



TARSUS
ÜNİVERSİTESİ

T.C.
TARSUS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN
SUBFTALOSİYANİN TEMELLİ FOTOKATALİZÖRLER

AŞKIN KİLLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TARSUS – 2023

T.C.
TARSUS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN
SUBFTALOSİYANİN TEMELLİ FOTOKATALİZÖRLER

AŞKIN KİLLİ

Danışman: Prof. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TARSUS- 2023

Tarsus Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürlüğüne;

Bu çalışma, jüri tarafından Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan:
(Danışman)

Üye:

Üye:

Yukarıdaki Jüri kararı Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../2023 tarih ve/.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim elemanlarına ait olduklarını onaylarım.
.../.../2023

Prof. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR
Enstitü Müdürü

NOT: Bu tezde kullanılan ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

ETİK BEYANI

Tarsus Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde ve ortaya çıkan sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim. / / 2023

İMZA

Aşkın KİLLİ

ÖZET

FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN SUBFTALOSİYANİN TEMELLİ FOTOKATALİZÖRLER

AŞKIN KİLLİ

Yüksek Lisans Tezi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU

Ocak 2023, 127 sayfa

Günümüzdeki enerji ihtiyacının büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kaynakların sınırlı olması ve kullanımı sonucu sera gazı (CO_2 , NO_x , SO_x vb.) emisyonuna sebep olması çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacı göz önüne sermektedir. Özellikle, artan enerji talebi için birincil enerji kaynağı olarak fosil yakıtların kullanılması, yakın gelecekte küresel kaynakların tükeneceğine işaret etmektedir. Fosil yakıtların çevresel etkileri ile kıyaslandığında hidrojen tek yanma ürünü olarak suyu oluşturmasından dolayı geleceğin umut verici temiz enerji kaynaklarından. Hidrojen sıfır emisyonlu bir enerji taşıyıcısı olup hem yakıt olarak hem de elektrik üretiminde kullanılmasının yanı sıra birçok katma değerli hammaddelerin üretiminde kullanılması açısından fosil yakıtlara alternatif bir enerji kaynağıdır. Hidrojen doğada saf halde bulunmayıp, hidrojen zengin kaynaklardan elde edilmektedir. Hidrojen üretimi için farklı yöntemler bulunmasına rağmen çok az bir kısmı çevre dostu olarak kabul görmektedir, zira günümüzde H_2 üretiminin büyük bir kısmı sera gazı emisyonlarına neden olan geleneksel fosil yakıt reformuna dayanmaktadır. Hidrojen üretimi için ideal kaynak su olmakla beraber sudan hidrojen üretimi için yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması son yıllardaki bilimsel araştırmaların önceliğini oluşturmaktadır. Zira, güneş enerjisi kullanılarak suyun fotokatalitik olarak ayrıştırılmasıyla hidrojen (H_2) üretimi, fosil yakıtların kontrolsüz kullanımından kaynaklanan çevre ve enerji sorununun üstesinden gelmek için en cazip çözümlerden birini temsil etmektedir.

Fotokatalitik su ayırma sistemleri üç ana bileşenden oluşur: suyu H_2 'ye dönüştürmek için güneş enerjisini kullanan belirli bir fotokatalizör (tipik olarak metal oksit bazlı bir yarı iletken) ve aktif katalitik merkezler olarak hizmet veren genellikle asil metal nanopartiküllerden oluşan bir yardımcı katalizör vardır. Ek olarak bir elektron verici malzeme (SED), fotokatalizörleri yenileyerek yalnızca suyun H_2 'ye indirgeme reaksiyonunu optimize etmek için kullanılır. Fotokatalitik su ayırma sistemlerinde çok sayıda inorganik veya organik yarı iletken bazlı fotokatalizör kullanılmış ve umut verici sonuçlar elde edilmiş olsa da bunların çoğu, yüksek ışık toplama kapasitesi, verimli yük ayrımı gibi fotokatalitik sistemler için önemli kriterleri karşılamakta yetersiz kalmaktadır.

Bu tür zorlukların üstesinden gelmek için hem ışık hasadı yeteneğini geliştirmek hem de bant yapısını optimize etmek için heteroeklem tabanlı sistem (p-n bağlantısı), Z şeması konfigürasyonu ve yarı iletkenlerin boya ile duyarlılaştırılması gibi çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Boyaya duyarlı güneş pillerinden ilham alan boyaya duyarlı fotokatalizörlerin geliştirilmesi, görünür ışık ışıması altında fotokatalitik su ayırmayı gerçekleştirmek için en umut verici yaklaşımlardan biri olarak kabul edilmektedir. Bugüne kadar birçok boya metal oksit temelli yarıiletkenlere entegre edilerek katalitik uygulamalarda kullanılmıştır. Öte yandan boya duyarlı sistemlerin en büyük dezavantajı kullanılan boyaların düzlemsel konjuge yapılarından ileri gelmektedir. Zira, ışık absorblama kapasitesi organik boyalarda konjugasyon ile ilişkili olup, düzlemsel π konjuge sistemleri güneş emisyonunun uzun dalga boyunda absorbsiyon yaparken, moleküller arasında π - π etkileşimlere sebep olarak agregasyon sorununu da beraberinde getirir. Agregasyon özellikle elektron transfer mekanizmalarında ışık ile oluşan yüklerin rekombinasyonuna sebep olarak sistemin verimini düşür. Bu anlamda fotokatalitik sistemlerde katalizörün katalitik performansı artırmak için kullanılacak boyaların hem uzun dalga boyunda absorbsiyon yapması, uygun HOMO-LUMO enerji seviyesine sahip olması hem de agregasyon yapmaması gerekir.

Subftalosiyaninler (SubPc), merkezinde bor atomu bulunan üç izoindol üniteden oluşan yapılardır. Konik yapıya sahip bu aromatik bileşikler, sahip oldukları geometriden dolayı genel aromatik bileşiklerin aksine organik çözenlerde agregasyon göstermezler. Subftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında, Q (500-700 nm) ve Soret (300 nm) bant olmak üzere karakteristik iki şiddetli bant gözlenir. SubPc'nin absorbsiyon aralıkları periferel konumuna bağlanan donör veya akseptör gruplar ile istenilen uygulama alanına göre daha uzun dalga boyuna kaydırılabilir. Bu özelliklerinden dolayı SubPc'ler ışık absorblayıcı molekül olarak ışık yayan diyotlar, fotodinamik terapi ve fotovoltaiik başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Öte yandan SubPc bileşiklerinin fotokatalitik H₂ üretimine kullanıldığı literatürde oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, aksiyal ve periferel konumda bağlı farklı grupların yer aldığı SubPc molekülleri sentezlenmiştir. Yeni subftalosiyanin bileşikleri içerdikleri karboksil grubu ile yarı iletken olarak kullanılan TiO₂'ye bağlanarak SubPc-TiO₂ fotokatalizörleri elde edilmiştir. SubPc-TiO₂ fotokatalizörlerinin sudan hidrojen üretim performansı elektron verici olarak trietanol amin içeren fotokatalitik sistemlerde test edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Subftalosiyanin, Fotokatalitik Hidrojen Üretimi, Hidrojen Enerjisi

ABSTRACT

SUBPHTALOCYANINE BASED PHOTOCATALYSTS FOR PHOTOCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION

AŞKIN KİLLİ

Master Thesis, Department of Energy Systems Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU

January 2023, 127 pages

The vast majority of today's energy needs are met from fossil fuels. Greenhouse gases (CO_2 , NO_x , SO_x , etc.) as a result of limited fossil resources and their use. The fact that it causes emissions shows the need for environmentally friendly renewable energy sources. In particular, the use of fossil fuels as the primary energy source for increasing energy demand indicates that global resources will be depleted in the near future. Compared to the environmental effects of fossil fuels, hydrogen is one of the promising clean energy sources of the future because it forms water as the only combustion product. Hydrogen is a zero-emission energy carrier and is an alternative energy source to fossil fuels in terms of being used both as a fuel and in electricity generation, as well as being used in the production of many value-added raw materials. Hydrogen is not found in pure form in nature, but is obtained from hydrogen-rich sources. Although there are different methods for hydrogen production, very few of them are considered environmentally friendly, because today most of the H_2 production is based on traditional fossil fuel reform, which causes greenhouse gas emissions. Although the ideal source for hydrogen production is water, the use of renewable energy sources for hydrogen production from water has been a priority of scientific research in recent years. Because the production of hydrogen (H_2) by photocatalytic decomposition of water using solar energy represents one of the most attractive solutions to overcome the environmental and energy problem caused by the uncontrolled use of fossil fuels.

Photocatalytic water splitting systems are consists of three main components: a specific photocatalyst (typically a metal oxide-based semiconductor) that uses solar energy to convert water to H_2 , and a cocatalyst, usually noble metal nanoparticles, that serve as active catalytic centers. In addition, an electron donor material (SED) is used to regenerate photocatalysts, optimizing the reduction reaction of water to H_2 only.

Although many inorganic or organic semiconductor-based photocatalysts have been used and promising results have been obtained in photocatalytic water splitting systems, most of them fail to meet important criteria for photocatalytic systems such as high light collecting capacity, efficient charge separation. To overcome such difficulties, various strategies such as heterojunction based system (p-n junction), Z-scheme configuration and dye sensitization of semiconductors have been developed to both improve the light harvesting ability and optimize the band structure.

The development of dye-sensitized photocatalysts inspired by dye-sensitized solar cells is recognized as one of the most promising approaches to realize photocatalytic water splitting under visible light irradiation. To date, many dyes have been integrated into metal oxide-based semiconductors and used in catalytic applications. On the other hand, the biggest disadvantage of dye sensitive systems comes from the planar conjugated structures of the dyes used. Because the light absorption capacity is related to the conjugation in organic dyes, while the planar π conjugated systems absorb the long wavelength of the solar emission, it also brings the aggregation problem by causing π - π interactions between the molecules. Aggregation reduces the efficiency of the system by causing the recombination of charges formed by light, especially in electron transfer mechanisms. In this sense, the dyes to be used to increase the catalytic performance of the catalyst in photocatalytic systems should both absorb at long wavelengths, have the appropriate HOMO-LUMO energy level and not aggregate.

Subphthalocyanines (SubPc) are structures consisting of three isoindole units with a boron atom in the center. These aromatic compounds with a conical structure, unlike general aromatic compounds due to their geometry, don't show aggregation in organic solvents. In the UV-Vis spectra of subphthalocyanines, two characteristic severe bands are observed, namely the Q (500-700 nm) and the Soret (300 nm) band. The absorption ranges of SubPc can be shifted to a longer wavelength according to the desired application area by donor or acceptor groups connected to its peripheral location. Due to these properties, SubPcs are used in many fields, especially light-emitting diodes, photodynamic therapy and photovoltaics as light-absorbing molecules. On the other hand, there are quite a limited number of studies in the literature in which SubPc compounds are used for photocatalytic H_2 production.

In this master's thesis study, SubPc molecules with different groups connected in axial and peripheral positions were synthesized. New subphthalocyanine compounds were obtained from SubPc-TiO₂ photocatalysts by binding to TiO₂, which is used as a semiconductor, with the carboxyl group they contain. The hydrogen production performance of SubPc-TiO₂ photocatalysts from water has been tested in photocatalytic systems containing triethanol amine as an electron donor.

Keywords: Subphthalocyanine, Photocatalytic Hydrogen Production, Hydrogen Energy

ÖNSÖZ

Tarsus Üniversitesi bünyesinde yüksek lisans tezi olarak hazırlayıp sunmuş olduğum bu çalışma (Proje No: 121Z232) TÜBİTAK tarafından finansal açıdan desteklenmiştir. Yapılan finansal katkılardan dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitim sürecim boyunca beni güler yüzlü edasıyla karşılayan ve yapılan çalışmalarda daha iyi verim almam için elinden gelen imkanları sunmuş olan Tarsus Üniversitesi Rektörü Sn. Prof. Dr. Orhan AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitim ve tez dönemim boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen çıkmaza düştüğümde beni oradan çıkarıp doğru yolu göstererek iyi işler çıkarmamda rol model olan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU'na teşekkür ve minnettarlarımı sunarım.

Sahip olduğu bilgi ve deneyimlerini akademik ya da yaşam hayatıma katkı sağlayarak bana aktaran, zor zamanımda ailemin yokluğunu hissettirmeyip elimden tutan bizim değil hayatın bizden korkması gerektiğini öğreten ve dirençli bireyler yetiştiren cesur ve saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Yapılan çalışmalar sırasında katkılarından dolayı laboratuvar ekibime, Dr. Öğr. Üyesi Abdülcelil YÜZER ve Dr. Öğr. Üyesi Ersan HARPUTLU 'ya teşekkür ederim.

Gerek şehir içi gerekse şehir dışındaki eğitim hayatım boyunca beni sürekli destekleyen ve aldığım kararlara saygı göstererek hayata erken atılmamı sağlayarak çalışkan azimli bir kişiliğe sahip olmamı ve de bu azmin sonucunda elde ettiğim başarılarımın ve sevinçlerin altında imzası bulunan annem Sevilay KİLLİ ve babam Mehmet KİLLİ'ye ve de hüznü zamanımda beni motive eden diğer bir minik motivasyon kaynağım olan kardeşim Yağmur KİLLİ'ye minnettar olduğumu belirterek sonsuz teşekkürlerimi sunarım

*Kendimi bildim bileli bana koşulsuzca sevildiğimi
hissettiren annem ve babama...*

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
KISALTMALAR	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
TABLolar LİSTESİ	xvii
GİRİŞ.....	1

BÖLÜM I

ENERJİ KAYNAKLARI VE HİDROJEN ENERJİSİ

1.1.Fosil Yakıtların Mevcut Olduğu Dönem	3
1.2.Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	3
1.3.Hidrojen Enerjisi.....	5
1.3.1.Hidrojenin Fiziksel Özellikleri.....	5
1.3.2.Hidrojenin Kimyasal Özellikleri	6
1.3.3.Hidrojen Enerjisinin Avantajları	6
1.3.4.Hidrojen Enerjisinin Dezavantajları.....	7
1.3.5.Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılması	7
1.4.Yakıt Hücreleri	8

BÖLÜM II

HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.1. Metan Buhar Reformasyonu.....	13
2.2. Kömür Gazlaştırma.....	13
2.3. Kısmi Oksidasyon.....	15
2.4. Biyokütle Pirolizi ve Gazlaştırılması.....	16
2.5. Elektroliz.....	17
2.6. Fotobiyolojiksel Hidrojen Üretimi.....	18
2.6.1. Direkt Biyofotoliz	18
2.6.2. Dolaylı Biyofotoliz.....	19

BÖLÜM III

HİDROJEN DEPOLAMA YÖNTEMLERİ

3.1. Fiziksel Hidrojen Depolama Yöntemleri.....	20
3.1.1. Sıkıştırılmış Gaz Halinde Depolama.....	21
3.1.2. Sıvılaştırılmış Halde Depolama	23
3.1.3. Kriyojenik Sıkıştırma Yöntemi ile Hidrojen Depolama	24
3.2. Kimyasal Hidrojen Depolama Yöntemleri	25
3.2.1. Katı Halde Hidrojen Depolama.....	25
3.2.1.1. Fiziksel Adsorbsiyon.....	25
3.2.1.1.1. Karbon Nanotüplerde Depolama	26
3.2.1.1.2. Metal Organik Çerçeveler (Metal Organic Frameworks).....	27
3.2.1.1.3. Zeolitler.....	28
3.2.2. Metal Hidritler.....	29
3.2.3. Kompleks Hidritler.....	30
3.3. Kimyasal Hidrojen Depolama Yöntemleri	30
3.3.1. Sodyum Borhidrür (NaBH_4) ile Hidrojen Depolama	30

3.3.2. Alüminyum Hidrit (AlH_3) ile Hidrojen Depolama	31
3.3.4. Sıvı Organikler	33
3.4. HİBRİT YÖNTEMLER	33
3.4.1. Kriyojenik Adsorbsiyon	33

BÖLÜM IV

GÜNEŞ ENERJİSİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ

4.1. Fotoelektroliz Yöntemi ile Hidrojen Üretimi	35
4.2. Fotoelektrokimyasal Hidrojen Üretimi	37
4.3. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi	41
4.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretiminde Kullanılan Boyar Maddeler.....	48
4.5. Boyaya Duyarlı Fotokatalitik Hidrojen Üretimi	51

BÖLÜM V

SUBFTALOSİYANİNLER

5.1. Subftalosiyanınların Sentezi	56
5.2. Subftalosiyanınların Reaktivitesi	59
5.2.1. Aksiyal Reaktivite	61
5.2.2. Periferik Reaktivite	62
5.2.3. Halka Genişletme Reaksiyonu	62
5.3. Subftalosiyanın Molekülünün Oluşum Mekanizması.....	63
5.4. Subftalosiyanınların Karakteristik Özellikleri	64
5.4.1. UV-Vis Spektroskopisi	64
5.4.2. H-NMR Spektroskopisi.....	65
5.4.3. Kütle Spektroskopisi	65
5.4.4. İnfrared Spektroskopisi	66
5.5. Subftalosiyanınların Redoks Özellikleri	66
5.6. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	67

BÖLÜM VI

YÖNTEM

6.1. Tezin Önemi ve Amacı	79
6.2. Kullanılan Kimyasallar	81
6.3. Kullanılan Cihazlar	81
6.4. Yöntem.....	82
6.5. Sentezlenecek SubPc Moleküllerinde Kullanılacak Başlangıç Maddelerinin Sentezi	84
6.5.1. 4-propiltiyol Ftalonitril Sentezi.....	84
6.5.2. 3'-hidroksibenzaldehit [(2(3), 9(10),16(17)-propiltiyo subftalosiyenin)] bor (III) (SubPc 2).....	84
6.5.3. 3'-hidroksibenzaldehit (subftalosiyenin) bor (III) (SubPc 3).....	86
6.6. Karboksilik Asit İçeren Subftalosiyeninlerin Sentezi.....	87
6.6.1. 3'-hidroksibenzoikasit [(2(3), 9(10),16(17)-propiltiyol subftalosiyenin)] bor (III) (SubPc 4).....	87
6.6.2. 3'-hidroksibenzoik asit (subftalosiyenin) bor (III) (SubPc 5).....	89

BÖLÜM VII

BULGULAR

7.1. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi İçin Sentezlenen SubPc'lerin Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu	92
7.2. Sentezlenen Yeni SubPc Bileşiklerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	92
7.2.1. Yeni SubPc Molekülleri İçin Maksimum Absorbans ($\lambda_{\text{max. abs}}$), Emisyon (λ_{emisyon}), E_{0-0} (Nm) ve E_{0-0} (eV) Değerlerinin Hesaplanması	94
7.3. SubPc Türevlerinin HOMO-LUMO Seviyelerini Belirlemek İçin Yapılan Elektrokimyasal Ölçümler	95
7.4. Fotokatalizör Olarak Kullanılacak SubPc-TiO ₂ Üretimi ve Karakterizasyonu	99

7.4.1. Fotokatalitik Uygulamalarda Fotokatalizör Olarak SubPc Duyarlı TiO ₂ Toz Yapılarının Hazırlanması	99
7.4.2. SubPc ile Duyarlılaştırılmış Fotokatalizörlerin (SubPc/TiO ₂) FTIR Karakterizasyonu	101
7.5. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi Deneyleri.....	103
7.6. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi Deney Sonuçları.....	104
SONUÇ ve ÖNERİLER	106
KAYNAKÇA.....	109
ÖZGEÇMİŞ	127

KISALTMALAR

(CH₃CO)₂O:	Asetik asit
μm:	Mikrometre
AC:	Alternatif Akım
AFM:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AlClPc:	Alüminyum ftalosiyanın klorit
AlH₃:	Alüminyum Hidrit
AQY:	Görünür kuantum verimi
BBr₃:	Bor tribromür
BCl₃:	Bor triklorür
BF₃:	Bor triflorür
BH₃:	Boran
BiVO₄:	Bizmut Vanadat
BPh₃:	Trifenil boran
BPhCl₂:	Diklorofenil boran
CdS:	Kadmiyum Sülfür
CdTe:	Kadmiyum Tellür
CH₂Cl₂:	Diklorometan
CQD:	Kuantum dots
CuPc/TiO₂:	Bakır ftalosiyanın/ Titanyum dioksit
DMF:	Dimetilformamid
DMSO:	Dimetilsülfoksit
DSSC:	Boyaya Duyarlı Güneş Hücresi
EDTA:	Etilendiamintetra asetik asit
EIS:	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
eV:	Elektron volt
ε:	Absorbsiyon katsayısı
Fd:	Ferrodoksin
Fe₂O₃:	Demir (II)Oksit
FT-IR:	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
g-C₃N₄/Pt:	Grafitik karbon nitrür/Platin
g-C₃N₄:	Grafitik karbon nitrür
HCONH₂:	Formamid

H-NMR: Nükleer Manyetik Rezonans
HOMO: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
h ν : Güneş Işığı
InP: İndiyum fosfit
K₂CO₃: Potasyum Karbonat
LOHC: Sıvı Organik Hidrojen Taşıyıcıları
LUMO: En Düşük Dolu Moleküler Orbital
MALDI: Manyetik Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu
MeOH: Metanol
MgH₂: Magnezyum Hidrür
MgSO₄: Magnezyum Sülfat
MJ: Megajoule
MOF: Metal Organik Çerçeve
MPa: Megapaskal
NaBH₄: Sodyum borhidrür
NaBO₂: Sodyum Metaborat
NH₃: Amonyak
NH₄OH: Amonyum hidroksit
NHE: Normal Hidrojen Dönüşümü
Ni(II)Pc: Nikel ftalosiyanın
Ni₂P: Nikel Fosfit
NiPc@GO: Nikel ftalosiyanın@Grafen oksit
NiS: Nikel Sülfür
NiSe₂: Nikel Selenid
nm: Nanometre
OH: Hidroksit
PEC: Fotoelektrokimyasal Hücre
PEM: Proton Değişimli Membran
ppm: Milyonda bir
PSI: Fotosistem 1
PSII: Fotosistem 2
Pt: Platin
Rh: Rodyum
RhB: Rodamin B

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu
SnIn₄S₈/g-C₃N₄: Kalay İndiyum Selenid/Grafitik Karbon Nitrür
SnO₂: Kalay Oksit
SO₂: Kükürt dioksit
SOCl₂: Tiyonil Klorür
SOEC: Katı Oksit Yakıt Pili
SrTiO₃: Stronsiyum Titanat
STH: Güneşten Hidrojene Dönüşüm Verimi
SubPc: Subftalosiyanin
TEA: Trietilamin
TEOA: Trietanolamin
TiO₂: Titanyum dioksit
TiO₂@RP: Titanyum dioksit/Kırmızı Fosfor
TLC: İnce Katman Kromatografisi
TON: Çevrim Sayısı
UV: Ultraviyole
WO₃: Vanadyum Oksit
XPS: X-Işını Fotoelektron Spektrometresi
XRD: X Işını Kristalografisi
ZnO: Çinko Oksit
ZnPc: Çinko Ftalosiyanin
ZnS: Çinko Sülfür
λ: Dalgaboyu

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	4
Şekil 1.2. Yakıt Hücresi ve Çalışma Prensibi.....	9
Şekil 1.3. Hidrojenin Enerji Çevrimi.....	11
Şekil 2.1. Metan-Buhar Reformasyonu	13
Şekil 2.2. Elektroliz Şeması.....	17
Şekil 2.3. Direkt Biyofotoliz İşlemi.....	19
Şekil 2.4. Dolaylı Biyofotoliz İşlemi.....	19
Şekil 3.1. Sıkıştırılmış Gaz Tankı ve Katmanları	22
Şekil 3.2. Sıvılaştırılmış Hidrojen Depolama Tankı ve Yapısı	24
Şekil 3.3. Karbon Nanotüplerde Hidrojen Depolama.....	27
Şekil 3.4. Metal Organik Çerçeve (MOF)	28
Şekil 3.5. (a) Zeolit ve (b) Yapısı	29
Şekil 3.6. Amonyak Boran Kompleksinin Molekül Yapısı.....	32
Şekil 4.1. Güneş Enerjisinden Hidrojen Üretim Yöntemleri.....	35
Şekil 4.2. Fotoelektroliz Hücre Yapısı ve Bileşenleri	36
Şekil 4.3. Fotoanot ile Metal Katot ve Fotokatot ile Metal Anot Hücreler	38
Şekil 4.4. a) Fotovoltaik-Elektroliz Hücresi b) Fotoelektrokimyasal Hücre c) n Tipi Yarıiletken Fotoanot ile Fotoelektrokimyasal Hücresinin Çalışma Prensibi	39
Şekil 4.5. (a) Schottky ve (b) Tandem Tip Fotoelektrokimyasal Hücreler	40
Şekil 4.6. Bitkilerde Gerçekleşen Fotosentez Olayı ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Su Ayrışımı (Yapay Fotosentez).....	41
Şekil 4.7. Fotokatalitik Hidrojen Üretim Mekanizması	42
Şekil 4.8. Fotokatalitik Hidrojen Üretim Süreçleri.....	43
Şekil 4.9. Yarıiletken Fotokatalizörlerin Enerji Band Aralıkları ve Karşılaştırılması ...	45
Şekil 4.10. Boya Duyarlı Fotokatalitik Hidrojen Üretim Sistemi	52
Şekil 5.1. Subftalosiyenin Molekül Yapısı, 3 Boyutlu Hali.....	55
Şekil 5.2. Subftalosiyenin Molekülünün UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu.....	56
Şekil 5.3. Subftalosiyenin Sentezi.....	57
Şekil 5.4. Simetrik Mono Sübstitüent içeren SubPc Sentezi, C ₁ ve C ₃ Regioisomerlerin Molekül Yapıları.....	57

Şekil 5.5. Asimetrik Subftalosiyanin Sentezi ve Elde Edilen Dört Farklı Simetrik ve Asimetrik Subftalosiyaninlerin (A_3 , A_2B , B_3 , AB_2) Molekül Yapısı	58
Şekil 5.6. Subftalosiyanin Molekülünün Kimyasal Reaktivlik Konumları.....	60
Şekil 5.7. Subftalosiyanin Molekülünün Reaktivite Konumları.....	60
Şekil 5.8. SubPc'de Gerçekleşen Aksiyal Reaktivite.....	62
Şekil 5.9. SubPc'den Pc'ye Halka Genişletme Reaksiyonu	63
Şekil 5.10. SubPc Molekülünün Oluşum Mekanizması ve Adımları.....	64
Şekil 5.11. Ni(II)Pc ile SubPc'nin UV-Vis Spektrumunun Karşılaştırılması	64
Şekil 5.12. SubPc Molekülünün $CDCl_3$ İçindeki 1H -NMR Spektrumu.....	65
Şekil 5.13. ZnPc ve CoPc Moleküllerinin Yapısı.....	67
Şekil 5.14. 1,2 ve 3 Numaralı SubPc'lerin Molekül Yapısı ve $CHCl_3$ içindeki UV-Vis Spektrumu.....	69
Şekil 5.15. Basit Solüsyon Yöntemi ile CuPc/ TiO_2 Kompozitlerinin Sentezi	69
Şekil 5.16. NiPc@GO ve NiPc@GO/ TiO_2 'nin Sıcaklığa Bağlı Hidrojen Üretim Performansı.....	70
Şekil 5.17. CoPc ve Alkinil Grubu ile Bağlı Polimetil Metakrilat Polimerlerin Sentezi	71
Şekil 5.18. Xu ve Grubu Tarafından Yapılan Çalışmanın Şematik Gösterimi ve CuPc Oranlarına Göre Hidrojen Üretimi.....	72
Şekil 5.19. Sentezlenen ZnPc Yapıları ve Hidrojen Üretim Performansları	73
Şekil 5.20. Eosin Y-Rose Bengal Boyası Molekül Yapıları ve Lu Ekibi Tarafından Yapılan Çalışmanın Şematik Gösterimi	75
Şekil 5.21. Sentezlenen ZnPc Yapıları ve UV-Vis Spekturmları ($DMSO$ içinde).....	76
Şekil 5.22. (a) Sentezlenen ZnP/ TiO_2 Yapılarının Fotokatalitik Hidrojen Üretim Performansları ve (b) Sistemin Şematik Gösterimi	76
Şekil 5.23. Yapılan Çalışmanın Şematik Gösterimi ve Fotokatalitik Performansları	77
Şekil 5.24. Le ve Grubu Tarafından Yapılan Çalışmanın Şematik Analizi	78
Şekil 6.1. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi.....	80
Şekil 6.2. Aksiyal konumda karboksilik asit içeren tiyol Grubu Bağlı ve Substitüentsiz Subftalosiyaninlerin Molekül Yapıları	82
Şekil 6.3. Tez çalışması İçin Kullanılacak Sentez Metodu	83
Şekil 6.4. 4-propiltiyol Ftalonitril (1) Sentezi	84
Şekil 6.5. SubPc 2 Sentez Şeması.....	84
Şekil 6.6. SubPc 2 molekülünün 1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$).....	85
Şekil 6.7. SubPc 3 Sentez Şeması.....	86

Şekil 6.8. SubPc 3 molekülünün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	86
Şekil 6.9. SubPc 4 Sentez Şeması.....	87
Şekil 6.10. SubPc 4 molekülünün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	88
Şekil 6.11. SubPc 4 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu	88
Şekil 6.12. SubPc 4 Molekülünün UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M, THF).....	89
Şekil 6.13. SubPc 5 Sentez Şeması.....	89
Şekil 6.14. SubPc 5 molekülünün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	90
Şekil 6.15. SubPc 5 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.	91
Şekil 6.16. SubPc 5 molekülünün UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M, THF).	91
Şekil 7.1. Karboksilik Asit içeren SubPc'lerin Moleküler Yapısı	92
Şekil 7.2. SubPc 4 Molekülüne Ait Floresans Uyarım ve Emisyon Spektrumları	93
Şekil 7.3. SubPc 5 Molekülüne Ait Floresans Uyarım ve Emisyon Spektrumları	93
Şekil 7.4. CV Ölçümü Yapılan SubPc Bileşikleri İçin Hazırlanan CV Hücreleri.....	95
Şekil 7. 5. 0.1 V s^{-1} Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1 M tetrabutylamonyum perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camlı Karbon Çalışma Elektrotunda ($d = 3 \text{ mm}$) Kaydedilen SubPc 4 Molekülünün (1 mM) Döngüsel Voltamogramı.....	96
Şekil 7.6. 0.1 V s^{-1} Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1 M tetrabutylamonyum perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camlı Karbon Çalışma Elektrotunda ($d = 3 \text{ mm}$) Kaydedilen SubPc 5 Molekülünün (1 mM) Döngüsel Voltamogramı.....	96
Şekil 7.7. Ferrosen Eklenmiş SubPc 4 Molekülüne Ait CV Voltamogram Eğrisi.	97
Şekil 7.8. SubPc Moleküllerine Ait Şematik Olarak Düzenlenmiş Enerji Band Diyagramı.	98
Şekil 7.9. 1.10^{-5} M THF İçinde SubPc Boya Çözeltileri ile Hazırlanmış SubPc- TiO_2 Fotokatalizörlerin Görüntüleri.	99
Şekil 7.10. SubPc Boya Çözeltilerinin (1.10^{-5} M , THF) TiO_2 Eklenmeden Önce ve Eklendikten Sonra Elde Edilen UV Grafikleri.	100
Şekil 7.11. SubPc Boya Çözeltileri, 1.10^{-5} M THF İçinde Hazırlanan SubPc Boya Çözeltileri ile Hazırlanmış SubPc- TiO_2 Fotokatalizörleri ve TiO_2 'nin FT-IR Görüntüleri.....	102
Şekil 7.12. 1.10^{-5} M SubPc (THF içinde) Kullanılarak Hazırlanan SubPc/ TiO_2 'lerin pH7'de Fotokatalitik Hidrojen Üretim Grafiği.	104

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. Çeşitli Yakıt Hücrelerinin Karşılaştırılması	10
Tablo 3.1. Hidrojen Depolama Tekniklerinin Güncel Durumları.....	20
Tablo 3.2. Hidrojen Depolama Teknolojilerinin Sınıflandırılması	21
Tablo 3.3. En Çok İncelenen Metal Hidritlerin Bazı Özellikleri	30
Tablo 3.4. H ₂ hacimsel depolama verimliliği karşılaştırılması	31
Tablo 6.1. Tez Çalışmasında Analiz için Kullanılan Cihazlar	81
Tablo 7.1. SubPc Molekülleri İçin Maksimum Absorbans (λ_{max} . abs), Emisyon ($\lambda_{emisyon}$), E ₀₋₀ (nm) ve E ₀₋₀ (eV) Değerleri.	94
Tablo 7.2. Sentezlenen Yeni SubPc Moleküllerinin Elektrokimyasal Ölçüm Verileri..	98
Tablo 7.3. SubPc Moleküllerine Ait 1 mg TiO ₂ 'ye Tutunan Madde Miktarı.	101
Tablo 7.4. SubPc 4-5 + THF + 10 ⁻⁵ M SubPc/TiO ₂ 'lerin pH7'de Fotokatalitik Hidrojen Üretim Tablosu	105

GİRİŞ

Fosil yakıtların birincil enerji kaynağı olarak kullanılması sınırlı fosil yakıt kaynakları nedeniyle artan enerji maliyetleri ve sera gazı emisyonlarının neden olduğu iklim değişikliği olmak üzere iki büyük küresel sorunu beraberinde getirmektedir. Bu durum, ekonomik ve sosyal açıdan tükenen fosil yakıtların yerine yenilenebilir kaynakların kullanılmasını zorunluluk haline getirmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında, güneş enerjisi geleceğin enerji kaynağı olma konusunda büyük bir potansiyele sahiptir. Güneş enerjisi tükenmez bir enerji kaynağıdır ve yeryüzünün, güneşten gelen saat başı yaklaşık 100.000 terawatt'lık anlık ışıyım şiddeti insanlığın tüm enerji ihtiyacını karşılamaya yeterlidir. Ancak güneş enerjisinin depolanması hala önemli bir bilimsel ve teknolojik zorluk olmaya devam etmektedir. Güneş enerjisinden elektrik enerjisi üreten fotovoltaik teknolojiler, fosil yakıtlara alternatif olma konusunda diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına kıyasla son yıllarda büyük gelişme göstermiştir. Öte yandan günümüzün fotovoltaik teknolojileri, özellikle ulaşım sektörü için, toplumsal ihtiyaçları karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Günümüzde ulaşımın en yüksek enerji arzına sahip sektörlerden biri olduğu düşünüldüğünde, güneş enerjisinin depolanabilir enerji taşıyıcılarına ve güneş yakıtlarına dönüştürülmesi, uygun maliyetli yakıtların üretilmesi ve enerji arzının sürdürülebilirliğinin sağlanması için potansiyel bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır. Bu açıdan, güneş enerjisi kullanarak suyu sürdürülebilir yakıtlara ve/veya yüksek katma değerli kimyasallara dönüştürmeye yönelik teknolojiler, fosil yakıtlara bağımlılığın getirdiği zorlukları ele alma potansiyeline sahip olduklarından özellikle ilgi çekicidir.

Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip olan, farklı enerji türlerine dönüşebilen bir enerji taşıyıcısıdır (Ishaq ve Dincer, 2021: 1364). Hidrojen enerjisi eldesi sırasında su buharı haricinde çevreyi kirleten ve sera etkisi yaratan hiçbir kimyasal madde ve gaz üretimi gerçekleşmez. Hidrojen, enerji olarak kullanılabilirdiği gibi sentetik yakıt şeklinde de kullanılabilir. Hidrojen, ayrıca yakıt pilleri uygulamasıyla da elektrik üretiminde de kullanılabilir.

Hidrojen, kokusuz, renksiz ve en önemlisi hava ağırlığından 14,4 daha hafif bir gaz olma niteliğiyle birlikte zehirsiz gaz olma niteliğini taşımaktadır. 1 kg hidrojen, 2,8 kg petrole veya 2,1 kg doğalgazın sahip olduğu enerjiye eşit miktarda enerji kapasitesine sahiptir. Isıl değer kapasitesi bakımından petrol ve türevi yakıtların 3.2 katı ısı değerine sahiptir. Hidrojen doğada serbest formda bulunmayıp bileşik halinde bulunmaktadır. Hidrojen üretiminde birçok teknik bulunmaktadır. Bu teknikler arasında güneş enerjisinin kullanıldığı yöntemler de mevcuttur. Güneş enerjisi kullanılan yöntemler fotoelektroliz, fotoelektrokimyasal ve fotokatalitik olarak sınıflandırılabilir.

Fotokatalitik hidrojen üretim yönteminde bir fotokatalizör yardımıyla güneş enerjisinin absorblanarak su molekülünün hidrojen ve oksijen iyonlarına ayrışması gerçekleşmektedir. Bu fotokatalizörler yarıiletken malzemelerden üretilmektedir. Güneş ışığı yarıiletken malzeme tarafından soğurulur ve yarıiletken yüzeyindeki değerlik bandından iletkenlik bandına elektron aktarımı olur. Oluşan elektron suyu indirgeyerek hidrojen gazı açığa çıkarır. Işığın absorblanması sonucu oluşan artı yük ise suyu yükseltgeyerek oksijen açığa çıkarır. Fotokatalizör olarak birçok yarıiletken malzeme kullanılmıştır. Fakat TiO_2 yarıiletken malzemesi uygun değerlik ve iletkenlik bandı seviyelerine sahip olduğu için hem de kolay elde edilebilir olduğu için bilimsel araştırmalarda ilgi çeken malzeme olmuştur.

Bu tez çalışmasında aksiyal konumda karboksilik asit içeren yeni iki farklı SubPc türevli sentezlenmiştir. SubPc bileşiğinin güneş enerjisi absorblama kapasitesinin artırılması için periferik konuma elektron verici karaktere sahip tiyopropil grupları bağlanmıştır. Bu gruplar ile SubPc bileşiğinin absorpsiyonunun uzun dalga boyuna kayması ve çözünürlüğünün artırılması planlanmıştır. Ayrıca periferik konumda substitüent içermeyen SubPc türevi de sentezlenerek, periferik substitüentin SubPc bileşiğinin optoelektronik özelliklere ve hidrojen üretim performansına etkisi incelenmiştir. Sentezlenen SubPc'ler aksiyal konumda sahip olduğu karboksilik asit grubu aracılığı ile TiO_2 yarı iletkenine bağlanmıştır. Elde edilen SubPc- TiO_2 fotokatalizörler fotokatalitik olarak güneş enerjisi ile sudan hidrojen üretiminde kullanılmıştır.

BÖLÜM I

ENERJİ KAYNAKLARI VE HİDROJEN ENERJİSİ

1.1.Fosil Yakıtların Mevcut Olduğu Dönem

Ateşin keşfinden sonra uzun zaman yakıt olarak kullanılan odun hem ısınma hem de enerji ihtiyacını karşılamıştır. Odunun yakıt olarak kullanılması hem çevreye zarar verir hem de ormanların tahribatına neden olmaktadır. Son bir ya da bir buçuk asır öncesinde yeraltından çıkarılan ve sınırlı rezerv kapasitesine sahip olan petrol, kömür, doğalgaz yeraltı enerji kaynaklarıdır. Bu enerji kaynaklarının yeraltında oluşum süreci çok uzun yıl sürmesine rağmen hızlı bir şekilde tükenmektedir. Yeraltı kaynakları yakıt amacıyla kullanıldığında çevreye zarar veren gazlar açığa çıkarak toz partiküller atmosfere salınmaktadır. Atmosfere salınan karbondioksit, kükürt oksit ve hidrokarbon bileşikler ana kirletici kimyasallardır. Hava kirliliğinin küresel açıdan yarattığı etki, karbondioksit gazının neden olduğu küresel ısınma ve ozon tabakasının delinmesidir. Sera gazlarının etkin olduğu asit yağmurları, ormanların tahribatı ve yok olması ise bölgesel etkileridir.

1.2.Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları; tekrar yeteneği olan, doğal olarak tükenmeyen enerji akışından elde edilen enerjiler olarak adlandırılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları tükenme riski olmayan ve fosil yakıtlardan daha az çevreye zarar veren kaynaklar olarak bilinmektedir. Bu enerji kaynaklarını da kendi aralarında kıyaslama yaptığımızda her biri için çeşitli uygulamalarda kullanılınca özel avantajlar sunmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının tümü gördükleri işlemler sırasında gaz veya sıvı formunda hiçbir şekilde kirlilik unsuru meydana getirmez. Fosil yakıtlardan çok öne çıkmasının en büyük sebebi maliyet açısından daha uygundur. Günümüzde birçok çeşit yenilenebilir enerji kaynağı bulunmaktadır ve bu enerji kaynakları tamamen tabiatın varoluşundan kaynaklı enerji sirkülasyonuna sahiptir.

Bu kaynaklar gelişen teknolojiye ayak uydurabilmek ve ortaya çıkan sorunlarla başa çıkabilmek için yeni istihdamlar da yaratmaya imkan sağlamıştır. Günümüzde kullanılan gelişmiş ve gelişmeye devam etmekte olan yenilenebilir enerji kaynakları aşağıda yer almaktadır;

- Güneş enerjisi
- Rüzgar enerjisi
- Jeotermal enerji
- Biyokütle enerjisi
- Hidroelektrik enerjisi
- Dalga enerjisi
- Hidrojen enerjisi

olarak sıralayabiliriz. Ülkemizde en çok kullanılan sistemler güneş, rüzgar, jeotermal ve hidroelektrik enerjisidir. Güneş enerjisi kullanımı açısından ülkemiz günlük güneşlenme süresi 7.49 saat/gün, yıllık ortalama güneşlenme süresi 2733.85 saat/yıl'dır. Bu rakamlar değerlendirildiğinde Türkiye'nin güneş alma açısından yüksek potansiyeli olduğunun göstergesidir (Sarıkaya,2009:14).



Şekil 1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

1.3.Hidrojen Enerjisi

Hidrojen dünyamızda bol miktarda bulunan bir element olup vücudumuzun temel ihtiyacı olan su molekülünün yapısında da bulunmaktadır. Bu konuda hayatımızda önemli derecede yer sahipliği vardır. Hidrojen doğada saf halde bulunmaktan ziyade bileşikler halinde bulunmayı tercih eder. Ancak çeşitli prosesler sonucu elde edilebilir. Bu durumdan dolayı yenilenebilir yakıt özelliğini taşımaktadır. Hidrojen fosil bazlı yakıtların yerini alabilecek karbon ve benzeri zararlı partikül içermeyen potansiyeli yüksek öngörülen bir enerji çeşididir. Hidrojen, yanma reaksiyonu sonucu yan ürün olarak sadece saf su ürettiği için yüksek verimli ve temiz bir enerji taşıyıcısı olarak kabullenilmektedir.

Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılmasının birçok avantajı olup bazıları;

- Hidrojen zehirsiz olup yanma sonucu kirletici ve sera gazı meydana getirmez (Barbir,2009:132).
- Hava ile reaksiyon sonucu yüksek enerji üretir ve yan ürün olarak saf su oluşturur.
- Fosil kaynaklardan üretilen hidrojen yenilenebilir enerji kaynakları sayesinde de üretilir.
- Taşıma ve depolama aşamalarında kaydedilen teknolojik gelişmeler ile birlikte enerji dağıtımı kolaylaştırılmıştır (Cipriani,2014:8494).
- CO₂ salınımı yoktur.

1.3.1. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

- Renksiz yapıdadır.
- Kokusu yoktur.
- Hava ağırlığından 14,4 kat daha hafif ağırlığa sahiptir.
- Doğada bulunan en temel atom hali mevcuttur.
- -252,77°C’da sıvı forma dönüştürebilir.
- Havanın yoğunluğundan 14 kat, doğalgazdan 9 kat, sıvı formda benzinden 10 kat daha az yoğunluğa sahiptir.
- Sıvı fazdaki hacmi gaz fazındaki hacminin 700’de 1’i kadardır.
- Hidrojen diğer yakıtlarla kıyaslandığında birim kütle bazında en yüksek enerji kapasitesine sahiptir.

- Üst ısı kapasitesi değeri 140,9MJ/kg, alt ısı kapasitesi değeri 120,7MJ/kg'dır.
- Yakıt olarak kullanılan petrol türevlerine kıyasla ortalama 1,33 kat verim sağlar.
- 1 kg hidrojen enerjisi, 2,8 kg petrol enerjisi veya 2,1 kg doğalgaz enerjisinin barındırdığı enerji kapasitesine sahiptir.
- Evrende bulunma oranı %90 üzerindedir (Keçebaş ve Kayfeci,2019:14).

1.3.2. Hidrojenin Kimyasal Özellikleri

- Yakıt amacıyla kullanıldığında atmosfer ortamına sadece su veya su buharı salınmaktadır.
- Doğada serbest halde bulunmaktan ziyade bileşikler hâlinde bulunmayı tercih eder.
- Çekirdeğinde bir proton ve bu çekirdeğin etrafında yalnız bir elektron barındırır.
- 5000 hidrojen atomunun birinde çekirdek çevresinde ek olarak nötron bulunur. (Döteryum)
- Oluşan döteryum ile oksijenin birleşmesi sonucu ağır su oluşur.
- Çekirdeği etrafında iki nötron barındıran izotop (tridyum) hidrojen bombası üretiminde tercih edilir (Laursen vd.,2004:2, Keçebaş ve Kayfeci,2019:15).

1.3.3. Hidrojen Enerjisinin Avantajları

Hidrojen aşağıda yer alan maddelere dayanarak birçok çeşit avantajlara sahip bir müthiş bir enerji taşıyıcısıdır.

- Hidrojen yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilebildiği gibi herhangi bir enerji kaynağından da üretilebilir.
- Hidrojen elektrik kullanımı aracılığıyla üretilebilir akabinde iyi verim oranıyla da elektriğe dönüştürülebilir.
- Güneş enerjisi ile doğrudan da hidrojen üretilebilir. Bununla ilgili sistemler de geliştirilmektedir.
- Hidrojen son formuna dönüşürken verimin en yüksek olduğu durumdur. Fosil yakıtlara nazaran %39 daha verimlidir.
- Hidrojen sıvı, gaz ve metal hidrit formuna dönüştürülerek depolanabilir.

- Hidrojen üretildikten sonra tankerler ve boru hatları yardımıyla geniş mesafelere taşınabilir.
- Hidrojen yenilenebilir enerjiden elde edilen elektrikten üretilme, taşıma, depolama ve son kullanım aşaması sırasında herhangi bir kirlenici üretmeden çevreye zarar etkisi yaratmaktadır.
- Hidrojen yanma sonucu ve yakıt pillerinde kullanıldıktan sonra ürün olarak sadece su ve su buharı üretir.
- Diğer yakıtlar açısından değerlendirildiğinde farklı güvenlik ekipman ve prosedür gerektirse de diğer yakıtlardan daha az tehlikelidir. Zehirlilik ve yangın tehlikesi faktörleri göz önüne alındığında hidrojen enerjisi güvenilir bir yakıt olmuştur.

1.3.4. Hidrojen Enerjisinin Dezavantajları

- Doğada bol halde bulunmasına rağmen enerji üretiminde kullanılan hidrojen gazının saflığı son derece önemlidir. Maliyeti artıran etken de bu olmaktadır. Bu yüzden diğer yakıtlara oranla maliyeti yaklaşık 4 kat daha yüksektir.
- Hidrojen enerjisinden faydalanırken uygulama aşamasında birtakım engellerle karşılaşmaktadır. Enerji üretimi yapılan yakıt hücreleri ve hidrojenin saklandığı depolama tankları büyük yer kaplamaktadır. Hidrojenin hacmini küçültmek için sıvı fazda depolamak gerekir. Bu işlem için soğutma ve yüksek basınç ihtiyacı vardır.

