekleştiğini göstermiştir. SEM analizi sonunda PCN-222 için eş morfolojili hegzagonal rodlar, MOF-525 için kübik birimler ve CAU-19 için tek kristal formda yapılar gözlenmiştir. PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 için partikül boyutlarının mikron mertebesinde olduğu saptanmıştır. Alınan EDX spektrumlarında Zr ve Ce metalinin varlığı gösterilmiştir. Termal analiz sonuçları PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 gözeneklerine hapsolmuş çözücü moleküllerinin başarı ile uzaklaştırıldığı göstermiştir. Elde edilen katalizörlerin band sınırları DR-UV ve Mott-Schottky analizleri sonrasında belirlenmiş ve sentezi gerçekleştirilen tüm katalizörlerin fotokatalitik yoldan suyu H₂ ve O₂'ye ayrıştırabilecek enerji seviyesinde olduğu belirlenmiştir.
- 5- CAU-19 için 15 saatin sonunda kümülatif olarak 624 µmol g⁻¹ H₂ elde edilirken, MOF-525 ve PCN-222 için sırasıyla 272 µmol g⁻¹ H₂ ve 331 µmol g⁻¹ H₂ elde edildiği belirlenmiştir. Literatür ile uyumlu olarak porfirinik MOF yapısındaki SBU biriminde Zr yerine Ce kullanılması ile H₂ ve O₂ eldesinde PCN-222'e kıyasla 2 kat ve MOF-525'e kıyasla neredeyse 2,5 kat artış saptanmıştır. Elde edilen görece yüksek katalitik aktivitenin seryum MOF'larda gözlenen yüksek ligandan metale yük aktarımına bağlı olduğu düşünülmüştür. İlaveten PCN-222, MOF-525 ve CAU-19 katalizörlüğünde H₂ ve O₂ oluşum mekanizmasını aydınlatmak amacıyla EIS çalışmaları yürütülmüştür. CAU-19 için gözlenen yüksek katalitik aktivite ile uyumlu olarak, katalizörlere ait Nyquist eğrilerinde düşük yük transfer direncini gösteren en küçük yay yarıçapı CAU-19 için elde edilmiştir.

- 6- TCPP ligandının aynı şartlar altında TCPyP ligandına göre H₂ üretimde daha aktif olduğu belirlenmiştir. Ancak katalizörün tekrar kullanılabilirlik testlerinde TCPP aktivitesini zamanla kaybederken TCPyP ile yürütülen deneylerde aktivite kaybı gözlenmemiştir. İlaveten TCPyP varlığında hidrojenin yanı sıra oksijen üretimi de gerçekleşirken, TCPP varlığında oksijen dedekte edilememiştir.



KAYNAKÇA

- Abe, T., Iwaya, H., Endo, M. ve Kaneko, M. (2000). Photoinduced hydrogen production using a multilayered molecular assembly composed of zinc tetraphenylporphine and Nafion® membrane, *Polym. Adv. Technol.*, 11, 167-171.
- Abe, R., Sayama, K. ve Arakawa, H. (2004). Dye-sensitized photocatalysts for efficient hydrogen production from aqueous I⁻ solution under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A*, 166, 115-122.
- Alvaro, M., Carbonell, E., Ferrer, B., Llabrés i Xamena, F.X. ve Garcia, H. (2007). Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF), *Chem. Eur. J.*, 13, 5106-5112.
- Armaroli, N. ve Balzani, V. (2007). The future of energy supply: challenges and opportunities, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 52-66.
- Armaroli, N. ve Balzani, V. (2011). The hydrogen issue, *ChemSusChem*, 4, 21-36.
- Baldoví, H.G., Latorre-Sánchez, M., Esteve-Adell, I., Khan, A., Asiri, A.M., Kosa, S.A. ve Garcia, H. (2016). Generation of MoS₂ quantum dots by laser ablation of MoS₂ particles in suspension and their photocatalytic activity for H₂ generation, *J. Nanoparticle Res.*, 18(240), 1-8.
- Ballesteros-Garrido, R., Baldoví, H.G., Latorre-Sanchez, M., Alvaro, M. ve Garcia, H. (2013). Photocatalytic hydrogen generation from water-methanol mixtures using halogenated reconstituted graphenes, *J. Mater. Chem. A*, 1, 11728-11734.
- Balzani, V., Moggi, L., Manfrin, M.F., Bolletta, F. ve Gleria, M. (1975). Solar energy conversion by water photodissociation: transition metal complexes can provide low-energy cyclic systems for catalytic photodissociation of water, *Science*, 189, 852-856.
- Barber, J. (2009). Photosynthetic energy conversion: natural and artificial, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 185-196.
- Bard, A.J. ve Fox, M.A. (1995). Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen, *Acc. Chem. Res.*, 28, 141-145.

