



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KARBONDİOKSİTİN METAL-ORGANİK ÇERÇEVE (MOF)
BAZLI FOTOKATALİZÖRLERLE METANOLE
FOTOKATALİTİK İNDİRGENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞENUR KATIRCI

Tez Danışmanı

Doç. Dr. FİLİZ UĞUR NİGİZ

ÇANAKKALE – 2023



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KARBONDİOKSİTİN METAL-ORGANİK ÇERÇEVE (MOF) BAZLI
FOTOKATALİZÖRLERLE METANOLE FOTOKATALİTİK İNDİRGENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞENUR KATIRCI

Tez Danışmanı

Doç. Dr. FİLİZ UĞUR NİGİZ

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2023-4326



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Ayşenur KATIRCI tarafından Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ yönetiminde ve Doç. Dr. Murat Efgan KİBAR ikinci danışmanlığında hazırlanan ve **04/07/2023** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Karbondioksitin Metal-Organik Çerçeve (MOF) Bazlı Fotokatalizörlerle Metanole Fotokatalitik İndirgenmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ

(Danışman)

Doç. Dr. Derya ÜNLÜ

Dr. Öğr. Üyesi Hanife ERDEN

.....

.....

.....

Tez No : 10556992

Tez Savunma Tarihi : 04/07/2023

Prof. Dr. Ahmet Evren ERGİNAL

Enstitü Müdürü

.../.../20...

ETİK BEYAN

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

Ayşenur KATIRCI

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐtirilmesinde, çalıŐmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Filiz UğUR NİGİZ'e, ikinci danışman hocam Doç. Dr. Murat Efgan KİBAR'a, çalışma sũresince yardım ve desteklerini esirgemeyen saygı değer hocalarım Prof. Dr. Sermet KOYUNCU ve ekibine, Prof. Dr. Yonca YUCEER'e, eğitim hayatım boyunca rehberliklerini ve desteklerini benden esirgemeyen saygı değer annakkale Onsekiz Mart Őniversitesi ve Kocaeli Őniversitesi Kimya Mũhendislięi bølũm hocalarıma ve tũm zorlukları benimle gøgũsleyen, hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme ve arkadaŐlarıma sonsuz teŐekkũrlerimi sunarım.

Ayşenur KATIRCI
annakkale, Temmuz 2023

ÖZET

KARBONDİOKSİTİN METAL-ORGANİK ÇERÇEVE (MOF) BAZLI FOTOKATALİZÖRLERLE METANOLE FOTOKATALİTİK İNDİRGENMESİ

Ayşenur KATIRCI

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ

İkinci Danışman: Doç. Dr. Murat Efgan KİBAR

04/07/2023, 52

Atmosferdeki sera gazları ve karbondioksit (CO_2) birikimi sanayileşmeyle birlikte büyük ölçüde artmıştır. Bu durum, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi ciddi sorunlara neden olmaktadır. Bu nedenle bu birikimlerin engellenmesi gerekmektedir. CO_2 indirgenmesi bu sorunlar için geliştirilen çözümlerden biridir. CO_2 indirgenmesi, birçok yöntemle yapılabilir. Ancak hem çevresel açıdan hem de sürdürülebilir olup enerji tüketiminin az olması açısından, fotokatalitik karbondioksit indirgenmesi en etkili yollardan biridir. Bu tezde, CO_2 'in fotokatalitik indirgenmesi için titanyum dioksit katkılı bakır metal organik çerçeve bazlı farklı fotokatalizörler sentezlenmiştir. Metal organik kafesler, ayarlanabilir yapısı, mikrogözenekleri, kolaylıkla modifiye edilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı günümüzde oldukça fazla araştırılan ileri malzemelerdir. Bu nedenle, tez çalışmasında, fotokatalizörün etkisini arttırmak için sentezlenerek titanyum dioksit ile birleştirilmiştir. Sentezlenen fotokatalizörün fotoaktivitesi, sentetik boya indirgeme reaksiyonu ile belirlenmiştir. Cu-MOF, Cu-MOF-NH₂, TiO₂/Cu-MOF ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörleri Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve X-Ray Kırınım (XRD) testi gibi testler kullanılarak karakterize edilmiştir. Geliştirilen fotokatalizörler CO_2 'in metanole indirgenme deneyinde kullanılmış ve metanol verimi değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: CO_2 İndirgenmesi, Fotokatalitik İndirgenme, Fotokatalizörler, Metal-Organik Çerçeve (MOF)

ABSTRACT

PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CARBON DIOXIDE TO METHANOL BY METAL-ORGANIC FRAMEWORK (MOF) BASED PHOTOCATALYSTS

Ayşenur KATIRCI

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Chemical Engineering Science

Advisor: Assoc. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ

Co-supervisor: Assoc. Dr. Murat Efgan KİBAR

04/07/2023, 52

The accumulation of greenhouse gases and carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere has greatly increased with industrialization. This situation causes serious problems such as global warming and climate change. Therefore, these accumulations should be prevented. CO₂ reduction is one of the solutions developed for these problems. CO₂ reduction can be performed with many techniques. The photocatalytic carbon dioxide reduction is one of the most effective, environmental friendly and sustainable methods due to the low energy consumption. In this thesis, different photocatalysts based on titanium dioxide doped copper metal organic framework were synthesized for the photocatalytic reduction of CO₂. Metal organic frameworks are advanced materials due to their adjustable structure, micropores, and ease of modification features. Therefore, in the thesis, metal organic frameworks were synthesized and combined with titanium dioxide to increase the effect of the photocatalytic activity. The photoactivity of the synthesized photocatalyst was determined by the synthetic dye reduction reaction. Cu-MOF, Cu-MOF-NH₂, TiO₂/Cu-MOF and TiO₂/Cu-MOF-NH₂ photocatalysts were characterized by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-Ray Diffraction (XRD) test. The synthesized photocatalysts were used in the reduction experiment of CO₂ to methanol and the methanol yield was evaluated.

Keywords: CO₂ Reduction, Photocatalytic Reduction, Photocatalysts, Metal-Organic Framework (MOF), CO₂ to Methanol Conversion

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1

1.1. Karbondioksit.....	2
1.2. Atmosferdeki Karbondioksit Artışı.....	3
1.2.1. Karbondioksit Artışın İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	4
1.3. Karbondioksit Giderimi	4
1.3.1. Karbondioksit Ayrımı.....	4
1.3.2. Kriyojenik Ayırma.....	6
1.3.3. Aminleştirme.....	6
1.3.4. Karbondioksit Sıkıştırma ve Sıvılaştırma Döngüsü.....	6
1.3.5. Karbondioksit Yakalama ve Depolama Yöntemleri.....	7
1.4. Karbondioksiti Katma Değerli Ürünlere Dönüştürme.....	7
1.3. Karbondioksit İndirgenme Yöntemleri ve Fotokataliz Yöntemi.....	8
1.4. Fotokatalizörler.....	11
1.4.1. Metal-Organik Çerçeve (MOF) Fotokatalizörler.....	12

İKİNCİ BÖLÜM

KURUMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

15

2.1. Fotokatalitik İndirgenme Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar.....	15
--	----

2.1.1. MOF Fotokatalizörler Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	17
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM	
MATERYAL YÖNTEM	
3.1. Malzemeler.....	20
3.2. Analiz Yöntemleri.....	20
3.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD).....	20
3.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	21
3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	21
3.2.4. Yüzey Alanı Ölçümü (BET).....	21
3.2.5. Sentetik Boya İndirgenme Reaksiyonu.....	21
3.2.6. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS).....	22
3.3. MOF Sentezi.....	22
3.3.1. Cu-MOF Sentezi.....	22
3.3.2. TiO ₂ /Cu-MOF Sentezi.....	23
3.3.3. Cu-MOF-NH ₂ Sentezi.....	23
3.3.4. TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ Sentezi.....	23
3.4. Sentetik Boya İndirgenme Reaksiyon Deneyi.....	24
3.5. Karbondioksitin Metanole İndirgenmesi.....	25
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM	
ARAŞTIRMA BULGULARI	
4.1. XRD Analiz Sonuçları.....	28
4.2. FTIR Analiz Sonuçları.....	33
4.3. SEM Analiz Sonuçları.....	36
4.4. BET Analiz Sonuçları.....	39
4.5. Sentetik Boya İndirgenme Reaksiyon Deneyi Sonuçları.....	40
4.6. Karbondioksitin Metanole İndirgenmesi Deneyinin Sonuçları.....	41
BEŞİNCİ BÖLÜM	
SONUÇ ve ÖNERİLER	
5.1. Karbondioksitin Metanole İndirgenmesinin Değerlendirilmesi.....	45

KAYNAKÇA	47
EKLER	I
EK 1. Cihaz Kontrol Parametreleri: GC/MS	I
EK 2. Metilen Mavisi (MB) Kalibrasyon Grafiđi.....	IV



SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

cP	Centipoise
h	Saat
kJ	Kilojoule
nm	Nanometre
pK _a	Asidik iyonlaşma sabiti
ppm	parts per million-milyonda bir birim
W	Watt
µm	Mikrometre

KISALTMALAR

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
BET	Brunaver Emmett ve Teller
CR	Kango kırmızısı
DMF	N,N-dimetilformamid
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
IPCC	Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
MB	Metilen mavisi
MIL	Materials Institute Lavoisier
MOF	Metal-organik çerçeve
M/PMOF	Metal porfirin bazlı metal-organik çerçeve
PMOF	Porfirin bazlı metal-organik çerçeve
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole-görünür ışık
XRD	X-ışını kırınımı
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework

TABLULAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Farklı alglerin CO ₂ dönüştürme kapasitesi (Ramyashree vd., 2021)	9
Tablo 2	CO ₂ 'in metanole fotokatalitik indirgenmesi için kullanılan bazı MOF bazlı fotokatalizörler (Bhardwaj vd., 2021.)	18
Tablo 3	Sentetik boya indirgenme reaksiyon deneyinin reaksiyon koşulları	25
Tablo 4	Karbondioksitin fotokatalitik indirgenmesi sonucunda elde edilen metanolün analizi	26
Tablo 5	TiO ₂ /Cu-MOF'un BET analizi yüzey alanları	39
Tablo 6	BET analiz test sonuçları	39
Tablo 7	Sentetik boya indirgenme reaksiyon deneyinin sonuçları	41
Tablo 8	Literatürdeki bazı MOF bazlı fotokatalizörler ve bu tez çalışmasındaki MOF bazlı fotokatalizörlerin karşılaştırılması	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Karbondioksitin molekül yapısı.	2
Şekil 2	(a) Mauna Loa Gözlemevi'nde ölçülen 1960–2019 döneminde atmosferik CO ₂ konsantrasyonunun gelişimi. (b) 2015–2020 için Mauna Loa Gözlemevinde kaydedilen CO ₂ seviyeleri (Kesikli kırmızı çizgi, her ayın ortalamasına ortalanmış aylık ortalamaları temsil ederken, siyah çizgi, ortalama mevsimsel döngü için düzeltilmiş değerleri temsil eder) (Kumar vd., 2020).	3
Şekil 3	CO ₂ 'in membran ile ayrılmasını gösteren şema.	5
Şekil 4	CO ₂ dönüşümünden elde edilebilen kimyasal bileşiklerin listesi.	8
Şekil 5	Fotokatalitik indirgenme yönteminin basitleştirilmiş şeması (Nikokavoura ve Trapalis 2017).	10
Şekil 6	pH 7'deki yaygın yarı iletken fotokatalizörlerin bant enerjileri ve ilişkili redoks potansiyelleri (Tahir ve Amin, 2013).	11
Şekil 7	Metal-organik çerçevelerin 3D yapısı (Ramyashree, vd, 2021).	13
Şekil 8	(a) yarı iletkenler ve (b) MOF bazlı malzemeler üzerinde fotokatalitik CO ₂ indirgemesindeki farklı adımların şematik gösterimi (Li ve Zhu, 2020).	14
Şekil 9	Hazırlanan a) TiO ₂ /Cu-MOF ve b) TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ fotokatalizör numuneleri.	24
Şekil 10	Karbondioksitin metanole fotokatalitik indirgenmesi deneyinin şematik kurulumu.	26
Şekil 11	Karbondioksitin metanole indirgenmesi deneyinin laboratuvar kurulumu.	27
Şekil 12	TiO ₂ /Cu-MOF ve Cu-MOF fotokatalizörlerinin XRD analizi.	28
Şekil 13	TiO ₂ /Cu-MOF ve TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ I fotokatalizörlerinin XRD analizi.	29
Şekil 14	Cu-MOF-NH ₂ I ve TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ I fotokatalizörlerinin XRD analizi.	30
Şekil 15	Cu-MOF-NH ₂ II ve TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ II fotokatalizörlerinin XRD analizi.	30

Şekil 16	Cu-MOF ve Cu-MOF-NH ₂ I fotokatalizörlerinin XRD analizi.	31
Şekil 17	Farklı metotlarla hazırlanan Cu-MOF-NH ₂ fotokatalizörünün XRD analizleri.	32
Şekil 18	Farklı metotlarla hazırlanan TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ fotokatalizörlerinin XRD analizleri.	32
Şekil 19	Sırasıyla (yukarıdan aşağıya) Cu-MOF, Cu-MOF-NH ₂ , TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ , TiO ₂ /Cu-MOF ve TiO ₂ fotokatalizörlerinin FTIR sonuçları.	33
Şekil 20	Farklı metotlarla hazırlanmış Cu-MOF-NH ₂ I (mavi çizgi) ve Cu-MOF-NH ₂ II (turuncu çizgi) fotokatalizörlerinin FTIR analiz sonuçları.	34
Şekil 21	Farklı metotlarla hazırlanmış TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ I (mavi çizgi) ve TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ II (turuncu çizgi) fotokatalizörlerinin FTIR analiz sonuçları.	35
Şekil 22	Farklı metotlarla hazırlanmış Cu-MOF-NH ₂ (mavi çizgi) ve TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ (turuncu çizgi) ve TiO ₂ fotokatalizörünün (kırmızı çizgi) FTIR analiz sonuçları.	35
Şekil 23	Cu-MOF fotokatalizörünün (a) 5µm ve (b) 10 µm'deki SEM görüntüleri.	36
Şekil 24	TiO ₂ /Cu-MOF fotokatalizörünün (a) 5 µm ve (b) 10 µm'deki SEM görüntüleri.	36
Şekil 25	Cu-MOF-NH ₂ I fotokatalizörünün (a) 5 µm ve (b) 10 µ m'deki SEM görüntüleri.	37
Şekil 26	Cu-MOF-NH ₂ II fotokatalizörünün (a) 5 µm ve (b) 10 µ m'deki SEM görüntüleri.	37
Şekil 27	TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ fotokatalizörünün 1 µm'deki SEM görüntüleri.	38
Şekil 28	TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ fotokatalizörünün 1 µm'deki SEM görüntüsü.	38
Şekil 29	TiO ₂ 'nin 100 nm'deki SEM görüntüsü.	39
Şekil 30	Sentetik boya indirgenme reaksiyon deneyi şematik gösterimi (a) karanlıkta bekletilen numune, b) UV ışık altında bekletilen numune).	40

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Atmosferde artan CO₂ sonucu oluşan küresel ısınma en büyük çevresel sorunlar biridir. Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli (Intergovernmental Panel on Climate Change, kısaca IPCC) 1988 yılında küresel ısınma gibi insan faaliyetlerinin neden olduğu iklim değişikliklerini ele almak için kurulmuştur. Günümüzde iklim değişikliklerini dengelemek için araştırmalar devam etmektedir: enerji verimliliğini arttırmak, karbon kaynaklı olmayan enerjiler kullanmak, CO₂ yakalama, tutma ve CO₂'in indirgenmesi. CO₂ indirgenmesi bu tez konusunu kapsamaktadır.