1.3.5. Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılması

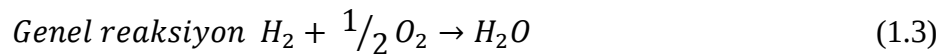
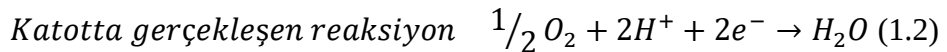
Hidrojenin yakıt olarak kullanılması en çok motorlu taşıtlar, uçak, tren gibi taşıtlar olmaktadır. Ayrıca uzay mekiği ve roketlerde de kullanılmaktadır. Hidrojen yakıt pillerinde de kullanımı açısından öne çıkan bir element olmuştur. Bu bağlamda yakıt olarak kullanımı da önemli derecede yaygındır.

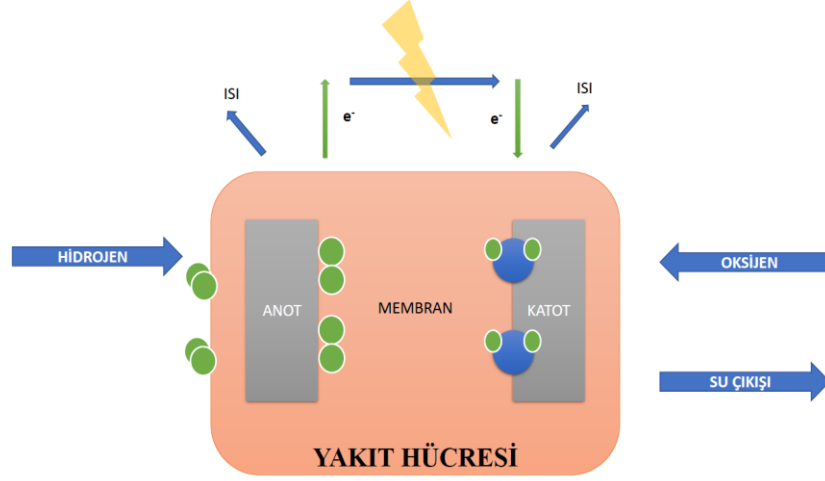
1.4.Yakıt Hücreleri

İlk yakıt hücresi 1843'te Galli bilim adamı William Robert Grove tarafından keşfedilmiştir. Ardından 1955'te General Electric şirketinde görevli olan kimyacı W.Thomas Grubb, ilk yakıt hücresi tasarımında kullanılan elektroliti değiştirerek sistemi geliştirmeyi başarmıştır. Yakıt hücreleri, elektrokimyasal reaksiyonlar aracılığı ile oksijen ve hidrojenin kullanılmasıyla elektrik üretimi gerçekleştiren sistemlerdir. Üretilen ısı su ısıtma ve soğutma çevrimi alanında kullanılabilir. Piller ile yakıt hücresi arasındaki fark, piller enerjiyi geçici olarak depolayarak enerjisi bittiğinde atılır veya yeniden şarj edilerek kullanılabilir. Fakat yakıt hücresi kimyasal enerji sağlandığı sürece devamlılığını sürdürebilir.

Yakıt hücrelerinde anot ve katot olmak üzere iki tür elektrot bulunmaktadır. Elektrik üretiminin gerçekleştirildiği reaksiyonlar elektrolit ve elektrolit ara yüzeylerinde gerçekleşir. Anot kısmından giren hidrojen, katalizöre ulaşarak elektron ve proton iyonlarına ayrılır. Proton iyonları membran üstünden katoda doğru taşınır, elektronlar ise membranın yalıtkanlık özelliğinden dolayı harici bir devre üzerinden taşınır ve elektrik akımını oluşturur. Katot tarafından giren oksijen ise katalizörde taşınan elektron ve proton iyonlarıyla indirgenerek suyu oluşturur. Serbest kalan elektronlar ise diğer elektroda gönderilip yeniden birleşmek için ekstra bir devre yardımıyla anottan katota aktarılır (Sundén,2019:9).

Bu bağlamda iki yarı elektrokimyasal reaksiyon ve genel reaksiyon şu şekilde tanımlanmıştır:





Şekil 1.2. Yakıt Hücresi ve Çalışma Prensibi

Yakıt hücrelerinin birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar:

- Güç üretiminin sürekli olması
- Sessiz şekilde çalışması
- Alternatif yakıtlarla çalışabilmesi
- Düşük sıcaklıklarda çalışabilmesi
- Reaksiyon sonucu katı atık oluşmaması
- Oluşan ısıya yeniden kullanılabilmesi
- Çevreci olması
- Uzun ömürlü olması

Yakıt hücrelerinin dezavantajlarını ise:

- Yardımcı ekipman ihtiyacı vardır.
- Kullanılacak yakıt için yüksek basınç tank deposu ihtiyacı vardır.
- Yakıt ve oksijen için hava pompasına ihtiyaç duyar.
- Pompa enerjisini yakıt hücresinden karşılamaktadır.
- Yakıt hücresi elektrotlarında kullanılan platinin pahalı olması ve maliyeti artırması
- DC gerilim üretimi sonucu AC/DC dönüştürücüye ihtiyaç duyulur.
- Büyük ve yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri için gelişmiş soğutma sistemi ve büyük alana ihtiyaç vardır.

Yakıt hücreleri düşük, orta ve yüksek sıcaklıkta çalışabilen yakıt pilleri olmak üzere üç gruptan oluşmaktadır. Bu yakıt pillerinin birçok parametre açısından karşılaştırması aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

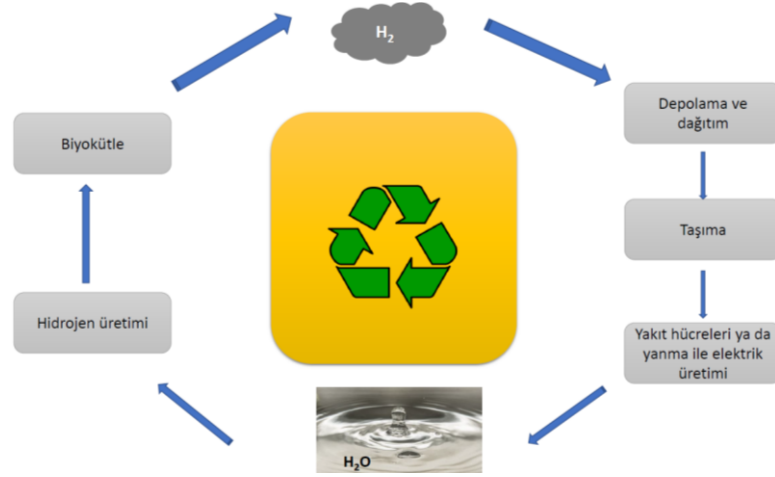
Tablo 1.1. Çeşitli Yakıt Hücrelerinin Karşılaştırılması

Yakıt Hücresi Tipi	İyon Çeşidi	Çalışma Sıcaklığı(°C)	Elektrolit	Materyal ve Katalizör	Verimlilik (%)
Proton değişim membranlı yakıt hücresi	H^+	80	Katı membran	Karbon ve Platin	40-50
Polimer elektrolit yakıt hücresi	H^+	80	Katı membran	Karbon ve Platin	40-50
Fosforik asit yakıt hücresi	H^+	200	Fosforik asit	Grafit ve Platin	40-50
Alkalın yakıt hücresi	OH^-	50-200	Potasyum Hidroksit	Karbon ve Nikel	50-60
Erimiş karbonat yakıt hücresi	CO_3^{2-}	650	Karbonlaştırılmış Metal	Paslanmaz Çelik ve Nikel	60
Katı oksit yakıt hücresi	O^{2-}	500-1000	Seramik	Nikel Seramik ve Perovskitler	50-60

Kaynak: Sundén,2019:11.

Hidrojenin işlenip enerjiye dönüşüm süreci aşağıdaki bölümlerden ibarettir:

- Hidrojen üretimi
- Depolama ve iletim
- Enerji çevrimi



Şekil 1.3. Hidrojenin Enerji Çevrimi

BÖLÜM II

HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Hidrojen üretimi için kullanılan birden çok metot mevcuttur. Bu metotların ilki olarak suyun elektrolizi yer almaktadır. Elektroliz işleminin başlayabilmesi için gerekli elektrik fosil yakıtlar aracılığıyla sağlanabildiği gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından da elde edilebilir. Hidrojen üretimi, suyun ısı parçalanması sonucu da gerçekleşir. Diğer metot doğalgaz ve hidrokarbonların buhar reformasyonuna tabi tutulmasıdır. Ayrıca kömür gazlaştırma yöntemiyle de hidrojen üretilebilir. Gazlaştırma işleminde kükürdün ayıklanması gerçekleştiğinden ilgi çeken yöntemlerden birisi olmuştur. Termokimyasal çevrimlerle suya fotokimyasal işlem uygulanarak organometalik bileşiklerin oluşumu veya enzim su karışımı sonucu da hidrojen üretilebilir.

Hidrojen üretimi için sayılan bu teknikler arasında güneş enerjisinden hidrojen üretim yöntemleri de bulunmaktadır. Bu yöntemler; fotoelektroliz, fotoelektrokimyasal, fotokatalitik ve fotobiyolojik yöntemler olarak sınıflandırılmaktadır. Fotobiyolojik hidrojen üretiminde siyanobakteriler, mikroalgler ve biyofotoreaktörler kullanılmaktadır. Hidrojen üretimi açısından kullanılan yöntemler arasında gazlaştırma, elektroliz, su ayrışımı, fotobiyolojik yöntemler, fotoelektrokimyasal yöntemler ve metan buhar reformasyonu yer almaktadır (Olabi vd.,2021:23501).

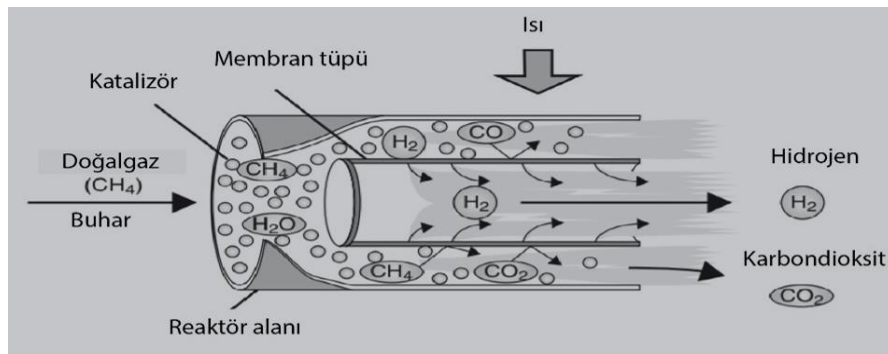
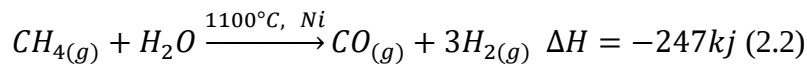
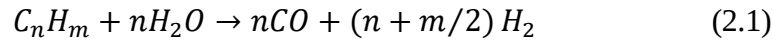
Hidrojen üretim yöntemleri bakımından en çok kullanılan ve ticarileşmiş yüksek verimli yöntem metan buhar reformasyonudur. Günümüz teknolojisini kullanan bu yöntemler, sürekli gelişmeye yatkın ve sık olarak kullanılır. Hidrojen talebini karşılama açısından yeterli yöntemler olarak bilinmektedir. Günümüze kadar geçen süreçte hidrojen üretiminin büyük bir kısmı (%48) doğalgaz kaynaklarından, %30'luk kısmı ağır yağ ve naftadan, %18'lik kısmı ise kömürden üretilmiştir (Nikolaidis ve Poullikas,2017:600).

2.1. Metan Buhar Reformasyonu

Metan buhar reformasyonu günümüzde kullanılan en yaygın ve önemli hidrojen üretim yöntemlerinden birisidir. 970-1100°K sıcaklıkta ve 3.5 MPa basınç altında gerçekleştirilen endotermik ve katalitik bir prosestir. Endotermik olmasının sebebi ise başlangıçta bir ısı almasıdır. Katalizör olarak Ni kullanılmaktadır. Yüksek hidrojen/oksijen oranı potansiyeli nedeniyle metan buhar reformasyonunda fosil yakıtların kullanımı önem taşımaktadır (Kothari,2008:553).

Başlangıç ürünü olarak doğalgaz kullanımının gerçekleştiği hidrojen üretiminden %72'lik bir verim elde edilmiştir. Bunun dışında daha düşük ısı ile yapılan buhar reformasyonu, kuru kütle formunda %70-75 hidrojen, düşük miktarda karbondioksit (%6-14), metan (%2-6) ve karbon monoksit (%7-10) çıkışı olur (Sharma ve Ghoshal,2015:1151).

Ana reaksiyon iki basamaklıdır:



Şekil 2.1. Metan-Buhar Reformasyonu

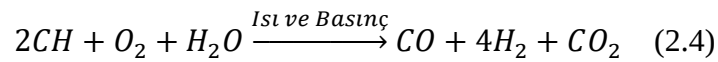
Kaynak: Alrashed ve Zahid,2021:3.

2.2. Kömür Gazlaştırma

Kömür gazlaştırma yöntemi de hidrojen üretimi açısından yaygın olan bir tekniktir. Bu teknikte, kömür yüksek sıcaklık ve basıncın etkisi altında buhar ve oksijen ile kısmen oksitlendirilir. Bu oksitlenme sonucu ortaya çıkan ana ürünler H_2 ve CO 'dur. Bu işlem sonucunda, kömür katı fazından gaz fazına dönüşür ve enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan doğalgazla yüksek benzerlik gösterir. Hidrojen üretmek için sentezlenen gaz, hidrojen kapasitesini artırmak ve oluşan karbon monoksiti karbon dioksit'e çevirebilmek için su gazı reaktör teknolojisi kullanılmaktadır. Reaktör teknolojisi kullanılarak temizlenen gazdaki hidrojeni geri kazanabilmek için ayırma sistemine yönlendirilir. Ayırma işleminden sonra oluşan gaz bileşimi hacimsel olarak %29 H_2 , %60 CO , %10 CO_2 ve %1 oranında atık içermektedir (Cormos,2011:5964).

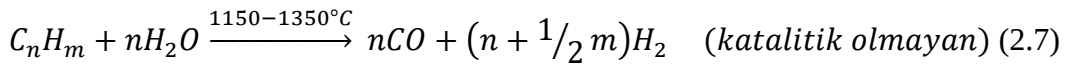
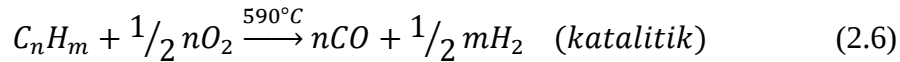
Kömür gazlaştırma yönteminin en büyük dezavantajı diğer kaynaklara kıyasla yüksek miktarda CO üretilmesi sonucu yapısında karbon içermesidir. Kömür gazlaştırma tekniğinde oluşan CO_2 emisyonlarını minimum seviyeye indirebilmek için Karbon Yakalama ve Depolama sistemleri bu sürece eklenebilir. Kömür gazlaştırma teknolojisi ve metan buhar reformasyonu karşılaştırıldığında, kömür gazlaştırma teknolojisinin maliyet olarak daha yüksek olduğu ve bu nedenle diğerine kıyasla daha az yaygın biçimde kullanılmaktadır (Olabi vd.,2021:23505).

Kömür gazlaştırma reaksiyonları aşağıdaki gibi iki aşamadan oluşmaktadır.



2.3. Kısmi Oksidasyon

Hidrojen üretim yöntemlerinden bir diğeri olan kısmi oksidasyon orta derece sıcaklık, yüksek basınç altında oksijen ve buharın katalizörlü ve katalizörsüz şekilde gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlardır. Bu teknikte, ağır hidrokarbonlar yüksek sıcaklıktaki buhar yardımıyla oksijeni CO₂, H₂ ve CO karışımı şeklinde dönüştürür. Ayrıca H₂ miktarını artırabilmek için de su-gaz değişim reaksiyonu gerekliliği vardır. Katalitik olarak gerçekleştirilen kısmi oksidasyon yönteminde hammadde olarak metan nafta kullanılabilir ve 590°C'de reaksiyon gerçekleşir. Diğer bir yandan katalitik olmayan kısmi oksidasyonda hammadde olarak kömür, ağır yağ ve metan kullanılır ve 1150-1350°C'de reaksiyon gerçekleşir. Kısmi oksidasyon reaksiyonu sonucu sentezlenen gaz bileşiminde %46 H₂, %46 CO₂, %6 CO, %1 CH₄ ve %1 oranında N₂ gazı ortaya çıkmaktadır (Goswami vd.,2003:21). Katalizörlü ve katalizörsüz kısmi oksidasyon yöntemlerinin denklemleri aşağıdaki gibidir:



Kısmi oksidasyon sistemlerine katalizör eklemek çalışma sıcaklıklarını aşağıya çekebilir. Ayrıca, ekzotermik reaksiyon yapısına sahip olduğundan dolayı kok ve sıcak nokta oluşumu sebebiyle reaksiyon sıcaklığını kontrol altında tutmak zordur. Dönüşümler için genellikle Ni ve Rh katalizörler kullanılmaktadır (Holladay vd.,2009:244-260).

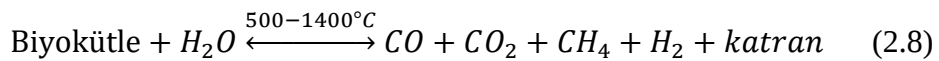
Kısmi oksidasyon yönteminin tek dezavantajı, salınan gazlar içerisinde karbondioksit ile karbon monoksitin de yer almasıdır (Docekal,1986:709).

2.4. Biyokütle Pirolizi ve Gazlaştırılması

Biyokütleden hidrojen üretimi temel açıdan termokimyasal ve biyokimyasal işlemler aracılığıyla sağlanır (Singh ve Das,2019:123). Fakat bu teknolojilerin üzerine araştırmalar devam etmektedir. Termokimyasal süreç, biyokimyasal sürece göre daha hızlı gerçekleşir. Bu süreç daha yüksek enerji ve katran uzaklaştırma zorunluluğu gerektirir (Lukajtis vd.,2018:665). Termokimyasal süreç, biyokimyasal süreçle kıyaslandığında yüksek verimlilik ve maliyet konusunda ön plana çıkmaktadır (Parthasarathy ve Narayanan,2014:575).

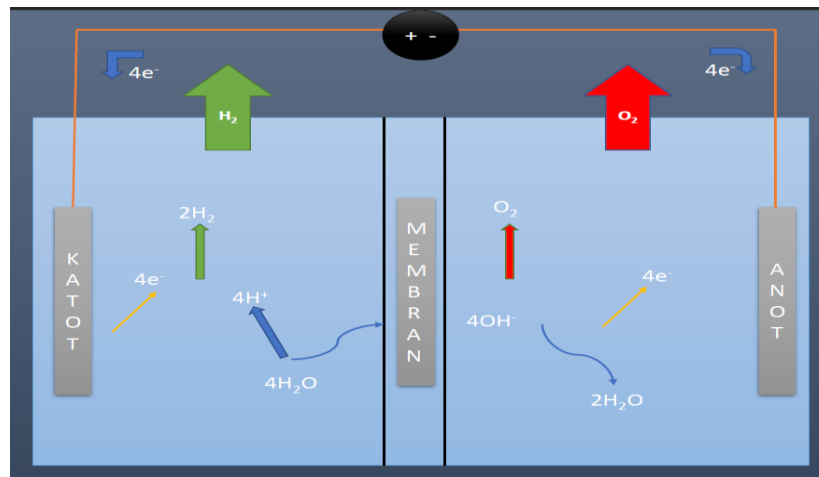
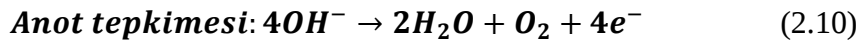
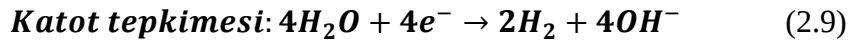
Biyokütle pirolizi ve gazlaştırma safhaları birleştğinde termokimyasal hidrojen üretim mekanizmasını ortaya çıkarmaktadır. Hidrojen üretebilecek gaz veya biyoyağ karışımını oluşturan karbonlu malzemenin yüksek sıcaklıkta bozunması işlemi piroliz olarak adlandırılmaktadır (Anca-Couce,2016:41-79). Piroliz ile elde edilen hidrojen küçük ve ticari amaçla kullanılmamıştır (Dou vd.,2019:320). Diğer bir safha olan gazlaştırma, verim açısından yüksek bir yöntemdir (Parthasarathy ve Narayanan,2014:570-579). Gazlaştırma yönteminin tek zorluğu düşük verim alınmasıdır (Pandey vd.,2019:25384-25415).

Biyokütle aracılığıyla hidrojen üretimi verimi düşüktür. Çünkü biyokütle metan için %25'lik tam ağırlık için %5,9'luk hidrojen içerir. Ayrıca biyokütle bünyesinde barındırdığı %40'lık oksijen nedeniyle düşük enerjiye sahiptir (Osman vd.,2021:1609). Biyokütle besleme stokları için en kolay işlem olan biyokütle gazlaştırma 500-1400°C sıcaklıklarda gerçekleştiği için en iyi verimi sağlar (Osman vd.,2021:1610).



2.5. Elektroliz

Elektroliz yöntemi hidrojen üretimi için kullanılacak geleceği parlak olan bir yöntem olarak öngörülmektedir. Günümüzde, dünyada üretilen hidrojenin %4'lük kısmı bu yöntem sayesinde (Konieczny vd.,2008:265). Su elektrolizi ile hidrojen ve oksijen moleküllerine ayırma işlemi ticari açıdan 1890 yıllarında tanınmış bir yöntemdir. Genel yapısı olarak ele alınmak istendiğinde genelde düzlem metalden veya karbon plakalardan imal edilen karşılıklı pozitif ve negatif iki elektrot bunun haricinde elektrotların işlem görebilmesi için gerekli olan elektrolit sıvısı iletkenlik sağlayıcı solüsyon görevini üstlenmektedir. Doğru akım kaynağı aracılığıyla sağlanan akım, elektrotlara bağlandığında iletkenlik sağlayan sıvı içerisinde pozitif elektrottan(anot), negatif elektrot(katot) doğru hareket ederler. Bu hareket sonucu elektrolit içinde bulunan su molekülü, katot tarafından çıkan hidrojen ve anot tarafından çıkan oksijene ayrılacaktır. Bu sistemde su ayrışmasına katkı sağlayan su-elektrolit çözeltisine iletkenliği artıran maddeler eklenir. Elektroliz sürecinin genel denklemleri aşağıda verilmiştir (Öztürk vd.,2011:16-18).



Şekil 2.2. Elektroliz Şeması

Elektroliz yöntemi için oda sıcaklığına ihtiyaç duyulmaktadır. Elektroliz işleminde kullanılan en yaygın elektrolit tipi sülfürik asittir. Elektrot ise sülfürik asit ile tepkimesini önlemek için platin (Pt) ile kaplanmıştır.

Elektroliz yöntemi ile su ayrışımında verim %50-70'e kadar çıkabilir (Turner vd., 2008:382). En çok kullanılan elektroliz yöntemleri arasında alkali bazlı sistemler vardır. Bunun akabinde proton değişim membranlı (PEM) ve katı oksit (SOEC) elektroliz hücreleri de geliştirilmiştir (Grigoriev vd.,2006:171-175, Petterson vd.,2006:28-34).

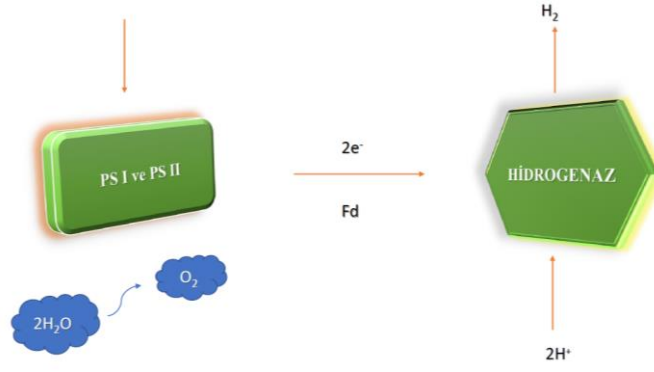
2.6. Fotobiyolojik Hidrojen Üretimi

Biyolojik yöntemler dahilinde hidrojen üretimi direkt biyofotoliz ve dolaylı biyofotoliz süreci olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Ele alınan süreçlerin tümü hidrogenaz ve nitrogenaz diye adlandırılan hidrojen üretici enzimler tarafından koordine edilmektedir (Ni vd.,2006:463).

2.6.1. Direkt Biyofotoliz

Güneş enerjisini kimyasal enerjiye çevirmek direkt biyofotoliz yöntemi ile hidrojen üretimi için başlıca olması gereken faktördür. Bu sentez aşamaları boyunca CO₂ miktarını azaltmayı sağlayan indirgeyici üreten fotosistem I (PSI) vardır. Suyu bileşenlerine ayırıp oksijeni oluşturan ve açığa çıkaran fotosistem II (PSII) vardır. Mevcut olan bu iki fotosistem fotosentez sürecinden sorumludur.

Yeşil bitkilerde C azalışının sebebi hidrogenaz eksikliğidir. Siyanobakteriler ve yeşil algler de hidrogenaz enzimi bulunur. Bu enzim sayesinde hidrojen üretimi yapılır. Direkt biyofotoliz sürecinde PSII ışığı absorpladığı takdirde elektron üretimi başlar. Bir sonraki safhada PSI tarafından emilen güneş ışığı ferrodoksine (Fd) iletilir. Fd, elektronları kabul ederek hidrojen gazı açığa çıkarır. Hidrogenaz enzimi oksijene duyarlı bir enzim çeşididir. Sürekli hidrojen üretimi sirkülasyonunun sağlanması için oksijen miktarının %0,1'in altındaki skalalarda sabit bulunması gerekir (Bolatkhani vd.,2019:5799-5811).

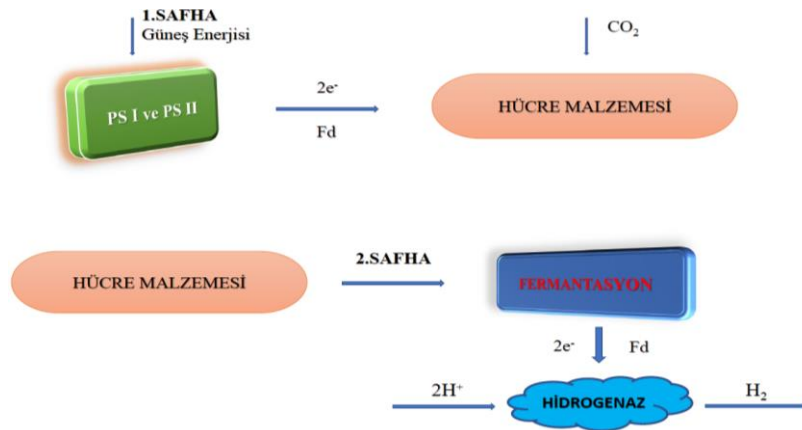
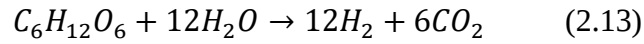
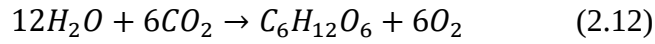


Şekil 2.3. Direkt Biyofotoliz İşlemi

Kaynak: Şentürk vd.,2010:369-395.

2.6.2. Dolaylı Biyofotoliz

Dolaylı biyofotoliz dört işlemde gerçekleşir. Bunlar; fotosentez yoluyla biyokütle üretimi, biyokütle zenginleştirme, aerobik karanlık fermantasyon ve asetat molekülünün 2 mol hidrojen molekülüne dönüşümü olarak tanımlanabilir (Sengmee vd.,2017:1970-1976). Dolaylı biyofotoliz sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.4. Dolaylı Biyofotoliz İşlemi

Kaynak: Ni vd.,2006:461-472.

BÖLÜM III

HİDROJEN DEPOLAMA YÖNTEMLERİ

3.1. Fiziksel Hidrojen Depolama Yöntemleri

Hidrojenin depolanması hidrojen enerjisi çevrimi prosesinde önem arz eden bir aşamadır. Saf ve moleküler biçimde hidrojenin depolanması sıvı ya da gaz halinde gerçekleştirilebilir. Bu teknikler, günümüzde kullanılan ve önemli bir yere sahip olan sayılı hidrojen depolama teknikleri olarak bilinir (Tietze vd.,2016:659, Barthelemy vd.,2017: 7254). Hidrojenin geniş spektrumlu kullanımı için depolanması günümüzde mevcut olan teknoloji ve koşullarla zorluk teşkil etmektedir. Hidrojen depolama sistemi iyi bir depolama malzemesi ve ekipmanlardan oluşur. İyi ve verimli bir hidrojen depolayıcı malzeme;

- Hafif ve maliyeti düşük olmalıdır.
- Adsorbe ve absorbe hızı son derece iyi olmalıdır.
- Geri dönüşümlü olmalıdır (Dutta,2014:1148-1156).

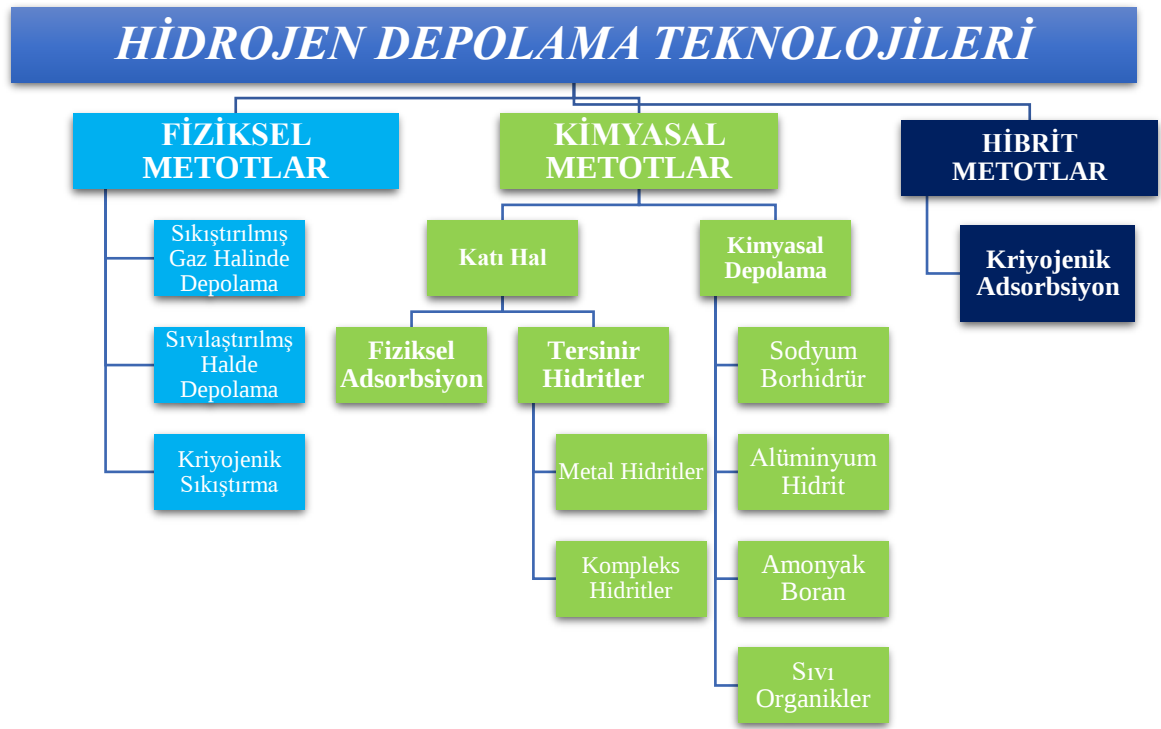
Hidrojen depolamak için kullanılan teknolojiler sıkıştırılmış hidrojen depolama, sıvı fazda hidrojen depolama, katı formda hidrojen depolama ve kimyasal yöntem aracılığıyla hidrojen depolama şeklinde sınıflandırılabilir (Koşar,2021:3). Uygulanan bu teknikler arasında sıkıştırma yöntemi ile hidrojen depolama tekniği en verimli teknoloji olarak bilinmektedir (Demirocak,2017:122). Hidrojen depolama teknikleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Hidrojen Depolama Tekniklerinin Güncel Durumları

Depolama Türü	Depolama Şekli	Gravimetrik Kapasite (wt.%)	Volumetrik Kapasite (g/L)
Fiziksel	Sıkıştırılmış (350 bar)	2,8-3,8	16-18
	Sıkıştırılmış (700 bar)	2,6-4,4	19-25
	Sıvı	4,8-6,8	31-39
Kimyasal	Kompleks Hidrit	1,9-2,5	16-28
	Karbon(poroz)	2,9-3,1	13-15
	Kimyasal Hidrit	2,6-3,5	22-29
Hibrit	Kriyojenik Sıkıştırılmış	5,0-5,8	28-38

Kaynak: Koşar,2021:4.

Tablo 3.2. Hidrojen Depolama Teknolojilerinin Sınıflandırılması



Kaynak: Koşar,2021:3

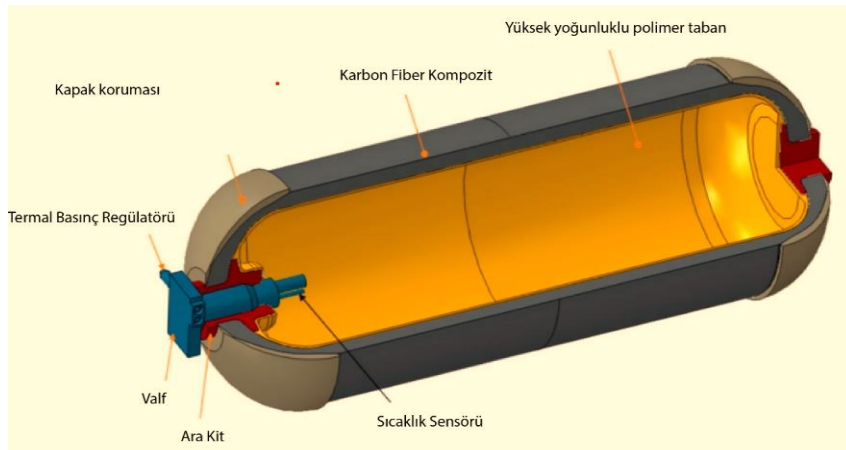
3.1.1. Sıkıştırılmış Gaz Halinde Depolama

Hidrojen gazının 1 gram ağırlığındaki boyutu atmosfer basıncı şartlarında 11 litre hacim kaplamaktadır. Bundan dolayı hidrojeni gaz formunda depolamak için daha büyük basınç ve hacim gerekmektedir. Hidrojen gazının depolanma işlemi, genel olarak 50 litre hacmindeki silindirik tanklarda ve 200-250 bar basınç altında gerçekleştirilmektedir. Bu basınç değerleri 600-700 bar'a kadar yükseltilebilir (Koşar,2021:4). Malzeme yapısı, mukavemeti ve işletme maliyeti gibi faktörler nedeniyle, büyük miktarda bulunan hidrojen gazı yer üstünde 100'ü yeraltı depolarında ise 200 bar'ı aşan basınçlarda depolanmaz (Wolf,2015:129-142). Depolamada kullanılan basınçlara bağlı olarak depolanan hidrojen yoğunlukları da farklılık göstermektedir. Yaklaşık olarak 100 bar ve 20°C'de hidrojenin yoğunluğu 7.8 kg/m³'tür (Andersson vd.,2019:11901-11919). Hidrojen yapısı bakımından çok hafif bir gaz olması nedeniyle hacimsel yoğunluğu da bir o kadar düşüktür. Bunun akabinde sıkıştırma için kullanılan yüksek basınç, depolama tanklarını ağırlaştırmaktadır. Bu durum, hidrojenin taşınma sürecini zorlaştırdığı gibi hidrojen gazından alınacak verimi de etkilemektedir (Sabaz,2018:5-6).

Çelik tanklar kullanımı ile yapılan depolama da elde edilen gravimetrik yoğunluk %1,5 düzeyinde olmakla birlikte hacimsel yoğunluk %10-12 kg/m³'tür (Tarasov vd.,2007:694-711).

Bu yöntemin dezavantajlarından biri, sıkıştırma işlemi gerçekleşirken harcanan enerji miktarıdır. Hidrojeni 35MPa'da depolayabilmek için hidrojenin %12'si harcanmaktadır. 70MPa'lık tanklarda depolayabilmek için bu oran %15'lere kadar çıkabilmektedir (Koşar,2021:5). Sıkıştırma işlemi sırasında, sıcaklık ve basıncı sabit ve güvenli seviyelerde tutmak için ayrıca daha fazla hidrojen depolayabilmek için hidrojen tankını soğuk tutmak gerekir. Bu soğutma işleminin yapılması için yine enerji tüketimi gerekecektir. Sıkıştırma ve soğutma işlemleri göz önüne alındığında, harcanan enerji sarfiyatını sıvılaştırma yöntemi ile karşılaştırdığımızda maliyet açısından pahalı olduğu öngörülmektedir (Zhou,2005:395-408, Demirocak,2017:124).

Günümüzde sık kullanılan dört tip H₂ tankı bulunmaktadır (Tip I, II, III ve IV) (Barthelemy vd.,2017:7255). Mevcut bu tankların yapımında kullanım alanına göre farklı malzemelerden üretilir. Genelde metal, kompozit (karbonfiber ve reçine) ve plastik kullanılarak üretilir. Farklı malzemelerin kullanıldığı tanklar farklı basınçlara karşı dayanıklı olabilir. Maliyeti düşürmek ve güvenlik ölçütlerini karşılayabilmek için doğru malzeme seçimi ile hidrojenin depolanması gerekir (Ustolin vd.,2020:136).



Şekil 3.1. Sıkıştırılmış Gaz Tankı ve Katmanları

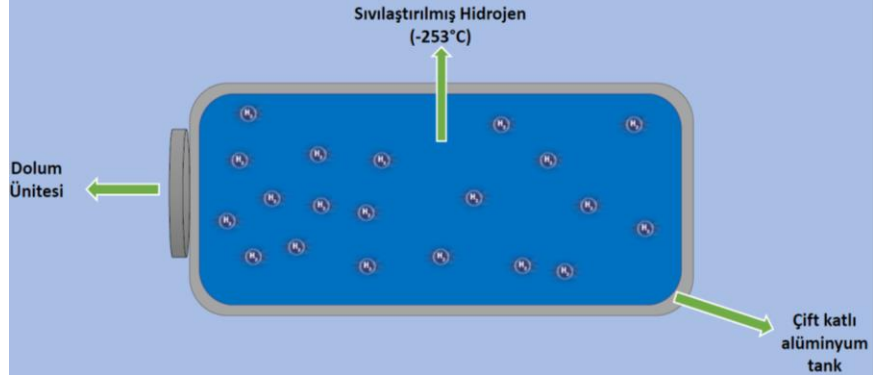
Kaynak: Rivard vd.,2019:4

3.1.2. Sıvılaştırılmış Halde Depolama

Fiziksel depolama yöntemlerinden biri olan sıvı halde hidrojen depolama yöntemidir. Tablo 3.1’de belirtildiği gibi, sıkıştırılmış gaz şeklinde depolama ile karşılaştırıldığında bu teknik yüksek hacimsel ve gravimetrik yoğunluk elde edilebilir. Sıvılaştırılmış hidrojen gazı depolama tankı basıncı sıkıştırılmış gaz işlemi açısından değerlendirildiğinde daha düşüktür (1MPa altı). Bu durumda önceki yöntemde kullanılan karbon fiber destekli kompozit tank maliyetinin önüne geçilmiş olur. Diğer bir yandan, sıvılaştırma işlemi için gerekli olan enerji ve kaynamadan dolayı oluşan kayıplar bu yöntemin dezavantajlarından sayılabilir (Demirocak,2017:126).

Sıvılaştırma işlemi, atmosfer basıncı altında çok yüksek yoğunlukta hidrojen depolayabilir. Doymuş fazdaki sıvı hidrojenin 1 bar basınç altındaki yoğunluğu 70 g/m^3 ’tür (Godula-Jopek vd.,2012:97-170). Sıvı hidrojenin depolanma işleminin gerçekleştirilmesi için düşünülen birinci sorun yoğun sıvılaştırma işlemi için kullanılması gereken enerji miktarıdır. Hidrojeni gaz halinden sıvı hale dönüştürüp depolamak için -253°C ’ye kadar soğutma işlemi gerekmektedir. Var olan teknoloji ile bu işlemi gerçekleştirmek bayağı maliyetli olmakla birlikte aşırı zaman kaybına yol açar. Bunun dahilinde depolama alanlarının ısı yalıtımı açısından çok iyi olması gerekir. Hidrojeni sıvılaştırabilmek için önemli düzeyde enerji girişi zorunluluğunun hidrojenin aşırı düşük kaynama noktasına sahip olması ve -73°C ’nin üzerinde kısımla işlemi uygulanması sırasında hidrojenin soğumaması ya da sıvılaştırma işlemi sırasında sıvı azotun buharlaşması nedeniyle ön soğutma gereksinimi gibi iki temel sebebi bulunmaktadır (Valenti,2015:27-51).

Sıradan bir sıvılaştırılmış hidrojen tankı, sıkıştırılmış hidrojen tankı kapasitesinin yaklaşık 5 katı sayılan 5000 kg hidrojen taşıma kapasitesine sahiptir (Barthelemy vd.,2017:7254-7262). Sıvı haldeki hidrojen günümüzde yüksek enerji gereksinimi duyulan nükleer fizik ve uzay teknolojilerinde kullanılmaktadır (Sabaz,2018:5-6). Şekil 3.2’de sıvılaştırılmış halde depolanan hidrojen şeması ve tank yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Sıvılaştırılmış Hidrojen Depolama Tankı ve Yapısı

3.1.3. Kriyojenik Sıkıştırma Yöntemi ile Hidrojen Depolama

Kriyojenik sıkıştırma yöntemi ile hidrojen depolama, yüksek sıcaklık ve kriyojenik sıcaklık şartlarında (-140°C ve altı) depolama işleminin gerçekleştirilmesidir. Kriyojenik sıkıştırma yöntemi, sıkıştırma yöntemi ve sıvılaştırma yönteminin kullanıldığı hidrojen depolama teknolojilerinde önümüze çıkan engellerinde üstesinden gelmektedir. Sıkıştırılma aşamasından geçirilen hidrojen depolama yönteminin eksik yanlarından biri, 70MPa gibi yüksek basınç şartlarında bile hidrojenin düşük gravimetrik ve hacimsel yoğunluk oranıdır (Koşar,2021:4).

Sıvılaştırılmış halde hidrojen depolama tekniğinde hidrojenin kaynama noktasından kaynaklı kayıplar önemli bir husus olarak karşımıza çıkmaktadır. Sıvı hidrojen tankları düşük basınçlara sahip tanklardır ve en yüksek çalışma basınçları 1MPa seviyelerindedir. Bu nedenden ötürü sıvı hidrojen tanklarının azami birkaç günlük depolama süresi mevcuttur. Bu depolama süresinin uzatılması yüksek basınç performansı sergileyen kriyojenik tanklar ile sağlanabilir (Aceves,2010:1222).

Kriyojenik basınçlı tankların iç kabında, sıkıştırılmış gazların depolanması için kullanılan alüminyum astarlı, karbon elyaf sarılmıştır. Bu kabın içi ısı transferini minimuma indiren ve paslanmaz çelikten yapılmış dış kılıfla dolu bir vakum boşluğu ile sarılıdır. Dış tankın uzunluğu 129cm ve çapı 58cm 'dir (Aceves,2010:1223).

Kriyojenik olarak sıkıştırılmış hidrojen depolama tekniği, olası teknikler arasında gravimetrik ve hacimsel yoğunluk açısından en yüksek değere sahiptir. Buna ilaveten, sıvılaştırılmış halde hidrojen depolamada karşılaşılan kaynama sebepli kayıpları ciddi derecede azaltmaktadır. Bu nedenle kriyojenik sıkıştırma yöntemi ile depolama, geleceği parlak olarak değerlendirilen depolama teknolojisi olarak öngörülmektedir (Demirocak,2017:128).

3.2. Kimyasal Hidrojen Depolama Yöntemleri

3.2.1. Katı Halde Hidrojen Depolama

Hidrojen ile depolama materyali arasındaki etkileşim gücüne yani diğer bir anlamda tersinir hidrürler (güçlü etkileşimler) ve fiziksel adsorbe yeteneği olan malzemelere (zayıf etkileşimler) temeli dayanan iki grup halinde sınıflandırılabilir. Bunun akabinde tersinir hidritleri de kendi aralarında metal hidrit ve kompleks hidrit olmak üzere kendi içerisinde ikiye ayrılabilir (Koşar,2021:1-10).

3.2.1.1. Fiziksel Adsorbsiyon

Bazı kaynaklarda karbon nanotüplerde hidrojen depolama olarak bahsedilen fiziksel adsorbsiyon tekniği, zayıf Van der Waals kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen adsorbsiyon olayının poroz malzeme yüzeyi ile etkileşmesi sonucu hidrojenin depolanması esasına dayanmaktadır. Poroz malzemeler, zeolit gibi düzenli ya da aktif karbon gibi amorf yapılara sahip olan çeşitli organik ve inorganik materyallerdir. Poroz materyaller, tersinirlik, yüksek gravimetrik yoğunluk ve depolama kapasitesi ve de hızlı absorbe kinetiği gibi etkenlerden dolayı geniş kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır (Koşar,2021:5).

Gözenekli yapılara sahip malzeme temelli hidrojen depolama teknolojileri yüksek depolama kapasitesi ve güvenilir depolama birimleri sağlamanın kaynağıdır. Gözenek yapılı materyallerin hidrojen depolama kapasitesini belirleyen en önemli faktörler yüzey alanı, gözenek hacmi, adsorbsiyon entalpisi ve gözenek boyutudur (Demirocak,2017:130).

İncelenen bu gözenekli malzemeler arasında Metal Organik Çerçeveler (MOF) ve gözenek yapılı karbon malzemelerin gelecek potansiyeli olduğu düşünülmektedir (Xia vd.,2013:9365-9381, Qiu vd.,2014:6116-6140).

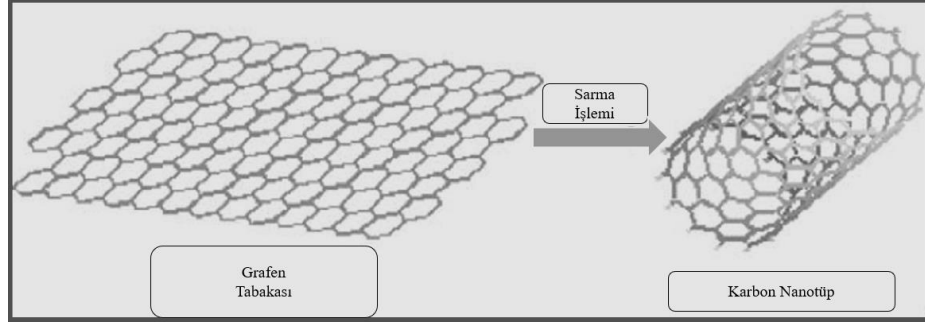
Bu yöntemin kullanılması yüksek yüzey alanı, hidrojenin düşük bağlanma enerjisi, şarj ve deşarj işlemlerinde daha hızlı kinetik ve materyallerin maliyetini düşürür. Diğer bir yandan bu teknoloji ile ilgili konular taşıma görevini üstlenen materyallerin ağırlığı, yüksek basınç gereksinimi, düşük sıcaklık ve düşük hacimsel-gravimetrik yoğunluktur (Zhang vd.,2016:14540).