- Berardi, S., Drouet, S., Francàs, L., Gimbert-Suriñach, C., Guttentag, M., Richmond, C., Stoll, T. ve Llobet, A. (2014). Molecular artificial photosynthesis, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 7501-7519.
- Bordiga, S., Lamberti, C., Ricchiardi, G., Regli, L., Bonino, F., Damin, A., Lillerud, K.P., Bjorgen, M. ve Zecchina, A. (2004). Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal–organic framework: ZnO quantum dot behaviour, *Chem. Commun.*, 20, 2300-2301.
- Bůžek, D., Zelenka, J., Ulbrich, P., Ruml, T., Křížová, I., Lang, J., Kubát, P., Demel, J., Kirakci, K. ve Lang, K. (2017). Nanoscaled porphyrinic metal–organic frameworks: photosensitizer delivery systems for photodynamic therapy, *J. Mater. Chem. B*, 5, 1815-1821.
- Cabrero-Antonino, M., Albero, J., García-Vallés, C., Alvaro, M., Navalon, S. ve Garcia, H. (2020). Plasma-Induced Defects Enhance the Visible-Light Photocatalytic Activity of MIL-125(Ti)-NH₂ for Overall Water Splitting, *Chem. Eur. J.*, 26, 15682-15689.
- Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. ve Lillerud, K.P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 13850-13851.
- Chen, Y. Z., ve Jiang, H. J. (2016). Porphyrinic Metal–Organic Framework Catalyzed Heck-Reaction: Fluorescence “Turn-On” Sensing of Cu(II) Ion, *Chem. Mater.*, 28, 6698-6704.
- Cohen, S.M. (2012). Postsynthetic methods for the functionalization of metal–organic frameworks, *Chem. Rev.*, 112, 970-1000.
- Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. ve Richoux, M.C. (1982). Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen, *Coord. Chem. Rev.*, 44(1), 83-126.
- Das, M.C., Xiang, S., Zhang, Z. ve Chen, B. (2011). Functional mixed metal–organic frameworks with metalloligands, *Angew. Chem.*, 50, 10510-10520.

- Dawson, J.K. (1974). Prospects for hydrogen as an energy resource, *Nature*, 249, 724–726.
- Dempsey, J.L., Brunschwig, B.S., Winkler, J.R. ve Gray, H.B. (2009). Hydrogen evolution catalyzed by cobaloximes, *Acc. Chem. Res.*, 42, 1995-2004.
- De Vos, A., Hendrickx, K., Van Der Voort, P., Van Speybroeck, V. ve Lejaeghere, K. (2017). Missing Linkers: An Alternative Pathway to UiO-66 Electronic Structure Engineering, *Chem. Mater.*, 29, 3006-3019.
- Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A.M. ve García, H. (2016). Metal–organic framework (MOF) compounds: photocatalysts for redox reactions and solar fuel production, *Angew. Chem.*, 55, 5414-5445.
- Dhanasekaran, T., Grodkowski, J., Neta, P., Hambright, P., Fujita, E. (1999). p-Terphenyl-sensitized photoreduction of CO₂ with cobalt and iron porphyrins. Interaction between CO and reduced metalloporphyrins, *J. Phys. Chem. A*, 103, 7742-7748.
- Du, P., Schneider, J., Luo, G., Brennessel, W.W. ve Eisenberg, R. (2009). Visible light-driven hydrogen production from aqueous protons catalyzed by molecular cobaloxime catalysts, *Inorg. Chem.*, 48, 4952-4962.
- Fateeva, A., Chater, P.A., Ireland, C.P., Tahir, A.A., Khimyak, Y.Z., Wiper, P.V., Darwent, J.R. ve Rosseinsky, M.J. (2012). A water-stable porphyrin-based metal-organic framework active for visible-light photocatalysis, *Angew. Chem.*, 51, 7440-7444.
- Feng, D., Gu, Z.Y., Li, J.R., Jiang, H.L., Wei, Z. ve Zhou, H.C. (2012). Zirconium-metalloporphyrin PCN-222: mesoporous metal-organic frameworks with ultrahigh stability as biomimetic catalysts, *Angew. Chem.*, 51, 10307-10310.
- Feng, D., Chung, W.-C., Wei, Z., Gu, Z.-Y., Jiang, H.-L., Chen, Y.-P., Darensbourg, D.J. ve Zhou, H.-C. (2013). Construction of ultrastable porphyrin Zr metal–organic frameworks through linker elimination, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 17105-17110.