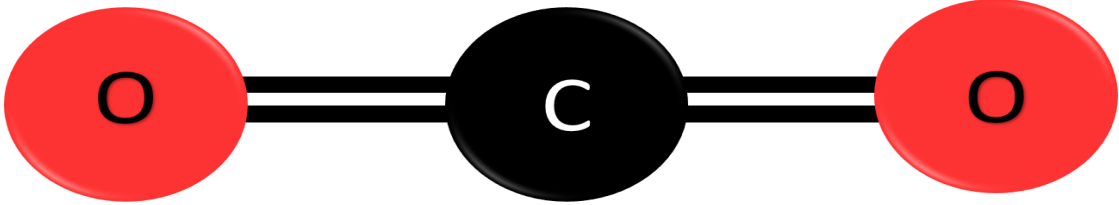
Bu tez çalışmasında, CO₂'in metal-organik çerçeve (MOF) bazlı fotokatalizörler kullanılarak metanole fotokatalitik indirgenmesi üzerine çalışılmıştır. Hem CO₂ miktarının azaltılması hem CO₂'in değerli ürünlere dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Karbondioksiti dönüştürmek için elektrokimyasal, biyokimyasal ve fotokatalitik yöntem gibi birçok yöntem vardır. Ancak fotokatalitik yöntemle CO₂'in enerji açısından verimli, hızlı ve oldukça seçici bir dönüşümü, reaksiyon hızını arttırmak için katalizör eklenmesiyle mümkündür. Buna ek olarak fotokatalitik yöntem sürdürülebilir ve çevre açısından güvenlidir. Bu nedenle bu tez çalışması için fotokatalitik yöntem seçilmiştir.

Fotokatalitik yöntem, yapay bir fotosentez olarak da düşünülebilir çünkü ışığa dayalı bir yöntemdir. Aynı zamanda katalizörlere dayanan bir yöntemdir. Bu nedenle yöntemde kullanılacak fotokatalizörün geliştirilmesi yöntem için oldukça önemlidir. Fotokatalizörler ışık altında aktive olan ve katalitik reaksiyonlara neden olan yarı iletken malzemelerdir. Fotokatalizörler, küçük parçacık boyutu için yüksek yüzey alanına sahip olduğu için ürün verimliliğini artırır. Fotokatalizörlerin toksik olmayan doğası ve çevre dostu proses tasarımı olanakları avantajları arasındadır. Ayrıca tek bir kimyasal senteze yönelik seçiciliği arttırmaları. Kısaca etkili bir fotokatalizörün fotoaktivitesinin yüksek olması, toksit olmaması ve ürün verimliliğini artırması beklenir. Dolayısıyla bu tez çalışmasında son yıllarda ortaya çıkan, yeni bir kristal gözenekli malzeme olan metal-organik çerçeveler (MOF) seçilerek üzerinde çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasının temel amacı olarak, MOF bazlı fotokatalizör geliştirilerek CO₂ metanole fotokatalitik yöntemle indirgenmiştir. Bu tekniğin sürdürülebilir olması ve metanol gibi değerli bir ürünün elde edilmiş olması tezin önemini arttırmaktadır. Metanol; kimya, petrokimya, ilaç ve polimer endüstrileri için önemli bir hammadde ve alternatif enerji kaynağı olarak oldukça değerli bir üründür. Bu tez çalışması MOF bazlı fotokatalizörlerin değiştirilmiş formlarını araştırmaya, geliştirmeye, uygulamaya ve fırsatları değerlendirmeye yardımcı olarak literatüre önemli katkılar sunmuştur.

1.1. Karbondioksit

Karbondioksit (CO₂) iki oksijen ve bir karbonun kovalent bağından oluşan bir bileşiktir. Normal şartlarda gaz halindedir, renksiz ve kokusuzdur. Havadan ağırdır. Moleküler formülü CO₂, moleküler ağırlığı ise 44,8 g/mol'dur. Yoğunluğu 1.997 g/L (1 atm ve 0°C'de gaz halde), erime noktası -78°C, kaynama noktası -57°C, suda çözünürlüğü 1,45 g/L, viskozitesi 0.07 cP (-78°C'de), buharlaşma gizli ısı 25,13 kJ/mol ve asitliği 6,35 pK_a ve 10,33 pK_a'dır. Molekül şekli doğrusaldır (O=C=O) ve dipol momenti sıfırdır. Karbondioksitin molekül yapısı Şekil 1'de verilmiştir.

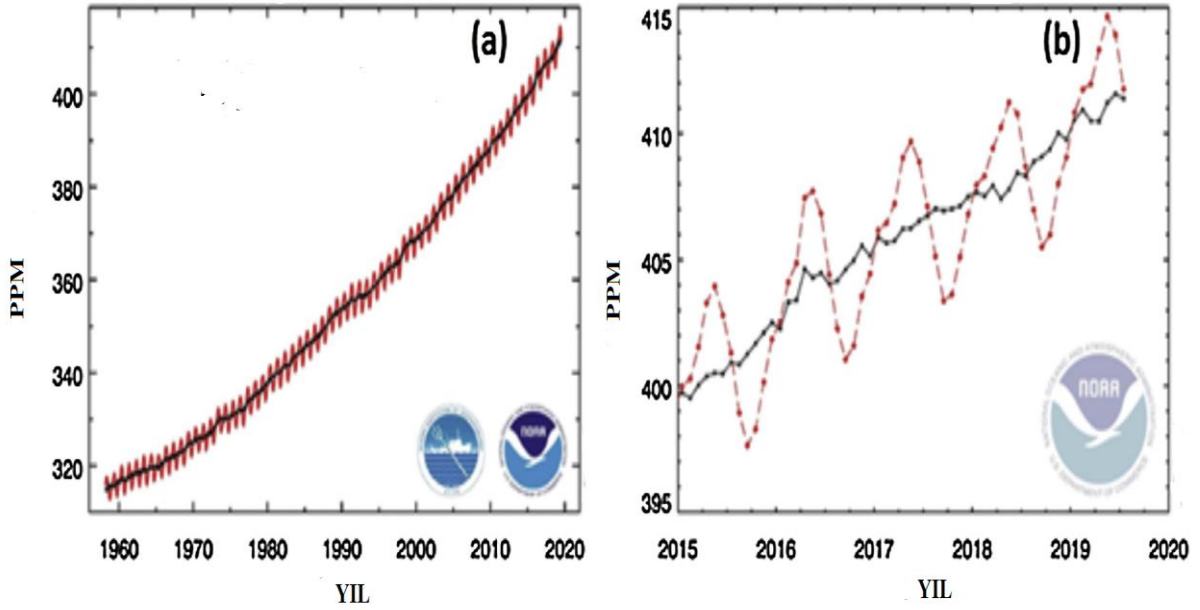


Şekil 1. Karbondioksitin molekül yapısı.

Karbondioksit yansıyan Güneş ışınlarının atmosferden çıkmasını engellediği için küresel ısınmada önemli bir paya sahiptir. Dolayısıyla diğer sera gazlarıyla birlikte küresel ısınmanın neden olduğu çevresel problemlerin ana kaynağı olduğu söylenebilir. Sanayileşmeyle birlikte atmosferdeki CO₂ miktarı hızla artış göstermiştir.

1.2. Atmosferdeki Karbondioksit Artışı

Hızla artan nüfus, sanayileşme ve fosil yakıtların yakılmasının sebep olduğu karbondioksit (CO₂) gazının atmosferdeki artışı ekosistemleri tehdit eden büyük bir problemdir. Mauna Loa Gözlemevi (ABD) tarafından gerçekleştirilen araştırmalara göre, sanayileşme öncesi atmosferik CO₂ seviyesi 280 ppm iken sanayileşme sonrası 400 ppm'e kadar çıkmıştır (Kumar vd., 2020). Mauna Loa Gözlemevi'nde ölçülen 1960–2019 döneminde atmosferik CO₂ konsantrasyonunun gelişimi ve 2015–2020 için Mauna Loa Gözlemevinde kaydedilen CO₂ seviyeleri Şekil 2'de verilmiştir. Sera gazlarının ana kaynaklarından biri olan CO₂ gazı çağımızın en büyük çevresel problemlerinden biri olan küresel ısınmaya ve iklim değişikliklerine sebep olur. Küresel ısınma ve iklim değişiklikleri ise buzulların erimesine sebep olur. Buzulların erimesiyle deniz seviyesi yükselir. Bu da canlı türlerinin yok olmasına yol açar. Dolayısıyla CO₂ emisyonlarını azaltmak bu çevresel sorunların çözümü için öncelikli olmalıdır.



Şekil 2. (a) Mauna Loa Gözlemevi'nde ölçülen 1960–2019 döneminde atmosferik CO₂ konsantrasyonunun gelişimi. (b) 2015–2020 için Mauna Loa Gözlemevinde kaydedilen CO₂ seviyeleri (Kesikli kırmızı çizgi, her ayın ortalamasına ortalanan aylık ortalamaları temsil ederken, siyah çizgi, ortalama mevsimsel döngü için düzeltilmiş değerleri temsil eder) (Kumar vd., 2020).

1.2.1. Karbondioksit Artışının İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

İklim değışikliklerinin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri kabul edilmekle birlikte artan atmosferik CO₂'in insan sağlığına etkileri üzerine çok az sayıda çalışma yapılmıştır. Atmosferik CO₂ miktarı uzun çağlar boyunca 250 ppm civarındaydı. Daha önce de bahsedildiği gibi sanayi devriminden sonra bu değeri 400 ppm'e kadar çıkmıştır. Bu ciddi artışla birlikte insanlar yüksek CO₂'e kronik ve aralıklı maruz kalmalara uyum sağlayamayabilirler. Dahası IPCC'ye (Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli) göre; atmosferik CO₂ konsantrasyonu yüzyılın sonunda 670-936 ppm'e kadar çıkabilir (Jacobson vd., 2019).

Yüksek seviyelerde atmosferik CO₂'e akut maruz kalma; iltihaplanma ve bilişsel bozukluklara yol açarken kronik olarak maruz kalma ise, iltihaplanma, kemik ve böbrek yapısında değışiklikler, davranışsal ve fizyolojik değışiklikler ve stres gibi çok çeşitli sağlık problemlerine yol açabilir. Bu durum vücut ağırlıklarına göre daha fazla hava soluyan bebekler ve gelişmekte olan çocuklar için özellikle riskli olabilir. Ek olarak yaşlılar, sakatlar ve kentsel bölgelerde ikamet eden insanlar riskli gruba dahildir. Uluslararası toplumun halk sağlığı adına artan CO₂ miktarına bir çözüm bulunmalıdır (Jacobson vd., 2019). CO₂ artışının insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri dikkate alındığında CO₂ giderim yöntemleri oldukça önemli bir araştırma konusudur.

1.3. Karbondioksit Giderimi

Artan atmosferik CO₂ miktarını azaltmak için CO₂ giderim yöntemleri hızla büyüyen bir araştırma konusudur. CO₂ giderim yöntemlerine örnek olarak CO₂ ayırım yöntemleri, aminleştirme, CO₂ sıkıştırma ve sıvılaştırma döngüleri, kriyojenik ayırma ve CO₂ yakalama ve depolama yöntemleri örnek olarak verilebilir.

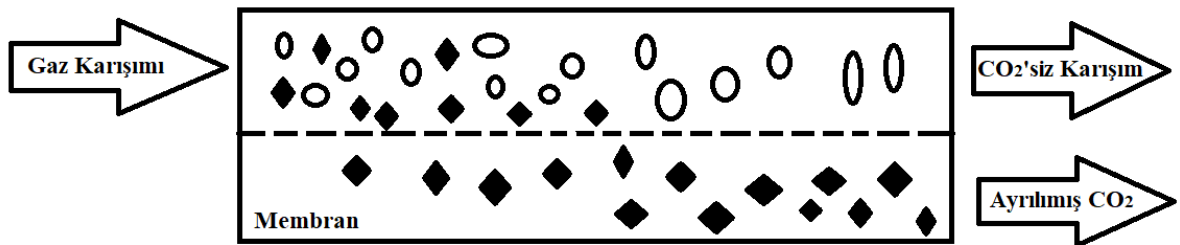
1.3.1. Karbondioksit Ayırımı

Karbondioksit ayırımı için üç temel teknoloji: kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon, absorpsiyon ve membran ayırma prosesleridir. Absorpsiyon yaygın olarak kullanılmaktadır. Absorpsiyon, sıvı sorbentle CO₂'in ayırımı için farklı reaksiyon mekanizmalarıyla yapılır. Absorpsiyon, yüksek kapasitesi ve yüksek absorpsiyon verimliliğine sahip olmasıyla ticari

ölçekte uygulanabilir ancak yüksek enerji kullanımına ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca uçucu bileşiklerin oluşması ve ekipmanların aşınması dezavantajları arasındadır (Ahmed vd., 2020).

Adsorpsiyon prosesinde adsorbantın sistemden verimli bir şekilde uzaklaştırılması gerekir. Bu nedenle iyi bir adsorbent, rejenerasyon ve adsorpsiyon döngü sistemi gereklidir. Basınç ve sıcaklık gibi reaktör koşulları adsorpsiyon performansını etkiler. Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbent elektrostatik ve Van der Waals kuvvetleri ile katı sorbentin yüzeyine çekilir. Adsorbent yüksek yüzey alanına ve gözeneliliğe sahip olmalıdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbent, sorbent yüzeyindeki belirli bölgelere kovalent bağla bağlanır. CO₂'in kimyasal adsorpsiyonu organik amin ve alkali metal gruplarının ya da inorganik metal oksitlerin eklenmesiyle artırılabilir. CO₂ adsorpsiyonu için kullanılan adsorbentlere örnek olarak zeolitler, metal-organik çerçeveler (MOF) ve aktif karbon verilebilir. (Ahmed vd., 2020).

Membran ayırma teknolojisi, yarı geçirgen bir zarla CO₂'in fiziksel olarak ayırımına dayanır (Khalilpour vd., 2015). Membran malzeme olarak, inorganik ve polimer membranlar gibi çeşitli membran malzemeler kullanılır. Membran ile ayırma, düşük maliyet ve düşük enerji gereksinimi açısından avantajlıdır ancak düşük seçicilik ve geçirgenliğe sahiptir (Ansaloni vd., 2017; Bernardo vd., 2009). Yapılan araştırmalara göre CO₂'in membran teknolojisiyle ayırımı için verim %82-88 oranındadır (Ahmed vd., 2020). Şekil 3'te CO₂'in membran ile ayrılmasını gösteren şema verilmiştir.