3.2.1.1.1. Karbon Nanotüplerde Depolama

Aktif karbon, çoğu miktarda gözenek yapısına sahip karbonlu materyaller olarak bilinmektedir. Hidrojenin depolanması ise, poli gözenek hacmine sahip aktif karbonun mikro gözenekleri arasında gerçekleşmektedir. Bu depolama işleminin gerçekleşebilmesi için gözeneklerde yüksek basınç gereksinimi karşımıza çıkmaktadır (Koşar,2021:5).

Karbon nanofiber yapılar, gözenek boyutu ve tüplerin eğimine bağlı olarak belli bir yöne yerleştirilmiş grafit tabakaların yuvarlanmış halidir. Boyları 5-100 μm ve çapları 5-500 nm arasındadır. Karbon nanotüplerde hidrojen depolamanın küçük boyutlu olması, mükemmel yüzey özelliği sergilemesi ve düzgün yüzey topolojisine sahip olması gibi parametrelere bağlı olarak avantajları bulunmaktadır. Hidrojen depolama konusunda karbon nanofiber tüplerde gerçekleşen kapiler etkilerin yardımı ile iç kısımlarında hidrojeni sıvı veya gaz fazında depolayabileceğinin tahmini söz konusudur (Şenyer,2013:7). Nanometrik çaplara sahip olması nedeniyle, bu malzemeler ağırlık olarak yaklaşık %5-10 oranında yüksek yoğunluk içeren hidrojen gazının yoğunlaşmasını sağlar (Hassan vd.,2021:11).

Aktif karbon yapılı malzemelerin tipik absorpsiyon kapasiteleri 77°K sıcaklığı şartlarında %1-7 gravimetrik kapasiteye sahip olup basınç değeri 1-20 bar arasında değişmektedir. Ortam üzerinde seyreden basınçlarda (yani 2-4 bar) bu değer yaklaşık %2-3 civarındadır (Bhattacharya ve Mohan,2015:872-883).



Şekil 3.3. Karbon Nanotüplerde Hidrojen Depolama

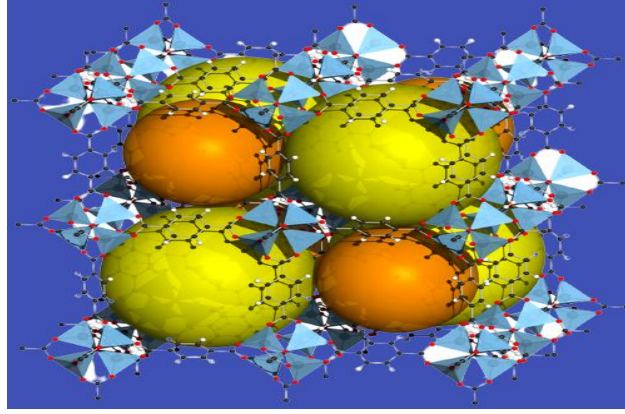
Kaynak: Mohan vd.,2019:11

3.2.1.1.2. Metal Organik Çerçeveler (Metal Organic Frameworks)

Metal organik çerçeveler, oksijen veya azot atomları tarafından kontrol altında tutulan metal iyon ve kümelerinden oluşan özgün bir organik-inorganik hibrit malzeme sınıfında yer almaktadır. Metal organik çerçeveler geniş spektrumlu kristal ve gözenekli yapıli malzeme ailesini oluşturur (Boateng ve Chen,2020:5).

Sitrik asit, oksalik asit, pirrodiazol ve malonik asit gibi bağlayıcı görevini üstlenen organik moleküller aracılığıyla birbirlerine bağlanırlar. Her yıl sentezlenen yeni metal organik çerçeve yapılarının ilk sentez sırasında birkaç parametresi değiştirildiğinde farklı uygulama alanlarında da kullanımının olacağı düşünülmektedir (Ahmed vd.,2017:2459-2471).

Ayrıca, hidrojen moleküllerinin depolanma kapasitesi metal organik çerçevede bulunan nanoporların fiziksel absorpsiyonu ve nanoporları engelleyen hapsolmuş vaziyetteki artık moleküllerin uzaklaştırılmasıyla da artırılabilir. Bunun yanı sıra, büyük ölçek anlamında yapılacak işlemlerde karşılaşılan zorluklar, düşük soğurma ısı ve nem kararsızlığı gibi etkenler metal organik çerçevelerin ön plana çıkarak diğer yöntemlerle rekabet halinde olmasını kısıtlayan dezavantajlardır (Gangu vd.,2019:132-144, Alsabawi vd.,2019:2976-2980).



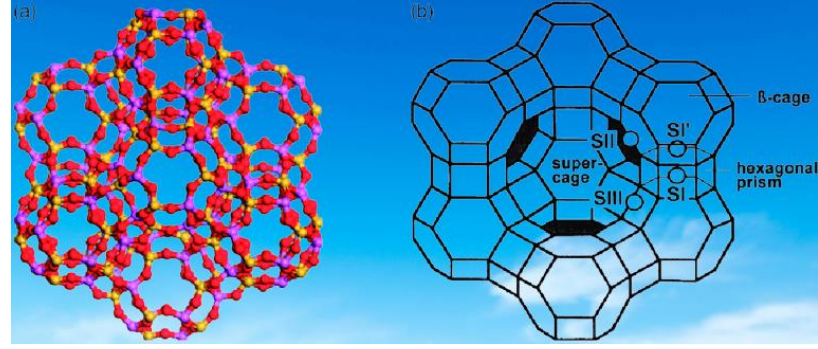
Şekil 3.4. Metal Organik Çerçeve (MOF)

Kaynak: Rivard vd.,2019:7

3.2.1.1.3. Zeolitler

Yüksek sıralı yapılı ve gözenek boyutlarının düzgün olarak gözlemlendiği alümino-silikat materyaller olarak tanımlanır. Nem, karbondioksit ve hidrojen absorbesi için kullanılan önemli adsorbe edici yapılardır. Fiziksel adsorbsiyon temelli hidrojen depolama işleminde, mevcut yüzey alanı hesaplaması optimum hidrojen depolama kapasitesi için önemli bir parametredir (Bhattacharyya ve Mohan,2015:873).

Kapsül olarak tanımlanan zeolitlerin gözenekli yapısına, 900 bar gibi basınçlarda ve 350°C sıcaklıklarda hatta oda sıcaklığı şartlarında bile kapalı halde hidrojen depolaması yapılabilir (Anderson,2008:223-260). NaX zeolitleri 77°K ve 40 barlık basınç şartlarında %2.55 gibi gravimetrik yoğunluk kapasitesi sergilemektedir (Bhattacharyya ve Mohan,2015:872-883). Bunun akabinde, zeolit yapısına palladyum ve benzeri metal eklemeleri yapılarak ve hidrojen transferini artıran köprü mekanizmaları gibi teknikler kullanılarak oda sıcaklığı şartlarında hidrojen depolama kapasitesinin de artırıldığı görülmüştür (Li vd.,2006:17177).



Şekil 3.5. (a)Zeolit ve (b)Yapısı

Kaynak: Guo vd.,2018:1399.

3.2.2. Metal Hidritler

Metal hidrit yapıları, hidrojen moleküllerinin metal yüzeyi üzerinde ayrışmasıyla ve bu ayrışma işleminden sonra hidrojen atomlarının kristal kafese göç etmesi sonucu meydana gelmektedir (Koşar,2021:6). Düşük sıcaklık şartlarında ve orta seviye basınçlarda hidrojen yakalayabilme yeteneğine sahip birkaç metalik bazlı malzemeler vardır (Blackman vd.,2006:1376-1385). Alüminyum (Al), azot(N), bor(B), magnezyum (Mg) ve lityum (Li) gibi hafif elementlerden oluşan metal hidrit yapıları hidrojen depolama amacıyla kullanılan gelecekte ümit vaat eden malzemeler olarak öngörülmektedir (Wu vd.,2013:83-90). En önemlisi endotermik hidrojen salınımı sebebiyle en güvenilir hidrojen depolama yöntemi olduğu bilinmektedir (Jain vd.,2007:84-88, Hong ve Song,2013:3453-3458).

Metal hidrit bileşiklerinin dezavantajları, diğer yöntemlerde olduğu gibi düşük gravimetrik yoğunluk bunun yanında yüksek çalışma sıcaklığı ile birlikte yavaş kinetik, yerleşik depolama için ağırlık faktörü ve düşük tersinirliktir (Ma vd.,2013:16188). Katkılama işlemleri, yavaş kinetiği hızlandırmak ve ekonomik açıdan kazanç elde etmek için yapılan değişim amaçlı işlemlerden biridir (Hassan vd.,2021:12)

Metal hidrit bileşikleri arasında MgH_2 , ağırlıkça %7,6 gibi gravimetrik kapasitesinden dolayı ilgi çeken malzeme olmuştur. MgH_2 'nin sahip olduğu kimyasal bağ hem iyonik hem de kovalent bağ özelliği göstermektedir. Bu sebepten dolayı, MgH_2 yüksek çalışma sıcaklıklarına uyumlu bir malzeme olmuştur (Noritake vd.,2002:2008-2010)

Araştırmalarda kullanılan metal hidritlerin bazı özellikleri kendi aralarında karşılaştırılması açısından Tablo 3.3’de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. En Çok İncelenen Metal Hidritlerin Bazı Özellikleri

Metaller	Hidritler	Kapasite (wt. %)	Sıcaklık (1 bar H ₂)
LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1,37	12
FeTi	FeTiH ₂	1,89	-8
Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,59	255
ZrMn ₂	ZrMn ₂ H ₂	1,77	440
Mg	MgH ₂	7,60	279

Kaynak: Principi vd.,2009:2088.

3.2.3. Kompleks Hidritler

Alanatlar ve bor hidritler gibi bileşikler elde edebilmek için metalik bir anyonik ve katyonik grup içeren kompleks yapılardır. Elde edilen bu yapılar, bir tane alkali metale sahip olan dört hidrojen atomu ile bağlanabilir (Hassan vd.,2021:14). Yüksek kapasitede hidrojen depolayabilmesinin yanı sıra hafif dehidrojenasyon sıcaklığı ve basıncı sayesinde hidrojen depolama teknolojileri açısından gelecek vaat eden bileşik gruplarıdır (Srinivasan vd.,2008:2268-2272). Ayrıca kompleks hidrit yapıları bileşiklerin çoğu yavaş kinetik ve yüksek termodinamik kararlılık gibi özellikleri vardır (Huang vd.,2006:300).

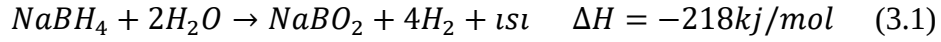
3.3. Kimyasal Hidrojen Depolama Yöntemleri

Kimyasal hidrojen depolama teknikleri sodyum borhidrür (NaBH₄), alüminyum hidrit (AlH₃), amonyak-boran (NH₃-BH₃) ve sıvı organikler olmak üzere dört grupta sınıflandırılabilir. Kimyasal olarak hidrojen depolama teknikleri katı halde hidrojen depolama tekniklerinde olan tersinirlik durumu söz konusu değildir.

3.3.1. Sodyum Borhidrür (NaBH₄) ile Hidrojen Depolama

Sodyum borhidrür (NaBH₄) sulu ortamda katalizör yardımı ile hidroliz reaksiyonu gerçekleştirdiğinde teorik olarak hidrojen verimi ağırlık bazında %10,8 olarak hesaplanmıştır. Yan ürün olarak ise sodyum metaborat açığa çıkmaktadır.

Sodyum metaborat (NaBO_2) ortamdan dolayı nemli olup nem düzeninden geçirilmelidir. Sodyum metaborat hızlı bir şekilde geriye dönük reaksiyon gerçekleştirdiğinden hemen sodyum bor hidrür haline dönüşebilmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan H_2 gazı yüksek saflıktadır. Sodyum borhidrür ile hidrojen üretiminin reaksiyonu aşağıdaki yer almaktadır.



Reaksiyonda da görüldüğü üzere hidrojenin yarısı reaksiyona giren su molekülünden gelmektedir. Tablo 3.4’de depolanabilen hacimsel hidrojen verimi ve ağırlık bazlı depolama yöntemleri ile karşılaştırıldığında NaBH_4 , sıkıştırılmış gaz ve sıvılaştırılmış gazdan daha avantajlı olduğu bariz belli olmaktadır.

Tablo 3.4. H_2 Hacimsel Depolama Verimliliği Karşılaştırılması

Depolama tekniği	Depolama özellikleri	Hacimsel depolama verimi
NaBH_4	Ağırlıkça %30’luk çözelti	~ 63 g H_2 /L
Sıvı H_2	Kriyojenik	~ 71 g H_2 /L
Sıkıştırılmış H_2	5000 psi 10000 psi	~ 23 g H_2 /L ~ 39 g H_2 /L

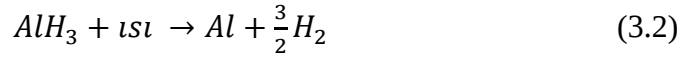
Kaynak: Yılmaz ve Şevik,2017:223.

3.3.2. Alüminyum Hidrit (AlH_3) ile Hidrojen Depolama

Hidrojen yakıtı kullanarak çalışan araçlarda hidrojen depolanması için kullanılan ve üzerine tartışmaların sürdürüldüğü metal hidrit çeşididir. Ağırlık olarak 148 g/L’ye tekabül eden AlH_3 , ağırlıkça %10’a kadar hidrojen depolayabilir.

Hidrojen depolayabilmesinin yanı sıra AlH_3 , geri dönüşümü olmayan bir hidrojen depolayıcıdır (Graetz,2006:262). AlH_3 ile gerçekleşen reaksiyonlar az miktarda ısı girişinden (~7 kJ/mol) dolayı endotermik reaksiyonlar olarak bilinir ve hidrojen üretimi bu reaksiyonlar sonucu gerçekleşir.

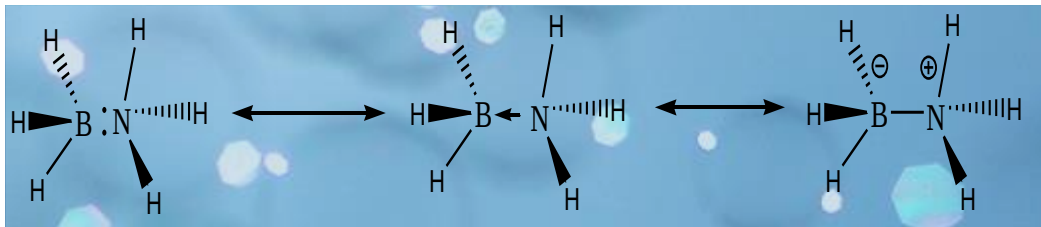
AlH₃ ile hidrojen üretimin gerçekleşme reaksiyonu aşağıda yer almaktadır.



AlH₃'ün tek olumsuz yanı geri dönüşümsüz olmasıdır. AlH₃'ü direkt olarak dönüştürebilmek için oda sıcaklığında yaklaşık 700 MPa gibi ciddi yüksek basınçlar gerekmektedir (Graetz,2009:74).

3.3.3. Amonyak Boran ile Hidrojen Depolama

Amonyak boran, patlama ve yanma riski olmayan beyaz katı halde bir kristal yapıdadır. Amonyak boran, bünyesinde kütlece %19,6 oranında hidrojen bulundurmaktadır. Sudaki çözünürlüğü yüksek derecededir ve sulu çözeltiler içerisinde uzun süre stabilizasyonunu koruyabilmektedir. Toksik madde içermemesi ve hafif molekül ağırlığına (30.87g/mol) sahip olması gibi nedenlerden dolayı katı hidrojen depolama materyali olarak ele alınmıştır (Koşar,2021:7). Optimum koşullar sağlandığında oda sıcaklığı şartlarında uyumlu katalizör kullanılarak tepkimeye sokulan 1 mol AB'den 3 mol H₂ açığa çıkmaktadır. Amonyum boran'dan solvoliz (hidroliz ve metanoliz), termoliz ve dehidrojenasyon teknikleriyle de hidrojen açığa çıkarılabilir (Staubitz vd.,2010:4025, Güngörmez,2015:11).



Şekil 3.6. Amonyak Boran Kompleksinin Molekül Yapısı

Kaynak: Güngörmez,2015:11.

3.3.4. Sıvı Organikler

Hidrojeni sabit ortam koşullarında depolamak için kullanılan başka bir yöntem ise sıvı organik hidrojen taşıyıcılardır (LOHC). Hidrojen taşıma aracı olarak katı yerine sıvı tercih etmenin önemli avantajları bulunmaktadır. Birinci avantaj var olan altyapı kaynaklarını kullanarak son kullanıcıya rahatlıkla ulaşabilir. İkincisi, gereken miktar kadar ısıtılarak reaksiyon kabına pompalanabilir.

Genel bir sıvı organik hidrojen taşıyıcısı teorik açıdan %6-8 ağırlık oranında hidrojen depolaması yapabilir. Düşük hidrojen depolaması sebebiyle sıvı organik hidrojen taşıyıcıları hidrojen depolama için diğerlerine nazaran daha az incelenen bir dal olmuştur (Demirocak,2017:134).

Sıradan bir sıvı organik hidrojen taşıyıcısı içerisinde hidrojen depolama işlemi genelde karbonun çift bağlarının tersine dönüştürülebilir hidrojenasyon ve dehidrojenasyon temeline dayanmaktadır. Hidrojenasyon sürecinde çiftli sınırlar hidrojen ile doyurulmaktadır ve ekzotermik süreç kapsamında gerçekleşir. Bunun akabinde ek olarak yüksek basınç ve sıcaklık gereksinimi vardır. Dehidrojenasyon süreci ise hidrojenasyon işleminin tam tersi olmakla birlikte endotermik bir süreçten ibarettir (Niermann vd.,2019:6642).

3.4. HİBRİT YÖNTEMLER

3.4.1. Kriyojenik Adsorbsiyon

Hem fiziksel hem de kimyasal yöntemleri içeren bu yöntem de hidrojen depolama, poroz yapılı bir materyal aracılığıyla kriyojenik sıcaklıklarda ve yüksek basınç şartları altında hidrojen enerjisinin depolanmasına dayanır (Demirocak,2017:135). Sistemdeki hidrojen depolayabilme kapasitesi gözenekli materyalin adsorbe edebilme yeteneğine bağlıdır. Bunun dahilinde, gözenek hacmi, adsorbe etme ısı ve yüzey alanı gibi parametreler kriyojenik adsorbsiyon sistemlerinde hidrojen depolama kapasitesini optimum edebilmek için belirleyici faktörler olmuştur (Frost vd.,2006:9567).

BÖLÜM IV

GÜNEŞ ENERJİSİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ

Güneş enerjisi gerek sınırsız enerji kaynağı olmasıyla gerekse maliyet açısından uygun olmasıyla yenilenebilir enerji kaynakları arasında ön planda rol oynamaktadır. Fakat güneş ışığının günün belirli saatlerinde yeryüzüne ulaşması nedeniyle gelen enerjinin depolanma ihtiyacı doğmaktadır. Bu yüzden enerjinin aktarılabilceği bir enerji taşıyıcısına gereksinim duyulmaktadır. Hidrojen, yüksek kütleli enerji yoğunluğu, çevreci yakıt olması, depolama ve taşınma sorununun olmaması gibi sebeplerden ötürü en kapsamlı ‘güneş yakıtı’ adaylarındandır (Momirlan,2002:141).

Güneş enerjisinden yararlanılarak üretilen hidrojen, çevresel faktör ve maliyet açısından büyük avantaj sağlayan yakıt olmuştur. Fosil yakıtların tükenme sürelerinin yakınlığı göz önünde bulundurulduğunda güneş enerjisi ile hidrojen üretiminin üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Güneş enerjisi ile hidrojen üretimi oldukça güvenli enerji üretim yöntemleridir. Güneş enerjisinden hidrojen eldesi için geçmişten günümüze kadar çeşitli yöntemler üzerine çalışılmıştır ve bu alanda yürütülen çalışmalar halen devam etmektedir.

Güneş enerjisi ve su kullanılarak elde edilen hidrojen, ucuz ve temiz olmasının yanısıra sonsuza dek temiz enerji sağlama imkanı da sunmaktadır. Güneş enerjisinin verimli şekilde kullanılması üzerine çalışılan teknolojilerden en önemlisi temiz ve yenilenebilir hidrojen kaynağı barındıran suyun güneş enerjisi kullanılarak hidrojen ve oksijen moleküllerine ayrıştırma işleminin gerçekleştirildiği güneş enerjisiyle hidrojen üretim yöntemleridir.

Su temelli hidrojen üretim yöntemlerini fotoelektroliz, fotoelektrokimyasal ve fotokatalitik olarak sınıflandırabiliriz. Şekil 6.1’de güneş enerjisi kullanılarak hidrojen üretim yöntemleri gösterilmektedir. (Turner,1999: 687; Haro,2015:6488).



Şekil 4.1. Güneş Enerjisinden Hidrojen Üretim Yöntemleri

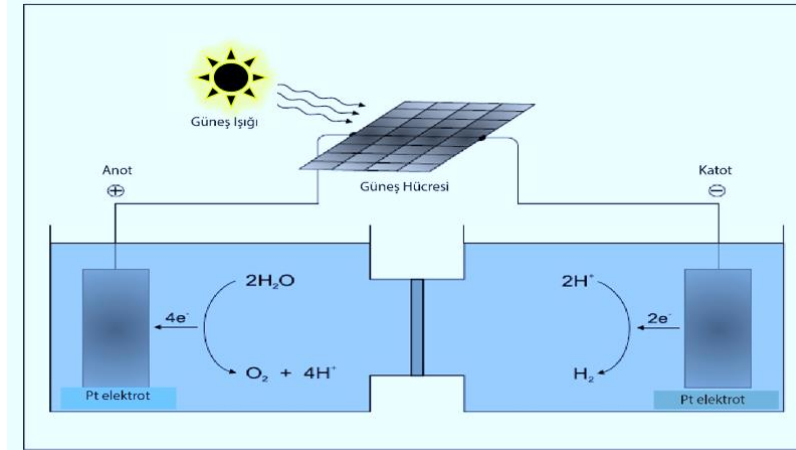
4.1. Fotoelektroliz Yöntemi ile Hidrojen Üretimi

Bu hidrojen üretim yöntemi daha öncede bilinen ve çok kullanılan elektroliz yöntemine benzemektedir fakat tek farkı uygulanan geriliminin direkt dışarıdan elektrik enerjisi uygulanması değil yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmesidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektrik enerjisi su molekülüne klasik elektroliz işlemi uygulandığında suyun oksijen ve hidrojen moleküllerine ayrışmasını sağlar.

Prensip olarak ele alındığında, bir elektroliz hücresi karşılıklı olarak dizilen genelde bir düzlem metal veya karbon plakalardan oluşan iki elektrot ve bu elektrotların içerisine daldırıldığı iletken bir elektrolit sıvısından oluşmaktadır. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım, elektrolit adı verilen iletken sıvı içinde pozitif elektrottan (anot), negatif elektrota (katot) geçiş yapar. Bunun sonucunda elektrolit içerisinde bulunan su, katot kısmından çıkan hidrojen ve anot kısmından çıkan oksijen molekülüne ayrılmış şekilde işlem tamamlanır.

Suyun elektroliz işlemine tabii tutulması için, normal sıcaklık ve basınç koşulları altında ideal olarak 1.23 volt yeterlidir. Elektroliz hücrelerinde ise %75-80 arasında verim alınabilir. Platin elektrot yüzeyleri kullanılmaktadır fakat platinin pahalı olması sebebiyle nikel kaplı çelik elektrotlar kullanılmaya başlanmıştır (Joshi vd.,2010:4901).

Fotoelektroliz işleminin reaksiyonu ve şekli aşağıda yer almaktadır.



Şekil 4.2. Fotoelektroliz Hücresi Yapısı ve Bileşenleri

Kaynak: Currao,2007:816.

Elektroliz ve fotoelektrolizi direkt olarak kıyaslamak kullanılan teknoloji alanlarının genişliği nedeniyle zor bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Sadece benzerlik açısından sonuç çıkarımı yapılabilir (Wang vd.,2012:16292). Fotoelektrot malzeme olarak kullanılan yarıiletken materyallerin bant boşlukları 3.2 eV'den büyük olduğu için daha düşük bant aralığına sahip bazı yarıiletken malzemeler bulunmaktadır. Bu durum, büyük dalga boyuna sahip kızılötesi ışınların daha az güneş ışığı kullanmasına neden olarak verimliliği düşürür. Bu sebepten dolayı, halihazırda bulunan fotoelektroliz ve fotoelektrokimyasal hidrojen üretim sistemlerinde güneş ışığını kullanarak hidrojen üretimi verimliliği ender olarak %16 seviyesinin üzerinde olmaktadır (Solarska vd.,2012:1554).

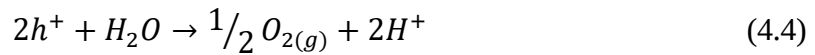
Örnek verilmek istenirse TiO₂ materyali geniş pH aralığında iyi kararlılık sergilemektedir fakat geniş bant aralığına sahip olması nedeniyle sadece UV bölgesinde aktiflik göstermektedir. WO₃ bileşiği sadece kısa dalga boylu güneş spektrumunda aktiflik göstermektedir. Asidik ortamda daha az kararlı yapısal özellik göstermektedir.

Fe₂O₃ düşük bant aralığına sahiptir ve görünür ışık altında absorpsiyon yapar fakat asidik ortam çözeltilerinde kararlı değildir. CdTe veya InP gibi bileşikler güneş ışığı spektrumuyla daha iyi uyum sağlayabilen daha düşük bant aralıklarına sahiptir. Fakat bu bileşikler fotoelektrot görevinde bir sulu çözeltide kullanıldığında korozyona uğrar ya da inert duruma düşer (Lewis,2001:589).

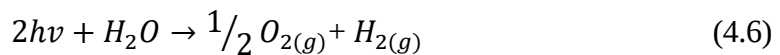
4.2. Fotoelektrokimyasal Hidrojen Üretimi

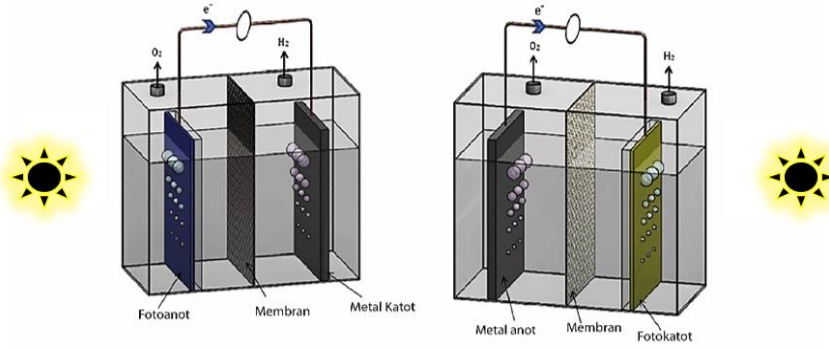
Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi, gelen ışığı toplama ile suyun ayrışması esasına dayanır. Bu tip yapılarda ışığı absorbe eden yarıiletken malzeme, anot ve katot tabakalar bulunmaktadır. Homojen elektrolit içine konumlandırılmış yarıiletken fotoelektrot (anot veya katot) güneş ışığını gördüğü andan itibaren fotoelektrokimyasal hücre suyu moleküllerine ayırabilmek için gerekli olan voltajı üretmeye başlar.

Güneş ışığı fotoanot üzerine düştüğü andan itibaren yüzeyde elektron boşluk çifti oluşur. Sonrasında bu boşluklar fotoanot yüzeyine temas eden su molekülü ile etkileşime girip yükseltgenerek suyun ayrışarak oksijen molekülü ile hidrojen iyonlarının oluşmasına sebep olur.



Elektronlar dış devre üzerinden katot tabakaya giderken, pozitif yüklü hidrojen iyonları ise elektrik alan yardımı ile solüsyon aracılığıyla katota geçiş yaparlar. Katota ulaşan pozitif yüklü hidrojen iyonları dış devreden gelen elektronlar ile etkileşime girerek indirgenir ve hidrojen molekülünü oluşturur (Nowotny vd.,2005:593).



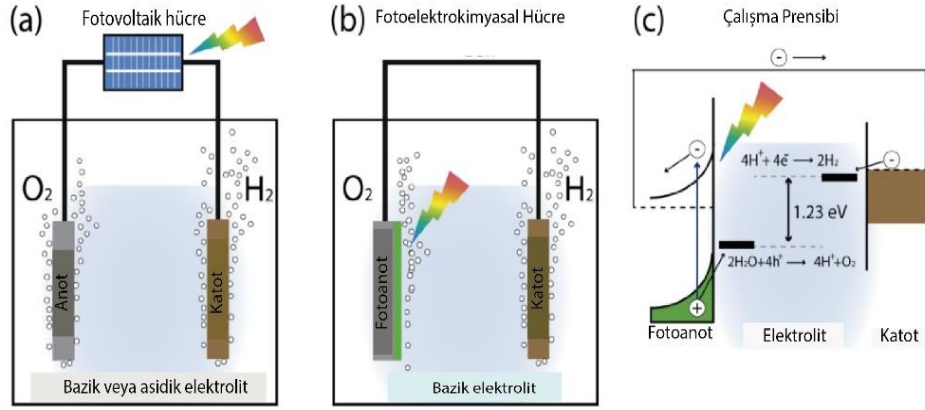


Şekil 4.3. Fotoanot ile Metal Katot ve Fotokatot ile Metal Anot Hücreler

Kaynak: Ahmed ve Dinçer,2018:2477.

Klasik bir su ayrıştırma işleminde; çalışma elektrodu veya anot, karşıt elektrot veya katot ve referans elektrot olarak elektrolit çözeltisine batırılmış durumda olan üç tane elektrottan oluşmaktadır. Bu oluşum Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Yüzeyinde gerçekleşen ışığa bağlı reaksiyonların oluşumu sebebiyle yarıiletken olan çalışma elektrotu önüne foto eki alarak fotoanot veya fotoelektrot olarak tanımlanmaktadır. Karşıt elektrot veya katot olarak kullanılan elektrotlar genellikle korozyona dayanıklı olan platin metali tercih edilmektedir.

Ortak bir fotoelektrokimyasal hücre dizaynında, n tipi yarıiletken fotoanot tabaka üzerine ışık düşmesiyle birlikte oksijen üretilirken diğer metal katot tabakada hidrojen üretimi gerçekleşmektedir. Diğer bir yandan p tipi yarıiletken katot veya fotokatot, güneş ışığı ile etkileşime girdiğinde H^+ iyonunu H_2 'ye indirgenmesi sırasında oksijen ise metal anot tabakada yükseltgenir. Farklı bir elektrokimyasal hücre yapısında her iki tabakada fotoaktif malzemelerden oluşmaktadır. Bu durum sayesinde n tipi elektrot suyun oksidasyonunu sağlayarak H^+ iyonunun salınmasını sağlayan fotoanot görevini üstlenir. p tipi elektrot ise H^+ iyonlarının H_2 'ye dönüştürüldüğü fotokatot görevini üstlenir.



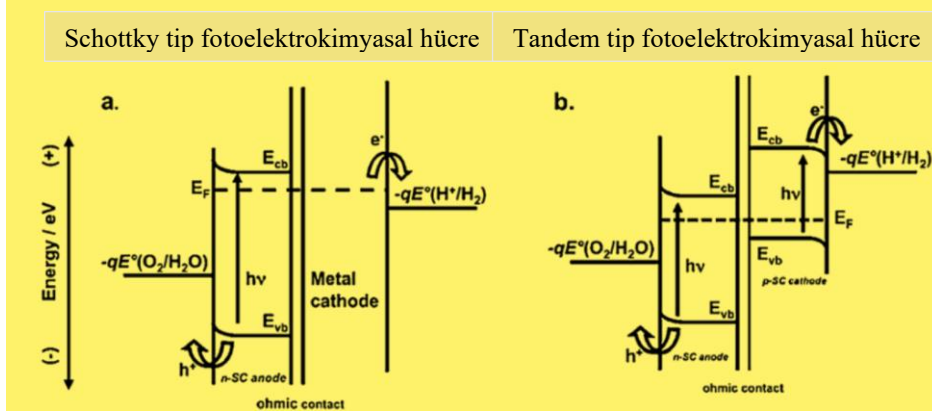
Şekil 4.4. a) Fotovoltaik-Elektroliz Hücresi b) Fotoelektrokimyasal Hücres c) n Tipi Yarıiletken Fotoanot ile Fotoelektrokimyasal Hücresinin Çalışma Prensibi

Kaynak: Migowski ve Feil,2016:2.

Elektrotların da düşük maliyetli ve yüksek verime sahip olması gerekir. Günümüzde geliştirilen fotoelektrotlar %10 verime sahiptirler (Tabakoğlu,2006:469). Küçük Pt alanlarla modifiye edilmiş fotokatotlu hücreler ise %13 gibi yüksek verimleri görmüştür.

Schottky ve tandem tip olmak üzere iki çeşit fotoelektrokimyasal hücre bulunmaktadır. Schottky hücreleri n ve p tipi silikon temelli tabakalara sahip, kolay elde edilebilen ama verimi düşük hücrelerdir. Tandem tip hücreler ise farklı soğurma kapasitesine sahip iki farklı tabakanın seri bağlı halidir.

Bu tabakalar farklı dalga boylarında absorpsiyon yaparak hücre verininim artışına katkıda bulunur (Kim vd.,2007:222). Bu tip hücreler önceki tiplere nazaran daha etkin olmuştur. Avantajı düşük band aralığına sahip yarıiletken kullanılmasıdır. Bu durum da güneşten gelen ışığı geniş spektrumda absorbe edebilir (Osterloh,2013:2294).



Şekil 4.5. (a) Schottky ve (b) Tandem Tip Fotoelektrokimyasal Hücreler

Kaynak: Osterloh,2013:2295.

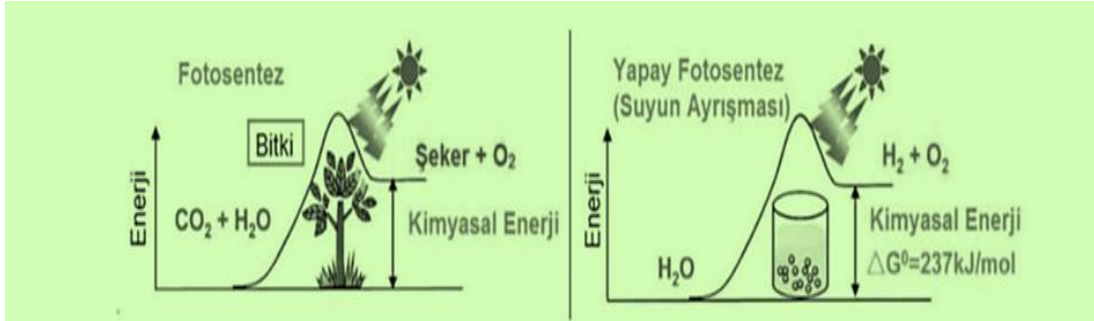
Çalışma fotoelektrotu fotonların absorpsiyonu sonucu uyarılmasıyla elektron boşluk çiftlerini oluşturur. Fotoelektrokimyasal hücrede suyun hidrojen ve oksijen moleküllerine ayrışmasının verimli bir şekilde olabilmesi için kullanılan çalışma elektrotunun aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

- Güneş ışığını çok iyi absorblama kapasitesine sahip olmalı
- Elektron boşluk çiftinin ayrışımı hızlı olmalı
- Doğada bol miktarda bulunmalı
- Ucuz olmalı
- Fotoelektrokimyasal kararlılığa sahip olmalı

Fotoelektrokimyasal hücre tasarımında hedeflenen birincil amaç yeterli güneş ışığı absorbe ederek su ayrışmasında etkili olabilecek yarıiletken fotoelektrot kullanmaktır (Walter vd.,2010:6446). Yük taşıma işlemi sırasında karşılaşılan en büyük engel rekombinasyon yani geriye dönük birleşme durumudur. Bu durum sonucunda PEC hücrelerinde performans düşüklüğü yaşanmaktadır (Dom vd.,2014:2432).

4.3. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Fotokatalitik hidrojen üretimi, yarıiletken bir fotokatalizör aracılığıyla güneş ışığından faydalanma suretiyle suyun hidrojen ve oksijen iyonlarına ayrışması olayıdır. Atık suların barındırdığı organik maddeler ya da suyu parçalama yöntemi ile hidrojen üretimi, gün boyunca dünyanın katmanına ulaşan güneş ışınlarından faydalanarak fotokatalizör yardımı aracılığıyla fotokatalitik yöntemler ile sağlanabilir (Clarizia vd.,2014:16812-16831). Güneş ışığının kullanılarak yapıldığı bu yöntemde su molekülü hidrojen ve oksijen iyonlarına ayrışması için pozitif ve büyük bir Gibbs serbest enerji salınımı ve değişimi gözlenmektedir. Fotokatalitik hidrojen üretimi yenilenebilir hidrojen üretimi ve temiz enerji sirkülasyonu için büyük rol oynamaktadır. Bu reaksiyon yeşil bitkiler ve kloroplast organelini taşıyan canlıların ışığı kullanarak organik bileşik sentezini yaptığı önemli bir mekanizma olan fotosentez reaksiyonu ile büyük benzerlik göstermektedir. Bu bağlamda fotokatalitik hidrojen üretimi ‘yapay fotosentez’ olarak da adlandırılmaktadır (Abe,2010:179-209, Shi vd.,2014:5617-5624, Fajrina ve Tahir,2018:3). Fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonu kendi başına gerçekleşmeyeceği için bir fotokatalizöre bir de katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Bu reaksiyon endotermik bir reaksiyon olup gerekli olan Gibbs serbest enerji değişimi $\Delta G^\circ=237,2$ kJ/mol'dür. Bitkilerde gerçekleşen fotosentez olayı mekanizması ve katalizör yardımı ile yapılan yapay fotosentez mekanizması Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



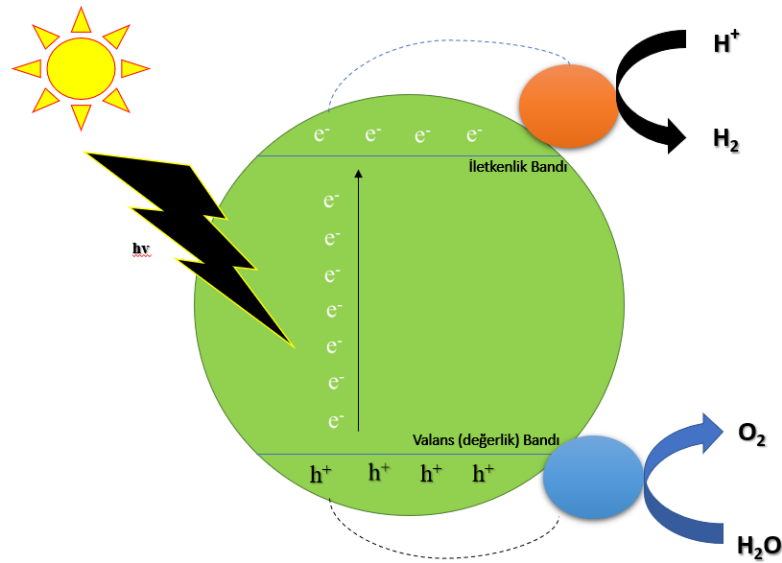
Şekil 4.6. Bitkilerde Gerçekleşen Fotosentez Olayı ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Su Ayrışımı (Yapay Fotosentez)

Kaynak: Kudo ve Miseki,2009:253.

Fotokatalitik hidrojen üretimi sağladığı birkaç avantaj sayesinde ilgi çekici hale gelmiştir:

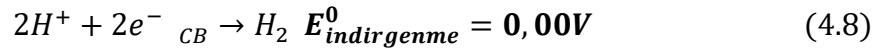
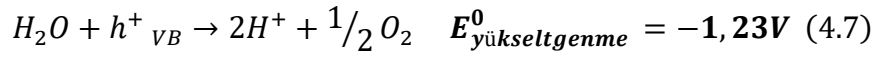
1. Dünyamızda en bol miktarda bulunan akabinde temiz ve saf olan hayati içeceğimiz olan su kullanılmaktadır.
2. Hidrojenin yanması sonucu yüksek kapasiteli enerjinin ortaya çıkmasının dahilinde çevreye zarar vermeyen su molekülü tekrardan üretilebilir.
3. Hidrojenin enerji olarak yaygın kullanımı, dünyadaki yaşam düzeninin sürdürülebilirliği için ve sınırsız enerji kaynağı olan güneş enerjisini kullanarak verimli katalizörler aracılığıyla basit yapı ve yüksek enerji dönüşümü sağlanabilir (Shi vd.,2019:51).

Yarıiletken bir fotokatalizörle fotokatalitik hidrojen üretimi üç ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamak olarak yarıiletken fotokatalizör üzerine gönderilen güneş ışınlarının yani fotonların absorpsiyonu sonucu elektron boşluk çiftlerinin oluşmasıdır. Daha sonra ayrılan elektron boşluk çiftleri reaksiyonun olacağı yerlerdeki aktif bölgelere göç ederek yerlerini alırlar. Son olarak aktif bölgelerde yer alan uyarılmış elektron suyu indirgemesiyle hidrojen üretimi, boşluğun ise suyu yükseltgemesiyle de oksijen üretimi gerçekleşir. Fotokatalitik hidrojen üretim mekanizması Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

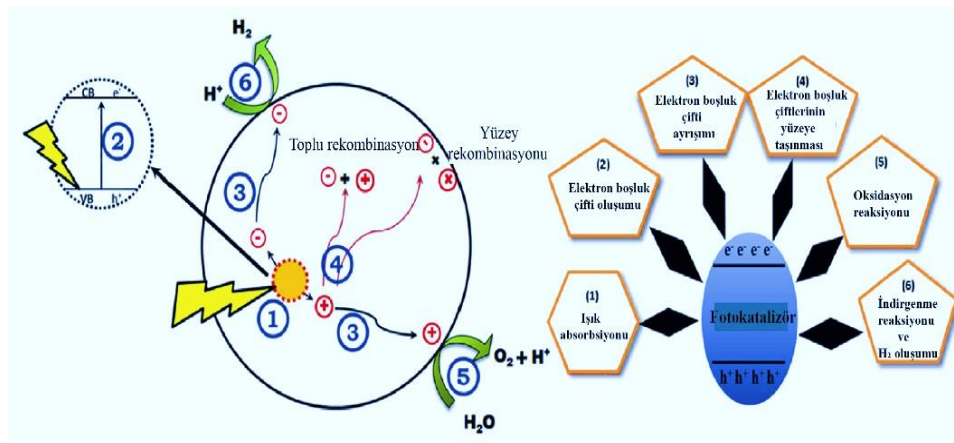


Şekil 4.7. Fotokatalitik Hidrojen Üretim Mekanizması

Sudan hidrojen ve oksijen üretilebilmesi için aşağıdaki reaksiyonların gerçekleşmesi gerekmektedir.



Bu reaksiyonda ayrılan yüklerin ani bir şekilde tekrar birleşmesi olayı yani rekombinasyon olayı engel teşkil eden bir durum olarak karşımıza çıkmakta ve fotokatalitik aktivite verimini düşürmektedir.



Şekil 4.8. Fotokatalitik Hidrojen Üretim Süreçleri

Kaynak: Fajrina ve Tahir, 2019:544.

TiO₂'yi fotokatalizör olarak kullanma fikri ilk defa fotoelektrokimyasal yöntem ile Fujishima ve Honda tarafından 1972'de yılında ortaya atılmıştır (Fujishima ve Honda,1972:37). Yapılan bu çalışmada TiO₂ kaplı fotoelektrot fotoanot görevinde kullanılarak fotoanotun 190 nm dalga boyuna sahip UV ışını ile uyarılması sonucu elektron boşluk çiftini birbirinden ayırmayı başarmışlardır. Uyarılan elektron elektrik akımı ile karşıt elektrot olarak kullanılan Pt'ye aktarılarak suyun indirgenmesiyle hidrojen üretimini gerçekleştirir.

TiO₂ üzerinde kalan boşluk ise suyun yükseltgenmesi sonucu doldurularak fotoanot olarak kullanılan TiO₂ üzerinde oksijen üretiminin olduğu gözlemlenmiştir.

Son yıllar içerisinde hidrojen üretim teknikleri içerisinde kolay bir sistem yapısına sahip olduğundan gelecekte işe yarayacak bir yöntem olmuştur. Bu yöntem üzerine günümüze kadar birçok çalışma yapılmıştır. Çalışmaların alanları daha çok güneş ışığında aktif kalabilen fotokatalizörler sentezlemek ve en iyi reaksiyon koşullarını saptayabilmektir. Bu yüzden fotokatalitik hidrojen üretimi yöntemi uygulanmadan önce reaksiyonun ana parçası olan fotokatalizörlerin yapısı araştırılmalıdır.

Katalizör, tepkime hızını artırarak tepkimenin kısa zaman içerisinde dengeye ulaşmasını sağlayan ve tepkimenin bitişinde değişime uğramadan çıkabilen maddedir. Bu tepkimeyi ışık ortamında gerçekleştirebilen katalizörlere ise fotokatalizör adı verilmektedir. Fotokatalitik hidrojen üretim mekanizmasında yarıiletken fotokatalizör elektronlara yol gösterici ve reaksiyon ortamı olarak görev yapmaktadır. Fotokatalitik hidrojen üretimi için kullanılacak fotokatalizör seçimi için bazı kriterler bulunmaktadır. İletkenlik bandı seviyesi H^+/H_2 indirgenme potansiyelinden daha düşük (-0,42 V vs. NHE, pH = 7 için), değerlik bandı seviyesi ise O_2/H_2O indirgenme potansiyelinden (0,81 V vs. NHE, pH = 7 için) daha yüksek seviyede olmalıdır.

Bu durum göz önünde bulundurulduğunda kullanılması gereken fotokatalizörün minimum bant aralığının 1,23 eV'den daha büyük olması gerekmektedir. Ayrıca görünür bölgede çalışacak bir fotokatalizör içinse bant aralığının 3eV olması şartı vardır ($\lambda > 400$ nm).