- Fihri, A., Artero, V., Razavet, M., Baffert, C., Leibl, W., Fontecave, M. (2008). Cobaloxime-based photocatalytic devices for hydrogen production, *Angew. Chem*, 47, 564-567.
- Fu, Y., Sun, D., Chen, Y., Huang, R., Ding, Z., Fu, X. ve Li, Z. (2012). An amine-functionalized titanium metal–organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction, *Angew. Chem.*, 51, 3364-3367.
- Fujishima, A. ve Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37-38.
- Gelderman, K., Lee, L. Donne, S.W. (2007). Flat-band potential of a semiconductor: Using the Mott-Schottky equation, *J. Chem. Educ.*, 84(4), 685-692.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. ve Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, 110, 6595-6663.
- Hamad, S., Hernandez, N.C., Aziz, A., Ruiz-Salvador, A.R., Calero, S. ve Grau-Crespo, R. (2015). Electronic structure of porphyrin-based metal–organic frameworks and their suitability for solar fuel production photocatalysis, *J. Mater. Chem. A*, 3, 23458–23465.
- Hammond, A.L. (1972). Solar energy: the largest resource, *Science*, 177, 1088-1090.
- Hankin, A., Bedoya-Lora, F.E., Alexander, J.C., Reqoutz, A. ve Kelsall, G.H. (2019). Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls, *J. Mater. Chem. A*, 7, 26162-26176
- Harriman, A. (1981). Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins. Part 2.—Copper(II), chromium(III), manganese(III), iron(II) and iron(III) porphyrins, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, 77, 369-377.
- Harriman, A., Porter, G. ve Richoux, M.-C. (1981). Photosensitized reduction of water to hydrogen using water-soluble zinc porphyrins, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 2*, 77, 833-844.
- He, J., Wang, J., Chen, Y., Zhang, J., Duan, D., Wang, Y. ve Yan, Z. (2014). A dye-sensitized Pt@UiO-66(Zr) metal–organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production, *Chem. Commun.*, 50, 7063-7066.

- He, J., Fernández, C., Primo, A. ve Garcia, H. (2018). One-step preparation of large area films of oriented MoS₂ nanoparticles on multilayer graphene and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution, *Materials*, 11, 168-178.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. ve Bahnemann, D.W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
- Horiuchi, Y., Toyao, T., Saito, M., Mochizuki, K., Iwata, M., Higashimura, H., Anpo, M. ve Matsuoka, M. (2012). Visible-light-promoted photocatalytic hydrogen production by using an amino-functionalized Ti(IV) metal–organic framework, *J. Phys. Chem. C*, 116, 20848-20853.
- Hou, C.-C., Li, T.-T., Cao, S., Chen, Y. ve Fu, W.-F. (2015). Incorporation of a [Ru(dcbpy)(bpy)₂]²⁺ photosensitizer and a Pt(dcbpy)Cl₂ catalyst into metal–organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solution, *J. Mater. Chem. A*, 3, 10386-10394.
- Hynek, J., Ondrušová, S., Bůžek, D., Kovář, P., Rathouský, J. ve Demel, J. (2017). Postsynthetic modification of a zirconium metal–organic framework at the inorganic secondary building unit with diphenylphosphinic acid for increased photosensitizing properties and stability, *Chem. Commun.*, 53, 8557-8560.
- Garcia, A., Albero, J. ve García, H. (2017). Multilayer N-doped graphene films as photoelectrodes for H₂ evolution, *ChemPhotoChem*, 1, 388-392.
- Gascon, J., Hernández-Alonso, M.D., Almeida, A.R., van Klink, G.P.M., Kapteijn, F. ve Mul, G. (2008). Isorecticular MOFs as efficient photocatalysts with tunable band gap: an operando ftir study of the photoinduced oxidation of propylene, *ChemSusChem*, 1, 981-983.
- Gomes Silva, C., Luz, I., Llabres i Xamena, F.X., Corma, A. ve Garcia, H. (2010). Water stable Zr-benzenedicarboxylate metal-organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation, *Chem. Eur. J.*, 16, 11133-11138.
- Gutov, O.V., Bury, W., Gomez-Gualdron, D.A., Krungleviciute, V., Fairen-Jimenez, D., Mondloch, J.E., Sarjeant, A.A., Al-Juaid, S.S., Snurr, R.Q., Hupp, J.T., Yildirim, T. ve Farha, O.K. (2014). Water-stable zirconium-based metal–organic