Şekil 3. CO₂'in membran ile ayrılmasını gösteren şema.

1.3.2. Kriyojenik Ayırma

Kriyojenik ayırma yöntemi yoğuşma ve soğutma ilkelerine dayanır. Kriyonojik ayırma -100°C ila -135°C arasında oldukça düşük sıcaklıkta ve 1atm 'ye yakın düşük basınçta gerçekleştirilir. Kriyojenik ayırmada bir gaz karışımı, sıkıştırma, soğutma ve ayırma proseslerinden geçer. Soğutma-ayırma adımları yüksek enerji gerektirir ve CO_2 ayırımı için proses güvenliği kritik bir sorundur. Ayrıca, bu teknoloji, CO_2 seyreltik olduğunda uygulanması zor olduğu için CO_2 derişik olduğunda uygulanılır (Chakraborty vd., 2020).

1.3.3. Aminleştirme

Nitrojen içeren yapıların çoğu CO_2 gibi zayıf asidik yapıların bağlanmasını sağlayan bazik bölgelere sahiptir. Genellikle bu bölge sp^3 orbitalindeki yalnız elektron çiftidir ve bu elektron çifti çoğunlukla nükleofiliktir, CO_2 ise elektrofiliktir. Bu nedenle elektron açısından zengin amin nitrojene bağlanır. Bu bağ daha güçlü kovalent bağlar içeren CO_2 ve metal oksitler arasındaki bağa göre daha zayıf bir bağdır. Karbonlar yüksek sıcaklıklarda amonyakla işlendiğinde $\cdot\text{NH}_2$, $:\text{NH}$, atomik $\text{N}\cdot$ ve atomik $\cdot\text{H}$ gibi serbest radikallere ayrışır. Bu radikaller karbon yüzeyine saldırabilir. Buna aminleştirme denir. Bu konudaki çalışmaların çoğu CO_2 tutulmasıdır. Aminleştirme birkaç dezavantaja sahiptir. 600°C ila 1000°C arasında değişen yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyar. Titiz ve çok sayıda prosedür içeren adsorbent modifikasyonu gerektirir. Ayrıca sorbentlerin yüzeyinde N- gruplarının homojen dağılımı zordur (Adelodun vd. 2015).

1.3.4. Karbondioksit Sıkıştırma ve Sıvılaştırma Döngüsü

Literatürde CO_2 sıkıştırması için pekçok araştırma olmasına rağmen CO_2 sıvılaştırması için pekaz araştırma vardır. Yöntemde genellikle CO_2 soğutma çevrimi ile sıkıştırıldıktan sonra basınç altında sıvılaştırılır. Bu yöntemde farklı sıkıştırma stratejileri üzerine çalışılmıştır. Ayrıca CO_2 sıvılaştırması için absorpsiyonlu soğutucular ve soğuk deniz suyu kullanarak çalışmalar yapılmıştır. Sıvılaştırmadan önce CO_2 üçlü nokta basıncından (-56°C 'de 5.11atm) daha yüksek bir basınca sıkıştırılmalıdır aksi takdirde katı CO_2 oluşur. Bu yöntemin dezavantajı yüksek enerji gereksinimidir (Alabdulkarem vd., 2012).

1.3.5. Karbondioksit Yakalama ve Depolama Yöntemleri

Karbondioksit yakalanması ve depolanması teknolojileri konularında yapılan çalışmalar Karbondioksit yakalama ve depolama yöntemleri olarak adlandırılır. CO₂ miktarını %80 ila %90 azaltmak mümkündür ancak bu yöntem elektrik maliyetini %35 ila %85 artırır. CO₂ önce yanma ya da proseslerden kaynaklanan diğer gazlardan ayrılmalıdır (Yang vd., 2008).

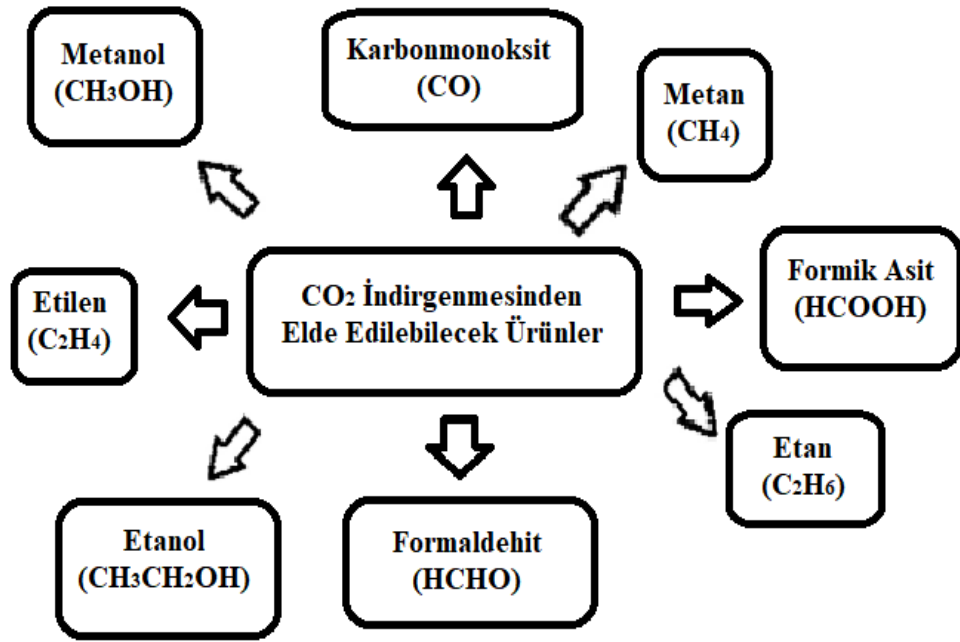
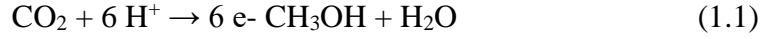
Karbondioksit yakalama yöntemleri üçe ayrılır: yakma işleminden önce CO₂ yakalama, oksijenli yanma ile yakalama işlemi ve yanma sonrası yakalama işlemi. Basınç ve sıcaklık gibi çalışma koşulları her yöntemde farklılık gösterir. Bu nedenle her yöntem özel koşullar ve ek enerji gerektirir. Yakma öncesi yakalama yöntemi, genellikle gübre ve hidrojen üretiminde kullanılır ve yakalanan CO₂'nin konsantrasyonu %15 ile %60 arasında değişmektedir. Ancak gazlaştırma süreci pahalı ve zordur. Oksijenli yanma ile yakalama işlemi düşük maliyetlidir ve kömürle çalışan elektrik santrallerinde kullanılır. Ancak bu yöntemin dezavantajı, oksijenin havadan ayrılmasının ek enerji gerektirmesidir. Yanma sonrası yakalama yönteminde yanmadan sonra oluşan baca gazındaki N₂ ve CO₂ birbirinden ayrılır ve CO₂ tutulur. Endüstride en fazla kullanılan yöntemdir (Ahmed vd., 2020).

Karbondioksit yakalayıcılar ve tutuculara amin çözücüler, membranlar iyonik sıvılar ve MOF'lar örnek verilebilir. CO₂ boru hatları ve sıvılaştırılmış petrol gazlarına (LPG) benzer şekilde gemilerde taşınabilir. CO₂ gözenekli kaya oluşumlarına enjekte edilerek jeolojik olarak depolanabilir. Jeolojik depolama maliyeti en az ve çevre dostu yöntemdir. CO₂ suda çözünmesi sebebiyle denizlere de depolanabilir ancak bu yöntemde deniz canlılarına zarar verebilmesi mümkündür (Yang vd., 2008).

1.4. Karbondioksiti Katma Değerli Ürünlere Dönüştürme

Artan CO₂ miktarını düşürmek için CO₂'i katma değeri yüksek yakıtlara ve kimyasallara dönüştürmek yenilenebilirlik ve sürdürülebilirlik açısından uygun bir yöntemdir. CO₂ indirgenmesinden elde edilebilecek ürünler şekil 4'de gösterilmiştir. Metanol (CH₃OH), CO₂ indirgenmesinden elde edilebilecek ürünlerden bir tanesidir. Metanol; kimya, petrokimya, ilaç ve polimer endüstrileri için önemli bir hammadde ve alternatif enerji kaynağıdır. Birçok organik bileşik için birincil hammadde kaynağı olmakla

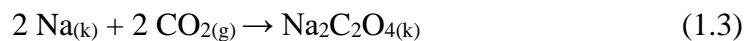
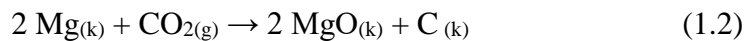
birlikte boya, silikon ve plastik gibi çeşitli kimyasallar için önemli bir ara maddedir. Günümüzde, metanolün yaklaşık %37'si ulaşımda ve enerji üretiminde yakıt olarak kullanılmaktadır (Chakraborty vd., 2020). Dolayısıyla CO₂ indirgenmesi sonucu metanol elde etmek oldukça faydalı ve istenen durumlardan biridir. Metanol sentez tepkimesi aşağıda verilmiştir:



Şekil 4. CO₂ dönüşümünden elde edilebilen kimyasal bileşiklerin listesi.

1.5. Karbondioksit İndirgenme Yöntemleri ve Fotokataliz Yöntemi

Karbondioksiti dönüştürmek için kimyasal, elektrokimyasal, biyokimyasal ve katalitik yöntem gibi birçok yöntem vardır. Metallerle son derece yüksek sıcaklıklarda CO₂ kimyasal olarak indirgenebilmektedir. Fotokimyasal indirgenme belli dalga boylarında ışınlar gönderilerek yapılan indirgenme yöntemidir. Kullanılan dalga boyuna göre elde edilen ürün ve ürün miktarı değişim gösterir. Termokimyasal indirgenme ise yüksek sıcaklıklarda katalizör (Ce⁺⁴ vb.) varlığında gerçekleştirilen indirgenme yöntemidir. Sıcaklık koşulu 900°C'den yüksek olmalıdır (Mamur, 2010). Kimyasal indirgenmeye ait örnek tepkimeler aşağıda verilmiştir:



İki elektrot arasında elektrik enerjisinin uygulandığı elektrokimyasal indirgeme yöntemi, oda koşullarında gerçekleşmesi ve yüksek basınç şartı olmaması gibi hafif koşullar altında karbondioksit dönüşümünü sağlar (Tjandra vd., 2018). Elektrokimyasal yöntemin yüksek işletme maliyeti nedeniyle endüstriyel boyutta uygulanabilmesi henüz mümkün değildir. Bununla birlikte bu yöntemde kullanılan elektrik enerjisi yine CO₂ miktarını artıran fosil yakıtlara dayalıdır.

Biyokimyasal yöntemle belirli mikroorganizmalar kullanılarak biyoyakıtlar üretilebilir fakat bu yöntemin endüstriye uygun olmaması, mikroorganizmaların aşırı duyarlılığı gibi dezavantajları vardır (Ramyashree vd., 2021). *Methanobacterium thermoautotrophicum* bakterisiyle yapılan çalışmalarda yataklı reaktör içerisinde %80 verim elde edilmiştir (Jee vd., 1998). Tablo 1’de farklı alglerin CO₂ dönüştürme kapasitesi listelenmiştir (Ramyashree vd., 2021).

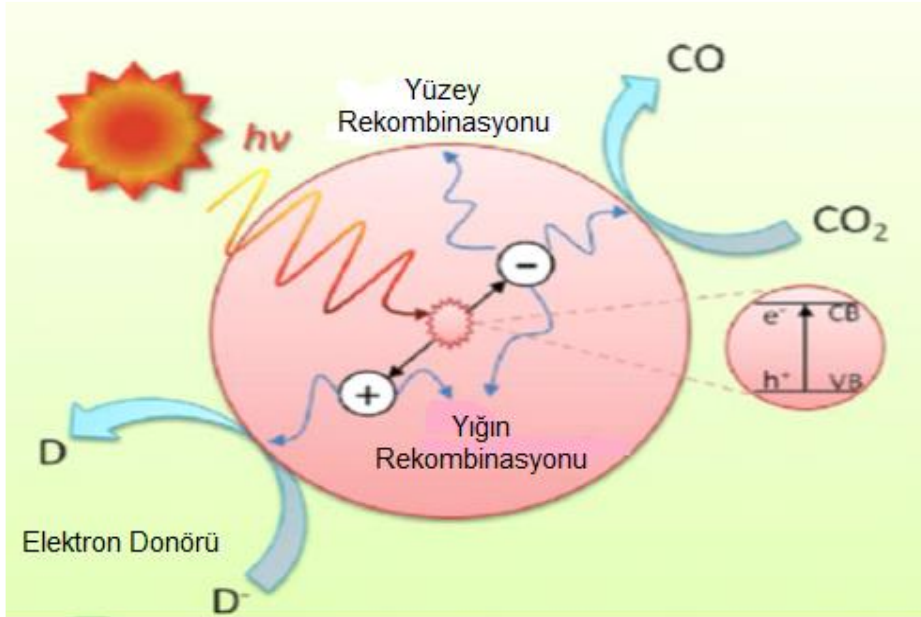
Tablo 1
Farklı alglerin CO₂ dönüştürme kapasitesi (Ramyashree vd., 2021)

Alg Türü	CO ₂ Dönüşüm Kapasitesi ($\mu\text{mol/g.h}$)
<i>Chlorella vulgaris</i>	591-5909
<i>Aphanothece microscopic negali</i>	136-1364
<i>Nannochloris spp.</i>	57-569
<i>Scenedesmus obliquus</i>	19-188
<i>Chlorella emersonii</i>	7-73

Katalitik yöntemle CO₂’in enerji açısından verimli, hızlı ve oldukça seçici bir dönüşümü, reaksiyon hızını artırmak için katalizör eklenmesiyle, mümkündür. Buna ek olarak katalitik yöntemler içinde termal enerjiye dayanan termalkataliz ya da elektrik enerjisine dayanan elektrokataliz yerine güneş ışığına dayalı fotokatalitik yöntemin kullanılmasıyla sürdürülebilir ve çevre açısından güvenli bir şekilde CO₂ dönüşümü sağlanabilir. Fotokatalitik yöntem yapay bir fotosentez olarak da düşünülebilir (Tjandra ve Huang, 2018).

Fotokataliz yöntemi, yüksek sıcaklık, yüksek enerji girdisi gerektirmezken elektrokimyasal, kimyasal ve biyolojik yöntemler yüksek sıcaklık ve yüksek enerji girdisi

gerektirir. Ancak ürün seçiciliği ve fotokatalitik aktivite düşüktür. Bu problemler iki yöntemle çözülebilir: yeni fotokatalizörler geliştirmek ve fotoreaktörün tasarımı (Yaashikaa vd., 2019). Bu tez çalışmasında yeni katalizörlerin geliştirilmesi yöntemine odaklanılmıştır. Gözenek dokusu modifikasyonu, yüzey hassaslaştırma ve bant aralığı iyileştirme fotokatalizör geliştirmek için kullanılan birkaç tekniktir (Yaashikaa vd., 2019).