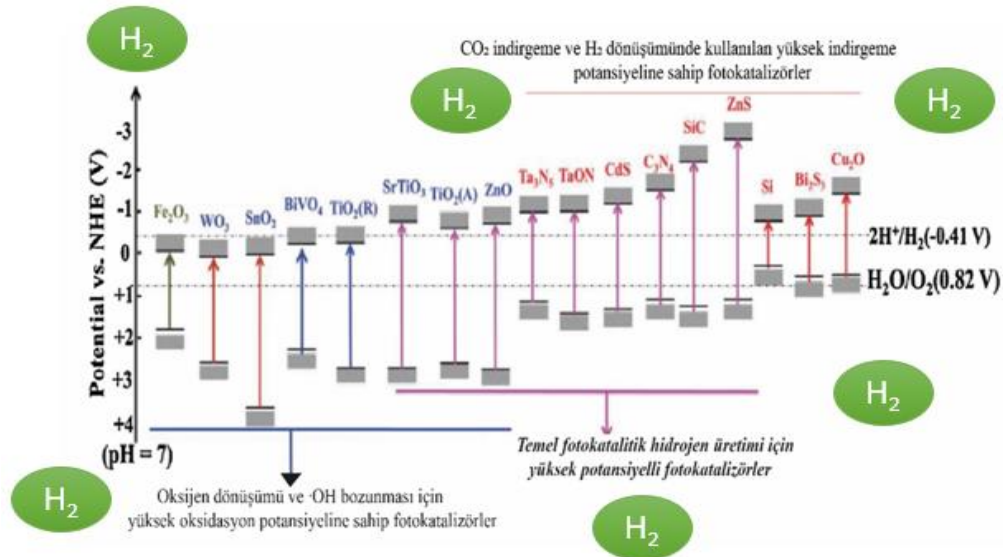
Fotokatalitik hidrojen üretiminde homojen ve heterojen olmak üzere iki tip fotokatalizör bulunmaktadır. İkisini karşılaştırdığımızda heterojen fotokatalizörlerin homojen fotokatalizörlere göre bazı avantajları vardır. Bunlar aşağıdaki maddelerde belirtildiği gibidir.

- Heterojen fotokatalizörlerin reaksiyon ortamı bulunan ortam ile farklı iki fazda meydana gelir.
- Homojen fotokatalizörlere göre ortamdan ayrılma, yeniden kullanabilme durumları daha az maliyetli ve kolaydır.
- Heterojen fotokatalizörlerin termal kararlılığı daha fazladır (Abe,2010:179).

İdeal bir fotokatalizörün sahip olması gereken özellikler şunlardır:

- Kimyasal maddelerden ve dış ortamdan etkilenmemelidir.
- Görünür ışık altında veya yakın UV ışınları ile aktivasyon sağlamalıdır.
- Düşük fiyatlı olmalıdır.
- Sentezi kolay olup elde edilmesi zaman almamalıdır.
- Toksik madde içermemelidir.
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalıdır.
- Saf ve nano boyutta kristal yapıya sahip olmalıdır.

Titanyum dioksit (TiO_2) (Hainer vd.,2018:542-545), kadmiyum sülfür (CdS) (Vaquero vd.,2017:755, Qin vd.,2017:375) ve grafitik karbon nitrür ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) (Liu vd.,2018:521-530) gibi katalizörler son yıllarda fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanılmak üzere geniş açılı çalışılmış üç fotokatalizörlerdir. Fotokatalitik sistemlerde fotokatalizör olarak genelde TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 gibi yarıiletken maddeler kullanılır. Kullanılan yarıiletkenler Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Yarıiletken Fotokatalizörlerin Enerji Band Aralıkları ve Karşılaştırılması

Kaynak: Li vd.,2018:55.

Titanyum dioksit (TiO_2), fotokararlılık ve yüksek verim gibi özelliklerinden dolayı yarıiletken bazlı fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanılan en yaygın fotokatalizördür (Haselmann ve Eder,2017:4670). TiO_2 'nin H_2 gazı üretim hızını H_2O ile TiO_2 arasında uyarılan fotonların miktarı ile doğru orantılıdır (Ismail ve Bahnemann,2014:90). Ancak TiO_2 'nin UV bölgesinde absorpsiyon özelliği göstermesi, üretilen hidrojen gazının dönüşüm verimliliğini doğrudan etkilemektedir (Park ve Holt,2010:1028-1036). Fotokatalizör üzerine ulaşan güneş ışınının büyük bölümünün görünür ve yakın infrared bölgede olması sebebiyle, fotokatalizör olarak kullanılacak materyalin geniş optik absorpsiyon özelliği göstermesi güneş enerjisinden hidrojen gazına dönüşüm verimliliğini artırabilmek için gerekli olan özellik olarak ön plana çıkmaktadır (Yüzer vd,2020:12552).

Geriye dönük birleşme yani rekombinasyon olasılığını düşürmek ve görünür bölgedeki absorpsiyon oranını ve sistem verimini artırmak için TiO_2 gibi yarıiletkenlerin boyar maddelerle hassaslaştırılması gibi birçok yeni nesil fotokatalizör sistemleri geliştirilmiştir (Genç vd.,2021:10224).

Bu sebepten dolayı, boyaya duyarlı fotokatalizör tanımında görünür bölgeden yakın infrared bölgeye kadar uzanan absorpsiyon özelliği gösterebilen fotosensörlerin kullanılması TiO_2 'den hidrojen dönüşüm verimliliğini artırabilecek ilerisi görülebilen bir strateji olarak öngörülmektedir.

Temeli yarıiletken olan fotokatalizörün duyarlılığını artırabilmek için metal içermeyen organik boyalar, donör- π -akseptör boyalar ve metal kompleksleri gibi birden çok çeşit barındıran organik ve inorganik bileşikler denenmiştir. Denenen bu yapılar arasında yapısında klorofil pigmentleriyle büyük benzerlik gösteren porfirinoid yapılu duyarlılaştırıcılar elektromanyetik spektrumun geniş bölgesinde güçlü absorpsiyon özelliği göstererek fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanılabilecek gelecek vaat eden malzemeler olarak düşünülmektedir (Yüzer vd,2020:12553).

Absorpsiyon yoğunluğunu artırabilmek ve fotokatalitik performansı iyileştirebilmek için doping ya da hassaslaştırma stratejileri uygulanmaktadır (Zhuang vd.,2016:9638, Zhuang vd.,2019:7197-7205).

Bunun yanı sıra yarıiletkenlerin bant genişliklerinin düzenlenmesi foto uyarılmış taşıma materyallerinin ayrılma ve taşınma potansiyelini artırmaktadır (Zhuang vd.,2015: 1353, Zhuang vd.,2020:3226).

Bunun akabinde doğru seçilen metal veya yarıiletken fotokatalizör sistemde kokatalizör görevini üstlenirse, bu yöntem aracılığıyla sadece elektron boşluk çiftlerinin verimli ayrılması ve transferini etkilemekle kalmaz, bunun yanı sıra kullanılan yarıiletken fotokatalizör üzerinde ışığın absorpsiyonu sonucu üretilen elektron ve boşluk çiftlerinin kullanım verimliliğini de yükseltir (Liu ve Zhuang,2021:1487).

Bol miktarda bulunması, kararlılık, düşük maliyet ve katalitik mekanizma performanslarına bakılarak geçiş metali grubu Ni, Cu ve Co bazlı kokatalizörler son yıllarda fotokatalitik hidrojen üretiminde ön plana çıkan katalizör çeşitleri olmuştur (Şuligoj vd.,2018:9882-9892). Özellikle Ni temelli kokatalizör grupları, kolay sentezlenmesi, hidrojen dönüşüm veriminin yüksek olması ve yapısal kararlılıkları gibi özelliklerinden dolayı ilgi çeken fonksiyonel malzemeler olmuştur.

Fotoelektrokimyasal ve fotokatalitik hidrojen üretiminin performansını artırabilmek için kokatalizör görevi gören Ni_2P , NiS ve $NiSe_2$ gibi nanomalzemeler de dahil edilerek Ni temelli malzemeler üzerine birden çok araştırmalar bulunmaktadır (Chen vd.,2019:16403, Li vd.,2019: 381).

TiO_2 sahip olduğu özelliklerinden dolayı ön plana çıkan bir yarıiletken fotokatalizör olarak karşımıza çıkmaktadır fakat güneş enerjisinden hidrojen dönüşüm verimliliğini aşağıda belirtilen birkaç unsur düşürmektedir. Bu etkenler aşağıda belirtildiği gibidir:

1. TiO_2 Yüzeyinde Oluşan Elektron Boşluk Çiftlerinin Rekombinasyonu:

Yarıiletken yüzeyine çarparak oluşan elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşimi, iletkenlik bandı elektronları değerlik bandı boşlukları ile çok hızlı olarak yeniden birleşebilir ve verimsiz ısı veya fotonların formundaki enerjiyi serbest bırakır.

2. Hızlı Geriye Dönük Reaksiyon: Suyun hidrojen ve oksijene dönüşümü enerjiyi arttıran prostestir. Bundan dolayı geri dönüşüm reaksiyonu (hidrojen ve oksijenin yeniden birleşip suyu oluşturması) kolayca sürdürülebilir.

3. Görünür Işıktaki Absorbsiyon Yetersizliği: TiO_2 yarıiletken fotokatalizörün band aralığı 3.2 eV'dir. Bu yüzden güneş enerjisinden hidrojen gazı dönüşümü aşamasında sadece görünür ışık bölgesini yani UV ışık kısmını kullanabilir. Görünür ışık tabakası ışık spektrumunun sadece %4'lük bir kısmını kapsadığı için sınırlı absorbsiyon özelliği göstererek fotokatalitik hidrojen üretiminin verimini doğrudan etkilemektedir (Ni vd.,2007:404).

Maddelerde belirtilen sorunlara çözüm bulabilmek ve fotokatalitik hidrojen üretiminin sürekliliğini, dönüşüm verimini artırmak için ve en önemlisi de görünür ışık altında absorbsiyon yeteneğini geliştirmek için devamlı çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalar arasında boya ile duyarlılaştırma, metal iyon doping yüklemesi, donör-akseptör grupların bağlanması, kompozit yarıiletkenlerin etkisi araştırılmıştır. Bunun sonucunda fotoelektrokimyasal ve fotokatalitik hidrojen üretiminde dönüşüm verimliliğini artırdığı kanıtlanmıştır (Ni vd.,2007:405).

Hidrojen üretimi deneyleri metanol, sodyum sülfid, trietenolamin (TEA) gibi elektron vericilerin aracılığıyla gerçekleşir (Miseki vd.,2017:9693).

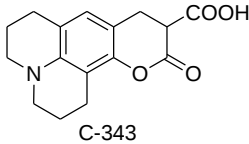
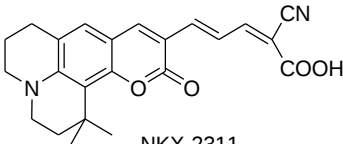
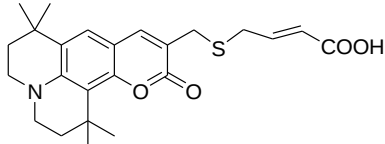
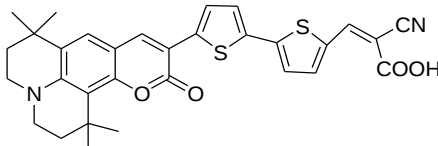
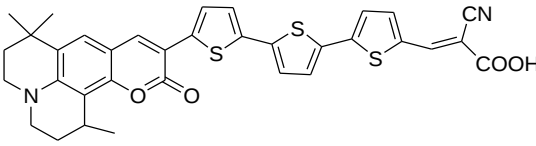
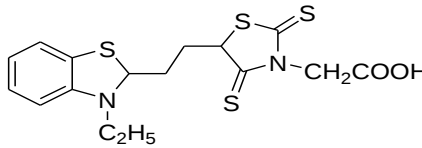
4.4. Fotokatalitik Hidrojen Üretiminde Kullanılan Boyar Maddeler

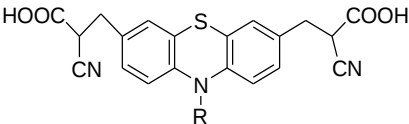
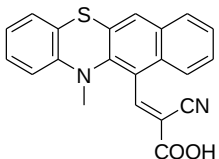
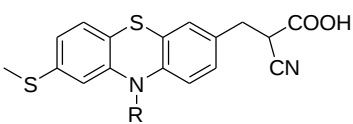
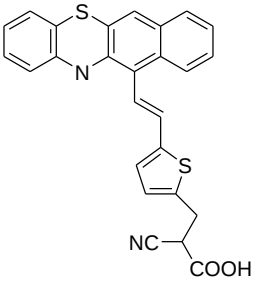
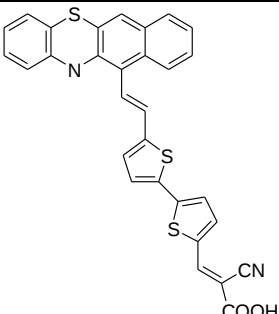
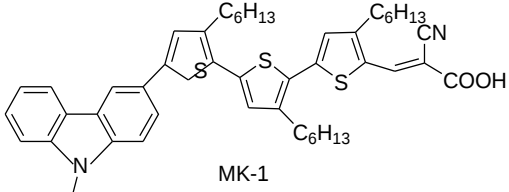
Fotokatalitik hidrojen üretiminde genel olarak metal oksit temelli yarıiletkenler kullanılmakta olup, en fazla kullanılan yarıiletken, ucuz ve uygun band seviyelerine sahip olması sebebiyle TiO_2 'dir. Fakat TiO_2 'nin sadece UV bölgeyi absorblayan band seviyesi yetersiz güneş enerjisi absorbsiyonuna sebep olarak, fotokatalitik olarak hidrojen üretim verimini kısıtlamaktadır. Yarıiletkenler üzerine güneş ışığını etkin olarak absorblayan fotoduyarlılaştırıcıların (boyar maddelerin) kaplanması, hem ışık absorpsiyonu sonucu oluşan fotouyarılmış + ve - yüklerin ayrılması hem de katalizörün kararlılığının ve absorpsiyon kapasitesinin artırılması açısından önem kazanmaktadır.

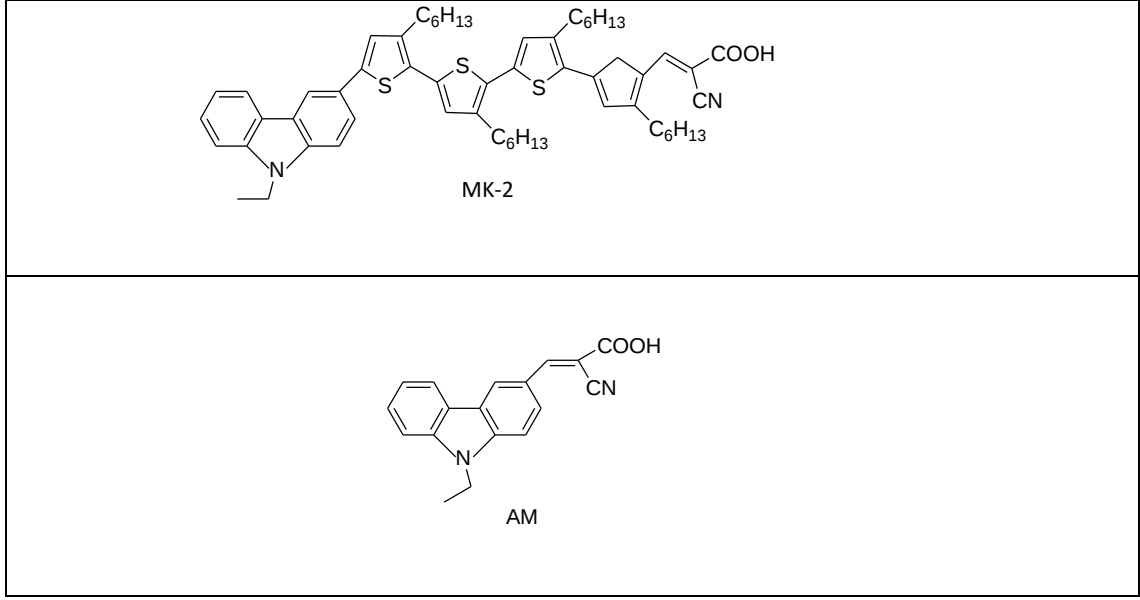
Bugüne kadar birçok boyar madde fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanılmıştır. Xanthane boyalar, donör- π -akseptör tipi organik boyalar ve katyonik organik boyalar görünür bölge dahilinde yapılan boyaya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanılan yaygın boyar maddelerdir. D- π -A tipi boyalar DSSC’de kullanılarak yüksek verim elde edilmiştir (Wu vd.,2013:2039).

DSSC ile aynı reaksiyon aşamalarına sahip olan boyaya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretimi D- π -A tipi boyar maddelerin kullanımına olanak sağlamıştır (Zhang vd.,2016:2365). Bu tip boyar maddelerinde yaygın olanları kumarin, merosiyanin, trifenilamin, fenotiazin, karbazol ve türevleridir (Wu vd.,2013:2039; Yu vd.,2015:760; Zhang vd.,2016:2365). Tablo 4.1’de boyaya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanılan D- π -A tipi organik temelli boyar maddeler yer almaktadır.

Tablo 4.1. Boyaya Duyarlı Fotokatalitik Hidrojen Üretim Çalışmalarında Kullanılan D- π -A Tipi Organik Temelli Boyar Maddeler

Kumarin ve merosiyanin tabanlı organik boyar maddeler		
 C-343	 NKX-2311	 NKX-2587
 NKX-2677	 NKX-2397	
 NK-2045		

Fenotiazin tabanlı organik boyar maddeler	
	
	
	
Karbazol tabanlı organik boyar maddeler	
 MK-1	



Kaynak: Zhang vd.,2016:2365.

Ftalosiyenin, subftalosiyenin ve porfirin bileşikleri görünür ve yakın infrared bölgede ışık absorblaması nedeniyle boyaya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretiminde ön plana çıkan boyar madde olmuşlardır (Zhang vd., 2016:2365).

4.5. Boyaya Duyarlı Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Yarıiletken fotokatalizör üzerine bağlanabilen moleküler yarıiletken katalizörlerin ışık absorpsiyonunu artırmaya yönelik en etkin stratejilerden birisi olarak karşımıza çıkmaktadır (O'Regan ve Gratzel,1991:353; Hagfeldt ve Gratzel,2000:269; Hagfeldt vd.,2010:6595).

İnorganik yarıiletken fotokatalizörlerin tersine, organik temelli kompleks ve boya maddelerinin enerji seviyelerini ayarlamak moleküler olarak yapılan modifikasyonla daha basite indirgenmiştir. Bu sayede spektroskopik özellikleri de düzenlenebilmektedir. Boyaya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretiminde yük aktarım aracı olarak kullanılan fotokatalizör boya maddesi ile yardımcı katalizör üzerine bağlanıp aralarındaki elektron transferini sağlamaktadır. Kullanılacak yarıiletkenin iletkenlik bandının boya maddesinin LUMO seviyesinin üstünde yardımcı katalizörün başlangıç noktasından da düşük bir enerji seviyesine sahip olmalıdır. Bu özelliği sayesinde iki materyal arasındaki köprü görevini tamamlamaktadır.

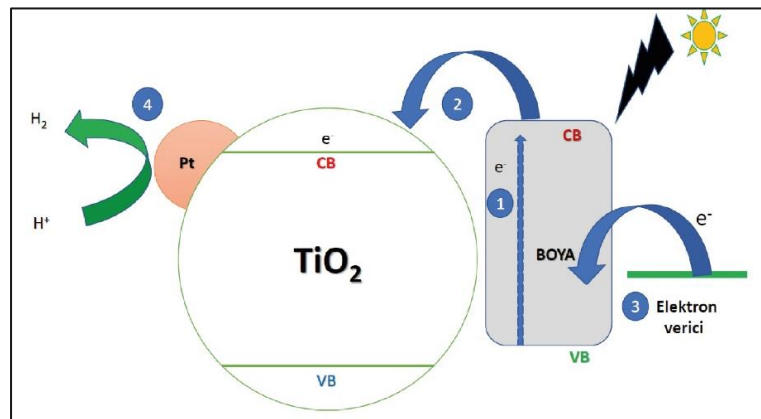
Boyaya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretimi Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Boya duyarlı fotokatalitik sistem 4 ana bileşenden oluşmaktadır.

1. Yarıiletken üzerine bağlanan boyar madde
2. Yarıiletken fotokatalizör
3. Yardımcı katalizör (Pt vb.)
4. Elektron verici (donör) madde

Boyaya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretimi 4 aşamada gerçekleşmektedir.

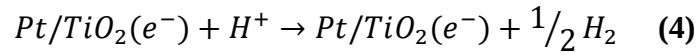
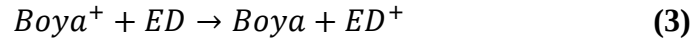
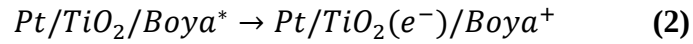
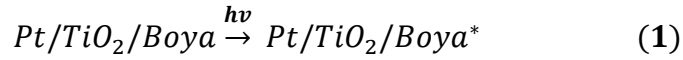
1. Güneş ışığı boyar madde tarafından absorplanarak elektron boya maddesinin HOMO seviyesinden LUMO seviyesine uyarılmaktadır.
2. Boya maddesinin uyarılmış elektronu yarıiletken fotokatalizörün iletkenlik bandına enjekte edilir.
3. Uyarılan elektron suyu indirgeyerek hidrojen üretimini gerçekleştirir.
4. Fotokatalitik olarak uyarılmış boya maddesi ortamdaki elektron veren yani donör madde tarafından rejenere edilerek reaksiyon sirkülasyonun devamı sağlanır.

Bu sistemde yük ayrım performansına katkı sağlamak, reaksiyonun gerçekleşmesi için aktif bölge sayısının artırılması gibi sebeplerden dolayı bir yardımcı katalizör gereksinimi duyulmaktadır (Maeda vd.,2008:6770). H_2 üretim verimini artırmak üzere, yük ayrımını sağlayan, aktif bölge olarak görev yapan yardımcı katalizörler (genellikle Pt) yarıiletken katkılanabilmektedir (Huang vd.,2020:5867).



Şekil 4.10. Boya Duyarlı Fotokatalitik Hidrojen Üretim Sistemi

Boyaya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretim sisteminde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir.



Tüm bu uygulamalara karşın her sistemde olduğu gibi bu sistemde de birkaç olumsuzluk karşımıza çıkmaktadır. Bunlar: boya maddesinin LUMO enerji seviyesinden fotouyarılmış elektronların HOMO enerji seviyesine geri dönmesi veya fotokatalizör olarak kullanılan yarıiletkenin iletkenlik bandındaki fotouyarılmış elektronların boya maddesinin HOMO enerji seviyesine dönme reaksiyonları olarak adlandırılan rekombinasyon durumu ve boyar maddenin bozunumu istenmeyen durumlardandır.

Bu durumu ortadan kaldırabilmek için fotokatalizör görevi üstlenen yarıiletkenin bütün görünür bölge ve yakın IR bölgeyi kapsayabilen geniş bir spektruma sahip olması gerekir. Boya maddelerini uzun süre kararlılığını muhafaza edebilmeli ve düşük maliyetli olmalıdır.

Boyaya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretiminde elektron veren madde yani donör madde yarıiletken katalizöre elektron transferinde önemli sırada yer almaktadır. Boyaya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretiminde trietanolamin (TEOA) ve etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) en çok tercih edilen elektron verici madde olmuşlardır.

Su ve güneş enerjisinden fotokatalitik olarak verimli H₂ üretimi için, kullanılacak boyanın aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

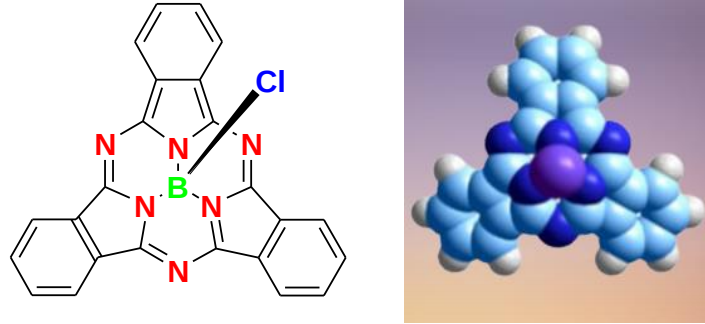
- ✓ Güneş spektrumunun geniş alanında özellikle görünür bölgede güçlü absorpsiyon yapmalı, yüksek molar absorpsiyon katsayısına sahip olmalıdır.
- ✓ LUMO seviyesi yarıiletkenin iletkenlik bandından daha negatif, HOMO seviyesi elektron verici bileşenin indirgenme potansiyelinden daha pozitif enerji seviyesinde olmalıdır.

- ✓ Boya molekülü kimyasal, optik ve termal kararlılığa sahip olmalıdır.
- ✓ Yarıiletken yüzeyine bağlanması için bir bağlayıcı grup (karboksilik asit gibi) içermelidir.
- ✓ Yarıiletken üzerinde agregasyon yapmamalıdır.
- ✓ Kolay sentezlenmeli ve ucuz olmalıdır(Huang vd.,2020:5866).

BÖLÜM V

SUBFTALOSİYANİNLER

Subftalosiyanimler, merkezinde bor atomu bulunan ve bu bor atomu etrafında konumlanmış üç izoindol ünitelerden oluşan yapılardır. Bu yapılar, 14π elektron sisteminin delokalize olduğu aromatik bileşiklerdir. Ancak diğer yapıların aksine merkezde bulunan bor atomu molekül eksenini belirlediğinden diğer moleküllerden farklı olarak kendilerine özgü bir konik yapıdadırlar (Claessens vd.,2002:835). Subftalosiyanimlerin ilk keşfi tesadüfen Ossko ve Meller tarafından bor yapıtlalosiyanim sentezlemek için bor triklorür ile kloronaftalenin 200°C 'lik reaksiyonu sırasında istenilen siklotrimerizasyon ürününü elde edememesi sonucu ortaya konulmuştur (Meller ve Ossko,1972:150). Yine tesadüfi bir şekilde iki yıl sonrası Kietabl X-ışını kristalografi yönteminden yararlanarak UV görünür bölge altında spektrum özelliği olan pembe renkli bir ürün keşfetmiştir (Kietabl,1974:405).

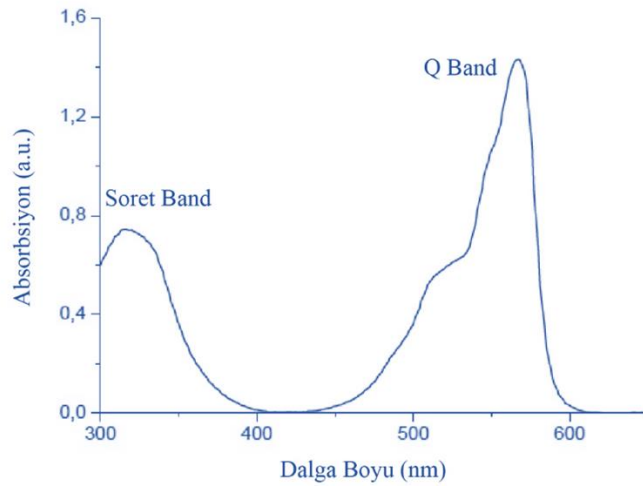


Şekil 5.1. Subftalosiyanimlerin Molekül Yapısı, 3 Boyutlu Hali

Subftalosiyanimlerin geometrik yapısı sayesinde ftalosiyanimlere göre organik çözümlerde yüksek çözünürlük sağlamasının yanı sıra düşük agregasyon eğilimi göstererek çoğu optoelektronik uygulamaların temel gereksinimlerini sağlamaktadır (Sarı vd.,2016:1114-1121). Subftalosiyanimler, görünür ışık aralığında (550-650nm) güçlü bir absorpsiyon yaparken bunun aksine 400nm'den daha az dalga boylarında daha düşük absorpsiyon yapmaktadır (Claessens vd.,2014:2192-2277). Bu sayede subftalosiyanimlerin katalitik performansı yüksektir ve TiO_2 'yi aktif edebilmek için uygun bir bileşik olmuştur (Wang vd.,2020:2).

Subftalosiyeninlerde bazı fonksiyonel grupların aksiyal ve periferel konuma getirilerek molekülün kimyasal yapısı değışikliğı ile optik ve elektronik özellikleri modifiye edilebilir. Bu sayede, subftalosiyeninler kimya, biyoloji ve ileri teknoloji gibi alanların birçok dalında gelecek vaat eden bir molekül olarak karşımıza çıkmaktadır (Önal vd.,2020:2).

Subftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında, Q ve Soret bant olmak üzere karakteristik 2 şiddetli bant gözlenir. 500-700 nm (Q bant) ve 300 nm (Soret-B bant) civarındaki absorpsiyon aralıkları subftalosiyeninlerin periferel konumuna bağlanan donör veya akseptör gruplar ile istenilen uygulama alanına göre daha uzun dalga boyuna kaydırılabilir. Bu durum subftalosiyenin moleküllerini yapay fotosentez gibi sistemler için etkili ve yüksek bir ışık absorblama materyali yapmıştır (İnce vd.,2014:2016).



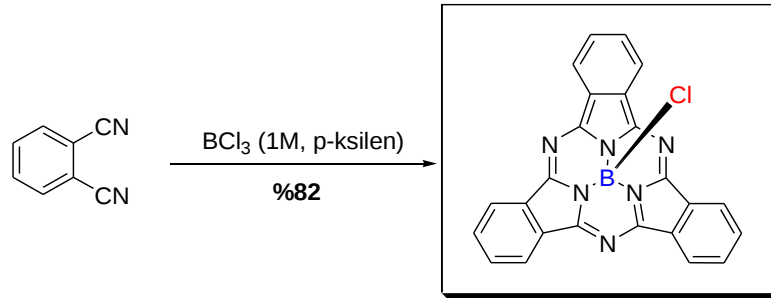
Şekil 5.2. Subftalosiyenin Molekülünün UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu

Kaynak: Lapok,2006:14

5.1. Subftalosiyeninlerin Sentezi

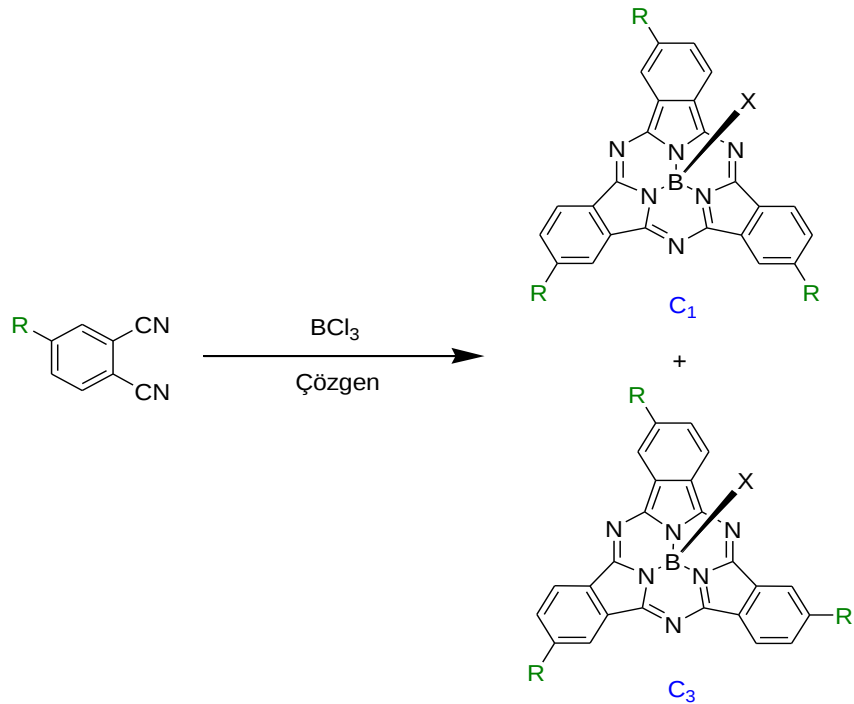
Subftalosiyeninlerin sentezinde günümüze kadar birçok bor reaktif türleri (BCl_3 , BF_3 , BBr_3 , BPh_3 , BPhCl_2) kullanılmıştır. Bu reaktif türler arasında reaktifliği ve kolay temin edilebilme sebebiyle BCl_3 ve BBr_3 ön plana çıkmıştır. Kullanılan bu iki reaktif tür arasında BCl_3 , BBr_3 'ten daha iyi reaktif bir yapıya sahip olduğu için ve B-Cl bağının B-Br bağına nazaran daha yüksek kararlılık ile bağlanması sonucu daha kararlı bir SubPc bileşiği oluşumunu desteklediği için diğer reaktif tür yerine kullanımını yaygınlaştırmıştır

(Claessens vd.,2014:2194). Subftalosiyaninlerin yüksek sıcaklık, Lewis asidi gibi zorlu koşullarda gerçekleşmesi gibi durumlar ele alındığında BCl_3 ile uyumlu metil, tert bütıl, nitro, iyodo, floro, kloro, tiyoeter, sülfonlar gibi substate edicilere sahip sayıca az ftalonitriller kullanılmıştır. Subftalosiyaninler, ftalonitrillerin başlangıç ürünü olarak kullanılması esasına dayanarak bor halojenür (BX_3) varlığında, yüksek kaynama noktasına sahip olan p-xylene gibi çözen içerisinde gerçekleşen siklotrimerizasyon sonucu %82 verimle oluşur. Sentezlenen subftalosiyaninin verimi kullanılan ftalonitrile, çözenin saflığına ve kuruluğu gibi faktörlere ciddi ölçüde bağlıdır (Claessens vd.,2003:2547).



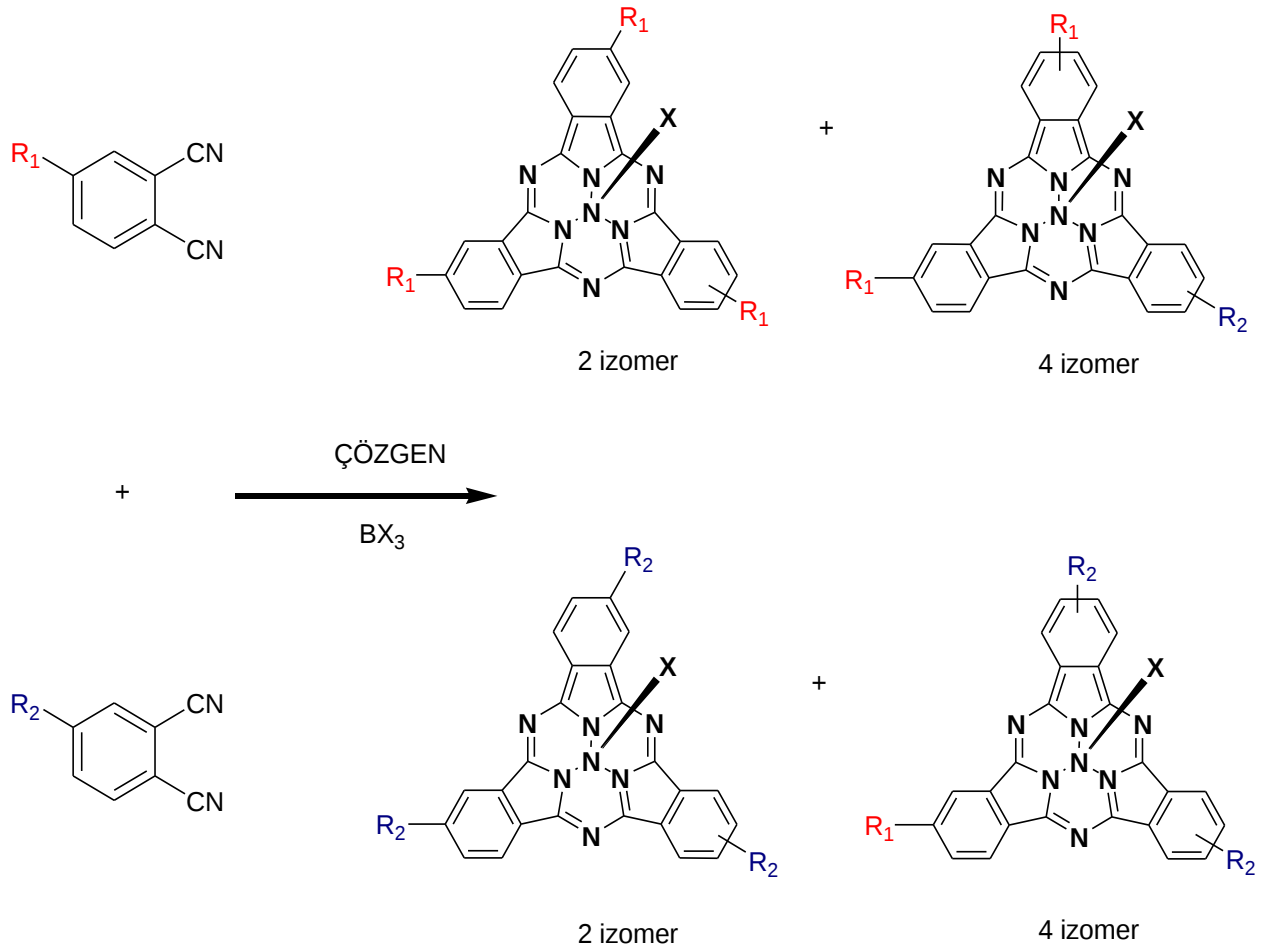
Şekil 5.3. Subftalosiyaninlerin Sentezi

Mono süstitüent içeren ftalonitril başlangıç malzemesi olarak kullanıldığında oluşan SubPc A₃ formunda olmaktadır. Elde edilen bu simetrik subftalosiyanin C₁ ve C₃ regioizomer yapısının karışımı şeklinde oluşur.



Şekil 5.4. Simetrik Mono Süstitüent İçeren SubPc Sentezi, C₁ ve C₃ Regioisomerlerin Molekül Yapıları

Birbirinden farklı iki ftalonitril başlangıç maddesi olarak kullanıldığında siklotrimerizasyon işlemi sonuç olarak A_3 , A_2B , B_3 ve AB_2 yapıları içeren dört farklı yapıda asimetrik ve simetrik subftalosiyenin karışımı elde edilir. Elde edilen bu karışım içerisindeki asimetrik yapıdaki molekülün verimini öğrenmek başlangıç maddesi olan ftalonitrillerin stokiyometrik oranlarına bağlıdır. Subftalosiyenin bileşiğinin agregasyon özelliği göstermemesinden dolayı, kolon kromatografisi yöntemiyle saflandırmak ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında daha kolay olmaktadır.



Şekil 5.5. Asimetrik Subftalosiyenin Sentezi ve Elde Edilen Dört Farklı Simetrik ve Asimetrik Subftalosiyeninlerin (A_3 , A_2B , B_3 , AB_2) Molekül Yapısı

5.2. Subftalosiyaninlerin Reaktivitesi

Bor reaktifinin kullanılması ile birlikte gelen sınırlı fonksiyonel grup uygulaması nedeniyle hem bor atomu hem de çevresindeki birimlerin sentetik modifikasyon gelişimleri büyük önem arz etmektedir.

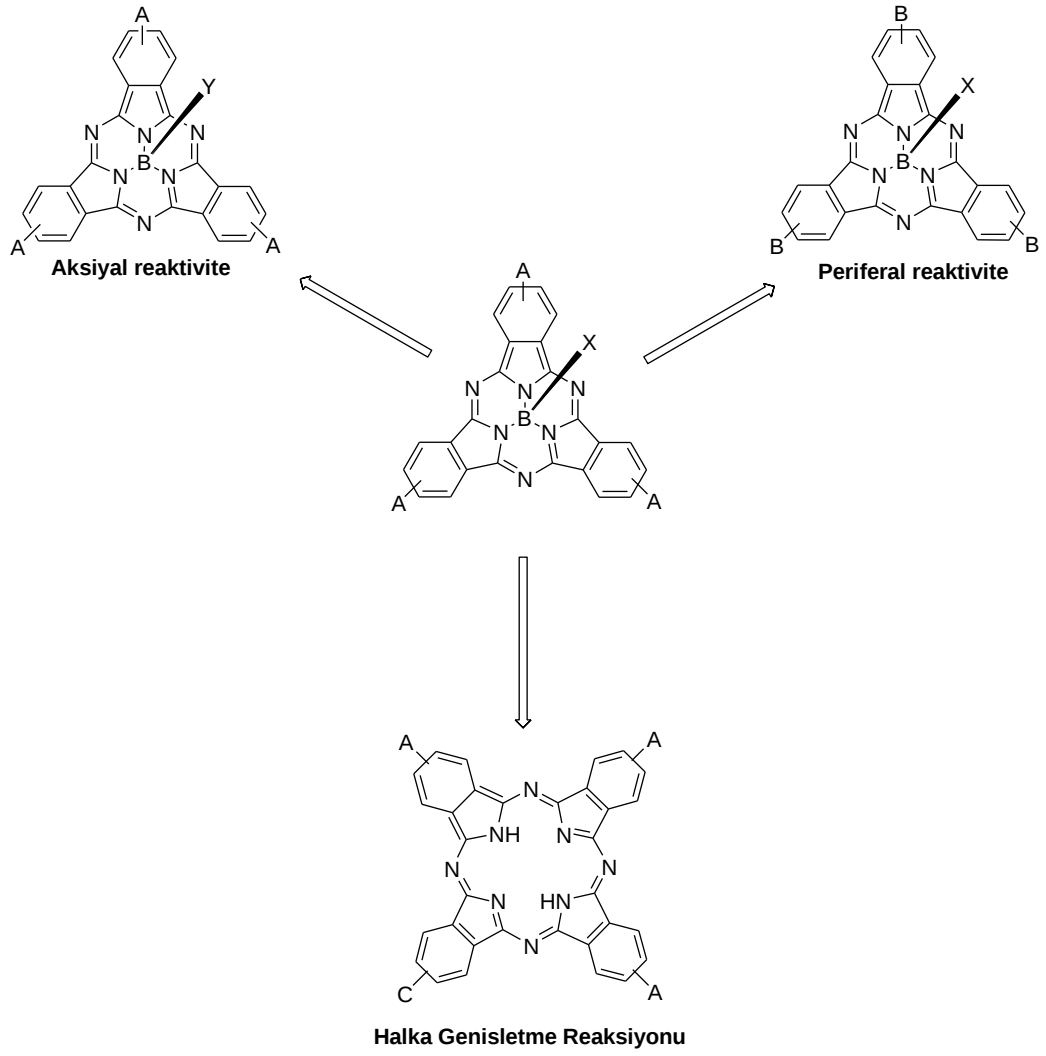
Bu geliştirme süreci, molekülün çözünürlük özelliklerinde değişime, π -konjugasyonu genişlemesine, fiziksel özelliklerinde ince ayarlarda bulunmasına ve bu birimlerin diğer elektro aktif sistemlere dahil edilerek supramoleküler düzeneklerde revize edilmesine izin vermektedir (Claessens vd.,2002:841).

Bu bağlamda, subftalosiyanin molekülü kimyasal reaksiyonlara karşı aksiyal ve periferik konumda olmak üzere iki konum üzerinden etkinlik göstermektedir. Diğer bir reaksiyon olan halka genişletme reaksiyonu ise ftalosiyanin sentezi için kullanılır.

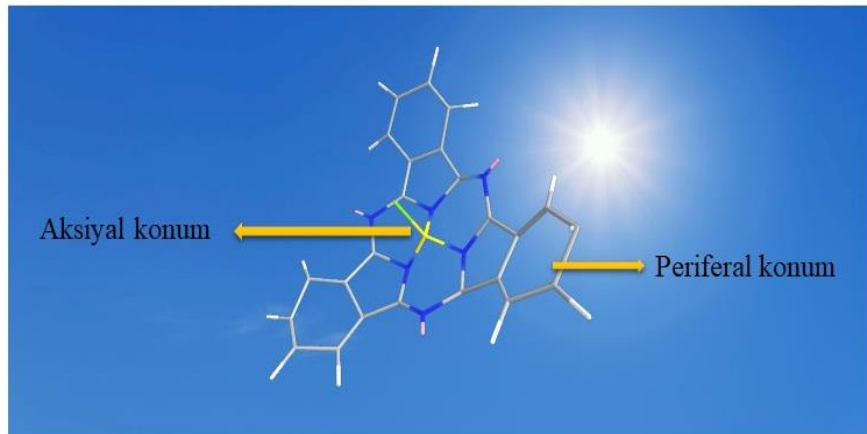
Etkinlik gösterilen bu üç konumda reaktivite açısından farklı özellikler ile karşımıza çıkmaktadır.

- i. Aksiyal reaktivite: B merkez atomuna karşı etkinlik gösterir.
- ii. Periferik reaktivite: Periferik olarak bağlanmış grubun aromatik karbon atomlarına eklenen fonksiyonel gruplar üzerinde etkinlik gösterir.
- iii. Halka genişletme reaksiyonu: İmin türü bir reaksiyondur.

Hem eksenel hem de aksiyal olarak gerçekleştirilen reaksiyonlar ile yeni gruplar bağlı SubPc'ler sentezlenirken, halka genişletme reaksiyonu ise bir tane daha izoindol ünitesi ekleyerek SubPc iskeletinin kaybolmasına neden olur ve düşük simetrik bir ftalosiyanin oluşturur.



Şekil 5.6. Subftalosiyanin molekülünün kimyasal reaktiflik konumları



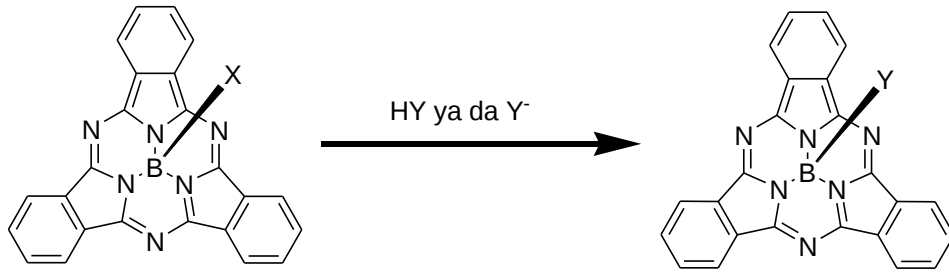
Şekil 5.7. Subftalosiyanin molekülünün reaktivite konumları

Üç koordine sistemine sahip olan bor bileşiği, bor atomuna bağlı durumdaki halojenin yer değiştirerek oluşturduğu nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarına eğilimi vardır. Sonuç olarak fenol gibi bağlayıcı grupların yer değiştirme reaksiyonu ile subftalosiyenin aksiyal konuma bağlanması molekülün saflandırılmasını kolaylaştırmakla birlikte kromatografik işlemlerde SubPcCl ve SubPcBr gibi halojenli subftalosiyenin kolon kromatografisi sırasında hidrolizini engeller.

5.2.1. Aksiyal Reaktivite

Subftalosiyenler, genel olarak bor trihalojenürler kullanılarak sentezlenir ve bir halojen eksende bırakılır. B-X bağlarının kararlılığı $B-F > B-Cl > B-Br$ sıralamasındaki halojenürlerin elektronegatifliği ile ilişkilidir. Klorür ve bromürden florüre halojenür değişim reaksiyonları BF_3 Lewis asidi ile desteklenebilir. Klorür ve bromür'ün eksenel konum olarak yerine geçtiği SubPc molekülleri değişim reaksiyonlarına tabi tutulurken, florür içeren yapılar inert olarak kalmaktadır. Bu sayede SubPc türevlerindeki aksiyal reaktivite molekül yapısı değişimi için başka bir alternatif olmuştur. Bromo ve kloro SubPc'ler, aksiyal konumu değişik SubPc moleküllerini oluşturmak için çeşitli oksijen nükleofilleri ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Alkoller, fenoller, karboksilik asitler, trialkilsilanoller, karbon nükleofiller ve OH grubu aksiyal reaktivitede iyi sonuç veren gruplar olarak bilinmektedir (Geyer vd.,1996:1142, Zyskowski ve Kennedy.,2000:709).