- framework material with high-surface area and gas-storage capacities, *Chem. Eur. J.*, 20, 12389-12393.
- Günay-Semerci, T., İlkbaş, G., Gülmez, B. ve Çimen-Mutlu, Y. (2020). Heterogenization of Porphyrin into PCN-222 as Oxidation Catalysts: Comparison in Terms of Reusability, *ChemistrySelect*, 5, 14223-14228.
- Jia, H., Ma, D., Zhong, S., Li, L., Li, L., Xu, L. ve Li, B. (2019). Boosting photocatalytic activity under visible-light by creation of PCN-222/g-C₃N₄ heterojunctions, *Chem. Eng. J.*, 368, 165-174.
- Jiao, L., Wan, G., Zhang, R., Zhou, H., Yu, S.H. ve Jaing, H.L. (2018). From Metal–Organic Frameworks to Single-Atom Fe Implanted N-doped Porous Carbons: Efficient Oxygen Reduction in Both Alkaline and Acidic Media, *Angew. Chem.*, 57, 8525–8529.
- Johnston, L.J., De, Mayo, P. ve Wong, S.K. (1984). Surface photochemistry: decomposition of azobis(isobutyronitrile) on dry silica gel, *J. Org. Chem.*, 49, 20-26.
- Kalidindi, S.B., Nayak, S., Briggs, M.E., Jansat, S., Katsoulidis, A.P., Miller, G.J., Warren, J.E., Antypov, D., Corà, F., Slater, B., Prestly, M.R., Martí-Gastaldo, C. ve Rosseinsky, M.J. (2015). Chemical and structural stability of zirconium-based metal–organic frameworks with large three-dimensional pores by linker engineering, *Angew. Chem.*, 54, 221-226.
- Kataoka, Y., Sato, K., Miyazaki, Y., Masuda, K., Tanaka, H., Naito, S. ve Mori, W. (2009). Photocatalytic hydrogen production from water using porous material [Ru₂(p-BDC)₂]_n, *Energy Environ. Sci.*, 2, 397-400.
- Kean, S. (2009). Eco-alchemy in Alberta, *Science*. 326, 1052–1055.
- Keller, P., Moradpour, A., Amouyal, E. ve Kagan, H.B. (1980). Hydrogen production by visible-light using viologen-dye mediated redox cycles, *Nouv. J. Chim.*, 4, 377-384.

- Khajavi, H., Gascon, J., Schins, J.M., Siebbeles, L.D.A. ve Kapteijn, F. (2011). Unraveling the optoelectronic and photochemical behavior of Zn₄O-based metal organic frameworks, *J. Phys. Chem. C*, 115, 12487-12493.
- Kiwi, J. ve Grätzel, M. (1979). Hydrogen evolution from water induced by visible light mediated by redox catalysis, *Nature*, 281, 657.
- Ladomenou, K., Natali, M., Iengo, E., Charalampidis, G., Scandola, F., Coutsolelos, A.G. (2015). Photochemical hydrogen generation with porphyrin-based systems, *Coord. Chem. Rev.*, 304-305, 38-54.
- Latorre-Sánchez, M., Lavorato, C., Puche, M., Fornés, V., Molinari, R. ve Garcia, H. (2012) Visible-light photocatalytic hydrogen generation by using dye-sensitized graphene oxide as a photocatalyst, *Chem. Eur. J.*, 18, 16774-16783.
- Latorre-Sánchez, M., Primo, A. ve García, H. (2013). P-doped graphene obtained by pyrolysis of modified alginate as a photocatalyst for hydrogen generation from water–methanol mixtures, *Angew. Chem.*, 52, 11813-11816.
- Latorre-Sánchez, M., Esteve-Adell, I., Primo, A. ve García, H. (2015). Innovative preparation of MoS₂–graphene heterostructures based on alginate containing (NH₄)₂MoS₄ and their photocatalytic activity for H₂ generation, *Carbon*, 81, 587-596.
- Laurier, K.G.M., Vermoortele, F., Ameloot, R., De Vos, D.E., Hofkens, J. ve Roeloffs, M.B.J. (2013). Iron(III)-based metal–organic frameworks as visible light photocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 14488-14491.
- Lavorato, C., Primo, A., Molinari, R. ve García, H. (2014). Natural Alginate as a graphene precursor and template in the synthesis of nanoparticulate ceria/graphene water oxidation photocatalysts, *ACS Catal.*, 4, 497-504.
- Li, Z., Luo, W., Zhang, M., Feng, J. ve Zou, Z. (2013). Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook, *Energy Environ. Sci.*, 6, 347-370.

- Linsebigler, A.L., Lu, G. ve Yates, J.T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758.
- Liu, Y., Howarth, A.J., Hupp, J.T. ve Farha, O.K. (2015). Selective photooxidation of a mustard-gas simulant catalyzed by a porphyrinic metal–organic framework, *Angew. Chem.*, 54, 9001-9005.
- Llabrés i Xamena, F.X., Corma, A. ve Garcia, H. (2007). Applications for metal–organic frameworks (MOFs) as quantum dot semiconductors, *J. Phys. Chem. C*, 111, 80-85.
- Long, J., Wang, S., Ding, Z., Wang, S., Zhou, Y., Huang, L. ve Wang, X. (2012). Amine-functionalized zirconium metal–organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformations, *Chem. Commun.*, 48, 11656-11658.
- Mateo, D., Esteve-Adell, I., Albero, J., Royo, J.F.S., Primo, A. ve Garcia, H. (2016). 111 oriented gold nanoplatelets on multilayer graphene as visible light photocatalyst for overall water splitting, *Nat. Commun.*, 7(11819), 1-8.
- Mateo, D., Santiago-Portillo, A., Albero, J., Navalon, S., Alvaro, M. ve Garcia, H. (2019). Long-Term Photostability in Terephthalate Metal–Organic Frameworks, *Angew. Chem.*, 131, 18007-18012.
- Mateo, D., Esteve-Adell, I., Albero, J., Primo, A. ve García, H. (2017). Oriented 2.0.0 Cu₂O nanoplatelets supported on few-layers graphene as efficient visible light photocatalyst for overall water splitting, *Appl. Catal. B Environ.*, 201, 582-590.
- McCrory, C.C.L., Uyeda, C. ve Peters, J.C. (2012). Electrocatalytic hydrogen evolution in acidic water with molecular cobalt tetraazamacrocycles, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 3164-3170.
- Merki, D., Vrubel, H., Rovelli, L., Fierro, S. ve Hu, X. (2012). Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen evolution, *Chem. Sci.*, 3, 2515–2525.