Şekil 5. Fotokatalitik indirgenme yönteminin basitleştirilmiş şeması (Nikokavoura ve Trapalis 2017).

Fotokatalitik İndirgenme yönteminin çalışma prensibini inceleyecek olursak, CO₂'in fotokatalitik indirgenmesi iki adım içerir: su hidrojene bölünür ve hidrojen, farklı tipteki hidrokarbon ürünlerini sentezlemek için CO₂ indirgenmesinde kullanılır. Fotokatalitik indirgenme yönteminde, ışık katalizör yüzeyine çarpar ve çok sayıda elektron (e⁻) ve hole (h⁺) çifti üretir, çünkü foton enerjisi, katalizör materyali tarafından alınan bant aralığı enerjisine eşit veya daha büyüktür. İndirgeme işlemleri sırasında üretilen elektronlar ve hole çiftleri son ürünleri üretir (Chakraborty vd., 2020). Fotokatalitik indirgenme yönteminin basitleştirilmiş şeması Şekil 5'te gösterilmiştir ve kısaca fotokatalizin çalışma prensibi üç adımda özetlenebilir (Tjandra ve Huang, 2018):

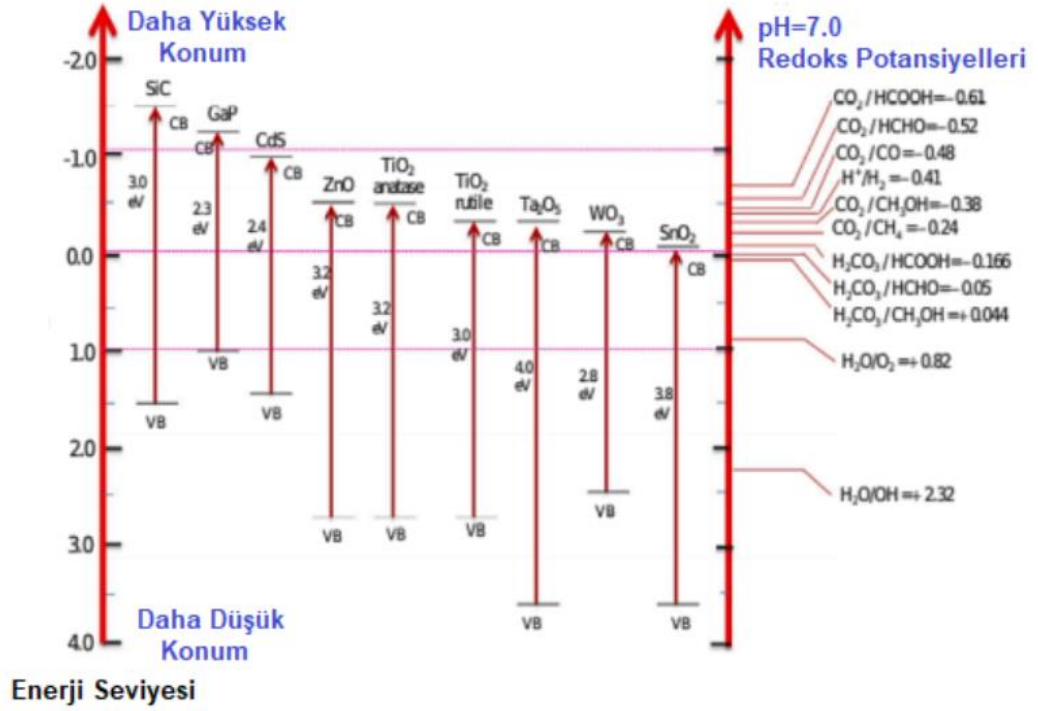
1. Uygun ışık altında yük taşıyıcılarının veya elektron-hole çiftlerinin üretilmesi,
2. Yük taşıyıcılarının ayrılması ve taşınması,
3. Yüzey türleri ve yük taşıyıcıları arasında katalitik reaksiyonlar.

1.6. Fotokatalizörler

Fotokataliz yöntemi, katalizör kullanımına ve ışığa dayalı bir yöntemdir. Dolayısıyla fotokataliz yönteminin ayrılmaz bir parçası fotokatalizörlerdir. Fotokatalizörler ışık altında aktive olan ve katalitik reaksiyonlara neden olan yarı iletken malzemelerdir. Fotokatalizörler, küçük parçacık boyutu için yüksek yüzey alanına sahip olduğu için ürün verimliliğini arttırmalar. Fotokatalizörlerin toksik olmayan doğası ve çevre dostu proses tasarım olanakları avantajları arasındadır. Ayrıca tek bir kimyasal senteze yönelik seçiciliği arttırmalar (Chakraborty vd. 2020). Nikokavoura & Trapalis tarafından tanımlanan fotokatalizör sınıflandırılması (Nikokavoura ve Trapalis, 2017):

1. İnorganik: tek metal oksitler, karışık metal oksitler, metal oksit kompozitleri, katmanlı çift hidroksitler ve tuz kompozitleri,
2. Karbonlu: grafen (GR), karbon nanotüpler (CNT'ler) ve g-C₃N₄ kompozitleri,
3. Hibrit organik-inorganik fotokatalitik malzemeler.

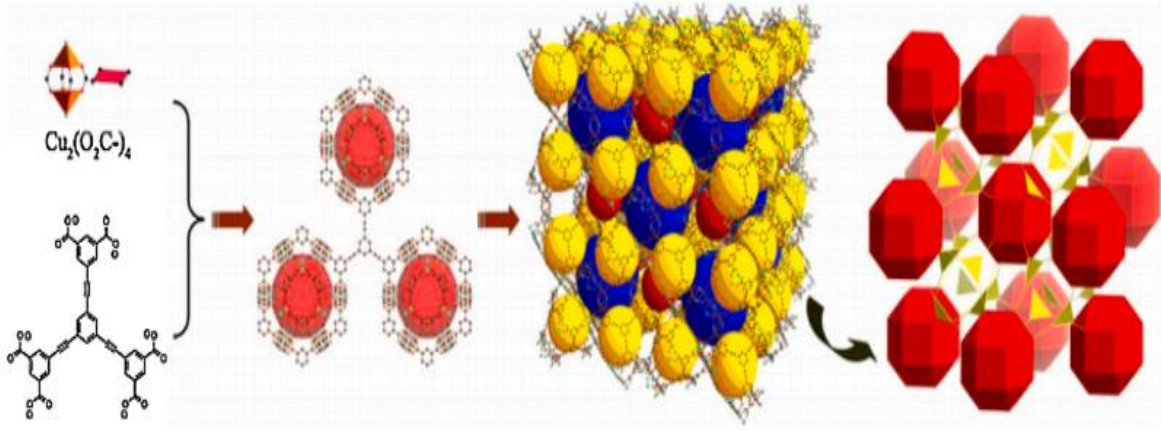
TiO₂ toksik olmaması, yüksek aktivitesi ve kararlılığı nedeniyle en çok kullanılan fotokatalizördür. TiO₂ ile ilgili sorun, onu sadece UV ışığı altında aktif hale getiren geniş bant aralığı (yaklaşık 3.2 eV) ve yüksek elektron-hole rekombinasyonudur. Düşük bant aralığına sahip fotokatalizör, görünür ışık altında kolayca uyarılabilir olduğundan daha çok tercih edilir. Görünür ışığa duyarlı katalizör oluşturmak için malzemeye katkı maddesi eklenmesi veya asil metallerin dahil edilmesi yaygındır. Ek olarak, fotokatalitik performansı ayarlamak için katalizörde ve desteğinde fiziksel değişiklikler yapılabilir (Abdullah vd., 2015; Meng vd., 2014). Etkili bir katalizör geliştirmenin yollarını özetlemek gerekirse iki kritik nokta vardır. Birincisi, bant aralığını azaltarak görünür ışık absorpsiyonunu arttırmaktır. İkincisi, fotoindüklenmiş yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu sınırlamaktır (Tahir ve Amin, 2013). Şekil 6'da, pH 7'deki yaygın yarı iletken fotokatalizörlerin bant enerjileri ve ilişkili redoks potansiyelleri gösterilmiştir. Fotokatalizörleri geliştirmek için CO₂ dönüştürme özelliklerine sahip yeni bir gözenekli kristal malzeme sınıfı olan MOF'lar da seçenek dahilindedir.



Şekil 6. pH 7'deki yaygın yarı iletken fotokatalizörlerin bant enerjileri ve ilişkili redoks potansiyelleri (Tahir ve Amin, 2013).

1.6.1. Metal-Organik Çerçeve (MOF) Fotokatalizörler

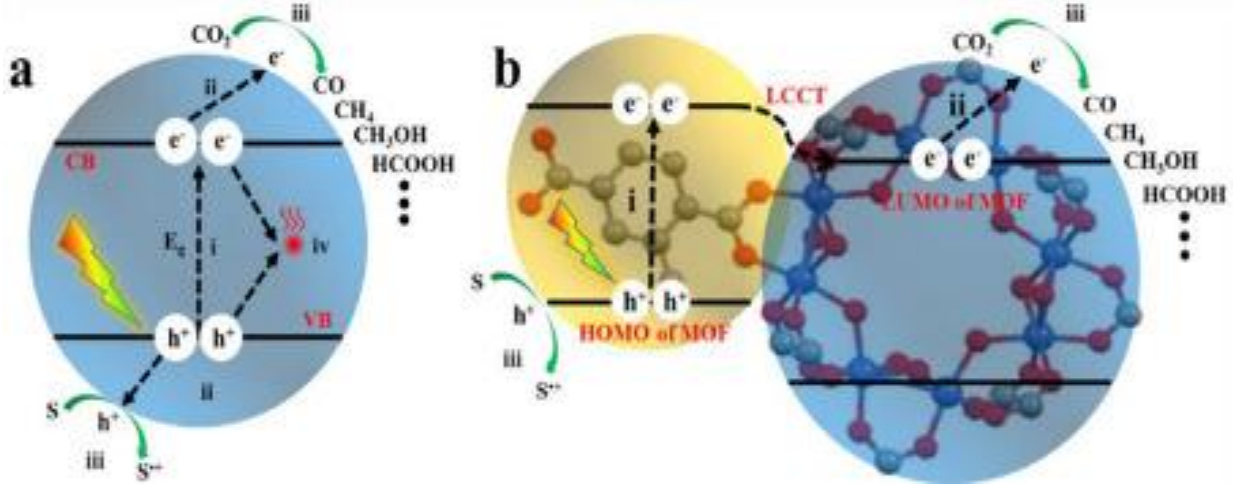
Son yıllarda yeni bir kristal gözenekli malzeme sınıfı, metal-organik çerçeveler (MOF), ortaya çıkmıştır. Bu da kimya ve malzeme biliminde geliştirmeye açık bir potansiyel ortaya çıkarmıştır. MOF'lar, metal iyonları ve organik ligant gruplarının birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır. MOF'lar ile gaz depolama, ayırma, kataliz, ilaç salınımı gibi birçok uygulama alanında araştırmalar yapılmaktadır (Güçlü, 2020). MOF tabanlı malzemelerin temel özellikleri, yüksek gözenekliliğe, yüksek yüzey alanına, ayarlanabilir yapıya ve çoklu aktif bölgelere sahip olmasıdır (İdris vd., 2022). MOF'lar sentezlenirken yapılarındaki metal iyonları ve organik ligantların bir araya gelme şekillerine bağlı olarak tasarlanabilir. Böylece MOF'ların yapıları ve özellikleri sentezleme sırasında ayarlanabilir. Ayrıca sentez sonrası modifikasyonlar da mümkündür. Yüksek kristallikteki MOF'lar hidrotermal sentez ve solvotermal sentezle sentezlenebilmektedir. Ancak ultrasonik sentez, katı hal sentezi ve mikrodalga sentezi gibi farklı yöntemlerle de MOF'ların sentezi üzerine çalışılmaktadır (Güçlü, 2020). Şekil 7'de MOF'ların üç boyutlu yapısı gösterilmiştir.



Şekil 7. Metal-organik çerçevelerin 3D yapısı (Ramyashree, vd, 2021).

Son yıllarda yüksek fotoaktivitesi ve ürün seçiciliği nedeniyle etkin bir fotokatalizör olarak metal-organik çerçeveler (MOF) üzerinde çalışılmaktadır. Yarı iletkenler ve MOF bazlı malzemeler üzerinde fotokatalitik CO₂ indirgemesindeki farklı adımların şematik gösterimi Şekil 8’de verilmiştir. MOF’ların fotokatalitik aktivitesi; yüzey modifikasyonu, diğer yarı iletkenlerle yapılanma, metal nanoparçacıklarla katkılama ve MOF kompozitleri oluşturma ile daha da artırılabilir (Ramyashree vd., 2021). Fotokatalitik CO₂ indirgenmesi için katalizör olarak MOF’ların uygulanmasının avantajları (Li ve Zhu, 2020):

1. MOF bileşenlerinin yapısal çeşitliliği ve tasarlanabilirliği farklı MOF’lar oluşturabilir. Böylece moleküler düzeyde katalizör tasarımı gerçekleştirilebilir.
2. MOF’ların yüksek gözenekliliği ve aktif bölgeleri kataliz boyunca verimli kütle aktarımı sağlar.
3. MOF’ların moleküler düzeyde tasarlanabilirliği; fotokataliz mekanizmasını ve reaksiyon sürecini incelemeyi mümkün kılar.
4. Yarı iletken fotokatalizinin bir zorluğu, yarı iletkenlerin görünür ışığa karşı foto tepkiyi sınırlayan geniş bant aralıklarıdır. Fakat MOF’lar yapıları nedeniyle yarı iletken fotokatalizörlerin geliştirilmesi için aranan özelliklerin çoğunu birleştirir. Tüm bu avantajlarla MOF’lar kendini geleneksel gözenekli malzemelerden ayırır ve fotokatalitik indirgenme için başarıyla uygulanabilir.



Şekil 8. (a) yarı iletkenler ve (b) MOF bazlı malzemeler üzerinde fotokatalitik CO₂ indirgenesindeki farklı adımların şematik gösterimi (Li ve Zhu, 2020).