Bor elementinin diğer türevlerinin reaktifliğinin tersine, halojenürlerdeki eksenel yer değişimi daha düşük nükleofilik özellik göstermelerine rağmen fenol ve karboksilik asitler için alkol-amin gruplarından daha hızlıdır (Dowds ve Nielsen.,2021:8). Guilleme ve arkadaşları tarafından oluşturulan mekanizmada B-X bağının hidroksi proton ile zayıflatılması amaçlanan bimoleküler yapı önerilmiş ve yeni B-O bağı geliştirilmiştir (Guilleme vd.,2014:14289-14298). SubPc molekülünde aksiyal reaktivitenin periferik reaktiviteye nazaran basit temellere dayanması, π -konjugasyonuna sahip makrosiklik yapının elektronik özelliğinin benzen halkası üzerindeki substitüentlerin yapısı sayesinde korunması gibi avantajları mevcuttur. Kullanım alanının bu kadar geniş olmasına rağmen aksiyal reaktivite yaklaşımı, merkezdeki bor atomunun zayıf etkileşiminden kaynaklı çeşitli sınırlamaları beraberinde getirmiştir. Çevresine bağlı donör yani elektron verici grupların, bor atomu üzerinde bulunan pozitif yükün kararlılığı ile bağlanma oranları ve verimlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir (Claessens vd.,2014:2198).



Şekil 5.8. SubPc'de Gerçekleşen Aksiyal Reaktivite

5.2.2. Periferal Reaktivite

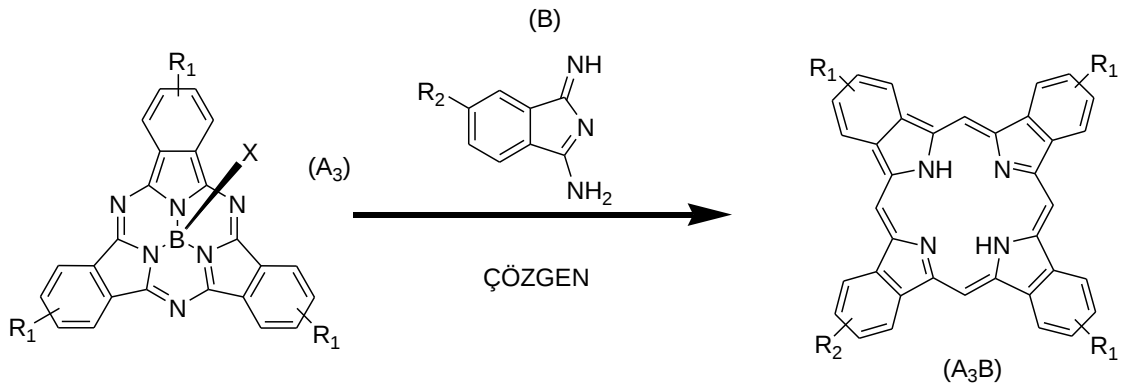
Periferal aktivite, izoindol ünitelerine yerleştirilen substitüentlerin reaksiyon yoluyla modifiye edilmesi işlemidir. Bu aktivite türü, aksiyal ve halka genişletme reaksiyonunun aksine SubPc'lerde özelliği olmayan sıradan reaksiyonlardır. Bu makrosiklik yapıların Pc'lere karşı kimyasal kararsızlığı sebebiyle halka yapısını korumak için uygulanan prosedürler dikkatle uygulanmalıdır. Aminler, sülfoksitler, karbonil türevleri ve alkil eterler gibi bağlayıcı gruplar SubPc sentezinde BCl_3 ile çok çabuk reaksiyona girdiği için kullanımı kısıtlanmıştır.

Periferal reaktivite üzerine yapılan çalışmalar, aksiyal konum üzerine yapılan çalışmalardan daha azdır. SubPc molekülünden yüksek oranda konjuge olmuş SubPc sentezleme çalışması Torres ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan alkinlerin aril iyodürlerle yaptığı palladyum destekli Sonogashira kenetlenme (çapraz bağlama) reaksiyonudur. Reaksiyon sonucu her bir SubPc molekülü için üç C-C bağının oluşması göz önünde bulundurulduğunda verimlerin %30 gibi gayet iyi olduğu gözlemlenmiştir (Rey ve Torres.,1997:5351).

5.2.3. Halka Genişletme Reaksiyonu

SubPc molekülünün keşfedilmesinden on sekiz yıl sonra Kobayashi ve arkadaşları SubPc (A_3) molekülünün 1-3 diiminoizoindolin türevleri ile halka açma reaksiyonuna sokularak daha kararlı simetrik olmayan ftalosiyantinleri (A_3B tip) sentezlemek için bu sistemi geliştirmişlerdir. Bu yöntem sayesinde, saflaştırmada kolaylık ve yüksek verim sağlandığı bunun akabinde yüksek A_3B seçiciliği sergilediği ileri sürülmüştür (Kobayashi vd.,1990:9641).

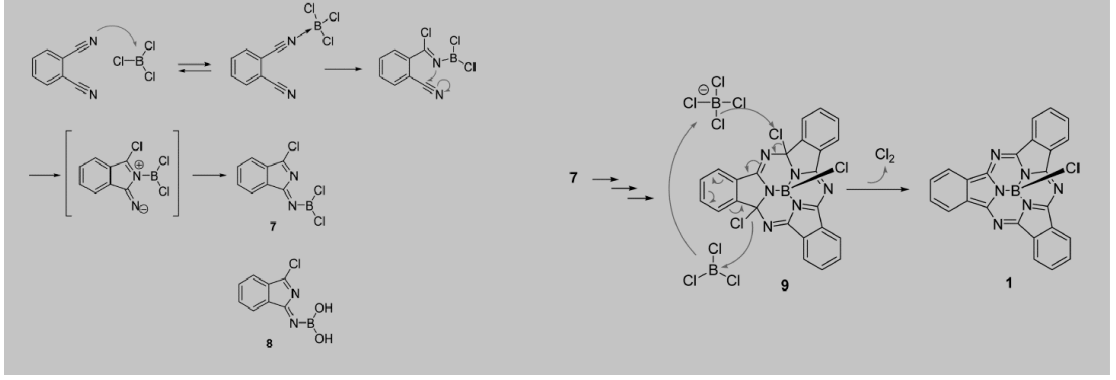
Yapılan araştırmaların sonuçlarına göre, keşfedilen sentez yönteminin verimli olmasının SubPc molekülüne periferik konumda bağlanan molekülün yapısına, diiminoizindol avantajına, çözücü maddenin ve reaksiyonun sıcaklığı gibi birçok faktöre önemli oranda bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. Bu yöntemin siklotrimerizasyon işlemine göre yüksek verim (%8-20), seçicilik ve yan ürün oluşumu gözlemlenmediği için basit saflaştırma gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Genellikle, halka genişletme reaksiyonları DMSO/1-kloronaftalen veya diklorobenzen ile DMAE ile 80-100°C’de 5-12 saat aralığında gerçekleşir.



Şekil 5.9. SubPc'den Pc'ye Halka Genişletme Reaksiyonu

5.3. Subftalosiyenin Molekülünün Oluşum Mekanizması

SubPc oluşum mekanizması hakkında 2006 yılına kadar ikna edici bir çalışma bulunamamıştır. 2007 yılında Claessens bilgisayar termokimyasal verilerinden yararlanan bir mekanizma öne sürmüştür. İleri atılan bu mekanizmaya göre 1 ve 2 no’lu bileşiğin ftalonitril- BCl₃ ile reaksiyona girmesi sonucu 3 no’lu bileşiğin oluştuğu gözlemlenmiştir. 3 no’lu bileşiğin ise nem altında alelade bir şekilde nem altında yaptığı hidroliz 4 no’lu bileşiği oluşturur. Üç pirol nitrojen atomunun bir merkez atomu ile koordine edilmesi ciddi bir önem taşır. Son aşama olan halka kapatma aşamasında, imin karbonu ile mezo nitrojen atomunun bağlanması olayı gerçekleşir.



Şekil 5.10. SubPc Molekülünün Oluşum Mekanizması ve Adımları

Kaynak: Claessens vd.,2014:2197.

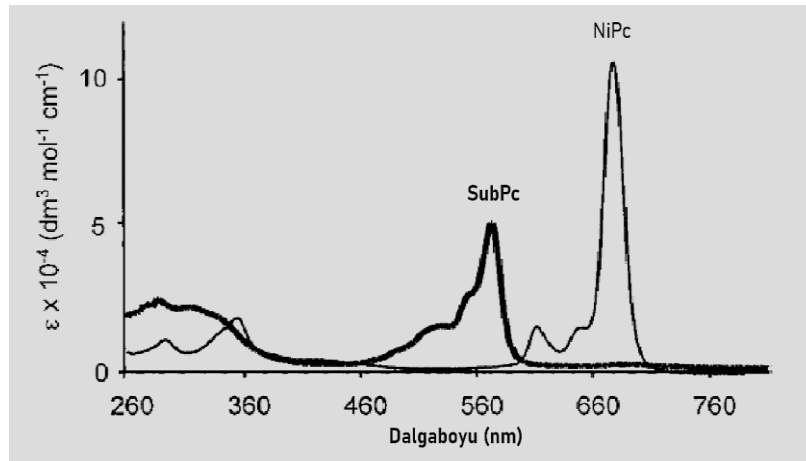
5.4. Subftalosiyanınlerin Karakteristik Özellikleri

5.4.1. UV-Vis Spektroskopisi

Subftalosiyanın moleküllerinin UV-Vis spektrumunda, iki şiddetli karakteristik bant Q ve Soret band olarak karşımıza çıkmaktadır. Q bant 500-700 nm, Soret bant ise 300 nm civarında absorpsiyon aralıklarındadır. Bu aralıklar subftalosiyanın moleküllerinin periferik konumlarına bağlanan donör (elektron verici) ve akseptör (elektron alıcı) gruplar aracılığıyla kullanılmak istenen uygulama türüne göre daha uzun dalga boyuna kaydırılması söz konusudur. Bu bantlar 14- π elektronuna sahip subftalosiyanın, ftalosiyanın molekülüne göre π konjugasyon azalması nedeniyle kısa dalga boyuna kayma eğilimi göstermiştir. Subftalosiyanınlerin her iki absorpsiyon bant katsayıları ftalosiyanınlere göre daha düşüktür.

SubPc absorpsiyon katsayısı: $\epsilon = (5-6) \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Pc absorpsiyon katsayısı: $\epsilon = (8-24) \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

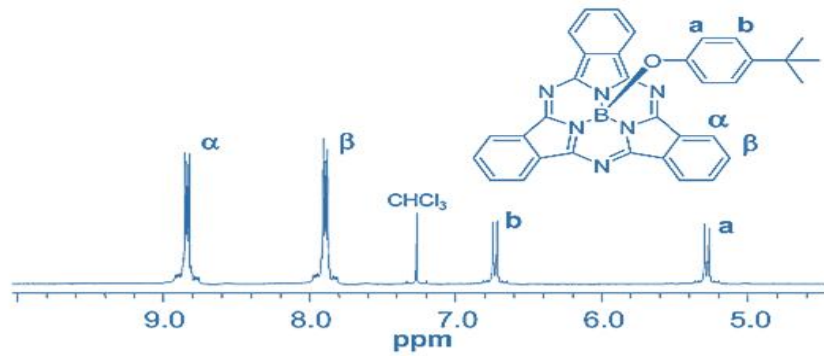


Şekil 5.11. Ni(II)Pc ile SubPc'nin UV-Vis Spektrumunun Karşılaştırılması

Kaynak: Claessens vd.,2002:845.

5.4.2. H-NMR Spektroskopisi

Subftalosiyeninlerin, ftalosiyenin bileşimine göre karşılaştırıldığında agregasyon özelliğini göstermemesi nedeniyle ^1H -NMR spektrumunda keskin ve belirgin piklere sebep olur. Fakat gerçekleşen bu kaymalar numune konsantrasyonuna bağlı değildir. 14π elektron düzenine sahip bu aromatik bileşik grubu hem benzen hem de aksiyal konumdaki substitüentlere karşılık gelen sinyaller için görülebilen diyatropik halka akımı sağlamaktadır. Birleşmiş benzen halkalarının protonları 7.8 ile 9.9 ppm gibi düşük aralıkta gözlemlenirken aksiyal konumda yer alan madde yüksek alanda sinyal pikleri gösterir (Claessens vd.,2014:2204).



Şekil 5.12. SubPc Molekülünün CDCl_3 İçindeki ^1H -NMR Spektrumu

Kaynak: Claessens vd., 2014:2204

5.4.3. Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi (MALDI), çoğunlukla ana pik olarak moleküler iyonunda dahil olduğu gayet temiz spektrumlar vermektedir. Bununla birlikte, aksiyal konumdaki ligandın kaybına karşılık gelen pikler yaygın bir şekilde görülmektedir. Bu pikler, B-X bağının sahip olduğu iyonik karakteri ile uyum sağlayan periferik konumda donör bağlayıcı grupların bağlı olduğu durumda daha yoğun bir şekilde gözlemlenir (Claessens vd.,2002:845). Kütle spektroskopisi, Meller ve Ossko tarafından ilk subftalosiyenin karakterizasyonunda kullanılmıştır. Bu karakterizasyon hem bor hem de klor atomunun parça modelinin yanında üç sıra diiminoizindol ünitenin de kütle analizini belirlemiştir (Meller ve Ossko,1972:150).

5.4.4. İnfrared Spektroskopisi

Subftalosiyanin moleküllerinin kızılötesi spektrum skalasında en çok rastlanan özellikleri genellikle makrosiklik yapının C-N ve C-C bağlarının bükülmesi ya da gerilmesi nedeniyle oluşmaktadır. Bu oluşum nedeniyle, ftalosiyaninlerle benzerlik göstermektedirler (Claessens vd.,2014:2204). SubPc'lerin FT-IR spektrum çizgisinde halkadaki B-O titreşimleri sonucu 1060-1030 cm^{-1} düzeyinde bir pik yaratır. SubPc'de bulunan pirol grubu arasındaki C-C titreşimleri 1610 cm^{-1} , C-N titreşimleri 1240 cm^{-1} , izoindol grupları arasında C-C gerilme titreşimleri sonucu 1330-1430 cm^{-1} civarında pikler meydana gelir.

5.5. Subftalosiyaninlerin Redoks Özellikleri

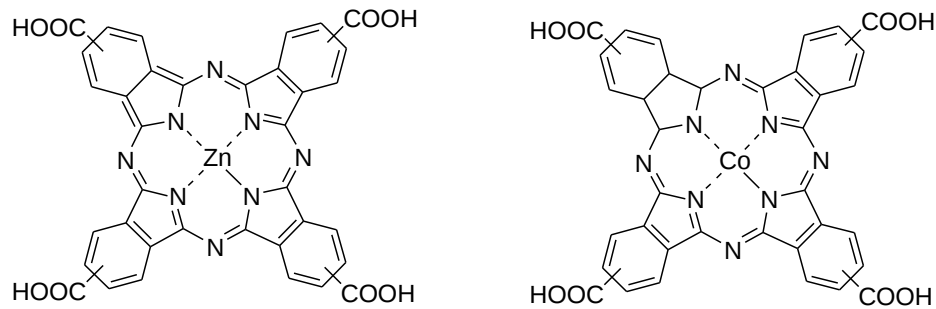
Subftalosiyanin moleküllerinin yükseltgenme (oksidasyon) ve redüksiyon (indirgenme) reaksiyonlarının sahip olduğu yarım dalga potansiyelleri tek elektronlu süreçlerdir ve genellikle 1 ve -1 V aralığında gözlemlenmektedir. Subftalosiyaninlerde yükseltgenme yaşanabilecek bozunma olayları sonucu yarı tersinir özellik gösterirken döngüsel voltametri sisteminde indirgenme ise tamamen tersinir özellik göstermektedir. Referans madde olarak kloroalüminyumftalosiyanin (AlClPc) kullanıldı ve buna karşılık gelen redoks potansiyelleri SubPc'lerin Q bandının (570nm) AlClPc'ye (670 nm) göre daha kısa dalga boyuna kaydırılması sonucu 1.1 ile -0.5V değerinde ölçüm gözlemlenmiştir.

Subftalosiyaninlerin redoks özellikleri aksiyal konuma bağlı gruplar tarafından etkilenmemektedir. Bunun aksine aromatik çekirdeğin doğası gereği redoks potansiyellerini kontrol edebilme üstünlüğü vardır. Diğer bir yandan periferel konumda bağlı olan grupların redox potansiyelleri üzerinde etkisi olduğu gözlemlenmiştir. SubPc'lerde periferel konumda bağlı olan floro, nitro ve türevi gruplar üzerinde bağlı grup olamayan SubPc bileşiğine göre daha zor yükseltgenme ve daha kolay indirgenme potansiyeli göstermektedir (Claessens vd.,2002:846).

5.6. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Rutenyum temelli boyalar, boya temelli güneş hücrelerinde olduğu gibi boya duyarlı fotokatalitik hidrojen üretiminde de yaygın olarak kullanılmasına rağmen, rutenyum boyalarının görünür bölgedeki düşük absorpsiyon kapasiteleri, yüksek maliyet ve toksik etkiye sahip olmasından dolayı alternatif organik boyalar üzerindeki araştırmalar devam etmektedir (Borgarello vd.,1981:158; Park ve Choi,2006:1032). Donör-akseptör türü organik boyalar da rutenyum boyalarına alternatif olarak fotokatalitik H₂ üretiminde kullanılmaktadır (Zhang vd.,2016:2379). Porfirin ve sentetik türevleri olan ftalosiyaninler yarıiletkenlerin absorpsiyon kapasitesini artırmak için güneş enerjisi dönüşüm sistemlerinde özellikle boya temelli güneş hücrelerinde ve fotokatalitik su ayrışma sistemlerinde yaygın olarak kullanılan bileşiklerdendir. Kimyasal, termal kararlılık ve görünür/yakın infrared bölgede absorpsiyon yapması gibi birçok özellik açısından doğal porfirinlerin sentetik türevleri olan ftalosiyaninler, porfirin türevlerine üstünlük sağlamaktadır. Bu açıdan birçok simetrik ve asimetrik Pc türevleri fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanılmışlardır.

Literatürde ftalosiyanin, porfirin ve son zamanlarda bu gruba subftalosiyaninlerinde katıldığı boya duyarlılaştırıcı olarak kullanılan fotokatalitik sistemlere ait bazı örnekler aşağıda yer almaktadır. Genç ve arkadaşları tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada tetrakarboksilik asit içeren çinko ve kobalt ftalosiyaninler, TiO₂'in yarıiletken, Pt'nin yardımcı katalizör ve trietanolamin'in elektron verici olarak kullanıldığı fotokatalitik H₂ üretim çalışmalarında kullanılmış ve ZnPc bileşiğinin kullanıldığı sistemde fotokatalitik hidrojen üretim miktarı 3448 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir (Genç vd.,2020:1340).



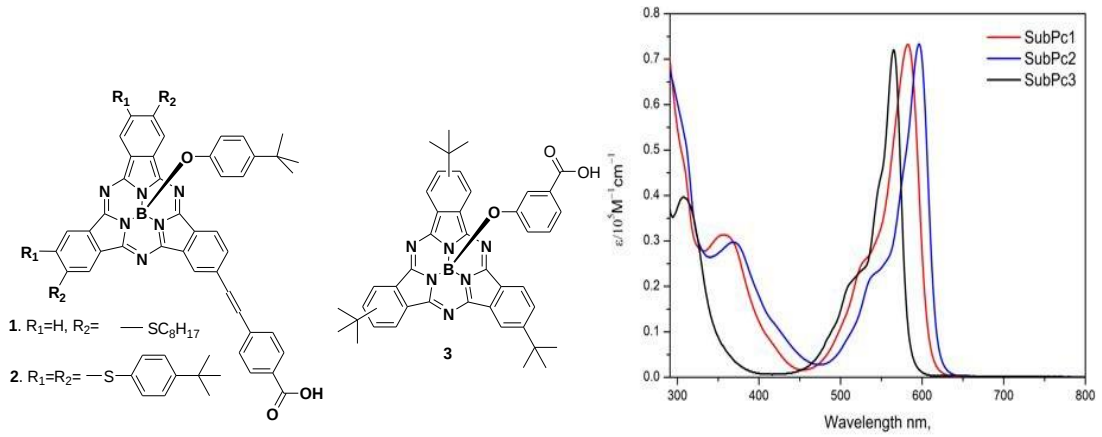
Şekil 5.13. ZnPc ve CoPc Moleküllerinin Yapısı

Bu çalışma ve literatürde yer alan araştırmalar ftalosiyanınların görünür/yakın infrared bölgede güçlü absorpsiyonlarının H₂ üretimi için umut vaat ettiğini gösterse de ftalosiyanınların iki boyutlu düzlemsel yapılarından kaynaklanan moleküler arası güçlü π - π etkileşimi agregasyona sebep olarak etkili elektron transferini engellemekte ve hidrojen üretim verimini kısıtlamaktadır. Hem boya temelli güneş hücrelerinde hem de boya duyarlı fotokatalitik H₂ üretim sistemlerinde, düzlemsel π -konjuge organik boyaların n-tipi yarı iletken yüzeyinde agregasyonu, güneş enerjisinin absorblanması sonucu oluşan uyarılmış elektronun verimli biçimde yarıiletken yüzeyine transferini engelleyerek sistemin verimini düşürdüğü bilinmektedir (Alex vd.,2005:64). Agregasyonu önlemek için yardımcı adsorbanlar kullanılmaktadır. Örneğin, ZnPc ile beraber yardımcı adsorban (chenodeoksalik asit) ve yarıiletken/yardımcı katalizör olarak gC₃N₄/Pt kullanılan sistemde yüksek verimde hidrojen üretilmiştir (kuantum verim %1,85) (Zhang vd.,2014:162).

Yakın zamana kadar SubPc bileşikleri sudan ve güneş enerjisinden hidrojen üretimi araştırmalarında son yıllara kadar kullanılmamıştır. Yüzer ve grubu tarafından 2020 yılında yapılan çalışma ile SubPc'ler ilk defa fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanılmıştır. Bu çalışmada, bağlayıcı grup pozisyonunun ve periferel substitüentlerin fotokatalitik H₂ üretimine etkisini araştırmak için 3 farklı SubPc türevi sentezlenmiştir.

Bu çalışmada iki SubPc bileşiği periferel konumda karboksilik asit ve farklı substitüentler, üçüncü SubPc ise aksiyal konumda karboksilik asit, periferel konumda ise tersiyer bütıl grubu içermektedir. Fotokatalitik hidrojen üretim miktarı aksiyal konumda, karboksili asit içeren SubPc'den, Pt yardımcı katalizörü kullanılmadan, 1396 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Periferel konumda karboksilik asit içeren SubPc'ler ile nispeten daha düşük (771 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$) H₂ verimi elde edilmiştir. Ek olarak 8 saat boyunca ısımaya tabi tutulan SubPc/TiO₂ yapıları fotokatalitik aktivitesini kaybetmemiş ve hidrojen üretim miktarı yaklaşık 7 kat artarak 8062 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ ulaşmıştır (Yüzer vd.,2020:12550).

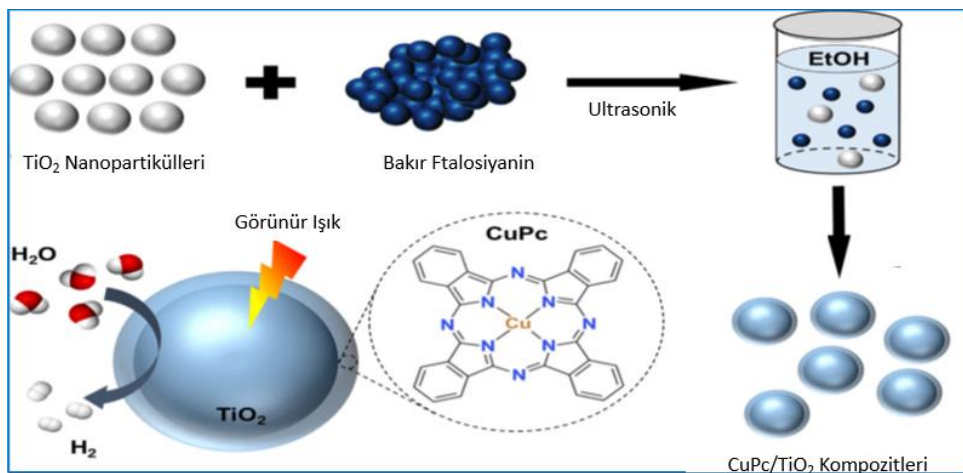
Bu çalışma SubPc'lerin fotokatalitik hidrojen üretimi için umut verici kararlı duyarlaştırıcı moleküller olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca karboksilik asit grubunun bağlandığı konumun etkili elektron transferi açısından önemli bir etken olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 5.14. 1,2 ve 3 Numaralı SubPc'lerin Molekül Yapısı ve CHCl_3 İçindeki UV-Vis Spektrumu

Kaynak: Yüzer vd.,2020:12552.

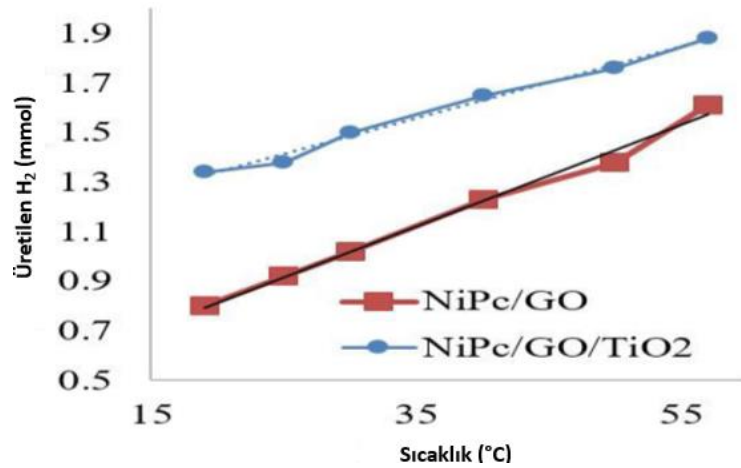
Moon ve Yong tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada, CuPc destekli TiO_2 fotokatalizör kompozitleri basit bir çözelti reaksiyonu ile sentezleyerek görünür ışık altında verimli bir fotokatalitik hidrojen üretimi gerçekleştirilmiş. Sentezlenen CuPc/ TiO_2 , 420 nm'de %6,68'lik bir kuantum verimini yardımcı katalizör olmaksızın sergilemiştir. Ayrıca CuPc/ TiO_2 kompoziti birkaç hidrojen üretim denemesinde kullanılmış ve sonuç olarak bu durum kompozitlerin dayanıklı olduğunu göstermiştir. Amorf CuPc kaplama tabakası, oluşan eksitonların verimli bir şekilde ayrılması için bunun dahilinde görünür bölgede yüksek absorpsiyon yapması açısından fotokatalitik hidrojen üretiminde kilit rol oynamıştır (Moon ve Yong,2020:2).



Şekil 5.15. Basit Solüsyon Yöntemi ile CuPc/ TiO_2 Kompozitlerinin Sentezi

Kaynak: Moon ve Yong,2020:3.

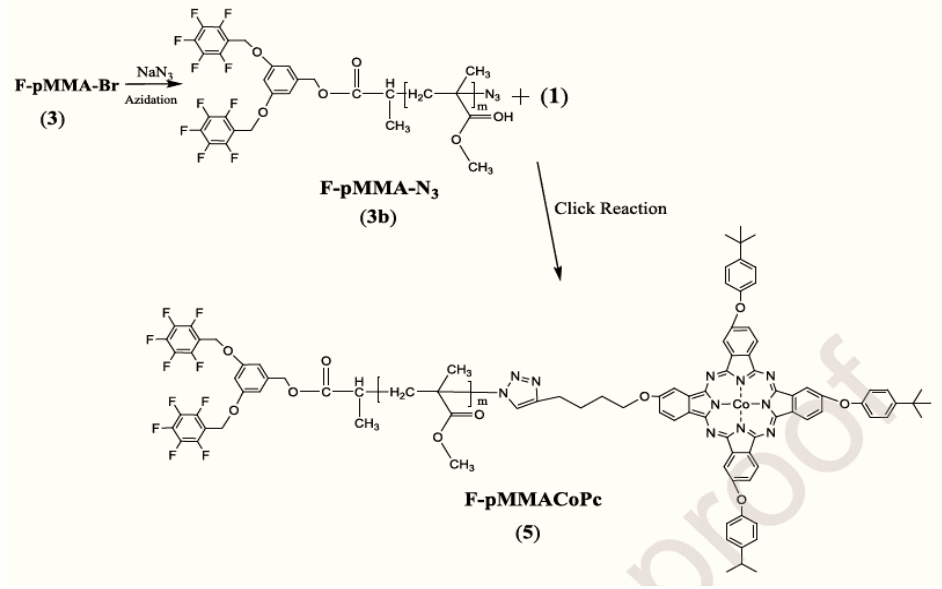
Keshipour ve Alizadeh tarafından 2021 yılında yapılan çalışmada, NiPc@GO materyali NiPc'nin grafen oksit üzerinde düzgün dağılımı sonucu elde edilen grafen oksit kompleksi hazırlanmış ve bu kompleks yapı formik asit ile görünür ışık altında H₂ üretimine yönelik bozunma reaksiyonunda üstün fotokatalitik başarı sergilemiştir. Hidrojen üretim döngüsü 5 kez tekrarlandı ve her bir döngüde 1,38 mmolh⁻¹ H₂ üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu da TiO₂, NiPc ve grafen oksitin formik asit içerisinde beklenen kararlılığını göstermiştir. TiO₂, NiPc@GO yapısının katalitik aktivitesini büyük oranda iyileştirmiştir. TiO₂ ve NiPc yarıiletken olarak kullanılmasının yanı sıra fotosensör olarakta reaksiyona katkı sağlamıştır. Son olarak grafen oksit elektron transfer verimini artırarak yarıiletken içindeki yük rekombinasyonunu geciktirerek reaksiyonu hızlandırmıştır (Keshipour ve Alizadeh,2021:2).



Şekil 5.16. NiPc@GO ve NiPc@GO/TiO₂'nin Sıcaklığa Bağlı Hidrojen Üretim Performansı

Kaynak: Keshipour ve Alizadeh,2021:16.

Temizel ve arkadaşları tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada, simetrik yapıda olmayan yeni CoPc alkinil grubu ile sentezlenmiş. Daha sonra kısmen florlu polistiren ve polimetil metakrilat polimer destekli CoPc tutunma reaksiyonu ile hazırlanmış ve hazırlanan bu polimer yapıları CoPc'nin yüzey özellikleri ve termal kararlılığı incelenmiş (Şekil 5.17). Metilen mavisi ve metilen morunun görünür ışık altındaki fotokatalitik hidrojen üretimi değerlendirilmiş. Katalizörler, görünür ışık altında ZnO/TiO₂ gibi herhangi bir katkı olmadan şahane bir bozunma aktivitesi göstermiştir. Sentezlenen katalizörlerin uzun süre kararlı yapıda olduğunu ve beş defaya kadar kullanılabileceğini kanıtlamışlardır.



Şekil 5.17. CoPc ve Alkinil Grubu ile Bağlı Polimetil Metakrilat Polimerlerin Sentezi

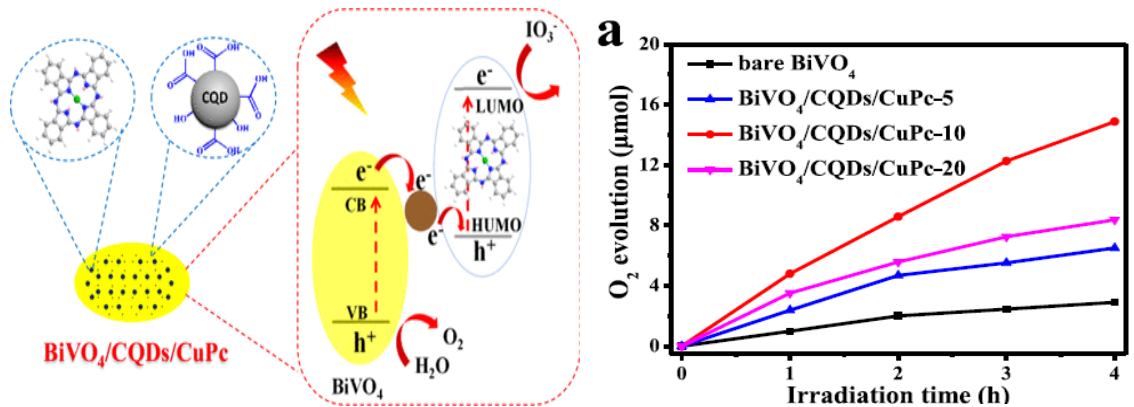
Kaynak: Temizel vd.,2020:15.

Lu ve arkadaşları tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada, farklı kütle oranlarına sahip SnIn₄S₈/g-C₃N₄ hibritleri düşük sıcaklıkta çöktürme yöntemi ile sentezlenirken, boyaya duyarlı CoPc SnIn₄S₈/g-C₃N₄ kompozit malzemeleri ultrasonik ortamda doyurma yöntemi ile elde edilmiştir.

Kompozit malzemenin karakterizasyonu XRD, SEM, FT-IR ile yapılmıştır. Fotobozunma aktivitelerinin ve H₂ üretim performanslarında %25-SnIn₄S₈/g-C₃N₄ kompozitlerinin saf haldeki SnIn₄S₈ veya g-C₃N₄ numunelerinden daha iyi fotokatalitik performans sergilediği doğrulanmıştır. %25-SnIn₄S₈/g-C₃N₄ kompozitleri, 470.85 µmolg⁻¹h⁻¹'lik değer ile daha yüksek bir H₂ üretimi gerçekleştirmiş. CoPc boyasının varlığı FT-IR-XPS yöntemleri ile analiz edilip doğrulanmıştır. Akabinde boyaya duyarlı SnIn₄S₈/g-C₃N₄ kompozitleri, daha yüksek moleküler delokalizasyon ve daha hızlı yük transfer kapasitesi sayesinde oldukça iyi fotodegradasyon özellikleri ve artan hidrojen üretim performansı sergilemiş (Lu vd.,2020:11).

Tiwari ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada, hiyerarşik gözenekli $\text{TiO}_2(\text{HPT})$ yarıiletken üzerinde asimetrik bir çinko ftalosiyanın bulunan ışığa duyarlı bir fotokatalizör tasarlanmıştır. Asimetrik ZnPc , uyarılmış boyadan TiO_2 iletim bandına itme ve çekme elektron transfer özelliklerini sağlayan üç tert-bütül ve iki karboksilik asit grubu içerir. Karboksilik asit grubu, TiO_2 'nin yüzeyinde sabitleme görevini üstlenir ve uyarılmış durum ile yarıiletkenin iletkenlik bandı arasında yakın elektron bağı sağlamıştır. Düşük agregasyon, yüksek çözünürlük ve iyi fotofiziksel özelliklerin akabinde uyarılmış durumda elektron transferine yönlendirmeyi hızlandırmak için üç tert-bütül grubu seçilmiştir. HPT-0.25 fotokatalizörü görünür ışık altında $2260 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ bir H_2 üretimi ve yüksek devir (18080) sayısı sergilemiştir. Ayrıca, HPT-0.25 sırasıyla $\lambda=420, 550, 690, 730$ ve 800 nm altında 7.15, 2.70, 11.57, 3.90 ve 0.50 gibi yüksek kuantum verileri sunmuştur (Tiwari.,2018:1).

Xu ve arkadaşları tarafından 2021 yılında yapılan çalışmada, kuantum dot'lar ve bakır (II) ftalosiyanın (CuPc), π - π elektron depolaması ile sıkı eşlenik sistemler oluşturur. Daha sonra BiVO_4 ile hidrotermal yöntem aracılığıyla su ayrışımı için kullanılacak $\text{BiVO}_4/\text{CQDs}/\text{CuPc}$ katalizörü sentezlenmiştir. Elde edilen bu hibrit yapı katalizör en iyi şartlardaki numune için yalın miktarın 5,1 katı ($371.8 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) oksijen dönüşümü yaparak BiVO_4 'e göre daha verimli bir fotokatalitik hidrojen üretim aktivitesi sergilenmiştir. 1 saat içindeki kuantum verimliliği %36,8 olarak hesaplanmıştır. BiVO_4 ile birleştirilen CuPc , CQD'lerin elektron transferinde rol oynadığı, CuPc ile BiVO_4 arasındaki elektron transfer hızını artırdığı ve fotojenere yük taşıyıcıların ayırma verimliliğini artırmıştır (Xu vd.,2021:24419).

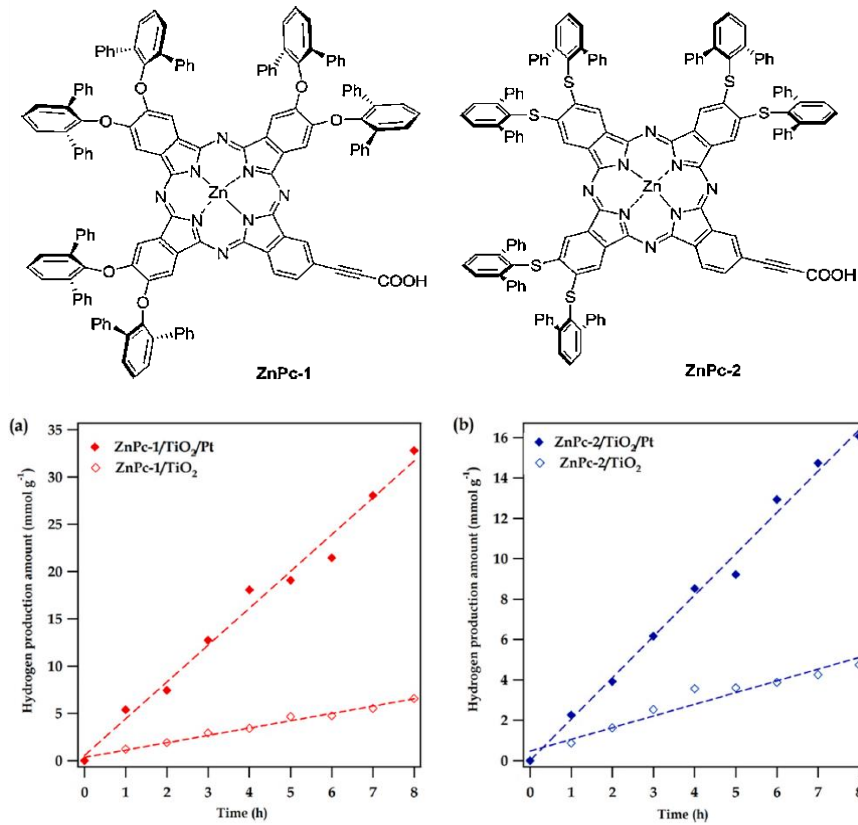


Şekil 5.18. Xu ve Grubu Tarafından Yapılan Çalışmanın Şematik Gösterimi ve CuPc Oranlarına Göre Hidrojen Üretimi

Kaynak: Xu vd.,2021:24418-24419.

Genç ve arkadaşları tarafından 2021 yılında yapılan çalışmada, ZnPc-1 ve ZnPc-2 olarak kısaltılan Zn bazlı ftalosiyanın türevlerinin fotoelektrokimyasal ve fotokatalitik H₂ dönüşümü reaksiyonları öncelikle TEOA elektron vericisi varlığında incelenmiştir. Bu amaçla ZnPc-1/TiO₂ ve ZnPc-2/TiO₂ fotokatalizörlerinin bir yardımcı katalizör olduğunda ya da olmadığında gerçekleşen fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.

İlk saat için ZnPc türevlerinin (ZnPc-1/TiO₂ ve ZnPc-2/TiO₂) ürettiği hidrojen miktarı sırasıyla 1.221 ve 0.864 mmolg⁻¹h⁻¹ olarak ölçülmüş. Ayrıca ZnPc-1/TiO₂ ve ZnPc-2/TiO₂'nin fotokatalitik hidrojen dönüşüm verimleri %3,15 ve %2,22 olarak hesaplanmıştır. İlginç olarak, bu fotokatalizörlerin hidrojen dönüşüm etkinlikleri, kokatalizör yardımıyla yaklaşık 4 kat artmış. Sonuç olarak ZnPc-1 ve ZnPc-2'nin yapısal özelliklerini aydınlatmak için yoğunluk fonksiyonel teorisi ve zamana bağlı DFT çalışmaları da yapılarak nonkovalent oldukları kanıtlanmıştır.



Şekil 5.19. Sentezlenen ZnPc Yapıları ve Hidrojen Üretim Performansları

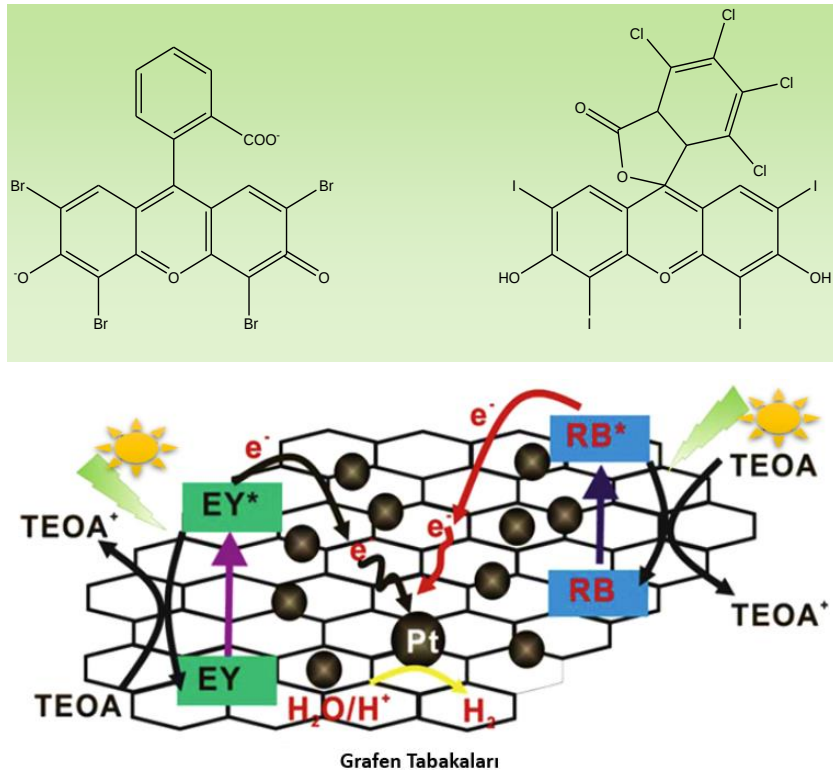
Kaynak: Genç vd.,2021:10223.

Huang ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, grafen bazlı katalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretiminin gelişimine katkıda bulunmak için azometin ilidlerin 1-3 dipolar siklo ilavesiyle kovalent olarak işlevselleştirilmiş N-katkılı ultra küçük indirgenmiş grafen oksit (N-usRGO) silikon ftalosiyenin (SiPc) sentezlenmiş. Sentezlenen kompozit malzeme TEM, AFM, FT-IR, RAMAN, XPS ve UV-Vis spektroskopisi ile karakterize edilmiş. Alınan sonuçlar SiPc'nin N-usRGO yüzeyine başarıyla bağlandığını doğrulamış. N-usRGO/SiPc nanokompoziti, ultraviyolede görünür ışığa kadar bir dizi dalga boyunu kapsayan yüksek ışık toplama verimliliği sergilemiş. Verimli floresans söndürme ve geliştirilmiş fotoakım tepkisi, foto indüklenen elektronun SiPc kısmından N-usRGO tabakasına transfer edildiğini doğrulamış. Ayrıca, optimum H₂ üretim etkisini elde etmek için N-usRGO/SiPc levhalarına yüklemek için bir yardımcı katalizör olarak Pt nanoparçacıkları seçilmiş. Platin ilaveli N-usRGO/SiPc (N-usRGO/SiPc/Pt), hem UV-Vis hem de görünür ışık ($\lambda > 400$ nm) ışınlaması altında iyi hidrojen dönüşüm performansı göstermiş. Görünür kuantum verimleri, sırasıyla 365 ve 420 nm'de %1,3 ve %0,56 olarak hesaplanmış (Huang vd.,2015:3732).

Zhang ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada, asimetrik ve elektronik yönlü yapılara sahip çinko ftalosiyenler (ZnPcs) ile hassaslaştırılmış grafit karbon nitrür (g-C₃N₄) üzerinde 20 saat boyunca 25 002 devir sayısı (TON) ile son derece verimli fotokatalitik H₂ üretimi $\lambda \geq 500$ nm ışık altında başarıyla gerçekleştirilmiş. 700 nm monokromatik ışık ışınlaması altında %1,0'dan daha yüksek etkileyici bir görünür kuantum verimi (AQY) elde edilmiş. Fotoaktivite, fotofloresan (PL), zamanla çözülen floresan spektroskopisi (TRFS), fotoakım ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarına dayanarak, ZnPcs asimetrisinin ve elektronik yönlülüğünün, ZnPcs arasındaki fotojenere elektron transferini önemli ölçüde etkileyebileceği bulunmuş.

g-C₃N₄ ve ayrıca ftalosiyen ile hassaslaştırılmış g-C₃N₄ sisteminin fotokatalitik H₂ üretim aktivitesini etkilemiş. Mevcut çalışma, ftalosiyen malzemelerinin kırmızı/IR'ye yakın ışık kullanımının genişletilmesinde umut verici uygulamalarını sergilemiş ve güneş enerjisi dönüşüm uygulamaları için ftalosiyenin türevlerinin tasarımı ve sentezi için bazı öneriler ve yollar sunmuştur (Zhang vd.,2014:3251).

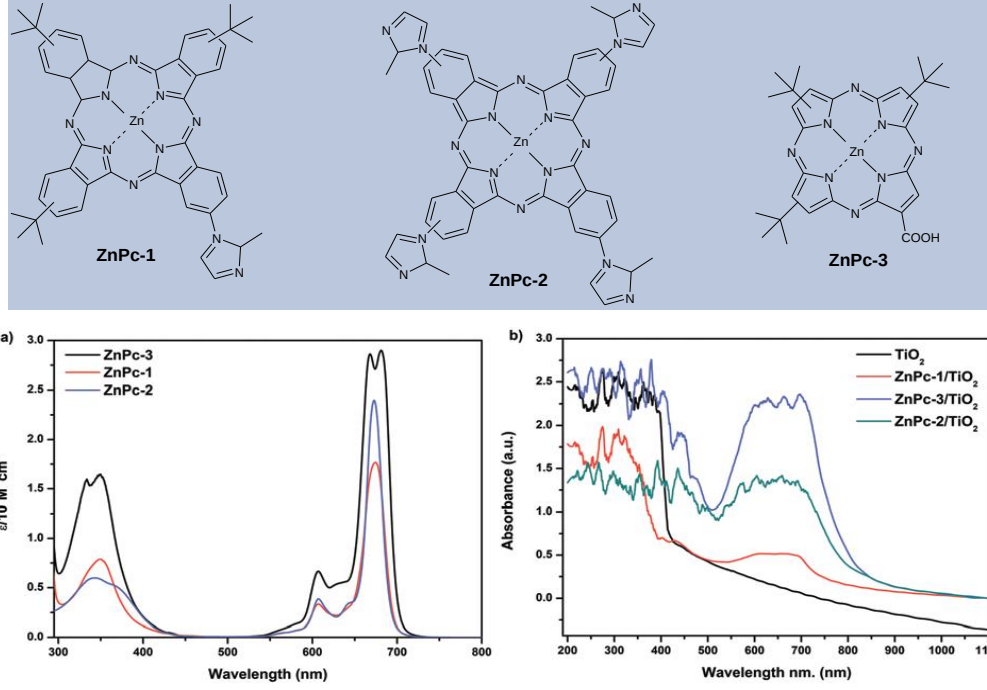
Lu ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada, iki ışınli monokromik ışık (520 ve 550 nm) ışınlaması kullanarak Pt biriktirilmiş grafen üzerindeki hidrojen üretiminin verimliliğini artırmak için uygun bir teknik olarak birlikte duyarlılık stratejisini incelemiştir. Eosin Y ve Rose Bengal ışığa duyarlı hale getiriciler olarak kullanılmıştır. EY / RB ko-duyarlılaştırılmış grafen / Pt kullanılarak %37,3'lük bir kuantum verimi elde edilmiştir. Bireysel kuantum verimi sırasıyla EY ve RB kullanılarak % 13,9 ve % 21,7 idi. Ko-sensitizasyon, genişletilmiş bir ışık tepkisi sağlayarak hidrojen üretiminin artmasına neden olmuştur (Lu ve Min.,2012:10573).