- Merki, D., Vrubel, H., Rovelli, L., Fierro, S. ve Hu, X. (2012). Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen evolution, *Chem. Sci.*, 3, 2515-2525.
- Mondloch, J.E., Bury, W., Fairen-Jimenez, D., Kwon, S., DeMarco, E.J., Weston, M.H., Sarjeant, A.A., Nguyen, S.T., Stair, P.C., Snurr, R.Q., Farha, O.K. ve Hupp, J.T. (2013). Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal–organic framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 10294-10297.
- Montes-Navajas, P., Serra, M., Corma, A. ve Garcia, H. (2014). Contrasting photocatalytic activity of commercial TiO₂ samples for hydrogen generation, *Catal. Today*, 225, 52-54.
- Moreira, L.M., Vieira dos Santos, F., Lyon, J.P., Maftoum-Costa, M., Pacheco-Soares, C. ve Soares da Silva, N. (2008). Photodynamic therapy: porphyrins and phthalocyanines as photosensitizers, *Aust. J. Chem.*, 61, 741-754.
- Morris, W., Voloskiy, B., Demir, S., Gandara, F., McGrier, P.L., Furukawa, H., Cascio, D., Stoddart, J.F. ve Yaghi, O.M. (2012). Synthesis, structure, and metalation of two new highly porous zirconium metal-organic frameworks, *Inorg. Chem.*, 51, 6443-6445.
- Nasalevich, M.A., van der Veen, M., Kapteijn, F. ve Gascon, J. (2014). Metal–organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges, *CrystEngComm*, 16, 4919-4926.
- Nasalevich, M.A., Hendon, C.H., Santaclara, J.G., Svane, K., van der Linden, B., Veber, S.L., Fedin, M.V., Houtepen, A.J., van der Veen, M.A., Kapteijn, F., Walsh, A. ve Gascon, J. (2016). Electronic origins of photocatalytic activity in d⁰ metal organic frameworks, *Sci. Rep.*, 6, 1-9.
- Natali, M., Luisa, A., Iengo, E. ve Scandola, F. (2014). Efficient photocatalytic hydrogen generation from water by a cationic cobalt(II) porphyrin, *Chem. Commun.*, 50, 1842-1844.
- Neațu, Ș., Puche, M., Fornés, V. ve Garcia, H. (2014). Cobalt-containing layered or zeolitic silicates as photocatalysts for hydrogen generation, *Chem. Commun.*, 50, 14643-14646.

- Nocera, D.G. (2012). The artificial leaf, *Acc. Chem. Res.*, 45, 767–776.
- Okonkwa, T. (2017). How International Law Can Deal with Lack of Sanctions and Binding Targets in the Paris Agreement, *J. Sustain. Dev.*, 10, 225-233.
- Olah, G.A., Goeppert, A. ve Prakash, G.K.S. (2006). Beyond oil and gas: the methanol economy, *Wiley-VCH, Weinheim*.
- Paille, G., Gomez-Mingot, M., Roch-Marchal, C., Lassalle-Kaiser, B., Mialane, P., Fontecave, M., Mellot-Draznieks, C. ve Dolbecq, A. (2018). A fully noble metal-free photosystem based on cobalt-polyoxometalates immobilized in a porphyrinic metal–organic framework for water oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 3613-3618.
- Park, J., Jiang, Q., Feng, D., Mao, L. ve Zhou, H.-C. (2016). Size-controlled synthesis of porphyrinic metal–organic framework and functionalization for targeted photodynamic therapy, *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 3518-3525.
- Peng, G., Albero, J., Garcia, H. ve Shalom, M. (2018). A Water-splitting carbon nitride photoelectrochemical cell with efficient charge separation and remarkably low onset potential, *Angew. Chem.*, 130, 16033-16037.
- Press, Cambridge, MA.*
- Rakowski DuBois, M. ve DuBois, D.L. (2009). The roles of the first and second coordination spheres in the design of molecular catalysts for H₂ production and oxidation, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 62-72.
- Ramamurthy, V., Corbin, D.R., Turro, N.J., Zhang, Z. ve Garcia Garibay, M.A. (1991). Modification of photochemical reactivity by zeolites. A comparison between zeolite-solvent slurry and dry solid photolyses, *J. Org. Chem.*, 56, 255-261.
- Razavet, M., Artero, V. ve Fontecave, M. (2005). Proton electroreduction catalyzed by cobaloximes: functional models for hydrogenases, *Inorg. Chem.*, 44, 4786-4795.
- Rhauderwiek, T., Heidenreich, N., Reinsch, H., Øien-Ødegaard, S., Lomachenko, K.A., Rütt, U., Soldatov, A.V., Lillerud, K.P. ve Stock, N. (2017). Co-Ligand Dependent Formation and Phase Transformation of Four Porphyrin-Based Cerium Metal–Organic Frameworks, *Cryst. Growth Des.*, 17, 3462–3474.