MOF'ların avantajlarına dayanarak çeşitli MOF'larla CO₂'in indirgenmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalardan MOF fotokatalizörler hakkında bazı önemli bilgi çıkarımları elde edilmiştir. MOF'lar için geniş ışık absorpsiyonlu ligandların birleştirilmesi, fotokatalizör olarak geliştirilmesi açısından oldukça önemlidir. Özellikle NH₂- grubuna sahip ligandlar, porfirin/metal-porfirin ve metal kompleksi, MOF'ları görünür ışık bölgesine kaydırır ve fotokatalitik CO₂ indirgenmesi için MOF fotokatalizörlerinin üretiminde yaygın olarak kullanılır (Li ve Zhu, 2020). Bu nedenle bu tez çalışmasında, fotokatalizör olarak bakır (Cu) bazlı NH₂- grubuna sahip MOF (Cu-MOF-NH₂) sentezlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca literatür çalışmaları; TiO₂'in fotokataliz indirgenme yönteminde kullanılan ancak geliştirilmesi gereken bir fotokatalizör olduğunu onaylamıştır. Bununla birlikte literatür çalışmaları TiO₂'i geliştirmek için MOF kullanılabileceğini de göstermiştir. Böylece bu tez çalışmasında; CO₂'in metanole fotokatalitik indirgenmesini sağlamak amacıyla fotokatalizör olarak bakır bazlı MOF (Cu-MOF ve Cu-MOF-NH₂) ve ayrıca TiO₂ katkılı MOF (TiO₂/Cu-MOF ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂) sentezlenmiştir ve karşılaştırılmıştır. Daha önce literatürde böyle bir çalışma yapılmamıştır. Özellikle TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü ilk kez bu çalışmada sentezlenmiştir. MOF'un bakır bazlı seçilmesinin sebebi ise literatür araştırmasında bakırın metanol dönüşümünü yükselttiği görülmüştür. Dolayısıyla ışık altında CO₂ indirgenmesi ve metanole dönüşüm verimini yükseltmek hedeflenmiştir.

İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Fotokatalitik indirgenme için fotokatalizör seçimi oldukça kritiktir. Bu nedenle araştırmacılar tarafından pekçok fotokatalizör üzerinde çalışılmıştır. Bu bölümde fotokatalizörler üzerine yapılan çalışmalar yer alacaktır.

2.1. Fotokatalitik İndirgenme Üzerine Yapılan Bazı Çalışmalar

TiO₂, ZnO, CdS ve Fe₂O₃ gibi birçok yarı iletkenin fotokatalizör olarak kullanıldığı rapor edilmiştir (Uddin vd., 2015). TiO₂ toksik olmaması, yüksek aktivitesi ve kararlılığı nedeniyle en çok kullanılan fotokatalizördür. Ancak TiO₂ ile ilgili sorun, onu sadece UV ışığı altında aktif hale getiren geniş bant aralığı (yaklaşık 3.2 eV) ve yüksek elektron-hole rekombinasyonudur (Abdullah vd., 2015). ZnO ve CdS, TiO₂'den daha az fotoaktiftir ve çözeltiye Cd²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarını salma gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Low vd., 2015).

Li vd. (2012), Bi₂S₃, CdS ve Bi₂S₃/CdS fotokatalizörlerinin CO₂'i CH₃OH'e dönüştüren görünür ışık ışınımı altında fotokatalitik aktivitelerini araştırmıştır. Elektron-hole çiftlerinin rekombinasyonu, güneş enerjisinin daha az etkinliği ve CO₂'nin zayıf yakalama yetenekleri nedeniyle, ZnO, TiO₂, CdS, SrTiO₃, ZnSnO₄ ve ZnGa₂O₄ gibi metal oksit yarı iletkenlerinin, biyoyakıtlara çok daha az dönüşüm verimliliğine sahip olduğu bulunmuştur (Li vd., 2012). Bakır, CO₂ indirgenmesi için bir başka popüler katalizördür. Bununla birlikte, zayıf katalitik performans ve düşük adsorbe edilmiş molekül bağlanması gösterir (Tjandra ve Huang 2018).

Abdullah vd. (2015), görünür ışık altında CeO₂ üzerinde stabilize TiO₂ kullanmıştır. CeO₂'nin kristal boyutunu azalttığı, yüzey alanını arttırdığı, bant aralığı enerjisini ve elektron-hole rekombinasyon oranını düşürdüğü bulunmuştur. Saf TiO₂ kullanımına kıyasla metanol verimi 3 kat daha yükselttiği gözlenmiştir. Bu da görünür ışığa duyarlı katalizör geliştirmek için geniş bant aralıklı malzemeye katkı maddesi veya katalizör desteğinin dahil edilebileceğinin bir örneğidir (Abdullah vd., 2015).

Katkılama ve destek ilavesine ek olarak, fotokatalitik performansı ayarlamak için katalizörde ve desteğinde fiziksel değişiklikler yapılabilir (Tjandra ve Huang 2018).

Fotokatalitik aktiviteyi iyileştirmek için bant aralığı ayarlama, morfoloji kontrolü ve metal katkılama gibi farklı stratejiler izlenir (Ramyashree vd. 2021).

Andre Geim ve Konstantin Novoselov (2021) tarafından keşfedilen 2D olan ve altıgen yapıya sahip tek katmanlı karbon olan grafen oldukça ilginç bir fotokatalizördür. Grafen nano levhalar mükemmel yarı iletken özelliklere, esnekliğe, yüksek şeffaflığa ve geniş spesifik yüzey alanına sahip akıllı bir malzemedir. Mükemmel elektronik iletkenlik, iyi optik geçirgenlik ve üstün kimyasal kararlılık gibi çeşitli özelliklere sahiptir. Grafen, yük transferini yoğunlaştırdığı ve elektron-hole çiftlerinin rekombinasyonunu azalttığı için yetkin bir elektron yakalayıcıdır. Grafen bazlı kompozit fotokatalizörler, güneş enerjisi dönüşümüne yönelik verimliliği artırarak performansın iyileştirilmesi için uygun bir strateji haline gelmiştir (Ramyashree vd. 2021).

Yüksek performanslı fotokatalizörün tasarımı için, aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen ve grafit karbon nitrür gibi bazı karbonlu malzemelerle birleştirilmiş yarı iletkenler, yalnızca elektron-hole rekombinasyonunu azaltmakla kalmaz, aynı zamanda yüksek derecede substrat yakalar, böylece dönüşüm verimliliğini artırır (Gusain vd., 2016). Gusain vd. (2016), görünür ışık altında CuO nanoçubuklar, indirgenmiş grafen oksit (rGO)-Cu₂O ve rGO-CuO arasındaki performansı karşılaştırmıştır. Saf CuO nanoçubuklarının, diğer ikisine kıyasla çok düşük aktiviteye ve sırasıyla 5 ve 7 kat daha az verime sahip olduğu gözlenmiştir (Gusain vd., 2016).

Yarı iletkenlerle birleştirilmiş grafen ve grafen türevleri, su varlığında CO₂ dönüşümü için fotokatalizör görevi görür. Farklı fotokatalizörlerin verimleri, grafenin farklı özellikleri ile değişebilir ve bu problem uygun bir yardımcı katalizör kullanılarak çözülebilir. Bazı metal nanopartiküller, TiO₂ iletim bandından serbest elektronları yakalayabilir ve elektron-hole rekombinasyonunu azaltarak CO₂'nin su ile fotokatalitik dönüşümünü artırabilir. Metaller arasında Pd, Au, Ag ve Cu çoğunlukla hidrojen oluşumunu önlerken CO₂ dönüşümünü artırmak için kullanılır. (Yang ve Xu, 2016).

2.1.1. MOF Fotokatalizörler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Fotokatalizörleri geliştirmek için CO₂ dönüştürme özelliklerine sahip yeni bir gözenekli kristal malzeme sınıfı olan MOF'lar da seçenek dahilindedir. MOF'lar, metal iyonları ve organik ligant gruplarının birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır. MOF'lar ile gaz depolama, ayırma, kataliz, ilaç salınımı gibi birçok uygulama alanında araştırmalar yapılmaktadır (Güçlü, 2020). MOF tabanlı malzemelerin temel özellikleri, yüksek gözenekliliğe, yüksek yüzey alanına, ayarlanabilir yapıya ve çoklu aktif bölgelere sahip olmasıdır (Idris vd., 2022). MOF'lar sentezlenirken yapılarındaki metal iyonları ve organik ligantların bir araya gelme şekillerine bağlı olarak tasarlanabilir. Böylece MOF'ların yapıları ve özellikleri sentezleme sırasında ayarlanabilir. Ayrıca sentez sonrası modifikasyonlar da mümkündür. Yüksek kristallikteki MOF'lar hidrotermal sentez ve solvotermal sentezle sentezlenebilmektedir. Ancak ultrasonik sentez, katı hal sentezi ve mikrodalga sentezi gibi farklı yöntemlerle de MOF'ların sentezi üzerine çalışılmaktadır (Idris vd., 2022).

Wang vd. (2019), tarafından yapılan çalışmada, CTU/TiO₂ kompozit fotokatalizörleri, hidrotermal yerinde büyüme yöntemiyle başarıyla hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitler, saf TiO₂ veya CTU ile karşılaştırıldığında CO₂ indirgenmesi için önemli ölçüde iyileştirilmiş fotokatalitik aktivite sergilemiştir. Kompozit fotokatalizör CTU/0.6TiO₂, saf TiO₂'e kıyasla 7 kat geliştirilmiştir. Ayrıca, CTU MOF, TiO₂ partiküllerinin dağılımını büyük ölçüde iyileştirebilmiştir. Ek olarak, hazırlanan CTU/TiO₂ kompozitleri, CO₂'nin fotokatalitik indirgenmesi sırasında oldukça kararlı geri dönüştürülebilirlik sergilemiştir. Bu çalışmanın sonucu, CO₂'nin verimli foto-indirgenmesi için MOF tabanlı hibrit nanomalzemelerin rasyonel tasarımına yeni bakış açıları sağlamıştır (Wang vd., 2019).

Zhao vd. (2022), CO₂ indirgenmesi için yüksek fotokatalitik aktivitelere sahip 2D Zn-MOF/BVON'u başarıyla sentezlemiştir. Yapılan çalışmaya göre yüksek verimli CO₂ indirgenmesi için BVON ve Zn-MOF arasındaki boyut uyumlu arayüz ve CO₂ indirgenme sürecini hızlandırmak için katalitik alanlar olarak dağılmış olan metal düğüm Zn₂(COO)₄ oldukça önemlidir. (Zhao vd., 2022).

Crake vd. (2017), tarafından yapılan çalışmada TiO₂/MOF nanokompozitleri sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada, kimyasal stabilitesi ve görünür ışık absorpsiyonu nedeniyle MOF olarak NH₂-UiO-66 seçilmiştir. Kompozitler, H₂ varlığında karbonmonoksit fotokatalitik CO₂ indirgenmesi sergilemiştir. Yapılan çalışmaya göre, NH₂-UiO-66'nın kullanılmasıyla TiO₂'ye göre fotokatalitik CO₂ indirgenmesi büyük ölçüde iyileşme göstermiştir (Crake vd., 2017).

Tablo 2

CO₂'in metanole fotokatalitik indirgenmesi için kullanılan bazı MOF bazlı fotokatalizörler (Bhardwaj vd., 2021.)

No	MOF	Boyut (nm)	Reaksiyon Koşulu (Sıcaklık, Basınç)	Metanol Üretimi	Referans
1	HKUST-1	59	-	12.4 mg L ⁻¹ h ⁻¹	Zhao vd. (2017)
2	HKUST-1	5	-	5.62 x 10 ⁶ mol m ⁻² s ⁻²	Albo vd. (2017)
3	Ru katkılı-HKUST-1	149	-	%42.2	Perfecto-Irigaray vd. (2018)
4	Ti/TiO ₂ -ZIF-8	50-57	-	0.7 mmol L ⁻¹	Cardaso vd. (2018)
5	Cu@UiO-66	18	175 °C, 1 MPa	3.7 x 10 ⁻³ s ⁻¹	Rungtaweevoranit vd. (2016)
6	Cu@ZIF-8/ZnO/Cu	0.180	259 °C, 4.5 MPa	933 g kcat ⁻¹ h ⁻¹	Hu vd. (2019)
7	Cu/UiO-66(Ce/Zr)	63	200 °C, 1.8 MPa	275 μmol.h ⁻¹ g ⁻¹	Stawowy vd. (2019)
8	Cu/Zr-UiO-66-3-COOH	19	220 °C, 0.2 MPa	381.5 μmol.h ⁻¹ g ⁻¹	Kobayashi vd. (2019)
9	Pt/UiO-67	0.7	170 °C, 0.8 MPa	-	Gutterød vd. (2020)

Su vd. (2017), görünür ışık altında CO₂ indirgenmesi için çeşitli UiO-66-NH₂ bileşimine sahip kompozitler (Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/UiO-66-NH₂) üzerine çalışmıştır. UiO-66-NH₂'in Cd_{0.2}Zn_{0.8}S'in fotoaktivitesini artırdığı gözlenmiştir. Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/UiO-66-NH₂ ile yapılan çalışmalarda saf Cd_{0.2}Zn_{0.8}S ile yapılan çalışmalardan daha yüksek metanol oluşum oranı (3,4 kat) elde edilmiştir. CH₃OH üretim oranı 6.8 μmol.h⁻¹g⁻¹ bulunmuştur. Fotokatalitik aktivitedeki artışın sebebi Cd_{0.2}Zn_{0.8}S ve UiO-66-NH₂ arasındaki verimli yük ayrımı ve yük transferine dayandırılmıştır (Su vd. 2017). Başka bir çalışmada UiO-66-NH₂ desteği üzerindeki bakır tek atomları görünür ışık altında CO₂ indirgenmesi için geliştirilmiştir.

Metanol üretim oranı $5.33 \mu\text{mol.h}^{-1}\text{g}^{-1}$ bulunmuştur. Bu oran saf UiO-66-NH_2 ve Cu nanoparçacıkları/ UiO-66-NH_2 kompozitine kıyasla daha yüksektir (Wang vd., 2020).

Liu vd. (2017), $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanotüpleri üzerinde ZIF-8 biriktirerek ZIF-8/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ kompozitleri geliştirmiştir. ZIF-8/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ kompozitlerinin $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanotüplerinden daha yüksek fotoaktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. ZIF-8/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ kompoziti altında metanol üretim oranı $0.75 \mu\text{mol.h}^{-1}\text{g}^{-1}$ bulunmuştur. ve $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanotüpleri için üretim oranı $0.49 \mu\text{mol.h}^{-1}\text{g}^{-1}$ bulunmuştur. (Liu vd., 2017). Maina vd. (2017), hızlı termal biriktirme yöntemiyle membran reaktörde Cu katkılı TiO_2 ile ZIF-8 ($\text{Cu-TiO}_2\text{@ZIF-8}$) filmlerini geliştirmiştir. UV ışınması altında $\text{Cu-TiO}_2\text{@ZIF-8}$ filminin yüksek fotoaktivite sergilediği gözlenmiştir. Saf ZIF-8 filmlerine kıyasla CH_3OH veriminin %50 arttığı gözlenmiştir (Maina vd., 2017). Şimdiye kadar, HKUST-1 (CuBTC), ZIF-8, ZIF-9, MIL-125, MIL-101, MIL-100(Fe), CPO-27-Mg ve UiO-66-NH_2 gibi MOF'lar MOF/ TiO_2 kompozitleri oluşturmak için kullanılmıştır (Wang vd., 2020).