Şekil 5.20. Eosin Y-Rose Bengal Boyası Molekül Yapıları ve Lu Ekibi Tarafından Yapılan Çalışmanın Şematik Gösterimi

Kaynak: Lu ve Min.,2012:10570.

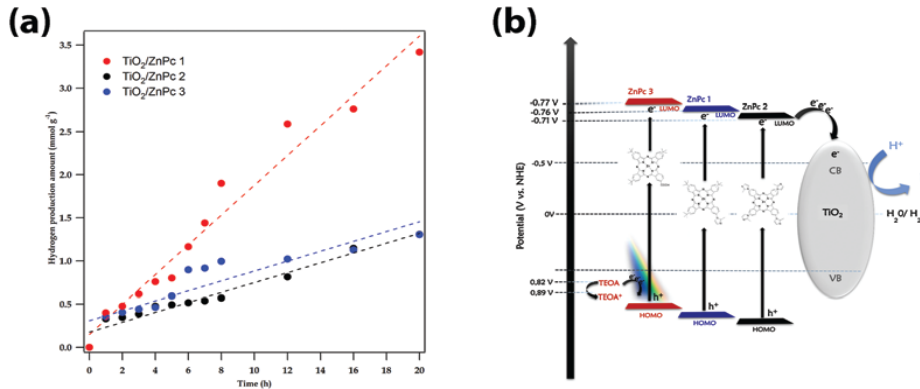
Yüzer ve arkadaşları tarafından 2021 yılında yapılan çalışmada, sırasıyla bir ve dört imidazol ünitesinden oluşan yeni çinko ftalosiyenin türevleri, ZnPc-1 ve ZnPc-2, fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal H₂ evrimi için pankromatik ışığa duyarlılaştırıcılar olarak sentezlenerek kullanılmış. İmidazol ankraj grubunun fotokatalitik H₂ üretimi üzerindeki etkisi, ankraj grubu olarak bir karboksilik asit birimine sahip olan ZnPc-3 ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.21. Sentezlenen ZnPc Yapıları ve UV-Vis Spekturmları (DMSO içinde)

Kaynak: Yüzer vd.,2021:9197.

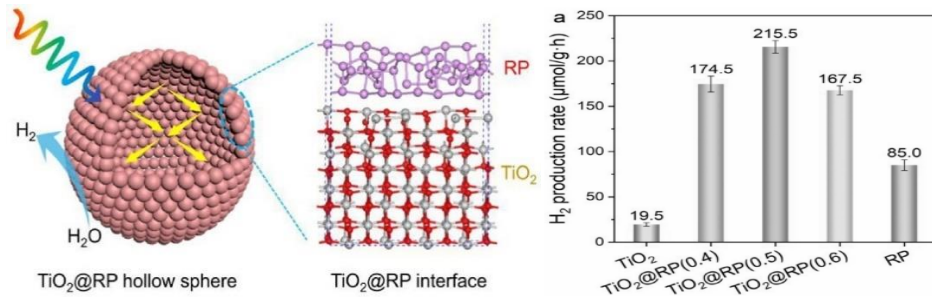
ZnPc-1 / TiO₂, ZnPc-2 / TiO₂ ve ZnPc-3 / TiO₂'ninkinden çok daha yüksek olan en yüksek H₂ evrim oranı 0.4006 mmol g⁻¹h⁻¹ olan en iyi fotoaktiviteyi göstermiş (sırasıyla 0.3319 mmol g⁻¹h⁻¹ ve 0.3555 mmol g⁻¹h⁻¹). 20 saatlik ışınlamadan sonra, ZnPc-1, bir ko-katalizör kullanmadan, 14863 devir sayısı (TON) ve %1.03'lük bir güneş-hidrojen enerjisi (STH) dönüşüm verimliliği ile 3.4187 mmol g⁻¹'lik bir H₂ üretim hızı performansı göstermiş (Yüzer vd.,2021:9196).



Şekil 5.22. (a) Sentezlenen ZnP/TiO₂ Yapılarının Fotokatalitik Hidrojen Üretim Performansları ve (b) Sistemin Şematik Gösterimi

Kaynak: Yüzer vd.,2021:9198.

Huang ve arkadaşları tarafından 2022 yılında yapılan çalışmada, $\text{TiO}_2@\text{RP}$ içi boş küreyi CVD yöntemiyle başarıyla tasarlanıp ve sentezlenmiş. Mesoporous TiO_2 içi boş küreyi destek malzemesi olarak kullanarak, RP etkileşimi taklit eden $\text{TiO}_2 @ \text{RP}$ heteroyapısını oluşturmak için anataz taneleri üzerinde biriktirilmiş ve bu da önemli ölçüde geliştirilmiş fotokatalitik hidrojen üretimine yol açmıştır. Optimize edilmiş bir RP miktarı ile, heteroyapılı $\text{TiO}_2 @ \text{RP}$ üzerindeki hidrojen üretim hızı, sırasıyla bozulmamış RP ve TiO_2 'den yaklaşık 2.5 ve 11,1 kat daha yüksek olan $215.5 \mu\text{mol} / (\text{g h})$ 'ye ulaşmış. Deneysel araştırma, verimli fotokatalitik aktivitenin, içi boş küre yapısı ve RP ışık emicisinin dekorasyonu ile geliştirilmiş ışık toplama verimliliğine ve TiO_2 ile RP arasında taklit ara yüz oluşumu ile arttırılmış yük ayırma verimliliğine atfedilebileceğini öne sürmüştür. Bu çalışma, saf sudan hidrojen evrimi için hetero yapılı fotokatalizörler oluşturmak için oldukça etkili bir strateji geliştirmiştir.

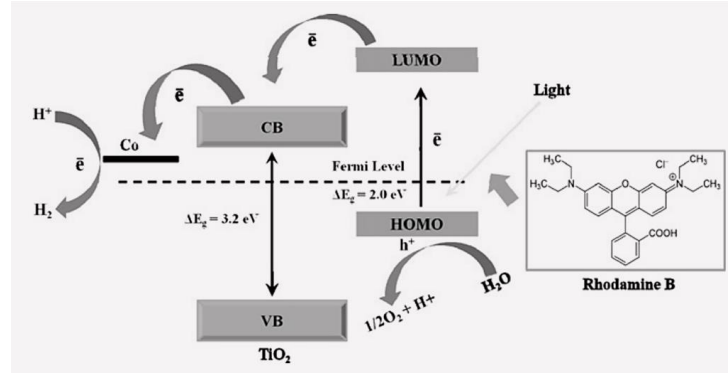


Şekil 5.23. Yapılan Çalışmanın Şematik Gösterimi ve Fotokatalitik Performansları

Kaynak: Huang vd.,2022:23

Le ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada, görünür ışık altında fotokatalitik su bölünmesi için basit fiziksel absorpsiyon ile etkili bir rodamin B (RhB) boyaya duyarlı Ko-katkılı TiO_2 (Co/ TiO_2) materyali hazırlanmış. Hazırlanan RhB-Co/ TiO_2 malzemeleri 450-600 nm aralığında (maks. 550 nm'de absorbans) ve Co / TiO_2 'ninkinden (2.75 eV) daha düşük olan 2.58 ev'lik ılımlı bir bant aralığı tahmin edilmiş. Rh B-Co / TiO_2 katalizörleri, görünür ışık ışınlaması altında fotokatalitik su bölünmesine karşı yüksek aktivite göstermiştir. RhB-Co/ TiO_2 katalizörleri ile reaksiyon, sırasıyla $\sim 227.3 \text{ mol/g}^{-1}\text{h}^{-1}$ ve $\sim 98.9 \text{ mol/g}^{-1}\text{h}^{-1}$ olan H_2 ve O_2 evriminin neredeyse stokiometrik bir evrimini elde etmiş; bu, Co/ TiO_2 katalizörleri üzerindeki H_2 evriminden 6 kat daha yüksektir ($\sim 37.67 \text{ mol/g}^{-1}\text{h}^{-1}$). Geliştirilmiş su bölme reaksiyonu, Co atomuna yakın emilen RhB tarafından kolaylaştırılabileceği öne sürülmüştür.

RhB ve Co arasındaki bu sinerjik etki, suyu ayrıştırma reaksiyonu için çok önemli olduğu açıklanmıştır (Le vd.,2012:397).



Şekil 5.24. Le ve Grubu Tarafından Yapılan Çalışmanın Şematik Analizi

Kaynak: Le vd.,2012:401

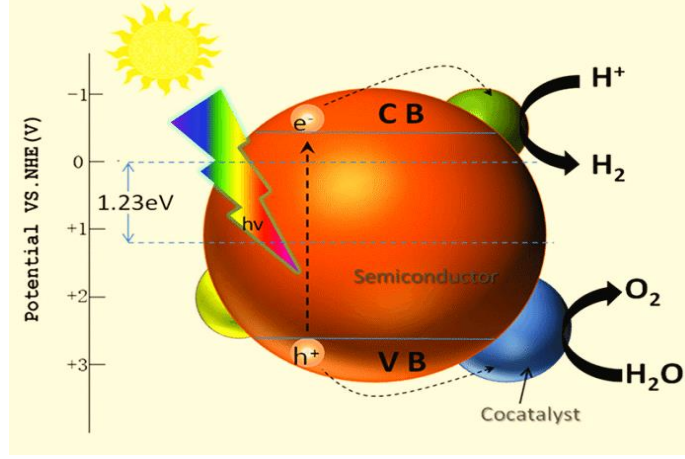
BÖLÜM VI

YÖNTEM

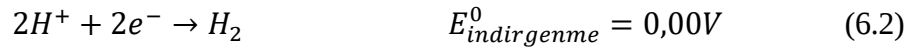
6.1. Tezin Önemi ve Amacı

Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip olan, farklı enerji türlerine dönüşebilen bir enerji taşıyıcısıdır (Ishaq ve Dincer,2021:1364). Hidrojen hem petrol bazlı yakıtlara alternatif yakıt olarak kullanılabilirken aynı zamanda yakıt pilleri ile elektrik enerjisine dönüştürülerek enerji sektöründeki mevcut problemlere potansiyel çözüm oluşturabilir. Sentetik bir yakıt olan hidrojen günümüzde genel olarak fosil yakıtlardan üretilmektedir. Öte yandan, fosil yakıtların kullanıldığı hidrojen üretimi, üretim esnasında CO₂ salınımına sebep olması ve fosil kaynakların sınırlı olması mevcut enerji ve çevre sorunlarına uzun vadeli bir çözüm sunmamaktadır. Hidrojen ancak yenilenebilir enerji kaynakları ile üretildiği sürece, geleceğin yeşil enerjisi olması konusunda bir potansiyele sahip olabilir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, dünya için tükenmez bir enerji kaynağı olup, dünyanın enerji ihtiyacı, alınan güneş enerjisinin %1’lik bir kısmını oluşturmaktadır. Bu açıdan güneş enerjisinin farklı enerji kaynaklarına dönüştürülmesi, gün geçtikçe artan fosil kaynaklı enerji problemleri için umut verici bir çözüm oluşturmaktadır.

Güneş enerjisi fotoaktif malzemelerin kullanılması ile depolanabilir kimyasal formlara özellikle suyun ayrıştırılması ile hidrojene dönüştürülebilir. H₂ üretim teknolojileri arasında, suyun ayrıştırılmasına dayanan fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal H₂ üretimi, yalnızca gelecek için temiz enerji sağlamakla kalmayıp aynı zamanda güneş enerjisinin kimyasal yakıt olarak depolanmasını sağladığından son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Yarıiletken bir fotokatalizörle fotokatalitik hidrojen üretimi üç ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamak olarak yarıiletken fotokatalizör üzerine gönderilen güneş ışınlarının yani fotonların absorpsiyonu sonucu elektron ve boşluk çiftlerinin oluşmasıdır. Uyarılan elektron suyu indirgemesiyle hidrojen üretimi, + yüklü boşluk ise suyu yükseltgeyerek oksijen üretimini gerçekleştirir. Bu reaksiyonda ayrılan yüklerin ani bir şekilde tekrar birleşmesi yani rekombinasyonu fotokatalitik aktivite verimini düşürmektedir.



Şekil 6.1. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi



Kaynak: Han vd.,2017:7.

Yapılacak olan bu tez çalışmasında fotokatalitik hidrojen üretiminde fotoduyarlılaştırıcı olarak kullanılacak farklı subftalosiyenin (SubPc) türevlerinin sentezlenerek su ve güneş enerjisinden hidrojen üretim performansının incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu açıdan mevcut tez çalışmasında, farklı substitüentler içeren fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri iyileştirilen yeni SubPc türevlerinin sentezlenmesi ve bu bileşiklerin yarı iletken TiO_2 'ye bağlanması ile oluşturulan boya duyarlı yarı iletkenler ile güneş enerjisi ve sudan fotokatalitik ve fotoelektrokimyasal olarak yüksek verimde hidrojen üretimi amaçlanmıştır.

SubPc'lerin periferik konumuna elektron verici ve yük transferini artıracak substitüentlerin eklenmesi ile yeni SubPc bileşiklerinin absorpsiyon, enerji bant seviyeleri ve çözünürlük gibi özelliklerinin optimize edilmesi ve ayrıca substitüent etkisinin hidrojen üretim performansına etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.

6.2. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışması sırasında kullanılan kimyasallar Sigma-Aldrich'den temin edildi ve saflandırılmadan kullanıldı. Kolon kromatografisi için Merck-60 marka (230-400 mesh, 60 Å) silika jel, TLC işlemi için üzeri silika jel 60 F254 (E.Merck) kaplı olan alüminyum tabaka kullanıldı.

6.3. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması için sentezlenen maddelerin analizlerini yapmak için kullanılan cihazlar aşağıdaki tabloda yer almaktadır.

Tablo 6.1. Tez Çalışmasında Analiz için Kullanılan Cihazlar

NMR analizleri için:	Oda sıcaklığında bulunan (298°K), Varian AS 400 Mercury, ¹ H-NMR (400 MHz) cihazı kullanıldı.
UV-VIS analizleri için:	Specord500 UV-VIS Spektrofotometre cihazı kullanıldı.
IR analizleri için:	Perkin Elmer Spectrum BX, FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.
MALDI-TOF kütle analizleri için:	Ölçüm yapabilmek için Matrix olarak, THF içerisinde hazırlanmış olan 0.1 M'lık all-trans retinoik asit (ATRA) ile MALDI TOF/TOF MS System (Bruker Daltonics), 21 keV, 100 Hz cihazı kullanıldı.
HOMO-LUMO seviyeleri ölçümü için:	Iviumstat döngüsel voltmetre cihazı kullanıldı.

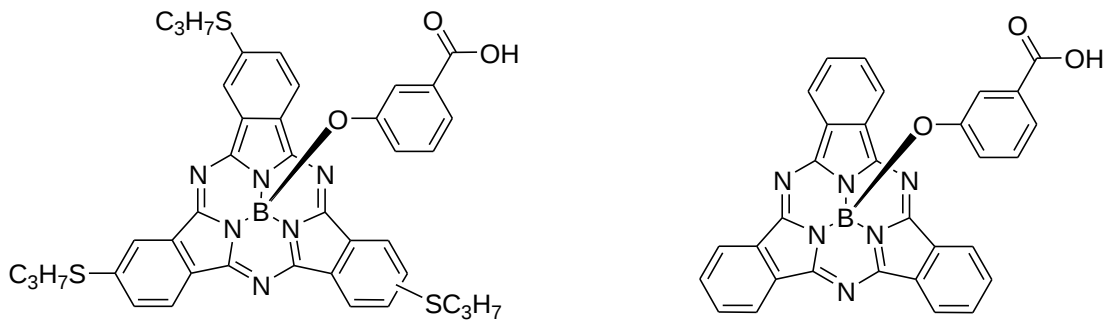
6.4. Yöntem

Bu tez çalışmasında aksiyal ve periferel konumda farklı fonksiyonel gruplar içeren subftalosiyanın türevi ve sübsitüentsiz subftalosiyanın sentezlenmiştir. Periferel konum için farklı özelliklere sahip gruplar seçilmiştir.

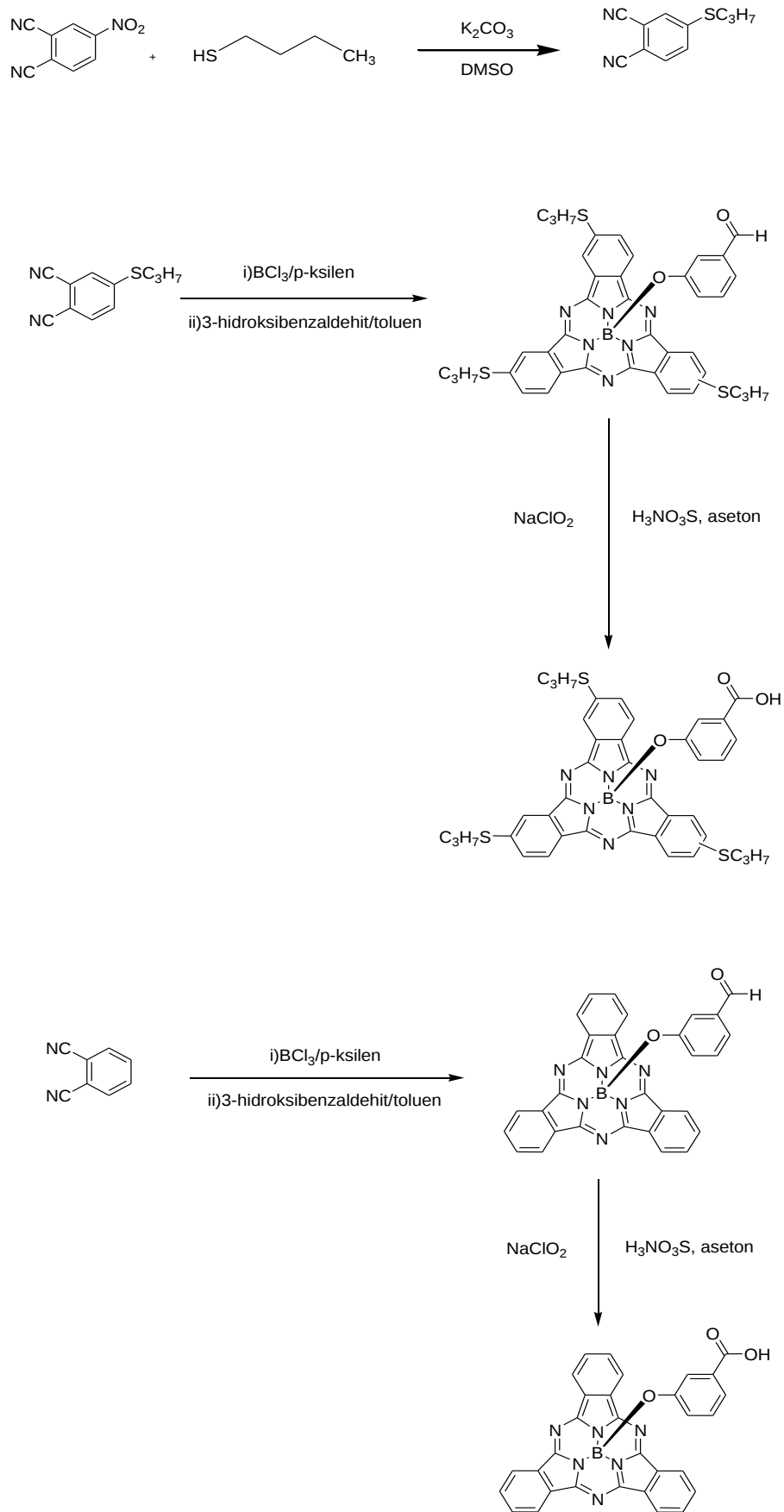
SubPc'lerin genel sentez yöntemi iki aşamadan oluşmaktadır. Öncelikle uygun ftalonitril türevinin BCl_3 varlığında *p*-ksilen içinde trimerizasyon reaksiyonu ile aksiyal konumda Cl içeren SubPc türevi elde edilir. Sentezin ikinci basamağında aksiyal konumda Cl içeren SubPc türevine nükleofilik substitüsyon reaksiyonu ile uygun gruplar bağlanır. Tez çalışmasında kullanılacak olan 4-propiltiyo içeren içeren ftalonitril türevleri literatürde verilen sentez yöntemine göre hazırlanmıştır (Urbani vd.,2016:1225).

4-propiltiyo ve substitüentsiz türevleri trimerizasyon reaksiyonuna tabi tutularak aksiyal konumda Cl içeren SubPc türevleri elde edilmiştir. Bu türevler reaksiyon karışımından ayrılmadan, 3-hidrobenzaldehit ile tolüen içerisinde reaksiyona tabi tutularak aksiyal konumda aldehit grubu içeren SubPc türevleri elde edilmiştir. Sentezlenen moleküller kromatografi yöntemiyle saflandırılmıştır. Son aşamada ise aldehit içeren SubPc'ler, literatürde verilen yönteme göre NaClO_2 kullanılarak karboksilik aside yükseltgenerek hedeflenen ürünler elde edilmiştir (Ince vd.,2014:2017).

Elde edilen bütün moleküllerin saflığı ve karakterizasyonu, ^1H -NMR, FT-IR, UV-Vis, MALDI-TOF spektroskopisi ile tespit edilmiştir. SubPc bileşiklerinin absorpsiyon dalga boyları UV-Vis spektrometresi ile tespit edilmiştir. Floresans özellikleri incelenerek emisyon dalgaboyu belirlenmiştir.



Şekil 6.2. Aksiyal konumda karboksilik asit içeren tiyol Grubu Bağlı ve Substitüentsiz Subftalosiyanınların Molekül Yapıları

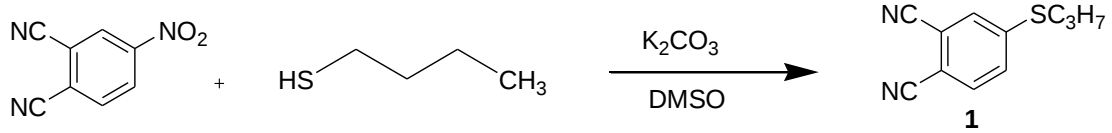


Şekil 6.3. Tez çalışması için Kullanılan Sentez Metodu

6.5. Sentezlenecek SubPc Moleküllerinde Kullanılacak Başlangıç Maddelerinin Sentezi

6.5.1. 4-propiltiyol Ftalonitril Sentezi

4-propiltiyol ftalonitril (**1**) literatürde belirtilen prosedüre göre sentezlenmiştir (Şekil 6.4).

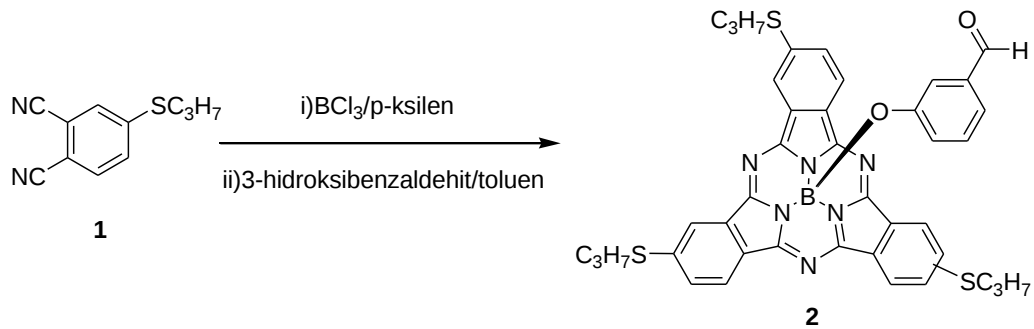


Şekil 6.4. 4-propiltiyol Ftalonitril (1) Sentezi

4-nitroftalonitril (500 mg, 2.88 mmol), 1-propantiyol (0.328 mL, 3.45 mmol), K₂CO₃ (476 mg, 3.45 mmol) kuru DMSO (10 mL) içerisinde 100°C azot atmosferi altında 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon süresi sonunda karışım DCM ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ ile kurutulup ve çözen evapore edildi. 85 % verimle (500 mg, 2,47 mmol) beyaz renkli saf katı madde elde edildi.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.63 (d, J = 8 Hz 1H), 7.55 (d, J = 4 Hz 1H), 7.49 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 2.99 (t, J = 8, 2H), 1.8-1.7 (m, 2H), 1.08 (t, J = 4, 1H).

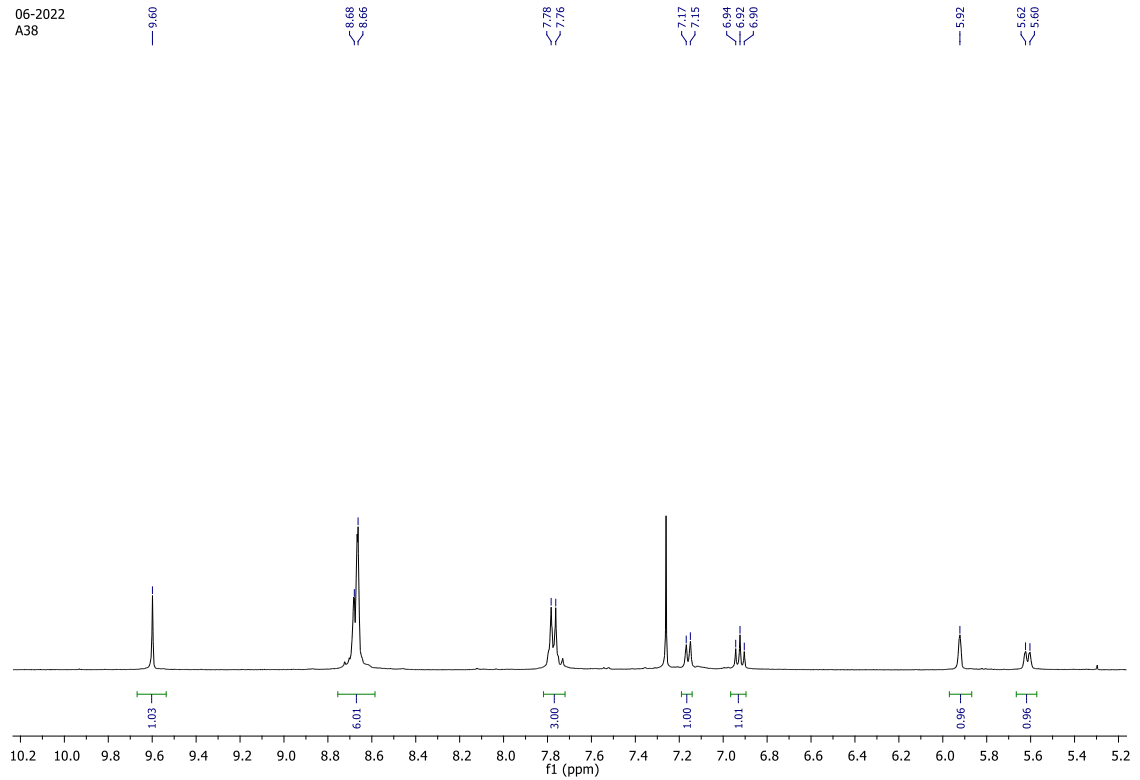
6.5.2. 3'-hidroksibenzaldehit [(2(3), 9(10),16(17)-propiltiyo subftalosiyenin)] bor (III) (SubPc 2)



Şekil 6.5. SubPc 2 Sentez Şeması

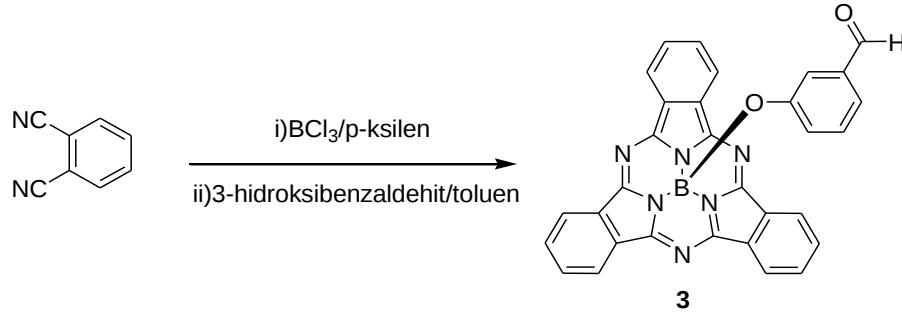
4-propiltiyo ftalonitril (**1**) (300 mg, 1.48 mmol) ve BCl₃ (1.48 mL, 1 M *p*-ksilen çözültisi) azot atmosferi altında 135 °C’de 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözügen evapore edildi. Elde edilen katı kuru toluen (10 mL) içinde çözüldü ve 3-hidroksibenzaldehit (722 mg, 5.92 mmol) eklenerek azot atmosferi altında 110 °C’de 3 saat karıştırıldı. Çözügen evapore edilir. Elde edilen katı DCM ile silika jel kolon kromatografisinde saflandırıldı. % 33 verimle 0,16 mmol, 125 mg mor renkli saf SubPc (**2**) elde edildi.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz,): δ (ppm): 9.60 (s,1H), 8.67 (d, *J*=8, 6H), 7.767 (d, *J*=8, 3H), 7.16 (d, *J*=8, 1H), 6.92 (t, *J*=8, 1H), 5.92 (s, 1H), 5.61(d, *J*=8, 1H), 3.29- 3.07 (m,6H), 1.92- 1.78 (m, 6H), 1.19- 1.08 (m, 9H).



Şekil 6.6. SubPc 2 molekülünün ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

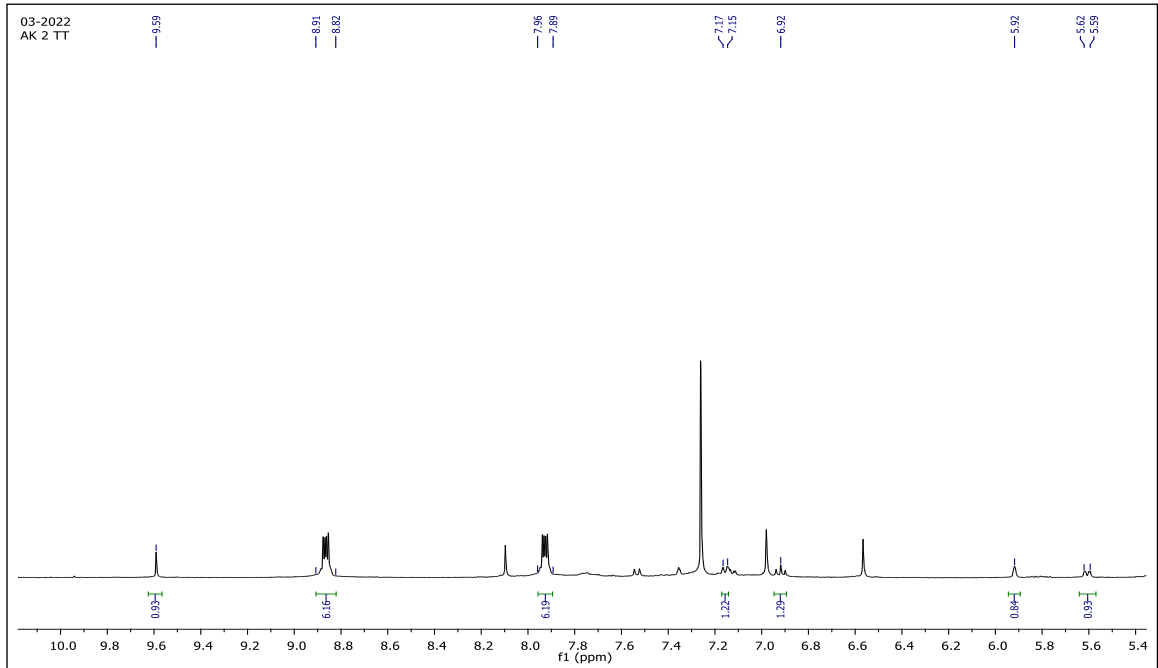
6.5.3. 3'-hidroksibenzaldehit (subftalosiyenin) bor (III) (SubPc 3)



Şekil 6.7. SubPc 3 Sentez Şeması.

Ftalonitril (200 mg 1,58 mmol) ve BCl_3 (1,58 mL, 1 M *p*-ksilen çözeltisi) azot atmosferi altında 135 °C’de 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözügen evopore edildi. Elde edilen katı kuru toluen (10 mL) içinde çözüldü ve 3-hidroksibenzaldehit (762,5 mg, 6,25 mmol) eklenerek azot atmosferi altında 110 °C’de 3 saat karıştırıldı. Çözügen evapore edilir. Elde edilen katı Hekzan/THF (4:1) çözügen karışımı kullanarak silika jel kolon kromatografisinde saflandırıldı. %36 verimle 0,19 mmol, 102 mg mor renkli saf SubPc (**3**) elde edildi.

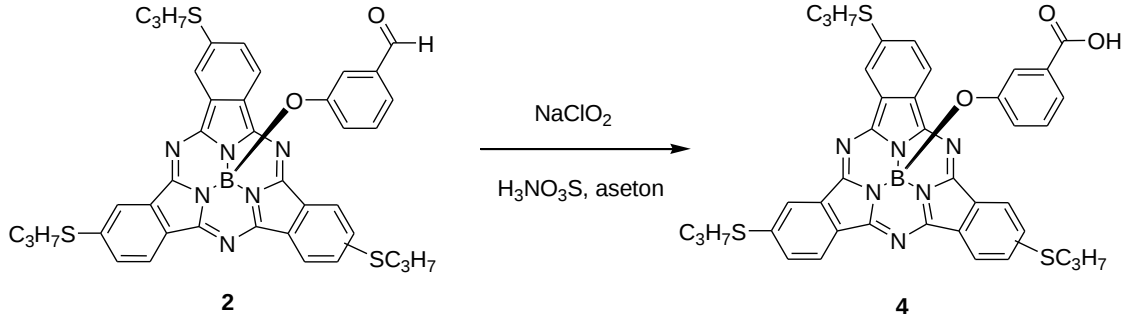
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz.): δ (ppm): 9.59 (s,1H), 8.91-8.82 (m, 6H), 7.96-7.89 (m, 6H), 7.16 (d, $J=8$, 1H), 6.92 (t, $J=8$, 1H), 5.92 (s, 1H), 5.60 (d, $J=8$, 1H).



Şekil 6.8. SubPc 3 molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

6.6. Karboksilik Asit içeren Subftalosiyanın Sentezi

6.6.1. 3'-hidroksibenzoikasit [(2(3), 9(10),16(17)-propiltiyol subftalosiyanın)] bor (III) (SubPc 4)



Şekil 6.9. SubPc 4 Sentez Şeması.

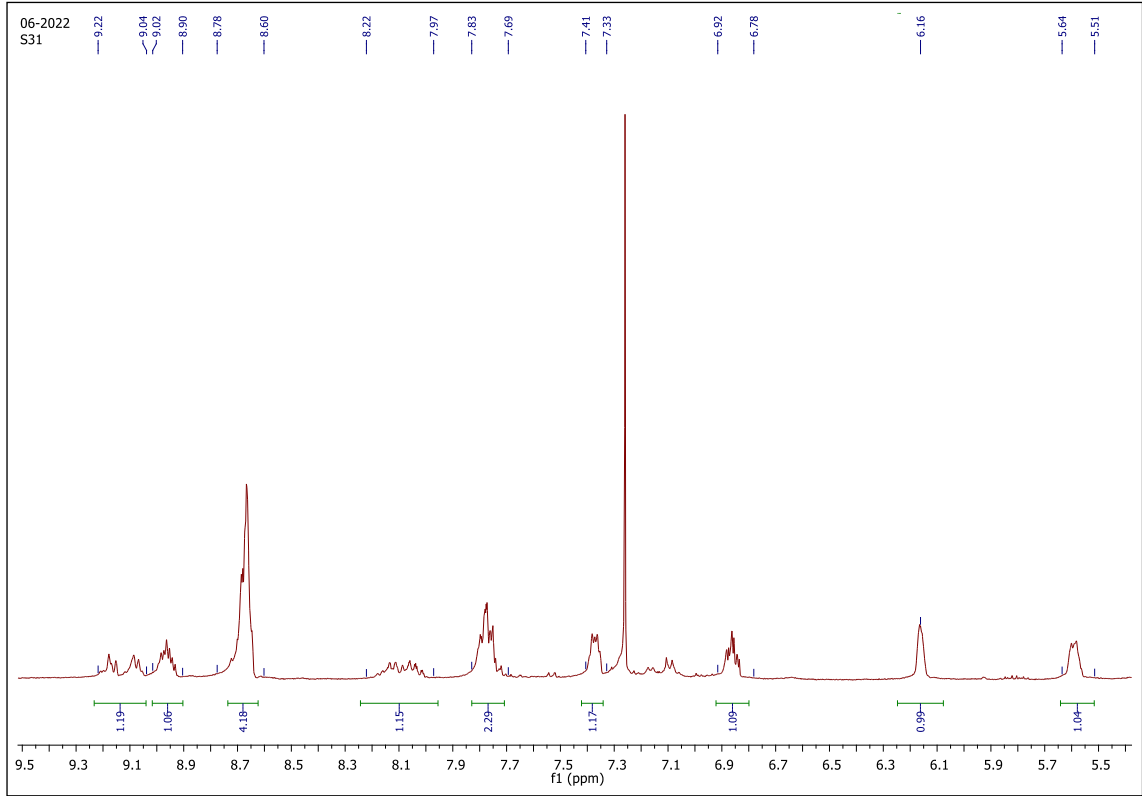
SubPc 2 (40 mg, 0.05 mmol) azot atmosferi altında 10 mL aseton içerisinde çözüldü. $\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}$ (13,6 mg 0,14mmol) 1 mL saf su içerisinde çözülerek reaksiyon balonuna eklendi. NaClO_3 (6,36 mg 0,63 mmol) 1 mL saf su içerisinde çözülüp azot atmosferi altında reaksiyon balonuna damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında yaklaşık 3 saat karışmaya bırakıldı. Karışım evapore edildi ve ürün silika jel kolon kromatografisi ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 10:0.5) ile saflandırıldı. %51 verimle 0.025 mmol, 20 mg, koyu mor renkli saf SubPc (**4**) elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz,): δ (ppm): 9.22-9.04 (m, 1H), 9.02-8.90 (m, 1H), 8.78-8.60 (m, 4H), 8.22-7.97 (m, 1H), 7.83-7.69 (m, 2H), 7.41-7.33 (m, 1H), 6.92-6.78 (m, 1H), 6.16 (s, 1H), 5.64-5.51 (m, 1H), 3.29- 3.08 (m,6H), 1.88- 1.76 (m, 6H), 1.25 (s, 9H).

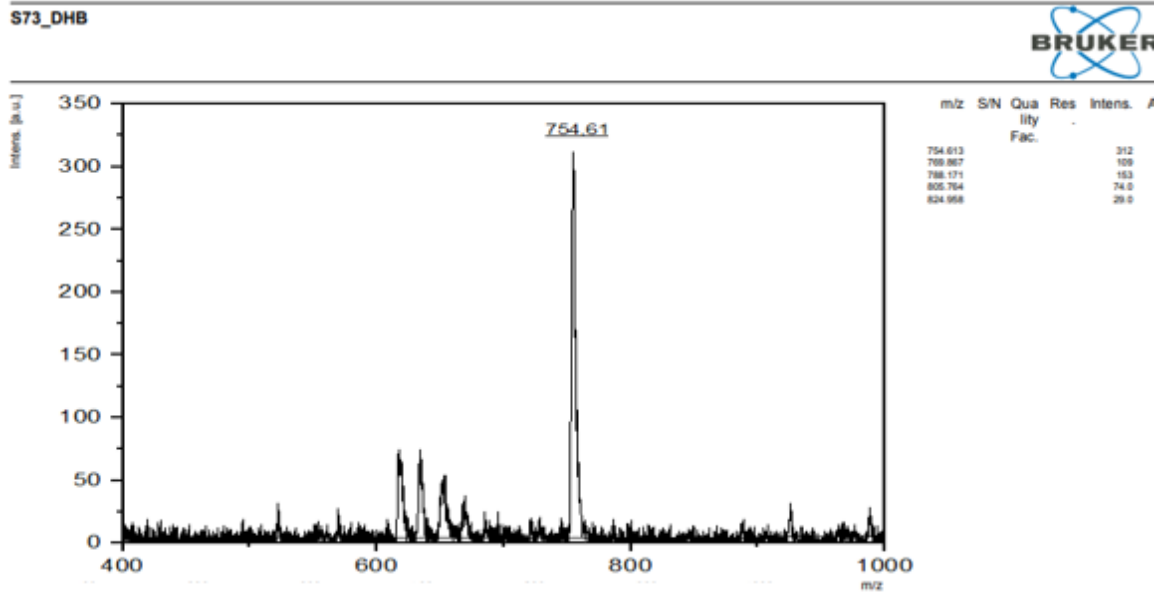
IR (ATR): ν , cm^{-1} : 3044, 2654, 2915, 2844, 2124, 1989, 1916, 1769, 1684, 1595, 1534, 1426, 1346, 1265, 1224, 1227, 1172, 1102, 1033, 1011, 892, 820, 738, 641, 551.

Uv-Vis (THF): λ_{max} , nm (log ϵ): 580 (4.90), 524 (4.39), 361 (4.23).

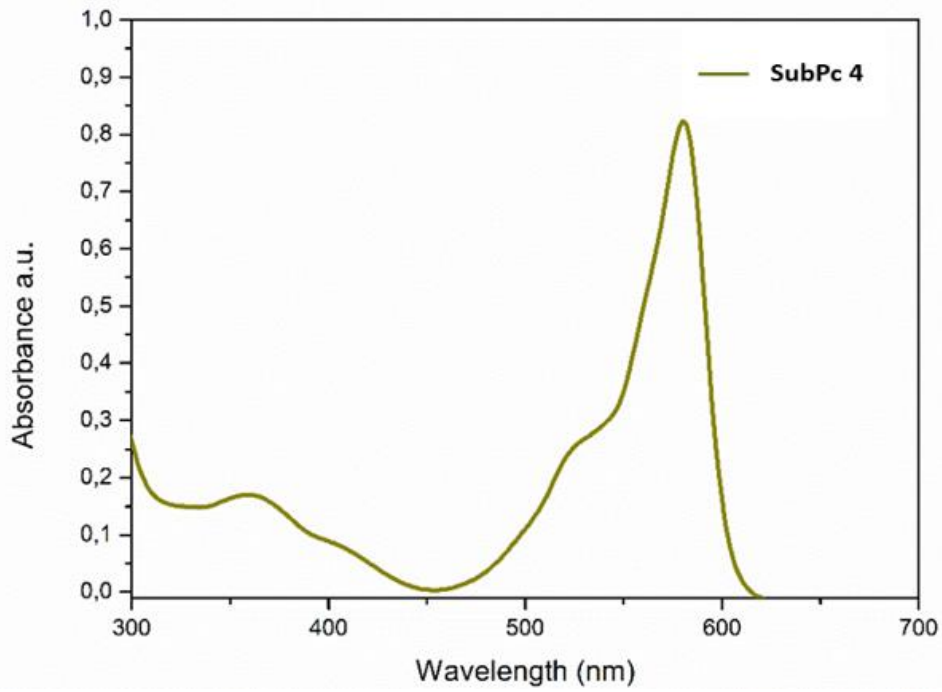
MALDI; MS (MALDI, DHB): m/z = 754.61 $[\text{M}]^+$.



Şekil 6.10. SubPc 4 molekülünün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

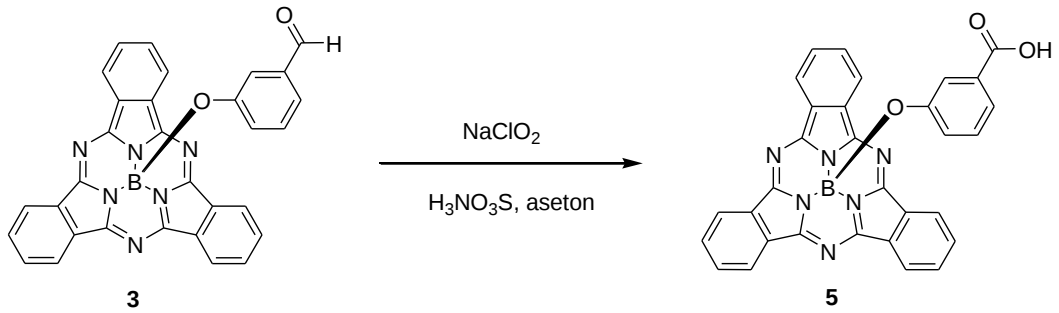


Şekil 6.11. SubPc 4 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu



Şekil 6.12. SubPc 4 molekülünün UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M, THF).

6.6.2. 3'-hidroksibenzoik asit (subftalosiyenin) bor (III) (SubPc 5)



Şekil 6.13. SubPc 5 Sentez Şeması.