- Sabatini, R.P., McCormick, T.M., Lazarides, T., Wilson, K.C., Eisenberg, R. ve McCamant, D.W. (2011). Intersystem crossing in halogenated bodipy chromophores used for solar hydrogen production, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 223-227.
- Sasan, K., Lin, Q., Mao, C. ve Feng, P. (2014). Incorporation of iron hydrogenase active sites into a highly stable metal–organic framework for photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Commun.*, 50, 10390-10393.
- Sastre, F., Oteri, M., Corma, A. ve García, H. (2013). Photocatalytic water gas shift using visible or simulated solar light for the efficient, room-temperature hydrogen generation, *Energy Environ. Sci.*, 6, 2211-2215.
- Scaiano, J.C. ve García, H. (1999). Intrazeolite photochemistry: toward supramolecular control of molecular photochemistry, *Acc. Chem. Res.*, 32, 783-793.
- Serra, M., Baldovi, H.G., Alvaro, M. ve Garcia, H. (2015). Doped framework iron hydroxyl phosphate as photocatalyst for hydrogen production from water/methanol mixtures, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015(25), 4237-4243.
- Serra, M., Khan, A., Asihi, A.M., Kosa, S.A. ve Garcia, H. (2015). Photocatalytic hydrogen generation from water–methanol mixtures using “black” anatase obtained by annealing of titanate nanotubes, *Mater. Today Commun.*, 4, 63-68.
- Serra, M., Baldovi, H.G., Albarracin, F. ve Garcia, H. (2016). Visible light photocatalytic activity for hydrogen production from water–methanol mixtures of open-framework V-doped mixed-valence titanium phosphate, *Appl. Catal. B Environ.*, 183, 159-167.
- Shen, L., Wu, W., Liang, R., Lin, R. ve Wu, L. (2013). Highly dispersed palladium nanoparticles anchored on UiO-66(NH₂) metal-organic framework as a reusable and dual functional visible-light-driven photocatalyst, *Nanoscale*, 5, 9374-9382.
- Shi, L., Yang, L., Zhang, H., Chang, K., Zhao, G., Kako, T. ve Ye, J. (2018). Implantation of Iron(III) in porphyrinic metal organic frameworks for highly improved photocatalytic performance, *Appl. Catal. B: Environ.*, 224, 60-68.
- Smil, V. (2003). Energy at the crossroads: global perspectives and uncertainties, *MIT*

- Son, H.-J., Jin, S., Patwardhan, S., Wezenberg, S.J., Jeong, N.C., So, M., Wilmer, C.E., Sarjeant, A.A., Schatz, G.C., Snurr, R.Q., Farha, O.K., Wiederrecht, G.P. ve Hupp, J.T. (2013). Light-harvesting and ultrafast energy migration in porphyrin-based metal–organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 862-869.
- Stryer, L., Reginald, H. ve Garrett, C. M. G. (1981). *Biochemistry*, WH Freeman, 1.
- Sun, D., Fu, Y., Liu, W., Ye, L., Wang, D., Yang, L., Fu, X. ve Li, Z. (2013). Studies on photocatalytic CO₂ reduction over NH₂-UiO-66(Zr) and its derivatives: towards a better understanding of photocatalysis on metal–organic frameworks, *Chem. Eur. J.*, 19, 14279-14285.
- Tachikawa, T., Choi, J.R., Fujitsuka, M. ve Majima, T. (2008). Photoinduced charge-transfer processes on MOF-5 nanoparticles: elucidating differences between metal-organic frameworks and semiconductor metal oxides, *T J. Phys. Chem. C*, 112, 14090-14101.
- Tan, Y.-X., He, Y.-P. ve Zhang, J. (2012). Cluster-organic framework materials as heterogeneous catalysts for high efficient addition reaction of diethylzinc to aromatic aldehydes, *Chem. Mater.*, 24, 4711-4716.
- Tran, P.D., Nguyen, M., Pramana, S.S., Bhattacharjee, A., Chiam, S.Y., Fize, J., Field, M.J., Artero, V., Wong, L.H., Loo, J. ve Barber, J. (2012). Copper molybdenum sulfide: a new efficient electrocatalyst for hydrogen production from water, *Energy Environ. Sci.*, 5, 8912–8916.
- Vicedo-Cabrera, A.M., Guo, Y., Sera, F., Huber, V., Schleussner, C.F., Mitchell, D., Tong, S., Coelho, M.S.Z.S, Saldiva, P.H.N, Lavigne, E., Correa, P., Ortega, N., Kan, H., Osorio, S., Kysely, J., Urban, A., Jaakkola, J., Rytö, N., Pascal, M., Goodman, P., Zeka, A., Michelozzi, P., Scortichini, M., Hashizume, M., Honda, Y., Hurtado-Diaz, M., Cruz, J., Seposo, X., Kim, H., Tobias, A., Iniguez, C., Forsberg, B., Aström, D., Ragettli, M.S., Rössli, M., Guo, Y.L., Wu, C.F., Zanobetti, A., Schwartz, J., Bell, L.M., Dang, T.N., Van, D.D., Heaviside, C., Vardoulakis, S., Hajat, S., Haines, A., Armstrong, B., Ebi, K.L. ve Gasparrini, A. (2018). Temperature-related mortality impacts under and beyond Paris Agreement climate change scenarios, *Clim. Change*, 150, 391-402.