Sadeghi vd. (2018), tarafından yapılan çalışmada UV ışık ve görünür ışık altında CO_2 indirgenmesi için porfirin bazlı metal organik çerçeve (P/MOF) geliştirilmiştir. Bu porfirin bazlı MOF'lar Zn, Al ve Co gibi metaller kullanılarak metal porfirin bazlı MOF'lar (M/PMOF) olarak geliştirilmiştir. XRD, SEM, FTIR, UV-Vis spektroskopisi ile yapılan karakterizasyon testleri sonucunda Al/PMOF'un en yüksek CO_2 fotoredüksiyon dönüşümüne (%4.3) sahip olduğu gözlenmiştir (Sadeghi vd., 2018). Nadeem vd. (2018), tarafından Cu-porfirin aşılınmış Ti-MCM-48 ile görünür ışık altında CO_2 indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Si/Ti ağırlık oranları 100, 50, 25 olan Ti-MCM-48 fotokatalizörleriyle yapılan çalışmada Si/Ti ağırlık oranı 25 olan fotokatalizör en yüksek fotokatalitik metanol verimini ($85.88 \mu\text{mol.h}^{-1}\text{g}^{-1}$) göstermiştir. Cu-porfirin ile aşılınmış Ti-MCM-48 (25) fotokatalizörü ise $297 \mu\text{mol.h}^{-1}\text{g}^{-1}$ metanol verimi göstermiştir (Nadeem vd., 2018).

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde deneysel aşamada kullanılan malzemeler ve yöntemler yer alacaktır.

3.1. Malzemeler

Bakır bazlı MOF'un sentezi için Bakır (II) nitrat trihidrat, aminotereftalik asit ile tereftalik asit kullanılmıştır. Çözücü olarak N,N-dimetilformamid (DMF) ve metanol kullanılmıştır. Yıkama işlemleri için DMF ve metanolün yanı sıra etanol de kullanılmıştır. Ayrıca titanyum dioksit (TiO₂) katkılı MOF sentezlenmiştir. Fotoaktivite testleri için metilen mavisi ve 46 W UV ışık kullanılmıştır. Karbondioksit İndirgenme reaksiyonları için saf CO₂, saf su ve 400 W UV ışık kullanılmıştır.

3.2. Analiz Yöntemleri

Sentezlenen MOF bazlı fotokatalizörün karakterizasyon testleri yapılmıştır. Buna göre, fotokatalizör X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey alanı ölçümü (BET) ve fotoaktivite testleri yapılmıştır. Bu testlerle faz yapısı, optik özellikleri, morfolojik ve yapısal karakterizasyonu belirlenmiştir. Karbondioksit indirgenmesi sonucu elde edilen metanolün analiz testleri ise GC-MS cihazıyla yapılmıştır.

3.2.1. X-ışını Kırınımı (XRD)

X-ışını difraktometresi (XRD), kristal fazların kendine özgü atomik dizilimleriyle X-ışınlarını karakteristik bir düzenle kırmasına dayanır. Bu kırınım profilleri kristalleri tanımlar. X-ışını kırınımı, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez. X-ışını kırınımı yöntemiyle yapılabilecek analizler şunlardır; toz, katı ve ince film şeklindeki örneklerde fazlar, fazların miktarı, kristal boyutu ve yapıdaki değişimler hakkında bilgi verir. Bu tez çalışmasında, fotokatalizörlerin faz yapısını belirlemek için XRD kullanılmıştır.

3.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), moleküllerin yapısındaki bağların tanımlanmasıyla sıkça kullanılan bir yöntemdir. FTIR yöntemi, molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, bağların titreşim ve dönme hareketleri ile soğurulmasına dayanır. Bu yöntemle molekül içi fonksiyonel grupların incelenebilir ve bu tez çalışmasında fotokatalizörlerin organik fonksiyonel gruplarını tanımlamak için FTIR yöntemi kullanılmıştır.

3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzemenin yüzey kırıklarını, kusurlarını veya kirleticileri göstermek için yüksek çözünürlüklü görüntülenmeyi sağlar. Böylece malzeme yüzeyinin görsel analizi yapılabilir. Ayrıca kirletici maddelerin, bilinmeyen partiküllerin belirlenmesine yardımcı olur. Bu tez çalışmasında fotokatalizörlerin malzeme yüzeyinin incelenmesi için SEM yöntemi kullanılmıştır.

3.2.4. Yüzey Alanı Ölçümü (BET)

Yüzey Analiz ve Porozite Cihazı (BET), katı maddelerin hızlı, doğru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımını ölçmeyi sağlar. BET cihazı azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak katıların m²/g olarak yüzey alanlarını ölçülebilmektedir. Ayrıca katı maddelerin kendi aralarındaki kristal yapı farklılıklarının incelenmesini sağlar. Bu tez çalışmasında, fotokatalizörün yüzey alanı ölçümleri BET cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.5. Sentetik Boya İndirgenme Reaksiyonu

Fotokatalitik aktiviteyi ölçmek için sentetik boya indirgenme reaksiyon yöntemi uygulanmıştır. Hidrotermal ve solvotermal yöntemlerle elde edilmiş ürünler; görünür ışık altında veya UV ışık altında CR (Kongo Kırmızısı), MB (Metilen Mavisi) gibi organik kirleticilerin giderilmesinde yüksek oranda bozulma gösterir. Buna göre bu tez çalışmasında, fotokatalizörlerin fotokatalitik özellikleri, MB kullanılarak 46 W UV ışık altında

değerlendirilmiştir. Daha sonra numuneler 665 nm'de Ultraviyole-görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis) ile analiz edilmiştir.

3.2.6. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) cihazı, kimyasal karışımları ayırır ve bileşenleri molekül seviyesinde tanımlar. Sıvı, katı ve gaz numunelerin analizleri mümkündür ancak genellikle uçucu ve yarı uçucu bileşikler için kullanılır. GC-MS cihazı, bu çalışmada karbondioksitin fotokatalitik indirgenmesi sonucunda elde edilen metanolün varlığını ve miktarını analiz etmek için kullanılmıştır.

Bu çalışmada yapılan CO₂'in fotokatalitik indirgenmesi sonucu elde edilen ürün olan metanolün analizinde kullanılan gaz kromatografi-kütle spektrometresinin çalışma koşulları aşağıda verilmiştir:

Enjektör: Splitless

Dedektör: GC/MS

Kolon: Kapilar kolon (Agilent 19091N-136 model, 60 m uzunluk, 250 µm çap, 0.25 µm film kalınlığı)

Enjeksiyon sıcaklığı: 220°C

Dedektör sıcaklığı: 250 °C

Taşıyıcı gaz: Helyum (53.8 mL/dk akış hızı)

Enjeksiyon miktarı: 1 mL

Sıcaklık programı: Başlangıçta sistem 5 dk boyunca 35°C'de tutulmuştur. Ardından 240°C'ye yükseltilmiş ve 5 dk boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur. Toplam analiz süresi 30 dakika sürmüştür.

3.3. MOF Sentezi

3.3.1. Cu-MOF Sentezi

0.43 g tereftalik asit, 15 ml N,N-dimetilformamid (DMF) ile iyice karıştırılmıştır. Homojen bir çözelti elde etmek için manyetik karıştırıcı altında 0,484 g Bakır (II) nitrat trihidrat ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcıda karıştırma altında 100°C'de ısıtılmıştır. Daha

sonra filtrelenmiştir ve üç kez su ve etanol ile yıkama yapılmıştır. Elde edilen toz son olarak 80°C’de etüvde kurutulmuştur.

3.3.2. TiO₂/Cu-MOF Sentezi

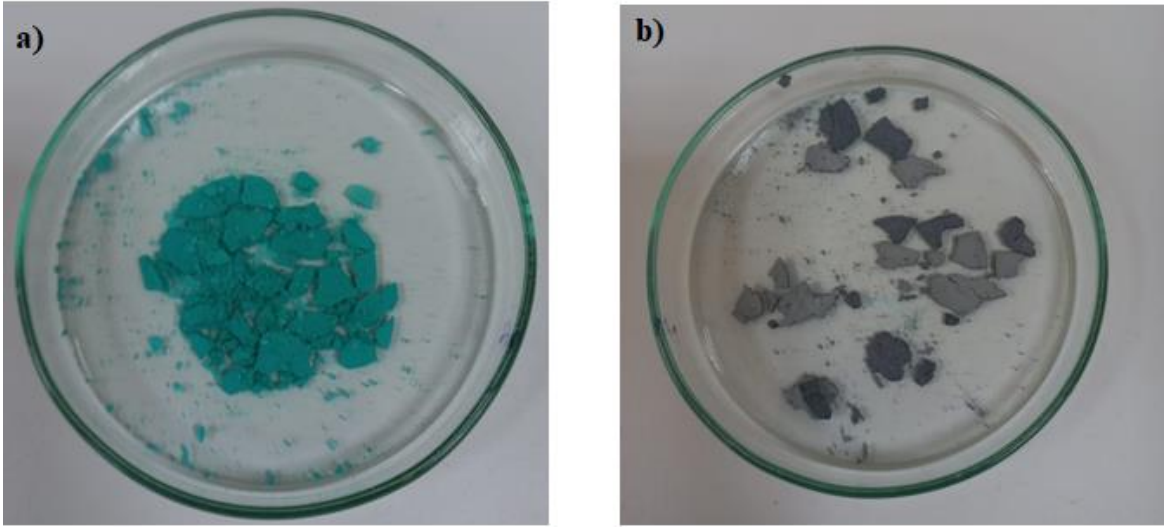
0.2 g titanyum dioksit (TiO₂) ve 20 ml N,N-dimetilformamid (DMF) manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 0,215 g tereftalik asit, 0.242 g Bakır (II) nitrat trihidrat, 0,2 ml asetik asit eklenmiştir ve manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra teflon kaplı çelik otoklava aktarılmıştır ve 130°C’de 12 saat etüvde ısıtılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 3000 rpm’de iki dakika santrifüjlenmiştir. Etanol ile iki kez yıkama yapılmıştır. Elde edilen toz 80°C’de 12 saat etüvde kurutulmuştur.

3.3.3. Cu-MOF-NH₂ Sentezi

1.644 g aminotereftalik asit ve 0.724 g Bakır (II) nitrat trihidrat, N,N-dimetilformamid (DMF) ve metanolden (36/4) oluşan 40 ml karışık çözücü içerisinde 30 dakika manyetik karıştırıcı altında çözdürülmüştür. İlk yöntemde; 180°C’de 72 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılmıştır. İkinci yöntemde ise; teflon kaplı çelik otoklava aktarılmıştır ve 150°C’de 72 saat boyunca etüvde ısıtılmıştır. Her iki yöntemde de daha sonra katı ürün süzölmüştür. Üç kez N,N-dimetilformamid (DMF) ve metanol ile yıkama yapılmıştır. Son olarak elde edilen toz 80°C’de 12 saat etüvde kurutulmuştur.

3.3.4. TiO₂/Cu-MOF-NH₂ Sentezi

0.7 g titanyum dioksit (TiO₂), 1.644 g aminotereftalik asit ve 0.724 g Bakır (II) nitrat trihidrat, N,N-dimetilformamid (DMF) ve metanolden (36/4) oluşan 40 ml karışık çözücü içerisinde 30 dakika manyetik karıştırıcı altında çözdürülmüştür. İlk yöntemde; 180°C’de 72 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılmıştır. İkinci yöntemde ise; teflon kaplı çelik otoklava aktarılmıştır ve 150°C’de 72 saat boyunca etüvde ısıtılmıştır. Her iki yöntemde de daha sonra katı ürün süzölmüştür. Üç kez N,N-dimetilformamid (DMF) ve metanol ile yıkama yapılmıştır. Son olarak elde edilen toz 80°C’de 12 saat etüvde kurutulmuştur.



Şekil 9. Hazırlanan a) $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ ve b) $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizör numuneleri.

3.4. Sentetik Boya İndirgenme Reaksiyon Deneyi

Hidrotermal ve solvotermal yöntemlerle elde edilmiş ürünler; görünür ışık altında veya UV ışık altında CR (Kongo Kırmızısı), MB (Metilen Mavisi) gibi organik kirleticilerin giderilmesinde yüksek oranda bozulma gösterir. Buna göre bu tez çalışmasında, fotokatalizörlerin fotokatalitik özellikleri, MB kullanılarak ölçülmüştür.

Bu deney $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizörü üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 3'te sentetik boya indirgenme reaksiyon deneyinin reaksiyon koşulları listelenmiştir. 10 ppm, 25 ml Metilen Mavisi (MB) içerisine 0.05 g katalizör eklenerek karanlıkta ve ışık altında gerçekleştirmek için iki numune hazırlanmıştır. 250 rpm manyetik karıştırma altında numunelerden biri karanlığa diğeri 46 W UV ışık altına iki saat boyunca bırakılmıştır. Daha sonra numuneler 3000 rpm'de 4 dakika santrifüjlenmiştir. Son olarak 665 nm dalga boyunda UV-Vis spektroskopisinde ölçüm yapılmıştır. UV-Vis spektroskopisinden okunan absorbans değerleri daha sonra metilen mavisi kalibrasyon grafiğinden okunmuştur. Grafikten okunan değerler verim hesabında kullanılmıştır. Verim hesaplarken kullanılan denklem aşağıda verilmiştir:

$$\% \text{ Verim} = \frac{A_{\text{ışık}} - A_{\text{karanlık}}}{A_{\text{ışık}}} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada $A_{ışık}$, ışık altındaki absorbans değeri için metilen mavisi kalibrasyon grafiğinden okunan değerdir. $A_{karanlık}$ ise, karanlıktaki absorbans değeri için metilen mavisi kalibrasyon grafiğinden okunan değerdir.

Tablo 3
Sentetik boya indirgenme reaksiyon deneyinin reaksiyon koşulları

Reaksiyon Koşulları	
C_{MB}	10 ppm
$V_{reaksiyon}$	25 mL
m_{kat}	0.05 g
W_{UV}	46 W
$t_{ışık}$	120 dk
$t_{karanlık}$	120 dk

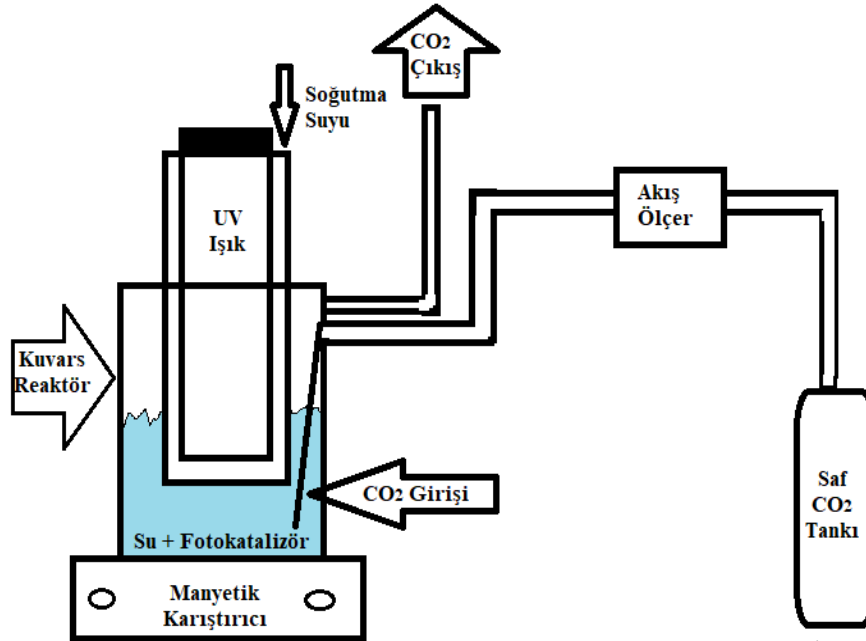
3.5. Karbondioksitin Metanole İndirgenmesi

CO_2 'in metanole fotokatalitik indirgenmesi, bir fotoreaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Işık kaynağı olarak 400 W UV ışık kullanılmıştır. Proses, ışık kaynağı olacak olan 400 W UV lamba ile donatılmış bir sirkülasyonlu soğuk su banyosuna yerleştirilen kapalı sistem bir kuvars reaktörde gerçekleştirilmiştir. 50 ml saf su içine 0.05 g fotokatalizör eklenmiştir. Manyetik karıştırma altında ışık açılmadan önce çözeltiyi doyurmak için beş dakika saf CO_2 reaktörde fokurdutulmuştur. Işık açıldıktan sonra manyetik karıştırma ve CO_2 akışı sürekli olarak devam etmiştir. CO_2 akış hızı yaklaşık 100 ml/dk'dır ve aydınlanma süresi ise üç saattir. Ayrıca sirkülasyonlu su soğutması, CO_2 'in fotokatalitik indirgenmesi gerçekleşirken reaktörü oda sıcaklığında tutmak için kullanılmıştır. Üç saatin sonunda indirgenme sonucunda elde edilen numuneler GC-MS cihazıyla analiz edilmiştir. Analiz sonuçları ise tablo 4'te listelenmiştir.