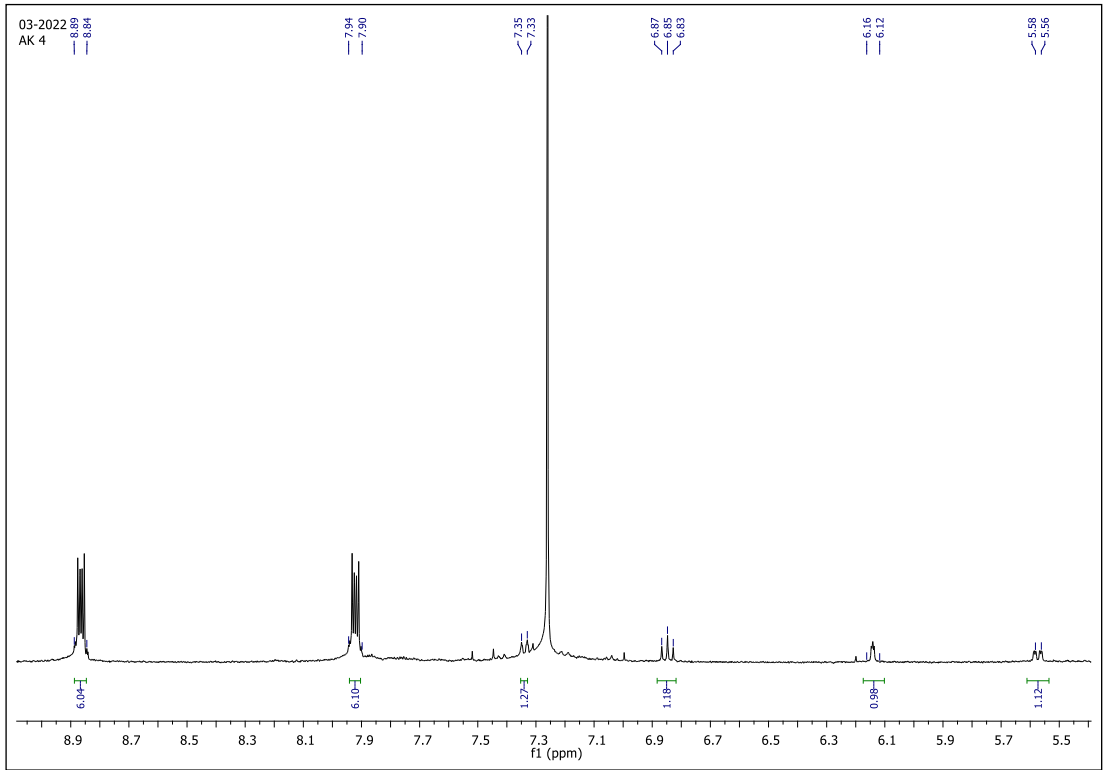
SubPc 3 (25 mg, 0.048 mmol) azot atmosferi altında 10 mL aseton içerisinde çözüldü. $\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}$ (12.2 mg 0,12 mmol) 1 mL saf su içerisinde çözülerek reaksiyon balonuna eklendi. NaClO_3 (5.7 mg 0,63 mmol) 1 mL saf su içerisinde çözülüp azot atmosferi altında reaksiyon balonuna damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında yaklaşık 3 saat karışmaya bırakıldı. Karışım evapore edildi ve ürün silika jel kolon kromatografisi ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 10:0.5) ile saflandırıldı. %43 verimle 0.020 mmol, 11 mg, koyu mor renkli saf SubPc 5 elde edildi.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm): 8.89-8.84 (m, 6H), 7.94-7.90 (m, 6H), 7.34 (d, $J=8$, 1H), 6.85 (t, $J=8$, 1H), 6.16-6.12 (m, 1H), 5.57 (d, $J=8$, 1H).

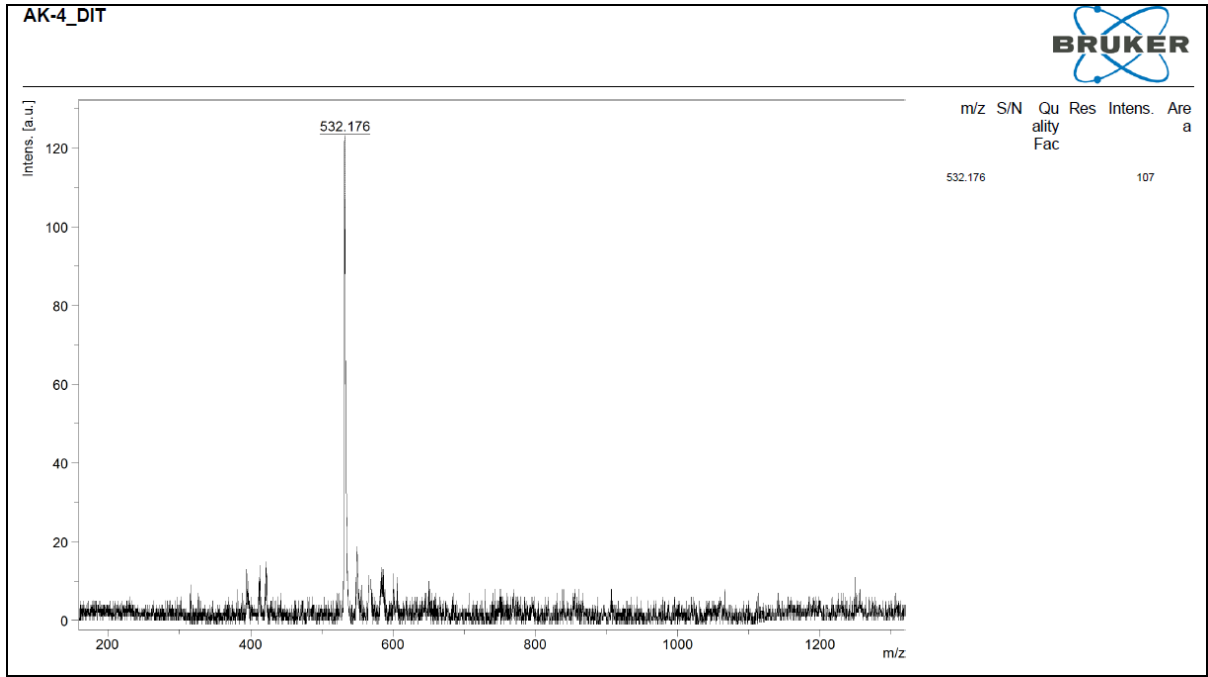
IR (ATR): ν , cm^{-1} : 3045, 2917, 2848, 2714, 2128, 1998, 1772, 1716, 1596, 1464, 1356, 1306, 1286, 1090, 1050, 817, 793, 793, 739, 709, 644, 532.

Uv-Vis (THF): λ_{max} , nm ($\log \epsilon$): 562 (4.39), 545 (4.17), 514(3.92), 300 (4.36).

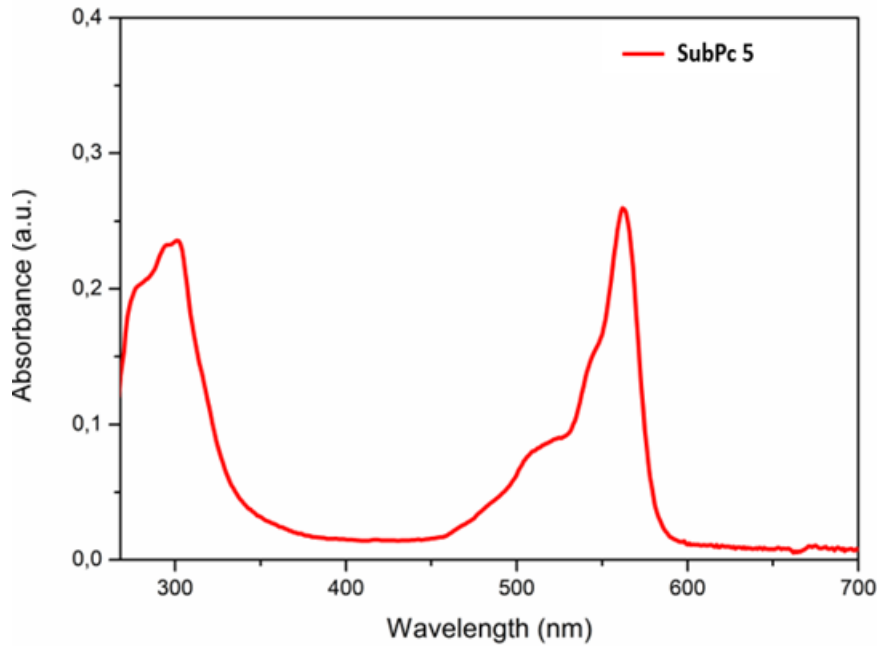
MALDI; MS (MALDI, DHB): m/z =532.17 $[\text{M}]^+$.



Şekil 6.14. SubPc 5 molekülünün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).



Şekil 6.15. SubPc 5 molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.



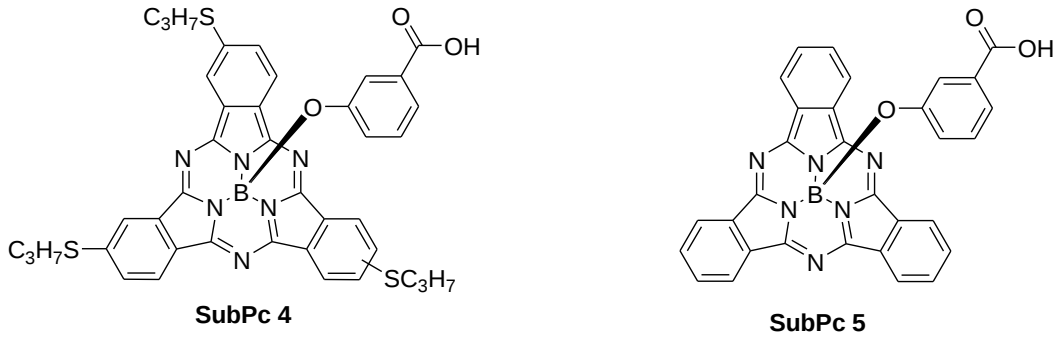
Şekil 6.16. SubPc 5 molekülünün UV-Vis spektrumu (1×10^{-5} M, THF).

BÖLÜM VII

BULGULAR

7.1. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi İçin Sentezlenen SubPc'lerin Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

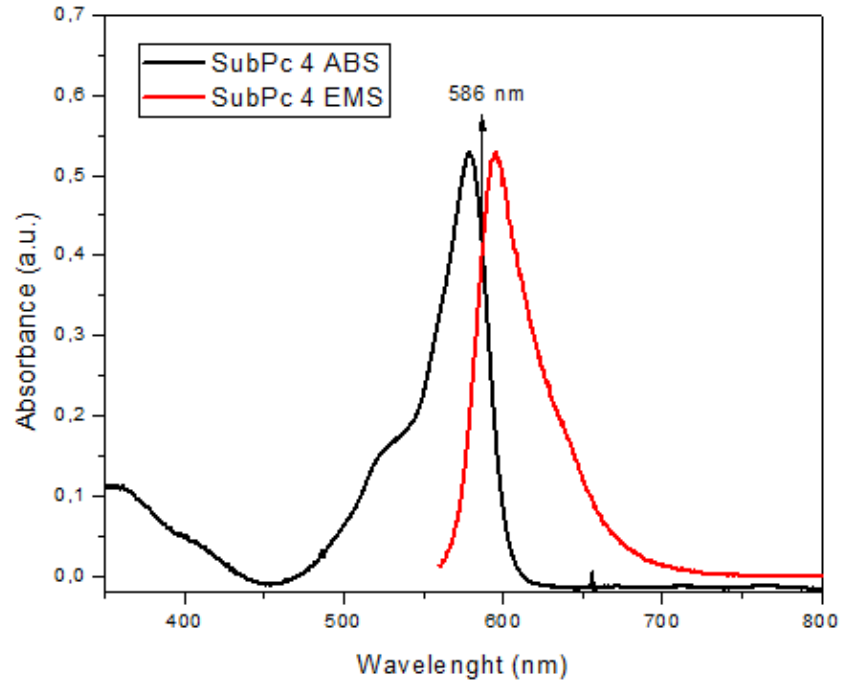
Tez çalışmasının bu bölümünde sentezlenen aksiyal konumda karboksilik asit içeren SubPc moleküllerinin fotofiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.



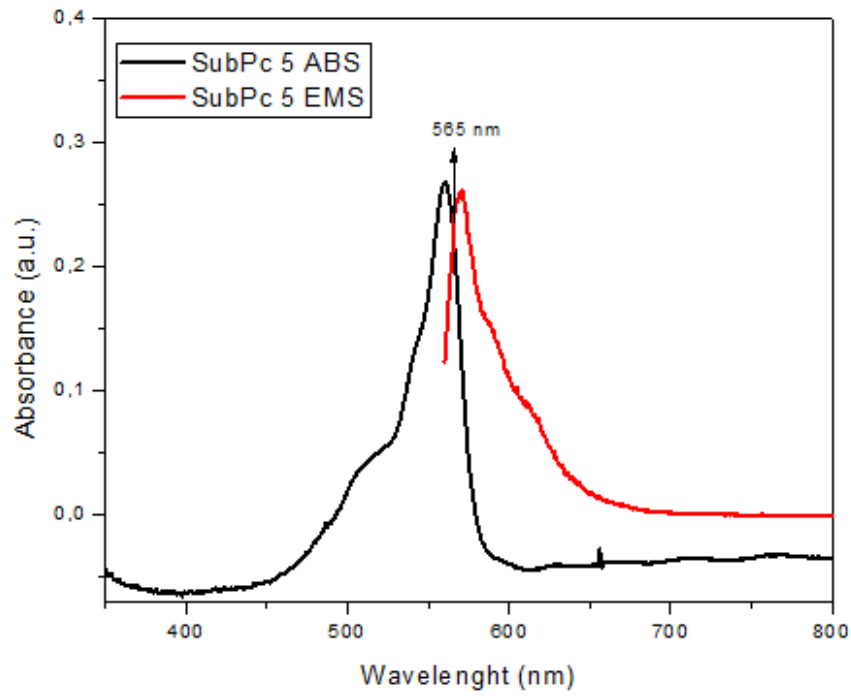
Şekil 7.1. Karboksilik Asit İçeren SubPc'lerin Moleküler Yapısı

7.2. Sentezlenen Yeni SubPc Bileşiklerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen yeni SubPc bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için öncelikle bu bileşiklerin sahip olduğu yasak enerji ve optik bant aralıkları belirlenmiştir. Bu belirleme sayesinde SubPc moleküllerinin sahip oldukları maksimum absorptans ($\lambda_{\text{max,abs}}$) ve emisyon (λ_{emisyon}) değerleri belirlenmiştir. Belirlenen bu değerler Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'deki gibi olup Tablo 7.1'de açıklanmıştır.



Şekil 7.2. SubPc 4 Molekülüne Ait Floresans Uyarım ve Emisyon Spektrumları



Şekil 7.3. SubPc 5 Molekülüne Ait Floresans Uyarım ve Emisyon Spektrumları

7.2.1. Yeni SubPc Molekülleri İçin Maksimum Absorbans ($\lambda_{\text{max. abs}}$), Emisyon (λ_{emisyon}), E_{0-0} (Nm) ve E_{0-0} (eV) Değerlerinin Hesaplanması

Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'te belirtildiği gibi THF kullanılarak hazırlanan yeni SubPc 4 ve SubPc 5 bileşiklerinin floresan(kırmızı) ve maksimum UV-Vis absorpsiyon (siyah) spektrumları yer almaktadır. Absorpsiyon spektrumuna bakıldığında her iki molekül için de SubPc'lerin klasik Q (580-620 nm) bant seviyelerini sergilediği gözlemlenmiştir. SubPc 5 molekülü 562 nm 'de maximum absorpsiyon gösterirken, elektron verici tiyopropil grupları içeren SubPc 4 bileşiğinin absorpsiyonu yaklaşık 20 nm uzun dalga boyuna kayarak 580 nm 'de tespit edilmiştir.

SubPc 4 ve SubPc 5 moleküllerinin 580 ve 562 nm seviyesinde uyarılması sonucu sırasıyla 586 ve 570 nm'de maksimum emisyon değeri elde edilmiştir. Elde edilen bu emisyon spektrumu absorbans spektrumunun simetrik görünümünü oluşturmuştur. Absorpsiyon ve emisyon spektrumuna ait çizgiler kesiştirildiğinde E_{0-0} değerleri ortaya çıkmaktadır. E_{0-0} enerjisi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$E_{0-0}(eV) = 1240/E_{0-0}(nm) \quad (7.1)$$

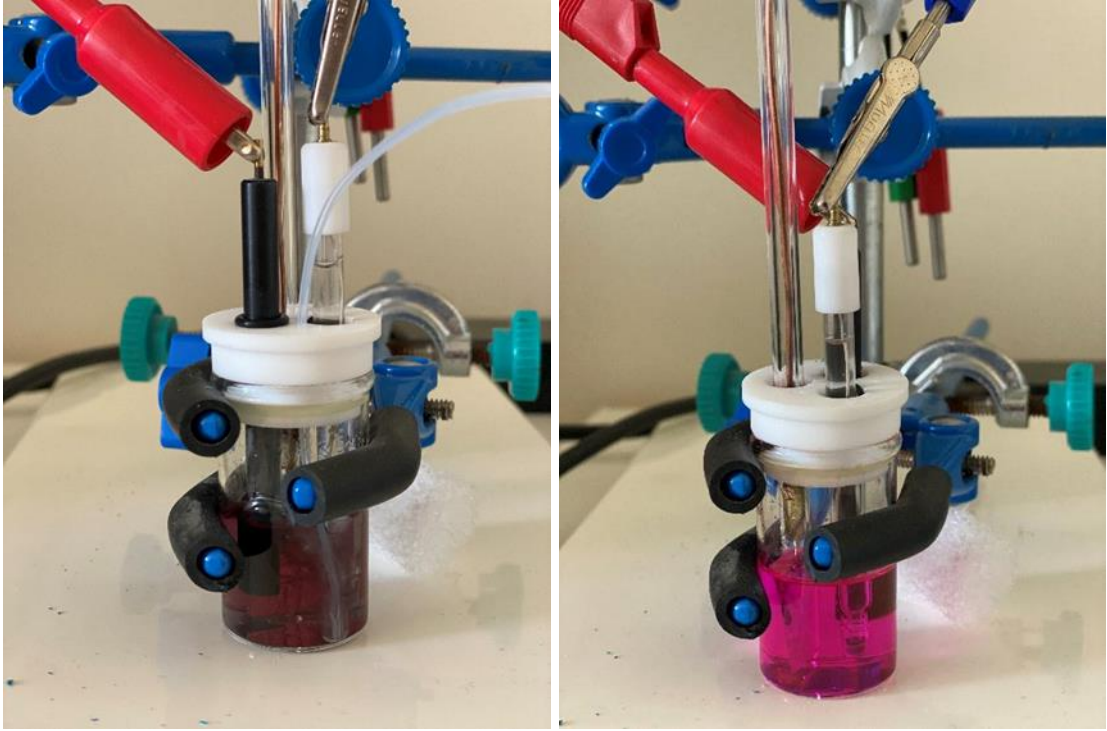
Sentezlenen SubPc moleküllerinin E_{0-0} (nm) değerleri 586 ve 565 nm olarak hesaplanmıştır. E_{0-0} (eV) değerleri ise SubPc 4 için 2,12 ve SubPc 5 için ise 2,19 olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen yeni SubPc moleküllerinin maksimum absorbans ($\lambda_{\text{max. abs}}$), emisyon (λ_{emisyon}), E_{0-0} (nm) ve E_{0-0} (eV) değerleri yapılan hesaplamalara dayanarak Tablo 7.1'de gösterilmiştir.

Tablo 7.1. SubPc Molekülleri İçin Maksimum Absorbans ($\lambda_{\text{max. abs}}$), Emisyon (λ_{emisyon}), E_{0-0} (nm) ve E_{0-0} (eV) Değerleri.

Sentezlenen SubPc	Maksimum absorbans (nm, $\lambda_{\text{max. abs}}$)	Maksimum emisyon (nm, λ_{emisyon})	E_{0-0} (nm)	E_{0-0} (eV)
SubPc 4	580	586	586	2,12
SubPc 5	562	570	565	2,19

7.3. SubPc Türevlerinin HOMO-LUMO Seviyelerini Belirlemek İçin Yapılan Elektrokimyasal Ölçümler

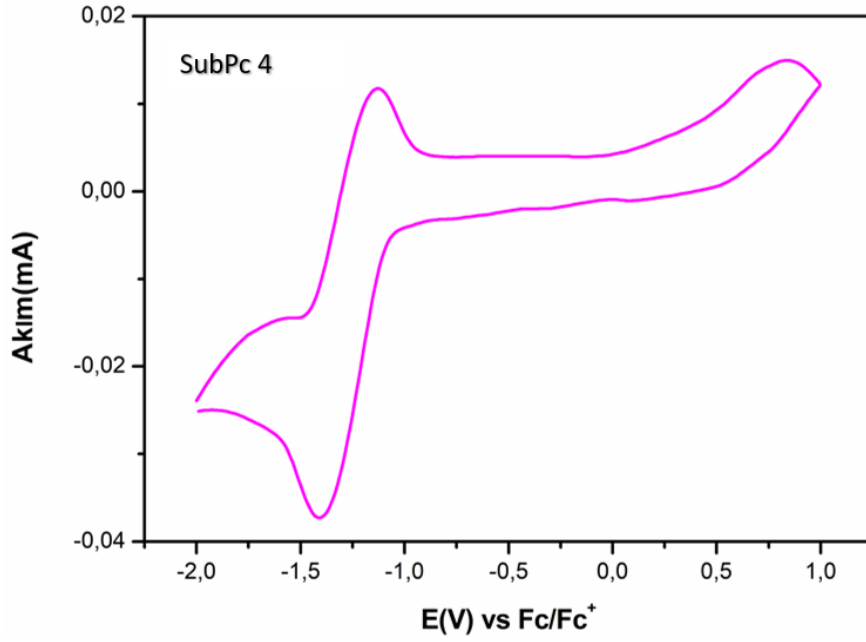
Sentezlenen yeni subftalosiyanin türevlerinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri döngüsel voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler iviumstat üç elektrot tekniği ile yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon (GC) elektrot, karşı elektrot olarak platin tel (Pt) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. Çözeltiler, dimetilformamid (DMF) içerisinde 1mM'lık ve 0.1 M tetra-n-bütil amonyum hekzaflorofosfat $[(n-Bu)_4N]PF_6$ (TBAHP) (destek elektrolit) kullanılarak hazırlanmıştır.



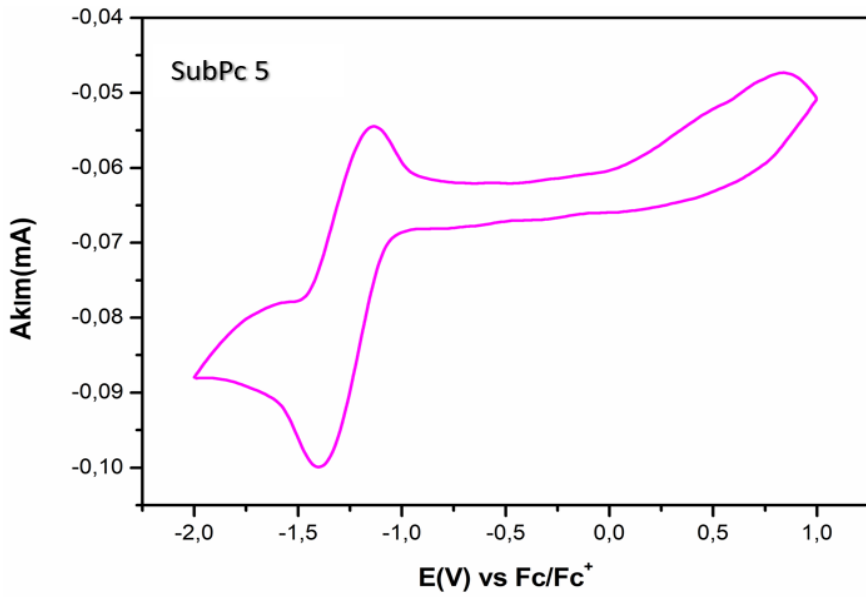
Şekil 7.4. CV Ölçümü Yapılan SubPc Bileşikleri için Hazırlanan CV Hücreleri

Referans olarak Ferrosen/ferrosenyum çifti (Fc/Fc^+) kullanılmıştır. SubPc 4 molekülü içerisine 0.1 mM'lık olacak şekilde ferrosen eklenerek referans olarak incelenmiştir. SubPc türevlerinin optik enerji bandı aralığı absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının ofset dalga boyundan tespit edilmiştir. SubPc türevlerinin HOMO–LUMO enerji seviyeleri elektrokimyasal ve absorpsiyon/emisyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

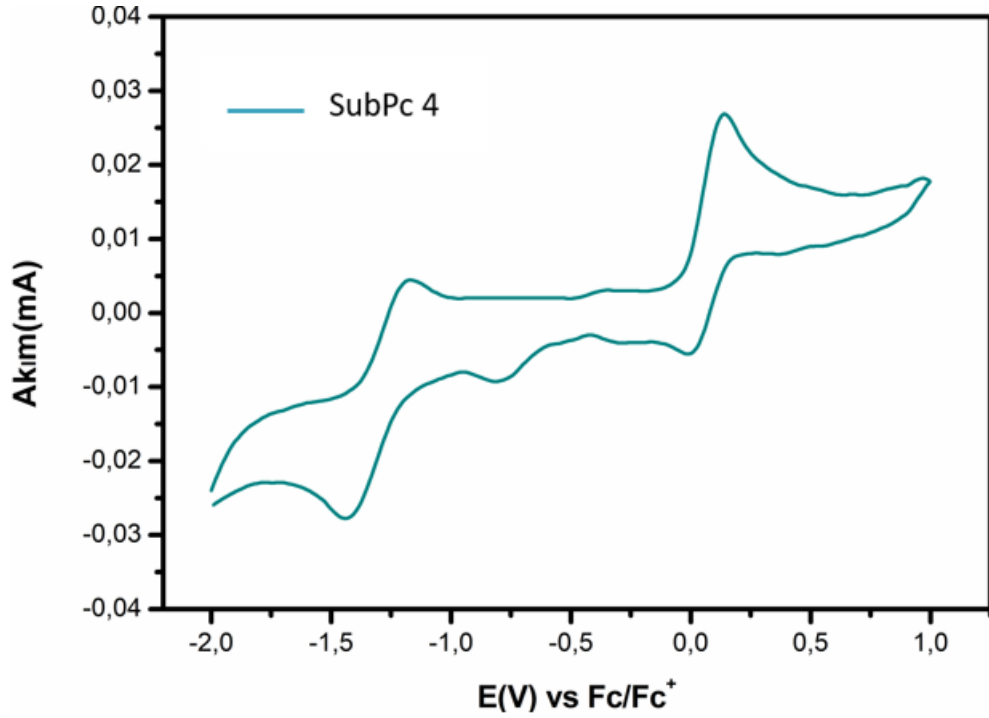
Yapılan CV ölçümleri grafiğinde ferrosenin redoks potansiyeline dikkat edilerek yapılan hesaplamalar neticesinde sentezlenmiş yeni SubPc moleküllerine ait CV grafikleri oluşturulmuştur.



Şekil 7.5. 0.1 V s⁻¹ Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1M tetrabutilamonyum perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camı Karbon Çalışma Elektrotunda (d= 3 mm) Kaydedilen SubPc 4 Molekülünün (1 mM) Döngüsel Voltamogramı



Şekil 7.6. 0.1 V s⁻¹ Voltaj Tarama Hızında DMF ((0.1M tetrabutilamonyum perklorat (TBAP)) İçinde Bir Camı Karbon Çalışma Elektrotunda (d= 3 mm) Kaydedilen SubPc 5 Molekülünün (1 mM) Döngüsel Voltamogramı.



Şekil 7.7. Ferrosen Eklenmiş SubPc 4 Molekülüne Ait CV Voltamogram Eğrisi.

Sentezlenen SubPc molekülleri için elde edilen elektrokimyasal veriler, her boyanın HOMO-LUMO seviyelerinin enerjisini Normal Hidrojen Elektroda göre $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{Ox1}}$ ve $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{Red1}}$ bağlantısından hesaplayarak ortaya çıkarılmıştır. Akabinde yapılan CV ölçümlerinde SubPc moleküllerinde anot bölgesinde tersinir şekilde oksidasyon dalgalanması gözlemlenmediğinden dolayı buna alternatif olarak SubPc'lerin HOMO enerji seviyeleri her farklı molekül için ayrı hesaplanan E_{0-0} değerinden SubPc'lerin katot bölgesi taranarak elde edilmiş olan $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{Red1}}$ değerinden çıkarılarak hesap yapılmıştır ($E_{\text{HOMO}} = E_{0-0} - E_{\text{LUMO}}$). Bir diğer yandan, ferrosenin normal redox potansiyeli standart hidrojen elektroda göre;

$$\left[E^{1/2}_{\text{Fc/Fc}^+} \right] = 0.64 \text{ V} \quad (7.2)$$

referans alınarak kalibrasyon yapılmıştır (Urbani vd.,2016: 1223). Böylelikle SubPc'lere ait HOMO-LUMO değerleri referans elektrod olarak NHE'ye göre yapılan hesaplardan sonuçlar elde edilmiştir (Tablo 7.2). Şekil 7.8'deki gibi şematik olarak enerji band diyagramı oluşturulmuştur.

Tablo 7.2. Sentezlenen Yeni SubPc Moleküllerinin Elektrokimyasal Ölçüm Verileri

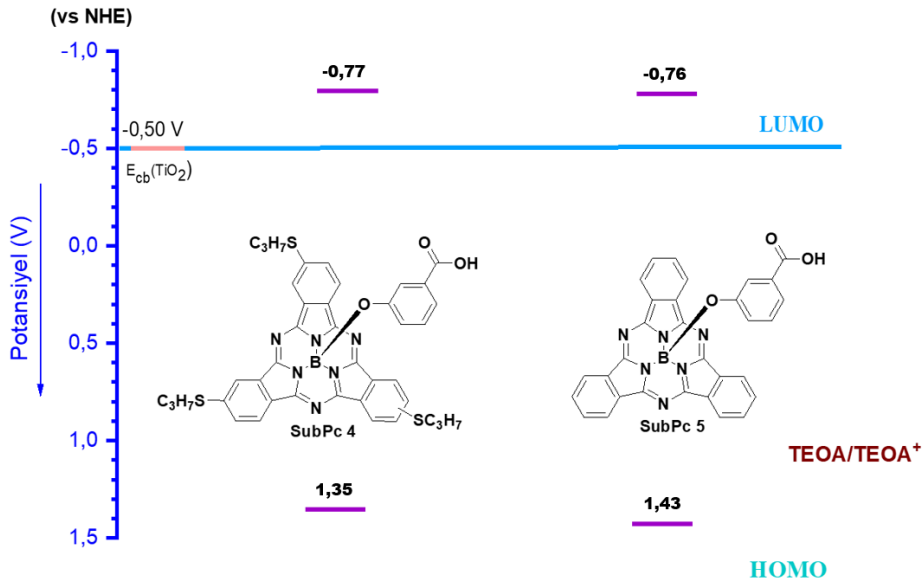
Boya	$\lambda_{\max}$ [nm]	E_{0-0} [nm] ^c	E_{0-0} [eV] ^d	E_{red1} [V] ^a vs. Fc/Fc ⁺	LUMO [V] ^b vs. NHE]	HOMO [V] ^e vs. NHE]
SubPc 4	580	586	2,12	-1,41	-0,77	1,35
SubPc 5	562	565	2,19	-1,40	-0,76	1,43

[a] Elektrokimyasal ölçümlerde, Ag/AgCl elektrotunun iç referans olarak bir kullanıldığı TBAPF6 (0,1 M) içeren DMF'inde destekleyici elektrolit olarak kullanıldığı ölçüm oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. SubPc redoks potansiyelleri, ferrosen/ferrosenyum (Fc/Fc^+) çiftine (harici referans) karşı hesaplanmıştır. [b] SubPc bileşiklerinin indirgenme potansiyellerine normal bir hidrojen elektrotuna (NHE) dönüştürebilmek için +0.64V ilave edilerek LUMO değerleri hesaplanmıştır. [c] E_{0-0} , normalize absorpsiyon ve emisyon spektrum çizgilerinin kesiştiği noktalardan elde edilen sıfır-sıfır uyarma enerjisidir. [d] SubPc yasak enerji band aralıkları $E_{0-0}(\text{eV})^d = 1240/E_{0-0}(\text{nm})$ teorisine göre hesaplanmıştır. [e] HOMO değerlerini bulabilmek için ise optik band aralığından LUMO değerleri çıkarılmıştır.

$$(E_{\text{LUMO}} = E_{\text{red}} \text{ vs NHE})$$

$$^cE_{0-0}=1240/\lambda_{\text{onset}}. \quad (7.3)$$

$$E_{\text{HOMO}}=E_{0-0}-E_{\text{LUMO}} \quad (7.4)$$

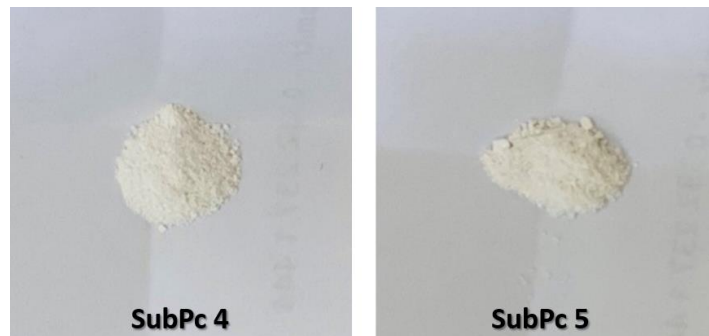
**Şekil 7.8.** SubPc Moleküllerine Ait Şematik Olarak Düzenlenmiş Enerji Band Diyagramı.

Her iki SubPc türevi için LUMO değeriinde önemli bir değışiklik gözlenmeyip, 0.77 V olarak tespit edilmiştir. Öte yandan elektron verici gruplar içeren SubPc 4 bileşğinin daha yüksek HOMO enerji seviyesine sahip olduğu görölmüştür. SubPc 4 ve SubPc 5 molekülleri için hesaplanan HOMO ve LUMO değeriilerinin sudan fotokatalitik olarak hidrojen üretimi için uygun olduğu görölmektedir. Başka bir ifade ile SubPc bileşiklerinin LUMO enerjisi seviyesi suyun indirgenmesi için yeterli olup, HOMO enerjisi seviyesi TEOA'dan elektron alması için uygundur.

7.4. Fotokatalizör Olarak Kullanılacak SubPc-TiO₂ Üretimi ve Karakterizasyonu

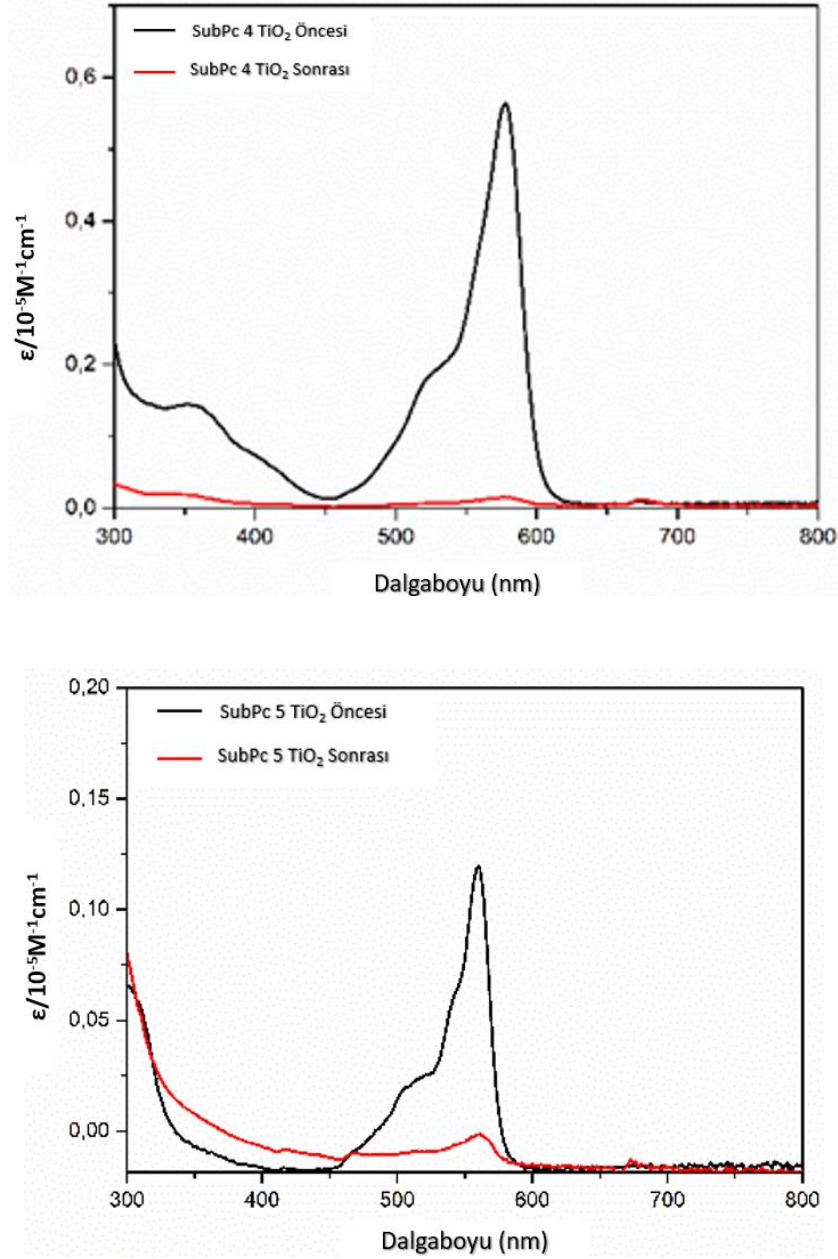
7.4.1. Fotokatalitik Uygulamalarda Fotokatalizör Olarak SubPc Duyarlı TiO₂ Toz Yapılarının Hazırlanması

SubPc-TiO₂ fotokatalizörlerinin hazırlanması için öncelikle SubPc bileşiklerinin oldukça iyi çözündüğü THF çözgeni kullanılarak aşağıda belirtilen yöntemle göre hazırlanmıştır. Fotokatalitik çalışmalarda TiO₂ (Degussa P25) fotokatalizörü kullanılmıştır. TiO₂ 450°C 'de 1 saat boyunca, organik kirliliklerin ve yüzeye adsorplanmış nemin uzaklaştırılması için sinterlenmiştir. SubPc bileşğı uygun bir THF çözgeni içerisinde 1×10^{-5} M'lik çözeltisi hazırlanarak 100 mg TiO₂ boyar madde çözeltisine eklenip karanlıkta bir gece karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen boyar maddeler ile hassaslaştırılmış olan TiO₂'ler çözeltiden süzülerek ayrılacak ve boyanın çözöldüğü çözücü ile yıkanıp yüzeydeki bağlanmamış boyaların giderilmesi için çözücüde bekletilmiştir. Vakum altında kurutulan SubPc adsorplanmış TiO₂'ler sudan hidrojen üretim çalışmalarında kullanılmıştır (Yüzer vd.,2020:12552). SubPc ile duyarlılaştırılmış fotokatalizörlerin (SubPc/TiO₂) karakterizasyonu FTIR ve UV-Vis spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. 1×10^{-5} M'lik SubPc ile duyarlılaştırılmış hazırlanmış toz fotokatalizörler (SubPc/TiO₂) Şekil 7.9'da gösterilmiştir.



Şekil 7.9. $1 \cdot 10^{-5}$ M THF İçinde SubPc Boya Çözeltileri ile Hazırlanmış SubPc-TiO₂ Fotokatalizörlerin Görüntüleri.

Fotokatalizör üzerine adsorblanan boya miktarı, ilk boya çözeltisi ile boyanın TiO_2 'ye adsorplanması sonucu elde edilen çözelti arasındaki absorpsiyon farkından hesaplanmış olup, hazırlanan toz fotokatalizörlerin 1×10^{-5} M'lik absorpsiyon grafikleri Şekil 7.12'de verilmiştir.



Şekil 7.10. SubPc Boya Çözeltilerinin ($1 \cdot 10^{-5}$ M, THF) TiO_2 Eklenmeden Önce ve Eklendikten Sonra Elde Edilen UV Grafikleri.

Yapılan hesaplamalara göre, SubPc 4 ve SubPc 5 moleküllerine ait 1 mg TiO₂'ye tutunan madde miktarları Tablo 7.3'teki gibidir.

Tablo 7.3. SubPc Moleküllerine Ait 1gr TiO₂'ye Tutunan Madde Miktarı.

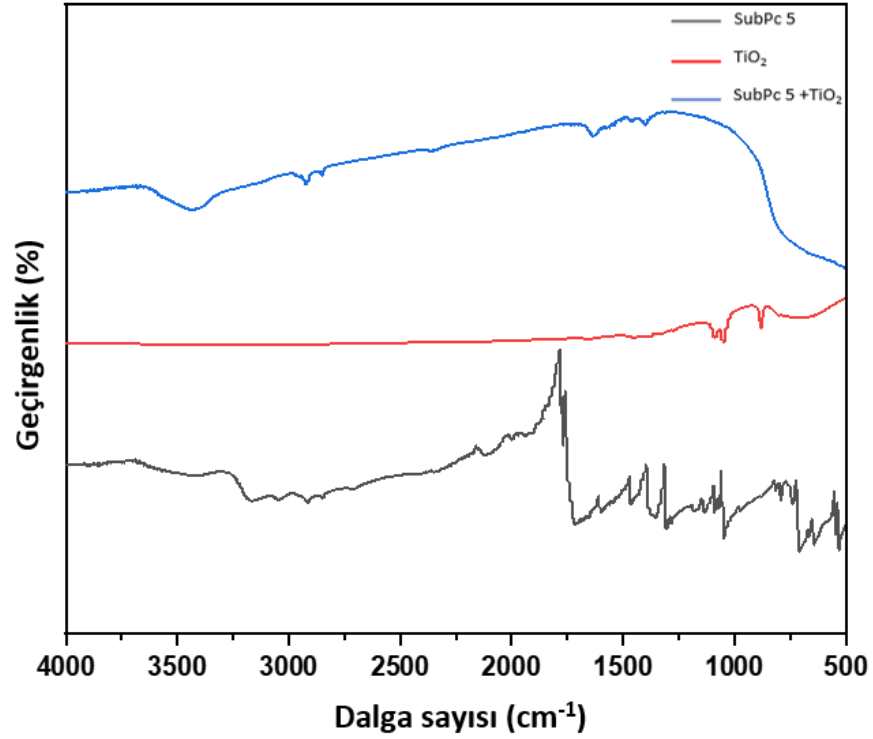
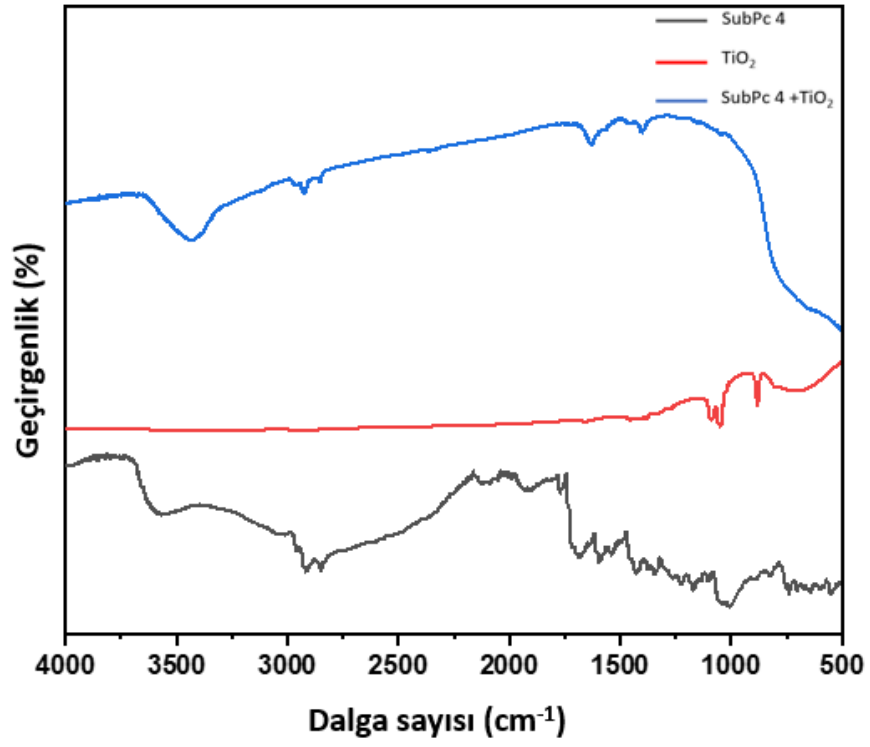
Bileşik	Çözgen	Konsantrasyon	Tutunan Madde Miktarı
SubPc 4	THF	10 ⁻⁵ M	0,98 µmol
SubPc 5	THF	10 ⁻⁵ M	0,96 µmol

Yukarıdaki tabloyu yorumladığımızda 10⁻⁵M'ik çözelti içerisinde SubPc 4 ve SubPc 5 moleküllerinin TiO₂'ye tutunma miktarları sırasıyla 0,98 µmol ve 0,96 µmol olarak hesaplanmıştır. Yapılan bu adsorblanan madde miktarı hesaplamalarıyla fotokatalitik çalışmalar, adsorblanan boya miktarı açısından THF çözgeninin diğer çözgenlerden daha iyi olduğu tekrar kanıtlanmıştır.

7.4.2. SubPc ile Duyarlılaştırılmış Fotokatalizörlerin (SubPc/TiO₂) FTIR Karakterizasyonu

SubPc türevlerinin TiO₂ yüzeyindeki adsorpsiyonu hakkında daha açıklayıcı bilgi edinmek için SubPc-TiO₂ yapılarının FT-IR ölçümleri gerçekleştirildi. Şekil 7.11'de, SubPc tozlarının, saf TiO₂ ve SubPc-TiO₂ yapılarının FTIR spektrumlarını göstermektedir. Sentezlenen SubPc'lerin FT-IR spektrumunda, karboksilik asit gruplarının (C=O) gerilmesinden dolayı 1695–1705 cm⁻¹'de güçlü bir bant ve (C–O) gerilmesi nedeniyle 1230–1250 cm⁻¹ bölgesinde geniş bir bant gözlenir. Aromatik halkanın gerilme moduna karşılık gelen pikler 1600 ve 1560 cm⁻¹'de gözlenir. Pirel halkalarındaki N–H bağlarının titreşimleri 964 cm⁻¹'de görülmektedir.

SubPc/TiO₂'lerin FT-IR spektrumlarında, karboksilat grubunun (C=O) ve (C–O) asimetrik gerilmelerinin 1633 cm⁻¹'de ve açıkça görülmekte, bu arada 1399–1410 cm⁻¹ bölgesinde simetrik COO gerilmesinin görülmesi SubPc'lerin TiO₂'e karboksilik asit grubu aracılığıyla bağlandığını göstermektedir. Ek olarak Saf TiO₂, 600 cm⁻¹ civarında Ti-O gerilme bandına ait geniş bir pik vermektedir. SubPc-TiO₂ yapılarında bu gerilme titreşiminin 600 cm⁻¹ civarında görülmesi SubPc'lerin TiO₂ üzerine bağlandığını göstermektedir.



Şekil 7.11. SubPc Boya Çözeltileri, 1.10^{-5} M THF İçinde Hazırlanan SubPc Boya Çözeltileri ile Hazırlanmış SubPc- TiO_2 Fotokatalizörleri ve TiO_2 'nin FT-IR Görüntüleri.

7.5. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi Deneyleri

Fotokatalitik hidrojen üretimi deneyleri için fotokatalizör olarak kullanılacak boyar maddeler (SubPc) ile hassaslaştırılmış TiO_2 yapıların bulunduğu reaksiyon hücresi trietanolamin (TEOA) elektron verici ortamda pH7’de hazırlanmıştır. Deneyler kuvarstan yapılmış 85 ml toplam hacme sahip reaksiyon hücrelerinde gerçekleştirilmiştir. Elektron verici olarak kullanılan TEOA çözeltisi sulu çözelti olarak hazırlanarak içerisinde bir süre azot gazı geçirilmiş ve çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra kullanılacak olan katalizör (10 mg) tartılarak çözelti ile birlikte glovebox içerisine alınmıştır. Tartılan katalizör üzerine 20 mL TEOA çözeltisi ilave edilmiştir. Reaksiyon hücresinin ağzı gaz giriş çıkışını önlemek ve kolay numune alabilmek için kauçuk septum ile kapatılarak üzeri parafin film ile sarılmıştır. Ardından çözeltinin içerisindeki katalizörün iyi bir şekilde dağılması için su banyolu sonikatör içerisinde sonikasyon işlemi yapılmıştır. Ardından hazır olan reaksiyon karışımı, görünür bölge ışığı (300W solar simülatör, $\lambda > 420 \text{ nm}$) karşısında ve manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek reaksiyon başlatılmıştır (Dotan vd,2014:3332). Reaksiyon şişesinin içindeki boşluktan şırınga yardımıyla numune alınarak belirli süre aralıklarında gaz kromatografisine (Shimadzu GC-2030) enjekte edilerek ölçümler alınmıştır ve kalibrasyon grafiği ile numuneden üretilen hidrojen miktarı hesaplanmıştır.