- Wang, D.-E., Deng, K.-J., Lv, K.-L., Wang, C.-G., Wen, L.-L. ve Li, D.-F. (2009). Structures, photoluminescence and photocatalytic properties of three new metal–organic frameworks based on non-rigid long bridges, *CrystEngComm*, 11, 1442-1450.
- Wang, C. ve Lin, W. (2011). Diffusion-controlled luminescence quenching in metal–organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 4232-4235.
- Wang, C., Xie, Z., deKrafft, K.E., Lin, W. (2011). Doping metal–organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 13445-13454.
- Wang, C., deKrafft, K.E., Lin, W. (2012). Pt nanoparticles@photoactive metal–organic frameworks: efficient hydrogen evolution via synergistic photoexcitation and electron injection, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 7211-7214.
- Wang, J.-L., Wang, C. ve Lin, W. (2012). Metal–organic frameworks for light harvesting and photocatalysis, *ACS Catal.*, 2, 2630-2640.
- Wen, L.-L., Wang, F., Feng, J., Lv, K.-L., Wang, C.-G. ve Li, D.-F. (2009). Structures, photoluminescence, and photocatalytic properties of six new metal–organic frameworks based on aromatic polycarboxylate acids and rigid imidazole-based synthons, *Cryst. Growth Des.*, 9, 3581-3589.
- Wen, L., Zhou, L., Zhang, B., Meng, X., Qu, H. ve Li, D. (2012). Multifunctional amino-decorated metal–organic frameworks: nonlinear-optic, ferroelectric, fluorescence sensing and photocatalytic properties, *J. Mater. Chem.*, 22, 22603-22609.
- Wu, X.P., Gagliardi, L. ve Truhlar, D.G. (2018). Cerium Metal–Organic Framework for Photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 7904-7912.
- Xiao, J.-D., Shang, Q., Xiong, Y., Zhang, Q., Luo, Y., Yu, S.-H. ve Jiang, H.-L. (2016). Boosting photocatalytic hydrogen production of a metal–organic framework decorated with platinum nanoparticles: the platinum location matters, *Angew. Chem.*, 55, 9389-9393.
- Xu, H.-Q., Hu, J., Wang, D., Li, Z., Zhang, Q., Luo, Y., Yu, S.-H. ve Jiang, H.-L. (2015). Visible-light photoreduction of CO₂ in a metal–organic framework: boosting

electron–hole separation via electron trap states, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 13440-13443.

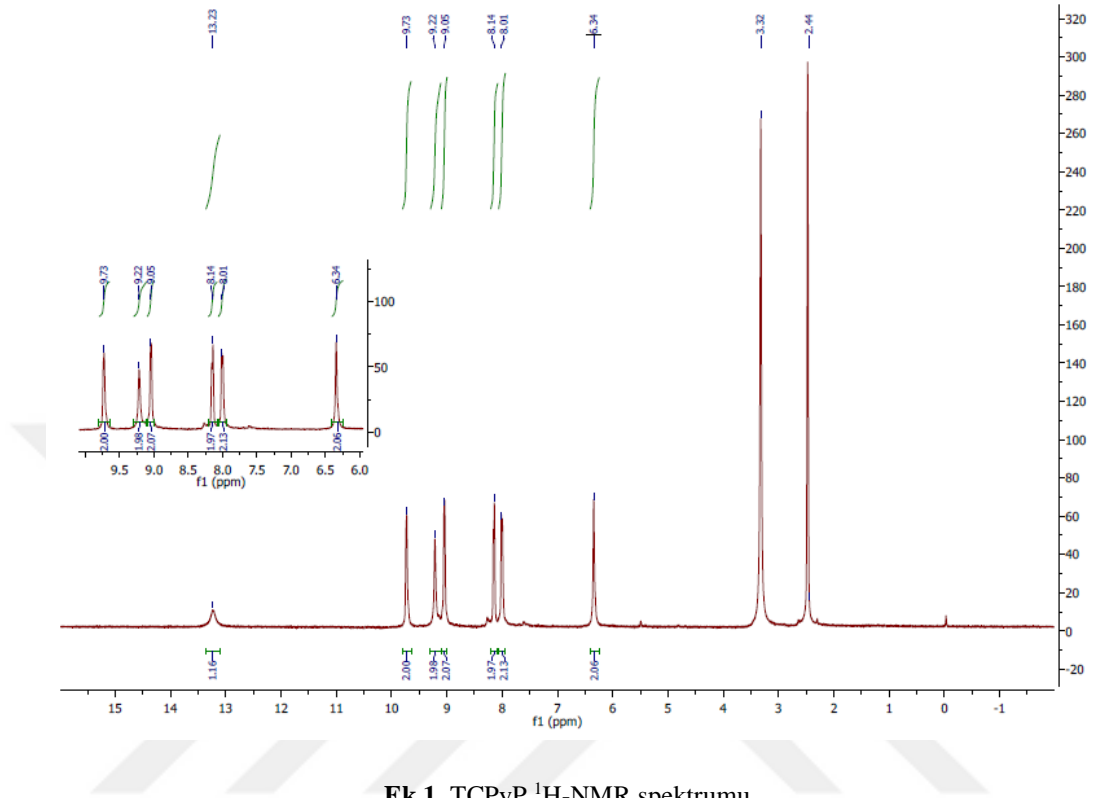
Xu, C., Liu, H., Li, D., Su, J.-H. ve Jiang, H.-L. (2018). Direct evidence of charge separation in a metal–organic framework: efficient and selective photocatalytic oxidative coupling of amines via charge and energy transfer, *Chem. Sci.*, 9, 3152-3158.