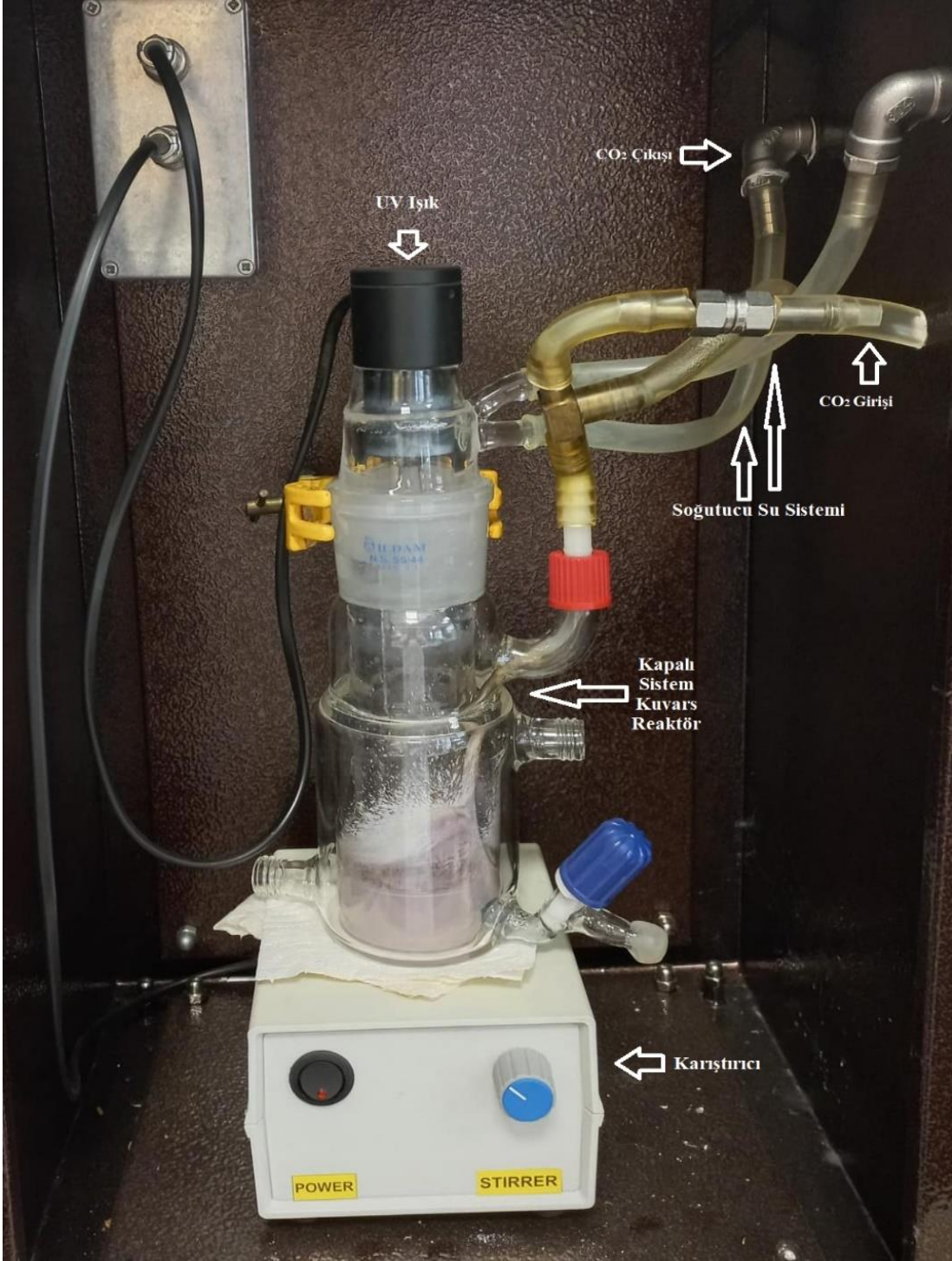
Tablo 4

Karbondiyoksitin fotokatalitik indirgenmesi sonucunda elde edilen metanolün analizi

	Numune İçeriği	Metanol Mikromol/g
1	Cu-MOF	yok
2	TiO ₂ /Cu-MOF	424.4
3	TiO ₂ /Cu-MOF	417.8
4	Cu-MOF	yok
5	Cu-MOF-NH ₂ I	6.1
6	TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ I	986.3
7	Cu-MOF-NH ₂ II	8.2
8	TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ II	1192.5
9	TiO ₂	4.1



Şekil 10. Karbondiyoksitin metanole fotokatalitik indirgenmesi deneyinin şematik kurulumu.



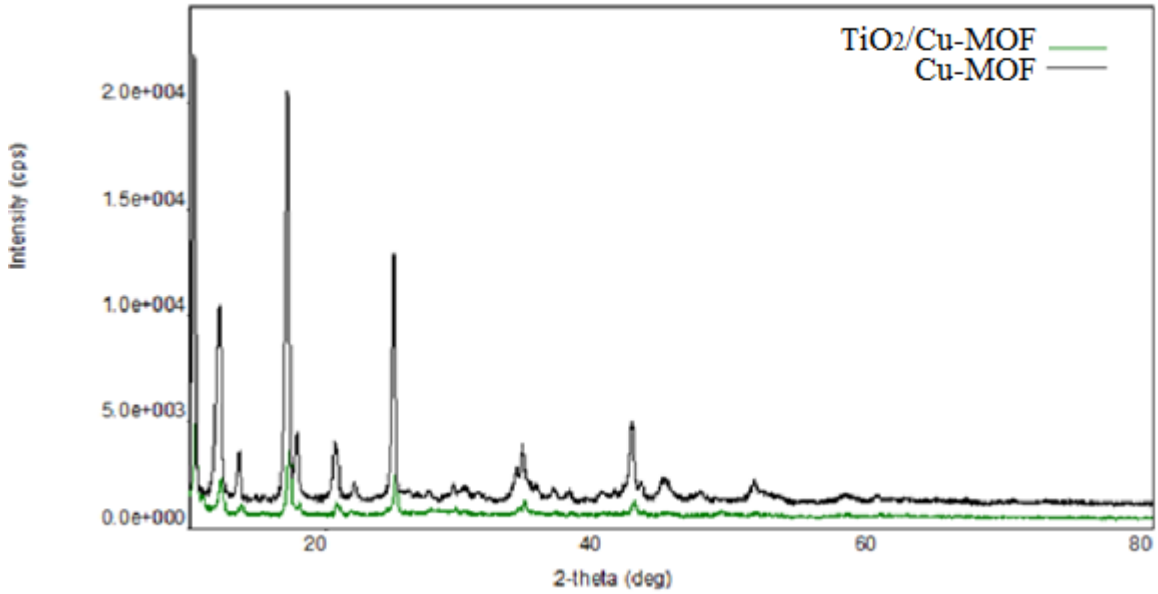
Şekil 11. Karbondioksitin metanole indirgenmesi deneyinin laboratuvar kurulumu.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

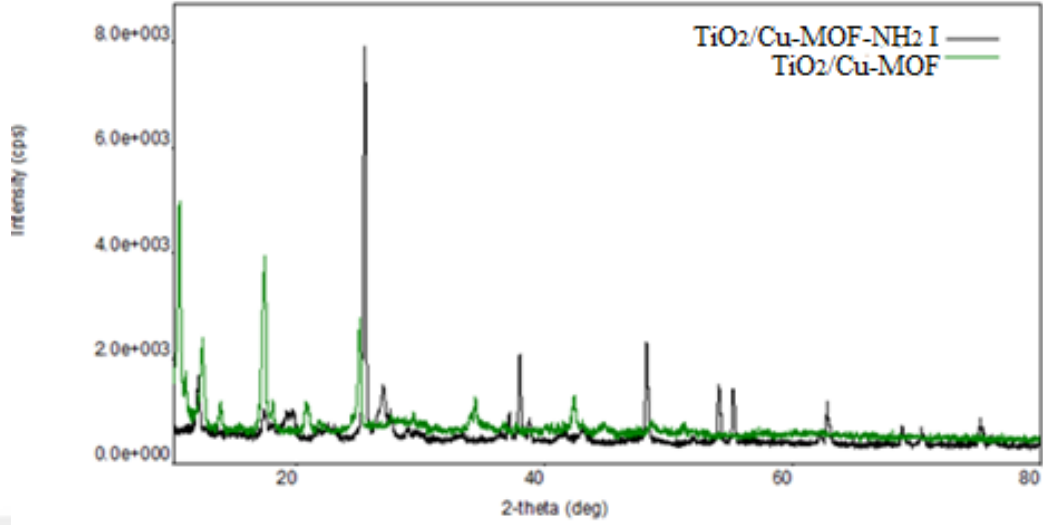
Bu tez çalışmasında, fotokatalizörlerin faz yapısını belirlemek için XRD, organik fonksiyonel gruplarını tanımlamak için FTIR, malzeme yüzeyinin incelenmesi için SEM, yüzey alanı ölçümleri için BET cihazı kullanılmıştır. Fotokatalitik özellikleri için ise MB kullanılarak 46 W UV ışık altında metilen mavisi ile sentetik boya indirgenme reaksiyon deneyi yapılmıştır. Daha sonra numuneler 665 nm'de Ultraviyole-görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)'nde analiz edilmiştir.

4.1. XRD Analiz Sonuçları



Şekil 12. TiO₂/Cu-MOF ve Cu-MOF fotokatalizörlerinin XRD analizi.

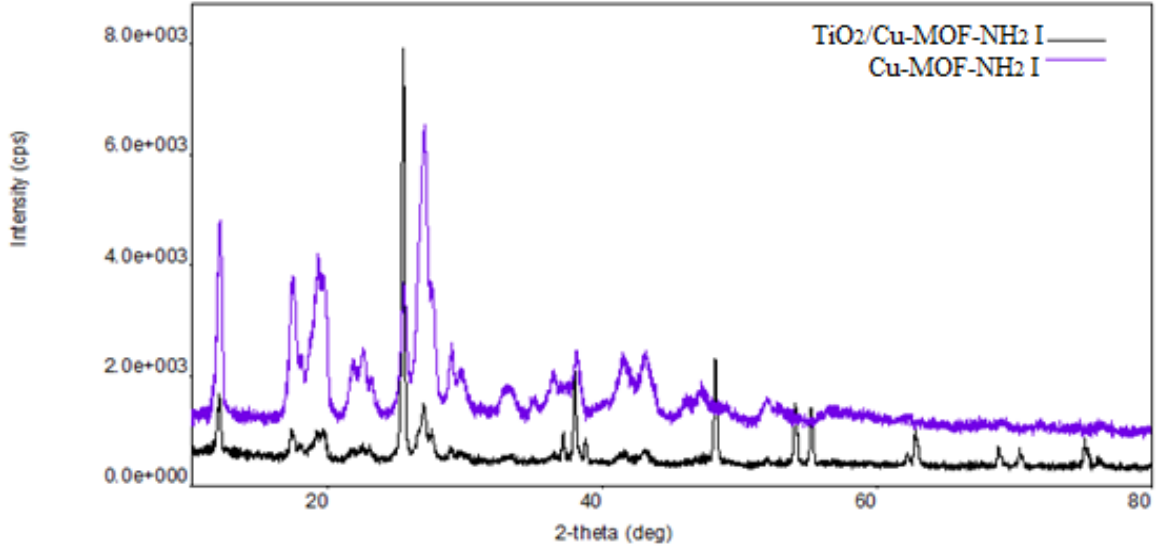
Şekil 12'de TiO₂/Cu-MOF ve Cu-MOF fotokatalizörlerinin XRD analizi gösterilmiştir. Cu-MOF'un XRD deseninin 2θ'da yaklaşık 10°, 17°, 22°, 23° ve 27°'de kırınım tepe noktaları gösterdiği gözlemlenebilir ve TiO₂/Cu-MOF'un XRD deseninin 2θ'da yaklaşık 10°, 17°, 22° ve 27°'de kırınım tepe noktaları gösterdiği gözlemlenebilir. Literatüre göre Cu-MOF'un 2θ'da 10.2°, 17.0° ve 24.7°'deki kırınım noktaları kristal yapıyı gösterir (Silva vd., 2020). Dolayısıyla Cu-MOF fotokatalizörünün kristal yapıda olduğu söylenebilir. Bununla birlikte TiO₂/Cu-MOF'un Cu-MOF ile benzer kırınım tepe noktalarına sahip XRD deseni TiO₂'nin dahil edilmesinden sonra bile MOF'un kristal yapıyı koruduğunu gösterir.



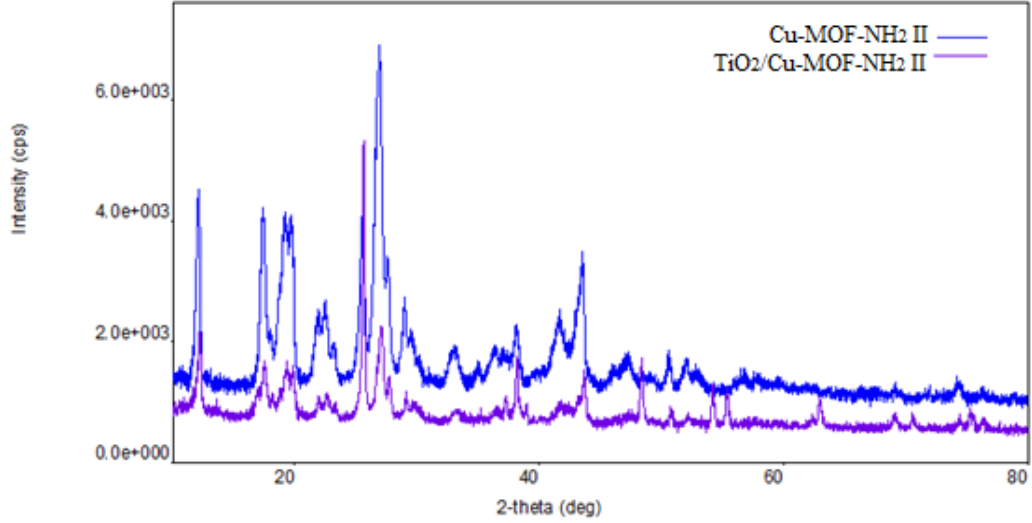
Şekil 13. $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ ve $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ I fotokatalizörlerinin XRD analizi.