Daha sonra reaksiyonun hidrojen üretim miktarını ve verimini artırmak için ortama yardımcı katalizör olarak Pt eklenmiştir. H_2PtCl_6 Pt kaynağı olarak kullanılmış olup burada sulu çözeltide çözünen H_2PtCl_6 fotodepozisyon ile fotokatalizör üzerinde Pt’e indirgenerek yardımcı katalizör olarak rol oynamıştır.

Ayrıca fotokatalitik hidrojen üretimi sırasında çevrim sayısı, frekansı, güneşten hidrojene dönüşüm verimi, fotokatalizörlerin tekrar kullanılabilirliği ve önemli faktörlerden biri olan kararlılık testleri yapılmıştır. Bu kriterler literatürde belirtilmiş aşağıda verilen yöntemlere göre hesaplanmıştır.

$$TON = 2 \times \frac{\text{Üretilen } H_2 \text{ molekülü}}{\text{Adsorblanmış Boya Molekülü}} \quad TOF = \frac{Ton}{Saat}$$

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

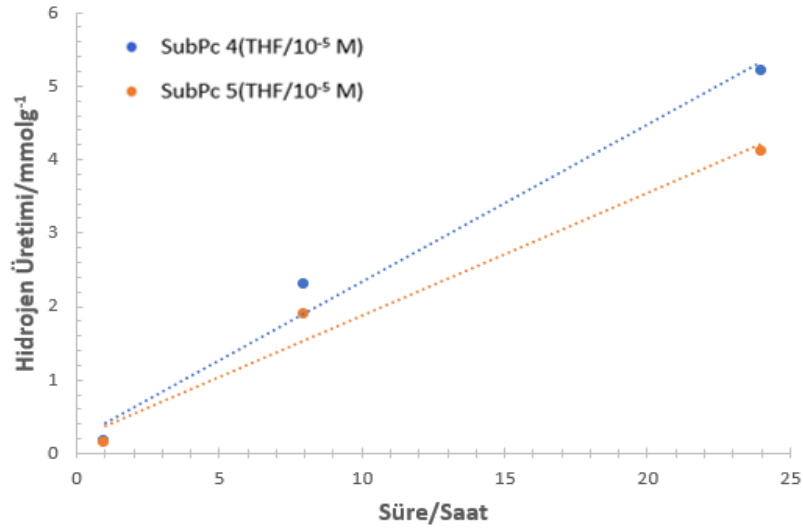
Bu formülde;

- ΔG° suyun ayrışmasına ait standart serbest enerji değişimi,
- RH_2 üretilen hidrojen miktarı (mol s^{-1}),
- P ışık şiddeti (mW cm^{-2}),
- A alan (cm^2) (Dotan vd.,2014:3330).

Bu formülde saatlik üretilen hidrojen miktarı (RH_2) gaz kromatografisi sayesinde bulunurken ışık şiddeti (P) ‘Radyometre ve Işık Şiddeti Ölçüm Kiti’ tarafından hesaplanmıştır. Bunun yanında kararlılık testleri ile fotokatalizörlerin uzun süre kararlılıklarını koruyup koruyamadıkları belirlenmiştir. Fotokatalizörlerin kararlılıkları hidrojen üretim miktarlarının zamana göre doğrusal bir artış göstermesiyle izlenmiştir. Bunlara ek olarak elde edilen boyar madde ile hassaslaştırılmış TiO_2 fotokatalizörlerin yeniden kullanılabilirliğinin tayin edilmesi amaçlanmaktadır. Bu işlem için fotokatalizör fotokatalitik hidrojen üretimi reaksiyonu sonrasında santrifüj yöntemi ile çözeltiden ayrılarak yıkanıp kurutulacak ve aynı reaksiyonda tekrar kullanımı için hazır hale getirilerek akabinde aynı reaksiyon şartlarında tekrar denemesi yapılarak katalizörün yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir.

7.6. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi Deney Sonuçları

SubPc 4 ve SubPc 5 bileşiklerinin 1.10^{-5} M THF çözeltisi ile hazırlanan SubPc- TiO_2 katalizörlerinin H_2 üretim performansı aşağıdaki Şekil 7.12 ve Tablo 7.4’de görülmektedir.



Şekil 7.12. 1.10^{-5} M SubPc (THF içinde) Kullanılarak Hazırlanan SubPc/ TiO_2 ’lerin pH7’de Fotokatalitik Hidrojen Üretim Grafiği.

Tablo 7.4. SubPc 4-5 + THF + 10^{-5} M SubPc/TiO₂'lerin pH7'de Fotokatalitik Hidrojen Üretim Tablosu

Fotokatalitik Hidrojen Üretim Miktarları (mmolg ⁻¹)		
Katalizör Adı	SubPc 4	SubPc 5
1.Saat	0.15350	0.133995
8.Saat	2.28717	1.885178
24.Saat	5.20837	4.10971

Yapılan hesaplamalara göre ilk saatte SubPc 4 ve 5 bileşikleri sırasıyla 0.154, 0.134 mmol hidrojen üretmişlerdir. SubPc 4 ve SubPc 5 duyarlı TiO₂ fotokatalizörlerinin, platin yardımcı katalizörü kullanmadan yirmi dört saat boyunca hidrojen üretim miktarları hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalara göre yirmi dört saatlik ölçümden sonra sırasıyla SubPc 4+THF+ 10^{-5} M 5.20837 mmol g⁻¹ değerinde hidrojen üretirken SubPc 5+THF+ 10^{-5} M katalizörü 4.10971 mmol g⁻¹ hidrojen üretim miktarı gerçekleştirmiştir.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Fotokatalitik hidrojen üretimi mekanizması için fotokatalizör olarak görev alacak biri periferel konumda hacimli, yüksek elektron verme ve düşük agregasyon olma özelliği taşıyan tiyol grubu, aksiyal konumda ise karboksilik asit içeren diğeri ise periferel konumda bağlayıcı grup barındırmayan aksiyal konumda ise karboksilik asit içeren iki yeni simetrik subftalosiyenin molekülleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni moleküllerin kimyasal özellikleri ve saflık dereceleri $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis absorpsiyon, MALDI-TOF ve FT-IR spektroskopisi yöntemleri ile analiz edilmiştir.

Sentezlenen SubPc türevlerinin kütle spektrumunda $[\text{M}^+]$ piki ana pik olarak gözlemlenirken tiyol grubunun da koptuğu pik kütle spektrumunda belirlenmiştir.

Aksiyal konumda karboksilik asit içeren subftalosiyenin türevlerinin $^1\text{H-NMR}$ analizleri CDCl_3 içerisinde alınarak yapılmıştır. SubPc moleküllerinin üç boyutlu yapısı ve periferel konumunda bağlı olan hacimli elektron verme eğilimi yüksek olan grupların bağlı olması sebebiyle, SubPc CDCl_3 içinde iyi çözünerek molekülün sahip olduğu protonlara ait pikler açık bir şekilde gözlemlenmiştir.

14- π elektron düzenine sahip olan subftalosiyenin moleküllerinin konjuge yapısı nedeniyle ftalosiyenin moleküllerine göre karşılaştırma yapılırsa Q ve Soret bandının daha kısa dalga boyuna kaydığı gözlemlenmiştir. Aksiyal konumda karboksilik asit içeren SubPc türevleri ise 300-350 nm civarında Soret bant gösterirken 550-600 nm civarında Q bant göstermiştir.

SubPc türevlerinin TiO_2 yüzeyindeki adsorpsiyonu hakkında daha açıklayıcı bilgi edinmek için SubPc- TiO_2 yapılarının FT-IR ölçümleri gerçekleştirildi. SubPc tozlarının, saf TiO_2 ve SubPc- TiO_2 yapılarının FTIR spektrumları analiz edilmiştir. Sentezlenen SubPc'lerin FT-IR spektrumunda, karboksilik asit gruplarının (C=O) gerilmesinden dolayı 1695–1705 cm^{-1} 'de güçlü bir bant ve (C-O) gerilmesi nedeniyle 1230–1250 cm^{-1} bölgesinde geniş bir bant gözlenir. Aromatik halkanın gerilme moduna karşılık gelen pikler 1600 ve 1560 cm^{-1} 'de gözlenir. Piyol halkalarındaki N–H bağlarının titreşimleri 964 cm^{-1} 'de görülmektedir.

SubPc/TiO₂'lerin FT-IR spektrumlarında, karboksilat grubunun (C=O) ve (C–O) gerilmelerinin açıkça görülmekte, bu arada 1390–1410 cm⁻¹ bölgesinde simetrik COO gerilmesinin görülmesi SubPc'lerin TiO₂'e karboksilik asit grubu aracılığıyla bağlandığını göstermektedir. Ek olarak Saf TiO₂, 600 cm⁻¹ civarında Ti-O gerilme bandına ait geniş bir pik vermektedir. SubPc-TiO₂ yapılarında bu gerilme titreşiminin 600 cm⁻¹ civarında görülmesi SubPc'lerin TiO₂ üzerine bağlandığını göstermektedir.

Sentezlenen yeni SubPc türevlerinin fotofiziksel özellikleri UV-Vis floresans spektroskopisi yöntemiyle ve elektrokimyasal özellikleri ise döngüsel voltametri yöntemiyle hesaplanarak analiz edilmiştir. Periferik konumda tiyol grubu bulunan SubPc 4 molekülü 580 nm'de maksimum absorpsiyon sergilerken, substitüentsiz formda olan SubPc 5 molekülü 18 nm kısa dalga boyuna kayma göstererek 562 nm'de absorpsiyon sergilemiştir. SubPc 4 molekülü maksimum 586 nm seviyesinde emisyon performansı gösterirken, SubPc 5 ise 16 nm kısa dalga boyuna kayma gösterip 570 nm civarında emisyon değerine sahip olmuştur. SubPc türevlerinin HOMO–LUMO enerji seviyeleri elektrokimyasal ve absorpsiyon/emisyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

Bu iki yeni SubPc türevinin HOMO-LUMO değerleri SubPc 4 molekülü için sırasıyla -0.77-1.35V olarak belirlenmiştir. SubPc 5 molekülü için ise -0.76-1.43V olarak ölçülmüştür. Bu ölçüm sonuçları neticesinde her iki molekülün de HOMO-LUMO değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu kanıtlanmıştır.

SubPc 4 ve SubPc 5 moleküllerinin fotokatalitik hidrojen üretiminde fotokatalizör olarak kullanılabilmesi için toz fotokatalizörler hazırlandı. Ardından 10⁻⁵ M'lık THF içerisinde çözüldükten sonra TiO₂'ye daldırılarak SubPc-TiO₂ fotokatalizörleri hazırlandı ve tutunma miktarları gözlemlendi. Gözlem sonucu SubPc 4 ve SubPc 5 moleküllerinin TiO₂'ye tutunma miktarları sırasıyla 0,98 µmol ve 0,96 µmol olarak hesaplanmıştır.

Son aşamada ise 2 farklı SubPc/TiO₂ katalizörlerin daha önce belirlenen en iyi pH derecesi olan pH 7'deki TEOA elektron vericisi ortamında fotokatalitik hidrojen üretimi performansları incelenmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmalarında, ortamın pH değerinin 7 olmasının her iki molekül içinde türevler için en uygun olduğu saptanmıştır.

Fotokatalitik çalışmalarda ilk saatte SubPc 4 ve 5 bileşikleri sırasıyla 0.154, 0.134 mmol hidrojen üretmişlerdir. 24 saat boyunca yapılan ölçümlerde hem fotokatalizörlerin kararlı olduğu gözlenmiş hem de hidrojen miktarların yaklaşık 5 kat artarak sırasıyla 5.208 ve 4.109 mmol'e yükseldiği görülmüştür. Hem ilk saat için hem de 24 saatlik ölçümler için SubPc 4 bileşiği SubPc 5 bileşiğinden daha iyi fotokatalitik aktivite göstermiştir. SubPc 4 bileşiğin üstün fotokatalitik performansı, bu bileşiğin sahip olduğu elektron verici gruplar ile ışık absorpsiyon kapasitesinin artırılmasına bağlanabilir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında aksiyal ve periferik konumunda farklı grupların bağlı olduğu iki yeni SubPc türevi sentezlenmiştir ve fotokatalitik hidrojen üretim çalışmalarında boya duyarlılaştırıcı olarak kullanılmıştır. SubPc temelli fotokatalizörler umut verici fotokatalitik aktivite sergileyerek, platin katalizörü kullanmadan oldukça yüksek hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir.

Bu çalışma, SubPc bileşiklerinin fotokatalitik hidrojen üretim çalışmaları için uygun boya duyarlılaştırıcılar olduğunu göstermekte ve özellikle boya duyarlılaştırıcıların ışık absorblama kapasitesinin artırılmasının hidrojen üretimine sağladığı avantajlar tespit edilmiştir.

KAYNAKÇA

- Abe, R. (2010). Recent Progress on Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting Under Visible Light Irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 179-209.
- Aceves, S. M., Espinosa-Loza, F., Ledesma-Orozco, E., Ross, T. O., Weisberg, A. H., Brunner, T. C., & Kircher, O. (2010). High-Density Automotive Hydrogen Storage with Cryogenic Capable Pressure Vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3), 1219-1226.
- Ahmed, M., & Dincer, I. (2019). A Review on Photoelectrochemical Hydrogen Production Systems: Challenges And Future Directions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2474-2507.
- Alex, S., Santhosh, U., & Das, S. (2005). Dye Sensitization of Nanocrystalline TiO₂: Enhanced Efficiency of Unsymmetrical Versus Symmetrical Squaraine Dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172(1), 63-71.
- Alrashed, F., & Zahid, U. (2021). Comparative Analysis of Conventional Steam Methane Reforming and PdAu Membrane Reactor for the Hydrogen Production. *Computers & Chemical Engineering*, 154, 107497.
- Alsabawi, K., Gray, E. M., & Webb, C. J. (2019). The Effect of Ball-Milling Gas Environment on The Sorption Kinetics of MgH₂ With/Without Additives For Hydrogen Storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2976-2980.
- Anca-Couce, A. (2016). Reaction Mechanisms and Multi-Scale Modelling of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 53, 41-79.
- Anderson, P. A. (2008). Storage of Hydrogen in Zeolites. In *Solid-State Hydrogen Storage* (pp. 223-260).
- Andersson, J., & Grönkvist, S. (2019). Large-Scale Storage of Hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 44(23), 11901-11919.

- Barbir, F. (2009). Transition to Renewable Energy Systems with Hydrogen as An Energy Carrier. *Energy*, 34(3), 308-312.
- Barthélémy, H., Weber, M., & Barbier, F. (2017). Hydrogen Storage: Recent Improvements and Industrial Perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11), 7254-7262.
- Bhattacharyya, R., & Mohan, S. (2015). Solid State Storage of Hydrogen and Its Isotopes: An Engineering Overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 872-883.
- Blackman JM, Patrick JW, Arenillas A, Shi W, Snape CE. Activation of Carbon Nanofibres for Hydrogen Storage. *Carbon N. Y.* 2006;44(8):1376–1385.
- Boateng, E., & Chen, A. (2020). Recent Advances in Nanomaterial-Based Solid-State Hydrogen Storage. *Materials Today Advances*, 6, 100022, p:1-11.
- Bolatkhan, K., Kossalbayev, B. D., Zayadan, B. K., Tomo, T., Veziroglu, T. N., & Allakhverdiev, S. I. (2019). Hydrogen Production from Phototrophic Microorganisms: Reality and Perspectives. *International journal of hydrogen energy*, 44(12), 5799-5811.
- Borgarello, E., Kiwi, J., Pelizzetti, E., Visca, M., & Grätzel, M. (1981). Photochemical Cleavage of Water by Photocatalysis. *Nature*, 289(5794), 158-160.
- Chen, Q., Zhang, J., Lu, J., & Liu, H. (2019). Noble Metal-Free NiSe₂ Nanosheets Decorated MIL-53 (Fe) Microrods with Highly Efficient Visible-Light Driven Photocatalytic H₂ Generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(31), 16400-16410.
- Cipriani, G., Di Dio, V., Genduso, F., La Cascia, D., Liga, R., Miceli, R., & Galluzzo, G. R. (2014). Perspective on Hydrogen Energy Carrier and Its Automotive Applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(16), 8482-8494.
- Claessens, C. G., González-Rodríguez, D., & Torres, T. (2002). Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds Synthesis, Reactivity, and Physical Properties. *Chemical reviews*, 102(3), 835-854.

- Claessens, C. G., González-Rodríguez, D., del Rey, B., Torres, T., Mark, G., Schuchmann, H. P., ... & Nohr, R. S. (2003). Highly Efficient Synthesis of Chloro-and Phenoxy-Substituted Subphthalocyanines. *European Journal of Organic Chemistry*, 2003(14), 2547-2551.
- Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D., Rodríguez-Morgade, M. S., Medina, A., & Torres, T. (2014). Subphthalocyanines, Subporphyrazines, and Subporphyrins: Singular Nonplanar Aromatic Systems. *Chemical reviews*, 114(4), 2192-2277.
- Clarizia, L., Spasiano, D., Di Somma, I., Marotta, R., Andreozzi, R., & Dionysiou, D. D. (2014). Copper Modified-TiO₂ Catalysts for Hydrogen Generation Through Photoreforming of Organics. A Short Review. *International journal of hydrogen energy*, 39(30), 16812-16831.
- Cormos, C. C. (2011). Hydrogen Production from Fossil Fuels with Carbon Capture and Storage Based on Chemical Looping Systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10), 5960-5971.
- Currao, A. (2007). Photoelectrochemical Water Splitting. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 61(12), 815-819.
- Demirocak, D. E. (2017). Hydrogen Storage Technologies in Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion. Springer, Berlin, Heidelberg (pp. 117-142).
- Docekal, J. (1986). Hydrogen Production from Hydrocarbons. *International journal of hydrogen energy*, 11(11), 709-714.
- Dom, R., Kim, H. G., & Borse, P. H. (2014). Efficient Hydrogen Generation Over (100)-Oriented ZnO Nanostructured Photoanodes Under Solar Light. *CrystEngComm*, 16(12), 2432-2439.
- Dotan, H., Mathews, N., Hisatomi, T., Grätzel, M., & Rothschild, A. (2014). On The Solar to Hydrogen Conversion Efficiency of Photoelectrodes for Water Splitting. *The journal of physical chemistry letters*, 5(19), 3330-3334.

- Dou, B., Zhang, H., Song, Y., Zhao, L., Jiang, B., He, M., ... & Xu, Y. (2019). Hydrogen Production from the Thermochemical Conversion of Biomass: Issues and Challenges. *Sustainable Energy & Fuels*, 3(2), 314-342.
- Dowds, M., & Nielsen, M. B. (2021). Controlling The Optical Properties of Boron Subphthalocyanines and Their Analogues. *Molecular Systems Design & Engineering*, 6(1), 6-24.
- Dutta, S. (2014). A Review on Production, Storage of Hydrogen and Its Utilization as An Energy Resource. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1148-1156.
- Fajrina, N., & Tahir, M. (2019). A Critical Review in Strategies to Improve Photocatalytic Water Splitting Towards Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2), 540-577.
- Frost, H., Düren, T., & Snurr, R. Q. (2006). Effects of Surface Area, Free Volume, and Heat of Adsorption on Hydrogen Uptake in Metal– Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(19), 9565-9570.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38.
- Gangu, K. K., Maddila, S., Mukkamala, S. B., & Jonnalagadda, S. B. (2019). Characteristics of MOF, MWCNT And Graphene Containing Materials for Hydrogen Storage: A Review. *Journal of energy chemistry*, 30, 132-144.
- Genc Acar, E., Yuzer, A. C., Kurtay, G., Yanalak, G., Harputlu, E., Aslan, E., ... & Patir, I. H. (2021). Improving the Photocatalytic Hydrogen Generation Using Nonaggregated Zinc Phthalocyanines. *ACS Applied Energy Materials*, 4(9), 10222-10233.
- Genc, E., Yüzer, A. C., Yanalak, G., Harputlu, E., Aslan, E., Ocakoglu, K., ... & Patir, I. H. (2020). The Effect of Central Metal in Phthalocyanine for Photocatalytic Hydrogen Evolution via Artificial Photosynthesis. *Renewable Energy*, 162, 1340-1346.

- Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., Del Rey, B., Sastre, A., & Torres, T. (1996). Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties. *Synthesis*, 1996(09), 1139-1151.
- Godula-Jopek, A., Jehle, W., & Wellnitz, J. (2012). Storage of Pure Hydrogen in Different States. *Hydrogen Storage Technologies*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 97-170.
- Goswami, D. Y., Mirabal, S. T., Goel, N., & Ingley, H. A. (2003, January). A Review of Hydrogen Production Technologies. In *International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, Vol. 36681, pp. 61-74.
- Graetz, J. (2009). New Approaches to Hydrogen Storage. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 73-82.
- Graetz, J., & Reilly, J. J. (2006). Thermodynamics of the α , β and γ Polymorphs of AlH_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 424(1-2), 262-265.
- Grigoriev, S. A., Porembsky, V. I., & Fateev, V. N. (2006). Pure Hydrogen Production by PEM Electrolysis for Hydrogen Energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(2), 171-175.
- Guilleme, J., Martinez-Fernandez, L., Gonzalez-Rodriguez, D., Corral, I., Yanez, M., & Torres, T. (2014). An Insight into The Mechanism of The Axial Ligand Exchange Reaction in Boron Subphthalocyanine Macrocycles. *Journal of the American Chemical Society*, 136(40), 14289-14298.
- Guo, Y., Zhang, H., & Liu, Y. (2018). Desorption Characteristics and Kinetic Parameters Determination of Molecular Sieve by Thermogravimetric Analysis/Differential Thermogravimetric Analysis Technique. *Adsorption Science & Technology*, 36(7-8), 1389-1404.
- Güngörmez, K. (2015). Amonyak Boran'ın Dehidrojenlenmesi İçin Oldukça Aktif ve Ekonomik Bir Katalizör Olarak İndirgenmiş Grafen Oksite Desteklenmiş Cu_3Pd Alaşım Nanopartikülleri, s:11.

- Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (2000). Molecular Photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*, 33(5), 269-277.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6595-6663.
- Hainer, A. S., Hodgins, J. S., Sandre, V., Vallieres, M., Lanterna, A. E., & Scaiano, J. C. (2018). Photocatalytic Hydrogen Generation Using Metal-Decorated TiO₂: Sacrificial Donors vs True Water Splitting. *ACS Energy Letters*, 3(3), 542-545.
- Han, W., Li, Z., Li, Y., Fan, X., Zhang, F., Zhang, G., & Peng, W. (2017). The Promoting Role of Different Carbon Allotropes Cocatalysts for Semiconductors in Photocatalytic Energy Generation and Pollutants Degradation. *Frontiers in chemistry*, 5, 84.
- Haro, M., Solis, C., Molina, G., Otero, L., Bisquert, J., Gimenez, S., & Guerrero, A. (2015). Toward Stable Solar Hydrogen Generation Using Organic Photoelectrochemical Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(12), 6488-6494.
- Haselmann, G. M., & Eder, D. (2017). Early-Stage Deactivation of Platinum-Loaded TiO₂ Using in Situ Photodeposition During Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Catalysis*, 7(7), 4668-4675.
- Hassan, I. A., Ramadan, H. S., Saleh, M. A., & Hissel, D. (2021). Hydrogen Storage Technologies for Stationary and Mobile Applications: Review, Analysis and Perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111311.
- Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y. (2009). An Overview of Hydrogen Production Technologies. *Catalysis today*, 139(4), 244-260.
- Hong, S. H., & Song, M. Y. (2013). Hydrogen Desorption and Absorption Properties of Pd and MgO or Nano-Sized Ni-Added MgH²⁺ LiBH₄ Composites. *Materials Research Bulletin*, 48(9), 3453-3458.
- Huang, G., Ye, W., Lv, C., Butenko, D. S., Yang, C., Zhang, G., ... & Yang, D. (2022). Hierarchical Red Phosphorus Incorporated TiO₂ Hollow Sphere Heterojunctions

- Toward Superior Photocatalytic Hydrogen Production. *Journal of Materials Science & Technology*, 108, 18-25.
- Huang, J. F., Lei, Y., Luo, T., Liu, J. M. 2020. "Photocatalytic H₂ Production from Water by Metal-Free Dye-Sensitized TiO₂ Semiconductors: The Role and Development Process of Organic Sensitizers". *ChemSusChem*, 13(22), 5863–5895.
- Huang, J., Wu, Y., Wang, D., Ma, Y., Yue, Z., Lu, Y., ... & Yang, P. (2015). Silicon Phthalocyanine Covalently Functionalized N-Doped Ultrasmall Reduced Graphene Oxide Decorated with Pt Nanoparticles for Hydrogen Evolution From Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(6), 3732-3741.
- Huang, Z. G., Guo, Z. P., Calka, A., Wexler, D., Lukey, C., & Liu, H. K. (2006). Effects of Iron Oxide (Fe₂O₃, Fe₃O₄) on Hydrogen Storage Properties of Mg-Based Composites. *Journal of alloys and compounds*, 422(1-2), 299-304.
- Ince, M., Medina, A., Yum, J. H., Yella, A., Claessens, C. G., Martínez-Díaz, M. V., ... & Torres, T. (2014). Peripherally and Axially Carboxylic Acid Substituted Subphthalocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry–A European Journal*, 20(7), 2016-2021.
- Ishaq, H., & Dincer, I. (2021). Comparative Assessment of Renewable Energy-Based Hydrogen Production Methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110192.
- Ismail, A. A., & Bahnemann, D. W. (2014). Photochemical Splitting of Water for Hydrogen Production by Photocatalysis: A Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 85-101.
- Jain, R. K., Jain, A., Agarwal, S., Lalla, N. P., Ganesan, V., Phase, D. M., & Jain, I. P. (2007). Hydrogenation Behaviour of Ce-Based AB₅ Intermetallic Compounds. *Journal of alloys and compounds*, 440(1-2), 84-88.
- Joshi, A. S., Dincer, I., & Reddy, B. V. (2010). Exergetic Assessment of Solar Hydrogen Production Methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4901-4908.

- Keçebaş, A., & Kayfeci, M. (2019). Hydrogen Properties. *Solar Hydrogen Production*, 3–29.
- Keshipour, S., & Mohammad-Alizadeh, S. (2021). Nickel Phthalocyanine@ Graphene Oxide/TiO₂ as An Efficient Degradation Catalyst of Formic Acid Toward Hydrogen Production. *Scientific Reports*, 11(1), 1-8.
- Kietaibl, H. (1974). The Crystal and Molecular Structure of a New Phthalocyaninelike Boron Complex. *Monatshefte fuer Chemie*, 105(2), 405-418.
- Kim, J. Y., Lee, K., Coates, N. E., Moses, D., Nguyen, T. Q., Dante, M., & Heeger, A. J. (2007). Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science*, 317(5835), 222-225.
- Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., & Osa, T. (1990). New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogs by The Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 112(26), 9640-9641.
- Konieczny, A., Mondal, K., Wiltowski, T., & Dydo, P. (2008). Catalyst Development for Thermocatalytic Decomposition of Methane To Hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 264-272.
- Koşar, C. (2021). Hidrojen Depolama Yöntemleri. *Open Journal of Nano*, 6(1), 1-10.
- Kothari, R., Buddhi, D., & Sawhney, R. L. (2008). Comparison of Environmental and Economic Aspects of Various Hydrogen Production Methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 553-563.
- Kudo, A., & Miseki, Y. (2009). Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 253-278.
- Lapok, L. (2006). Synthesis and Photocatalytic Properties of New Water-Soluble Phthalocyanines and Related Compounds (Doctoral dissertation, Universität Bremen).

- Laursen, S., Chang, J., Medlin, W., Gürmen, N., & Fogler, H. S. (2004). An Extremely Brief Introduction to Computational Quantum Chemistry. *Molecular Modeling in Chemical Engineering*, 1-5.
- Le, T. T., Akhtar, M. S., Park, D. M., Lee, J. C., & Yang, O. B. (2012). Water Splitting on Rhodamine-B Dye Sensitized Co-Doped TiO₂ Catalyst Under Visible Light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111, 397-401.
- Lewis, N. S. (2001). Light Work with Water. *Nature*, 414(6864), 589-590.
- Li, N., Huang, H., Bibi, R., Shen, Q., Ngulube, R., Zhou, J., & Liu, M. (2019). Noble-Metal-Free MOF Derived Hollow Cds/TiO₂ Decorated with Nis Cocatalyst for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Applied Surface Science*, 476, 378-386.
- Li, X., Shen, R., Ma, S., Chen, X., & Xie, J. (2018). Graphene-Based Heterojunction Photocatalysts. *Applied Surface Science*, 430, 53-107.
- Li, Y., & Yang, R. T. (2006). Hydrogen Storage in Low Silica Type X Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(34), 17175-17181.
- Liu, X., & Zhuang, H. (2021). Recent Progresses in Photocatalytic Hydrogen Production: Design and Construction of Ni-Based Cocatalysts. *International Journal of Energy Research*, 45(2), 1480-1495.
- Lu, M., Sun, Z., Zhang, Y., Liang, Q., Zhou, M., Xu, S., & Li, Z. (2020). Construction of Cobalt Phthalocyanine Sensitized SnIn₄S₈/g-C₃N₄ Composites with Enhanced Photocatalytic Degradation and Hydrogen Production Performance. *Synthetic Metals*, 268, 116480.
- Łukajtis, R., Hołowacz, I., Kucharska, K., Glinka, M., Rybarczyk, P., Przyjazny, A., & Kamiński, M. (2018). Hydrogen Production from Biomass Using Dark Fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, 665-694.
- Ma, L. J., Jia, J., Wu, H. S., & Ren, Y. (2013). Ti-η²-(C₂H₂) and HCC-TiH as High Capacity Hydrogen Storage Media. *International journal of hydrogen energy*, 38(36), 16185-16192.

- Maeda, K., Eguchi, M., Youngblood, W. J., & Mallouk, T. E. (2008). Niobium Oxide Nanoscrolls As Building Blocks for Dye-Sensitized Hydrogen Production from Water Under Visible Light Irradiation. *Chemistry of Materials*, 20(21), 6770-6778.
- Meller, A., & Ossko, A. (1972). Phthalocyaninartige Bor-Komplexe. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 103(1), 150-155.
- Migowski, P., & Feil, A. F. (2016). Uses of Physical Vapor Deposition Processes in Photoelectrochemical Water Splitting Systems. *Recyclable Catalysis*.p:1-12.
- Min, S., & Lu, G. (2012). Dye-Cosensitized Graphene/Pt Photocatalyst for High Efficient Visible Light Hydrogen Evolution. *International journal of hydrogen energy*, 37(14), 10564-10574.
- Miseki, Y., Fujiyoshi, S., Gunji, T., & Sayama, K. (2017). Photocatalytic Z-Scheme Water Splitting for Independent H₂/O₂ Production via a Stepwise Operation Employing a Vanadate Redox Mediator Under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(18), 9691-9697.
- Mohan, M., Sharma, V. K., Kumar, E. A., & Gayathri, V. (2019). Hydrogen Storage in Carbon Materials A Review. *Energy Storage*, 1(2), e35.
- Momirlan, M., & Veziroglu, T. N. (2002). Current Status of Hydrogen Energy. *Renewable and sustainable energy reviews*, 6(1-2), 141-179.
- Moon, H. S., & Yong, K. (2020). Noble-Metal Free Photocatalytic Hydrogen Generation of CuPc/TiO₂ Nanoparticles Under Visible-Light Irradiation. *Applied Surface Science*, 530, 147215.
- Ni, M., Leung, D. Y., Leung, M. K., & Sumathy, K. J. F. P. T. (2006). An Overview of Hydrogen Production from Biomass. *Fuel processing technology*, 87(5), 461-472.
- Ni, M., Leung, M. K., Leung, D. Y., & Sumathy, K. (2007). A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO₂ for Hydrogen Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401-425.

- Niermann, M., Beckendorff, A., Kaltschmitt, M., & Bonhoff, K. (2019). Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC)–Assessment Based on Chemical and Economic Properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(13), 6631-6654.
- Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. (2017). A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67, 597-611.
- Noritake, T., Aoki, M., Towata, S., Seno, Y., Hirose, Y., Nishibori, E., ... & Sakata, M. (2002). Chemical Bonding of Hydrogen in MgH_2 . *Applied physics letters*, 81(11), 2008-2010.
- Nowotny, J., Sorrell, C. C., Bak, T., & Sheppard, L. R. (2005). Solar-Hydrogen: Unresolved Problems in Solid-State Science. *Solar Energy*, 78(5), 593-602.
- Olabi, A. G., Abdelghafar, A. A., Baroutaji, A., Sayed, E. T., Alami, A. H., Rezk, H., & Abdelkareem, M. A. (2021). Large-Vscale Hydrogen Production and Storage Technologies: Current Status and Future Directions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(45), 23498-23528.
- O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films. *Nature*, 353(6346), 737-740.
- Osman, A. I., Mehta, N., Elgarahy, A. M., Hefny, M., Al-Hinai, A., Al-Muhtaseb, A. A. H., & Rooney, D. W. (2021). Hydrogen Production, Storage, Utilisation and Environmental Impacts: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, 1-36.
- Osterloh, F. E. (2013). Inorganic Nanostructures for Photoelectrochemical and Photocatalytic Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, 42(6), 2294-2320.
- Önal, H. T., Yuzer, A., Ince, M., & Ayaz, F. (2020). Photo İnduced Anti-İnflammatory Activities of A Thiophene Substituted Subphthalocyanine Derivative. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 30, 101701.
- Öztürk, M., Elbir, A., Özek, N., & Yakut, A. K. (2011, May). Güneş Hidrojen Üretim Metotlarının İncelenmesi. In *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)* (Vol. 16, p. 18).

- Pandey, B., Prajapati, Y. K., & Sheth, P. N. (2019). Recent Progress in Thermochemical Techniques to Produce Hydrogen Gas From Biomass: A State of The Art Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(47), 25384-25415.
- Park, H. G., & Holt, J. K. (2010). Recent Advances in Nanoelectrode Architecture for Photochemical Hydrogen Production. *Energy & Environmental Science*, 3(8), 1028-1036.
- Park, H., & Choi, W. (2006). Visible-Light-Sensitized Production of Hydrogen Using Perfluorosulfonate Polymer-Coated TiO₂ Nanoparticles: An Alternative Approach to Sensitizer Anchoring. *Langmuir*, 22(6), 2906-2911.
- Parthasarathy, P., & Narayanan, K. S. (2014). Hydrogen Production from Steam Gasification of Biomass: Influence of Process Parameters on Hydrogen Yield—A Review. *Renewable Energy*, 66, 570-579.
- Pettersson, J., Ramsey, B., & Harrison, D. (2006). A Review of The Latest Developments in Electrodes for Unitised Regenerative Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 157(1), 28-34.
- Principi, G., Agresti, F., Maddalena, A., & Russo, S. L. (2009). The Problem of Solid State Hydrogen Storage. *Energy*, 34(12), 2087-2091.
- Qin, N., Xiong, J., Liang, R., Liu, Y., Zhang, S., Li, Y., ... & Wu, L. (2017). Highly Efficient Photocatalytic H₂ Evolution Over MoS₂/CdS-TiO₂ Nanofibers Prepared by An Electrospinning Mediated Photodeposition Method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 374-380.
- Qiu, S., Xue, M., & Zhu, G. (2014). Metal–Organic Framework Membranes: From Synthesis to Separation Application. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6116-6140.
- Rey, B., & Torres, T. (1997). Synthesis of Highly Conjugated Boron (III) Subphthalocyanines. *Tetrahedron letters*, 38(30), 5351-5354.
- Rivard, E., Trudeau, M., & Zaghib, K. (2019). Hydrogen Storage for Mobility: A Review. *Materials*, 12(12), 1973.

- Sabaz, P. (2018). Hidrojen Depolama İçin Mandalina Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi (Master's thesis, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Sarı, F. A., Yuzer, A., Cambarau, W., & Ince, M. (2016). Subphthalocyanine Derivatives As Donor for Solution-Processed Small Molecule Organic Solar Cells. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 20(08n11), 1114-1121.
- Sarıkaya, S., (2009). Güneş Enerjisi Sektör Raporu, Doğu Anadolu Kalkınma Ajansı.1-42.
- Sharma, S., & Ghoshal, S. K. (2015). Hydrogen The Future Transportation Fuel: From Production to Applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 43, 1151-1158.
- Shi, N., Li, X., Fan, T., Zhou, H., Zhang, D., & Zhu, H. (2014). Artificial Chloroplast: Au/chloroplast-morph-TiO₂ with Fast Electron Transfer and Enhanced Photocatalytic Activity. *International journal of hydrogen energy*, 39(11), 5617-5624.
- Shi, Y., Yang, A. F., Cao, C. S., & Zhao, B. (2019). Applications of MOFs: Recent Advances in Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *Coordination Chemistry Reviews*, 390, 50-75.
- Singh, V., & Das, D. (2019). Potential of Hydrogen Production from Biomass. *Science and engineering of hydrogen-based energy technologies*, 123-164.
- Solarska, R., Jurczakowski, R., & Augustynski, J. (2012). A Highly Stable, Efficient Visible-Light Driven Water Photoelectrolysis System Using A Nanocrystalline WO₃ Photoanode and A Methane Sulfonic Acid Electrolyte. *Nanoscale*, 4(5), 1553-1556.
- Srinivasan S, Escobar D, Goswami Y, Stefanakos E.(2008). Effects of Catalysts Doping on The Thermal Decomposition Behavior of Zn(BH₄)₂. *Int J Hydrogen Energy*, 33(9):2268–2272.

- Staubitz, A., Robertson, A. P., Sloan, M. E., & Manners, I. (2010). Amine– and Phosphine– Borane Adducts: New Interest in Old Molecules. *Chemical reviews*, 110(7), 4023-4078.
- Šuligoj, A., Arčon, I., Mazaj, M., Dražić, G., Arčon, D., Cool, P., ... & Tušar, N. N. (2018). Surface Modified Titanium Dioxide Using Transition Metals: Nickel as A Winning Transition Metal for Solar Light Photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(21), 9882-9892.
- Sundén, B. (2019). Introduction and Background. *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, 1–13. doi:10.1016/b978-0-12-816950-6.00001-4
- Şentürk, G. İ., & Büyükgüngör, H. (2010). Biyohidrojen Üretim Yöntemleri ve Kullanılan Farklı Atık Materyallerin İncelenmesi. *J. Eng. Nat. Sci*, 28(362), 369-395.
- Şenyer, A. (2013). Metal Katkılı Karbon Nanotüplerde Hidrojen Adsorpsiyonu (Doctoral dissertation, Enerji Enstitüsü), s:7
- Tabakoğlu, F. Ö., Kurtuluş, G., & Türe, E. (2006). Hidrojen Enerjisi ve Türkiye İçin Sodyum Borhidrürün Önemi. *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi*, 467-474.
- Tarasov, B. P., Lototskii, M. V., & Yartys, V. A. (2007). Problem of Hydrogen Storage and Prospective Uses of Hydrides for Hydrogen Accumulation. *Russian Journal of General Chemistry*, 77(4), 694-711.
- Temizel, S., Çanak, T. Ç., & Sevim, A. M. (2020). Novel Polymers with Cobalt (II) Phthalocyanine Moieties As Effective Heterogeneous Photocatalysts for Visible-Light-Driven Photodegradation of Organic Dyes in Aqueous Solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 401, 112741.
- Tietze, V., Luhr, S., & Stolten, D. (2016). Bulk Storage Vessels for Compressed and Liquid Hydrogen. *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*, 659-690.

- Tiwari, A., Krishna, N. V., Giribabu, L., & Pal, U. (2018). Hierarchical Porous TiO₂ Embedded Unsymmetrical Zinc–Phthalocyanine Sensitizer for visible-Light-Induced Photocatalytic H₂ Production. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), 495-502.
- Turner, J. A. (1999). A Realizable Renewable Energy Future. *Science*, 285(5428), 687-689.
- Urbani, M., Sari, F. A., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K., Torres, T., Ince, M. 2016. "Effect of Peripheral Substitution on the Performance of Subphthalocyanines in DSSCs". *Chemistry - An Asian Journal*, 11(8), 1223–1231.
- Ustolin, F., Lamb, J. J., Burheim, O. S., & Pollet, B. G. (2020). Energy and Safety of Hydrogen Storage. In *Hydrogen, Biomass and Bioenergy* (pp. 133-153).
- Valenti G. ,(2015).Hydrogen Liquefaction and Liquid Hydrogen Storage. In: *Compendium of Hydrogen Energy*. Elsevier;. p. 27-51.
- Vaquero, F., Navarro, R. M., & Fierro, J. L. G. (2017). Influence of The Solvent on The Structure, Morphology and Performance for H₂ Evolution of CdS Photocatalysts Prepared by Solvothermal Method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 753-767.
- Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A., & Lewis, N. S. (2010). Solar Water Splitting Cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6446-6473.
- Wang, B., Cui, G. Y., Li, Z., Ma, H. X., Zhang, B. B., Wang, W., ... & Ma, X. X. (2020). Novel Axial Substituted Subphthalocyanines and Their TiO₂ Nanocomposites: Synthesis, Structure, Theoretical Calculation and Their Photocatalytic Properties. *Materials Today Communications*, 25, 101264.
- Wang, Z., Roberts, R. R., Naterer, G. F., & Gabriel, K. S. (2012). Comparison of Thermochemical, Electrolytic, Photoelectrolytic and Photochemical Solar-to-Hydrogen Production Technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21), 16287-16301.

- Wolf, E. (2015). Large-scale Hydrogen Energy Storage. In *Electrochemical Energy Storage For Renewable Sources And Grid Balancing*. Elsevier. (pp. 129-142).
- Wu, Y., & Zhu, W. (2013). Organic Sensitizers from D- π -A to D-A- π -A: Effect of The Internal Electron-Withdrawing Units on Molecular Absorption, Energy Levels and Photovoltaic Performances. *Chemical Society Reviews*, 42(5), 2039-2058.
- Wu, Z., Yang, F., Bao, Z., Nyamsi, S. N., & Zhang, Z. (2013). Improvement in Hydrogen Storage Characteristics of Mg-based Metal Hydrides by Doping Nonmetals with High Electronegativity: A First-Principle Study. *Computational Materials Science*, 78, 83-90.
- Xia, Y., Yang, Z., & Zhu, Y. (2013). Porous carbon-based Materials for Hydrogen Storage: Advancement and Challenges. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(33), 9365-9381.
- Xu, S., Sun, W., Meng, X., Dong, Y., & Ding, Y. (2021). Carbon Quantum Dot Conjugated Copper (II) Phthalocyanine Integrating BiVO₄ Semiconductor for Photocatalytic Water Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(44), 24413-24421.
- Yılmaz, A., & Şevik, S. (2017). Sodyum Borhidrür (NaBH₄) Destekli Bir Hidrojen/Hava PEM Yakıt Hücresi ile Elektrik Üretiminin Deneysel Analizi, s:216-227
- Yu, Z., Li, F., & Sun, L. (2015). Recent Advances in Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells for Solar Hydrogen Production Based on Molecular Components. *Energy & Environmental Science*, 8(3), 760-775.
- Yüzer, A. C., Genc, E., Harputlu, E., Yanalak, G., Aslan, E., Ocakoglu, K., & Ince, M. (2020). Subphthalocyanine-sensitized TiO₂ Photocatalyst for Photoelectrochemical and Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Dalton Transactions*, 49(36), 12550-12554.
- Yüzer, A. C., Genc, E., Kurtay, G., Yanalak, G., Aslan, E., Harputlu, E., ... & Ince, M. (2021). Imidazole Substituted Zinc (ii) Phthalocyanines for Co-catalyst-free

Photoelectrochemical and Photocatalytic Hydrogen Evolution: Influence of The Anchoring Group. *Chemical Communications*, 57(73), 9196-9199.

Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., & Maddy, J. (2016). The Survey of Key Technologies in Hydrogen Energy Storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33), 14535–14552.

Zhang, X., Peng, T., & Song, S. (2016). Recent Advances in Dye-sensitized Semiconductor Systems for Photocatalytic Hydrogen Production. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(7), 2365-2402.

Zhang, X., Yu, L., Li, R., Peng, T., & Li, X. (2014). Asymmetry and Electronic Directionality: A Means of Improving the Red/near-IR-light-responsive Photoactivity of Phthalocyanine-Sensitized Carbon Nitride. *Catalysis Science & Technology*, 4(9), 3251-3260.

Zhang, X., Yu, L., Zhuang, C., Peng, T., Li, R., & Li, X. (2014). Highly Asymmetric Phthalocyanine As a Sensitizer of Graphitic Carbon Nitride for Extremely Efficient Photocatalytic H₂ Production Under Near-Infrared Light. *ACS Catalysis*, 4(1), 162-170.

Zhou, L. (2005). Progress and Problems in Hydrogen Storage Methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4), 395-408.

Zhuang, H., Chen, W., Xu, W., & Liu, X. (2020). Facile Synthesis of MoS₂ QDs/TiO₂ Nanosheets via A Self-Assembly Strategy for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *International Journal of Energy Research*, 44(4), 3224-3230.

Zhuang, H., Liu, X., Li, F., Xu, W., Lin, L., & Cai, Z. (2019). Construction of CdSe@TiO₂ Core-Shell Nanorod Arrays by Electrochemical Deposition for Efficient Visible Light Photoelectrochemical Performance. *International Journal of Energy Research*, 43(13), 7197-7205.

Zhuang, H., Miao, J., Huang, H., Long, J., Zhang, Y., Yang, H., ... & Liu, B. (2015). Interim Anatase Coating Layer Stabilizes Rutile@ CrxOy Photoanode for Visible-Light-Driven Water Oxidation. *ChemPhysChem*, 16(7), 1352-1355.

- Zhuang, H., Zhang, Y., Chu, Z., Long, J., An, X., Zhang, H., ... & Wang, X. (2016). Synergy of Metal and Nonmetal Dopants for Visible-Light Photocatalysis: A Case-Study of Sn and N Co-doped TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(14), 9636-9644.
- Zyskowski, C. D., & Kennedy, V. O. (2000). Compounds in The Series from Boron Subphthalocyanine to Boron Subnaphthalocyanine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(8), 707-712.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Aşkın KİLLİ

Doğum Tarihi :

E-mail :

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Enerji Sistemleri Mühendisliği	Tarsus Üniversitesi	2015-2020
Yüksek Lisans	Enerji Sistemleri Mühendisliği	Tarsus Üniversitesi	2020-2023

Görevler

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Stajyer Mühendis	Ayen Enerji Akbük RES	2018
Stajyer Mühendis	Yeniköy-Kemerköy Termik Santrali (LİMAK Enerji)	2019

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Sifa Dogan, Buket Guntay, Askın Killi, Gizem Yanalak, Perihan Kübra Demircioğlu, Emre Aslan, Gülbin Kurtay, Imren Hatay Patir, Mine Ince “Dye-Sensitized Photocatalytic Systems for H₂ Evolution Based on Subphthalocyanine derivatives as sensitizer” Dalton Transaction, 2023. (Hakem değerlendirmesinde)