Youngblood, W.J., Lee, S.-H.A., Maeda, K. ve Mallouk, T.E. (2009). Visible light water splitting using dye-sensitized oxide semiconductors, *Acc. Chem. Res.*, 42, 1966-1973.

Zhu, M., Dong, Y., Du, Y., Mou, Z., Liu, J., Yang, P. ve Wang, X. (2012). Photocatalytic hydrogen evolution based on efficient energy and electron transfers in donor–bridge–acceptor multibranched-porphyrin-functionalized platinum nanocomposites, *Chem. Eur. J.*, 18, 4367-4374.

Zhu, M., Du, Y., Yang, P. ve Wang, X. (2013). Donor–acceptor porphyrin functionalized Pt nano-assemblies for artificial photosynthesis: a simple and efficient homogeneous photocatalytic hydrogen production system, *Catal. Sci. Technol.*, 3, 2295-2302.

EKLER



Ek 1. TCPyP $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Tuğçe GÜNAY SEMERCİ

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise: Kılıçarslan Lisesi, 2007

Lisans: Anadolu Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2012

Yükseklisans: Anadolu Üniversitesi, Fizikokimya Bilim Dalı, 2015

Mesleki Deneyim:

Farma-tek, AR-GE Uzman Yardımcısı, 2021-devam ediyor

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

Günay, T., Çimen, Y., Karabacak, R.B. ve Türk, H. (2016). "Oxidation of thymol and carvacrol to thymoquinone with KHSO_5 catalyzed by iron phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol-water mixture", *Catal. Lett.*, 146, 2306-2312.

Günay, T., Çimen, Y. (2017). "Degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol with peroxymonosulfate catalyzed by soluble and supported iron porphyrins", *Environ. Pollut.*, 231, 1013-1020.

Semerci-Günay, T., İlkbaş, G., Gülmez, B., Mutlu-Çimen, Y. (2019), "Heterogenization of Porphyrin into PCN-222 as Oxidation Catalysts: Comparison in Terms of Reusability", *ChemistrySelect*, 44, 14223-14228.

Mutlu-Çimen, Y., **Semerci-Günay, T.**, Türk, H. (2019). "Oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol with *tert*-butyl hydroperoxide catalyzed by iron porphyrin tetrasulfonate, iron porphyrin tetracarboxylate and their supported analogues in a water-methanol mixture", *J. Hazard. Mater.*, 371, 280-287.

Çiftlik, A., **Günay-Semerci, T.**, Şahin, O. ve Semerci, F. (2021). “Two-dimensional metal–organic framework nanostructures based on 4,4'-sulfonyldibenzoate for photocatalytic degradation of organic dyes”, *Cryst. Growth Des.*, 21, 3364-3374.

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

Çimen, Y. ve **Günay, T.** (2017). “2,4,6-Triklorofenolün Çeşitli Oksidantlarla Farklı Metal İyonlarını İçeren Tetrafenilporfirin Tetrasülfonat Katalizörlüğünde Oksidasyonu”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17, 449-459

Çimen, Y. ve **Günay, T.** (2017). “2,6-Di-*tert*-Butilfenolün Çeşitli Oksidantlarla [5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato] kobalt(II) Katalizöründe Oksidasyonu”, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21, 1307-1316.

Ödüller

27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, Türkiye, 2015. (**En iyi poster ödülü**)

TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı 2018/2.dönem bursiyerliği.