Şekil 13'te $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ ve $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ I fotokatalizörlerinin XRD analizi gösterilmiştir. Şekil 18'de $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ I ve II fotokatalizörlerinin benzer olduğu görüldüğü için $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ I fotokatalizörü ile kıyaslama yapmak yeterli görülmüştür. $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ 'un kırınım tepe noktalarına göre kristal yapıda olduğu daha önce açıklanmıştır. $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizörü literatürde daha önce sentezlenmemiştir. Bu nedenle doğrudan karşılaştırabileceğimiz bir kaynak bulunmamaktadır. Ancak Cu-MOF ile $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ XRD analiz sonuçları kıyaslandığında Cu-MOF ile $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ modelinde küçük değişiklikler gözlenirken, $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ ile $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ I analiz sonuçları kıyaslandığında $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ I'in XRD modelinde önemli değişiklikler gözlenmiştir. Bunun sebebi $-\text{NH}_2$ grubu olabilir. Bu nedenle Cu-MOF-NH_2 fotokatalizörüne odaklanılmıştır.

Şekil 16'da Cu-MOF ve Cu-MOF-NH_2 I fotokatalizörlerinin XRD analiz sonuçları gösterilmiştir. Şekil 17'de Cu-MOF-NH_2 I ve II fotokatalizörlerinin benzer olduğu görüldüğü için Cu-MOF-NH_2 I fotokatalizörü ile kıyaslama yapmak yeterli görülmüştür. Cu-MOF-NH_2 I fotokatalizörünün XRD deseninin 2θ 'da yaklaşık 10° , 16° , 20° , 24° , ve 26° 'da kırınım tepe noktaları gösterdiği gözlemlenebilir. Literatüre göre Cu-MOF-NH_2 fotokatalizörünün 2θ 'daki 10.30° , 11.84° , 16.82° , 20.67° ve 24.73° kırınım tepe noktaları kristal yapıyı gösterir (Silva vd., 2021). Cu-MOF ve Cu-MOF-NH_2 I fotokatalizörlerinin XRD analiz sonuçlarına göre her ikisi de kristal yapıdadır.



Şekil 14. Cu-MOF-NH₂ I ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ I fotokatalizörlerinin XRD analizi.

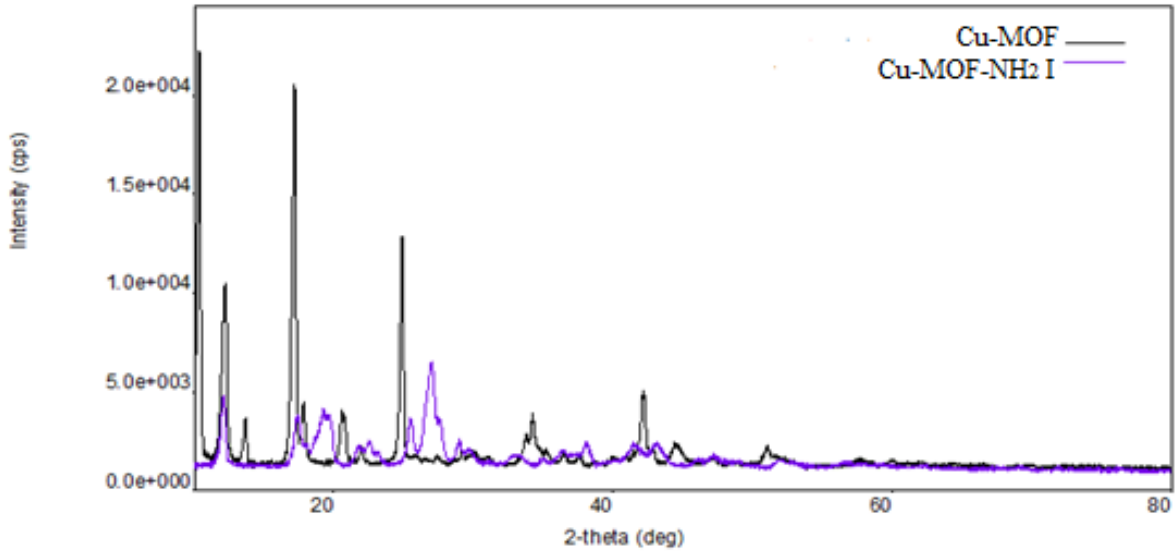


Şekil 15. Cu-MOF-NH₂ II ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ II fotokatalizörlerinin XRD analizi.

Şekil 14 ve şekil 15'te Cu-MOF-NH₂ ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörlerinin XRD desenleri gösterilmiştir. Şekil 14'deki Cu-MOF-NH₂ I ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ I fotokatalizörleri 180°C'de 72 saat manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak hazırlanırken şekil 15'teki Cu-MOF-NH₂ II ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ II 150°C'de 72 saat etüvde ısıtılarak hazırlanmıştır. Şekil 17 ve şekil 18'te de gözlenebileceği gibi Cu-MOF-NH₂ ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörleri iki farklı yöntemle hazırlanmalarına rağmen XRD analizlerine göre 20'daki kırınım tepe noktaları benzerlik göstermektedir.

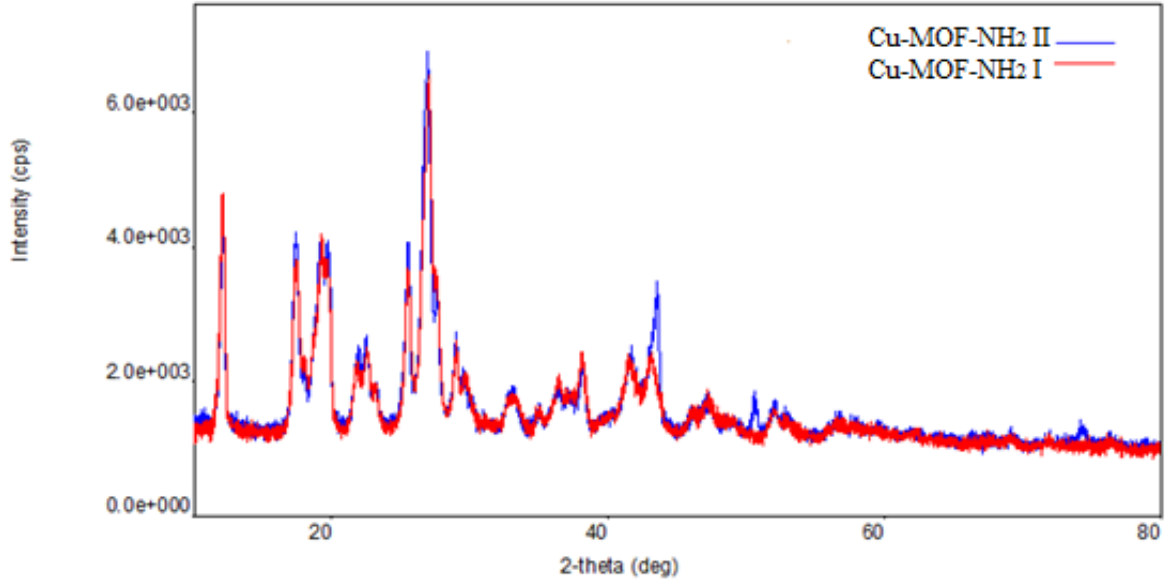
Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörleri ile TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörlerinin XRD deseni karşılaştırıldığında Cu-MOF-NH₂ XRD desenlerinde ilk olarak büyük kırılımlar gerçekleşmiştir ve sonrasında kırılımlar da büyük oranda azalarak durmuştur ancak TiO₂/Cu-MOF-NH₂ XRD desenlerinde kırınımlar küçülmesine rağmen devam etmiştir. Literatüre göre TiO₂ XRD deseninin 2θ'daki kırınımları 25.2, 37.7, 48.0, 53.8, 55.0, ve 62.6°'dir. Dolayısıyla XRD desenleri literatür ile uyum içindedir.

Cu-MOF, TiO₂/Cu-MOF, Cu-MOF-NH₂ ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörlerinin XRD analizleriyle ile kanıtlandığı gibi, MOF sentez sırasında TiO₂ ile yapılandırılmasına rağmen kristalliğini korumuştur. Benzer şekilde TiO₂ kırınım tepe noktaları varlığını korumuştur. Bu nedenle, XRD verileri, fotokatalizörlerde hem TiO₂ hem de Cu-MOF ve Cu-MOF-NH₂ yapılarının mevcut olduğunu ve fotokatalizörün geliştirilmesi için yapılan işlemlere rağmen yapılarını ve kristalitiklerini koruduğunu kanıtlamıştır.

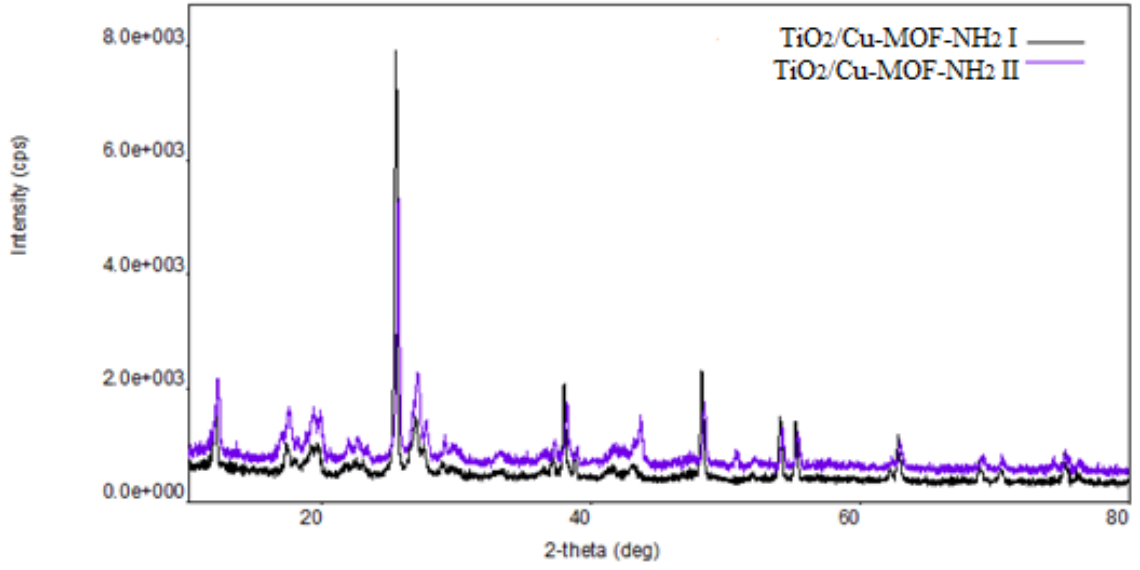


Şekil 16. Cu-MOF ve Cu-MOF-NH₂ I fotokatalizörlerinin XRD analizi.

Şekil 17 ve Şekil 18'de farklı metotlarla hazırlanan Cu-MOF-NH₂ ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ numunelerinin XRD analiz sonuçları gösterilmiştir. Cu-MOF-NH₂ I ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ I fotokatalizörleri 180°C'de 72 saat manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak hazırlanırken Cu-MOF-NH₂ II ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ II fotokatalizörleri 150°C'de 72 saat etüvde ısıtılarak hazırlanmıştır. Şekil 17 ve 18'deki XRD analiz sonuçlarına göre Cu-MOF-NH₂ ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörleri farklı metotlarla hazırlanmalarına rağmen birbirleriyle mükemmel benzerlik göstermektedir.

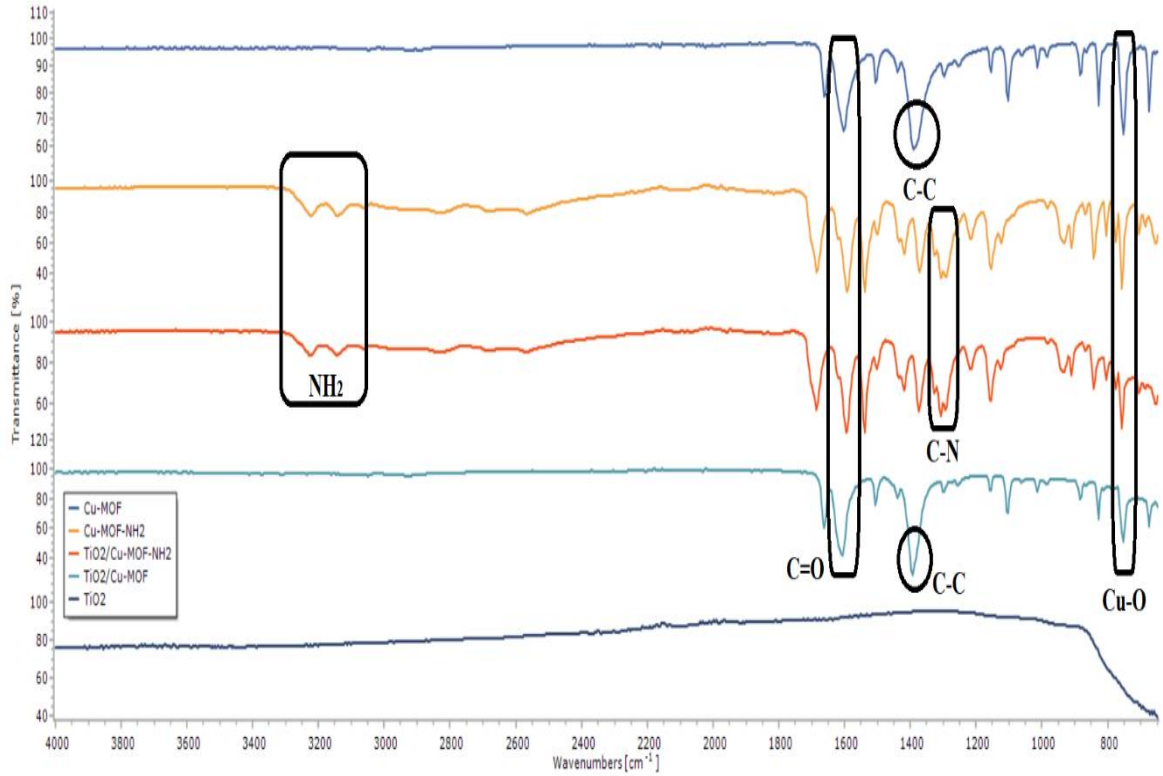


Şekil 17. Farklı metotlarla hazırlanan Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörünün XRD analizleri.



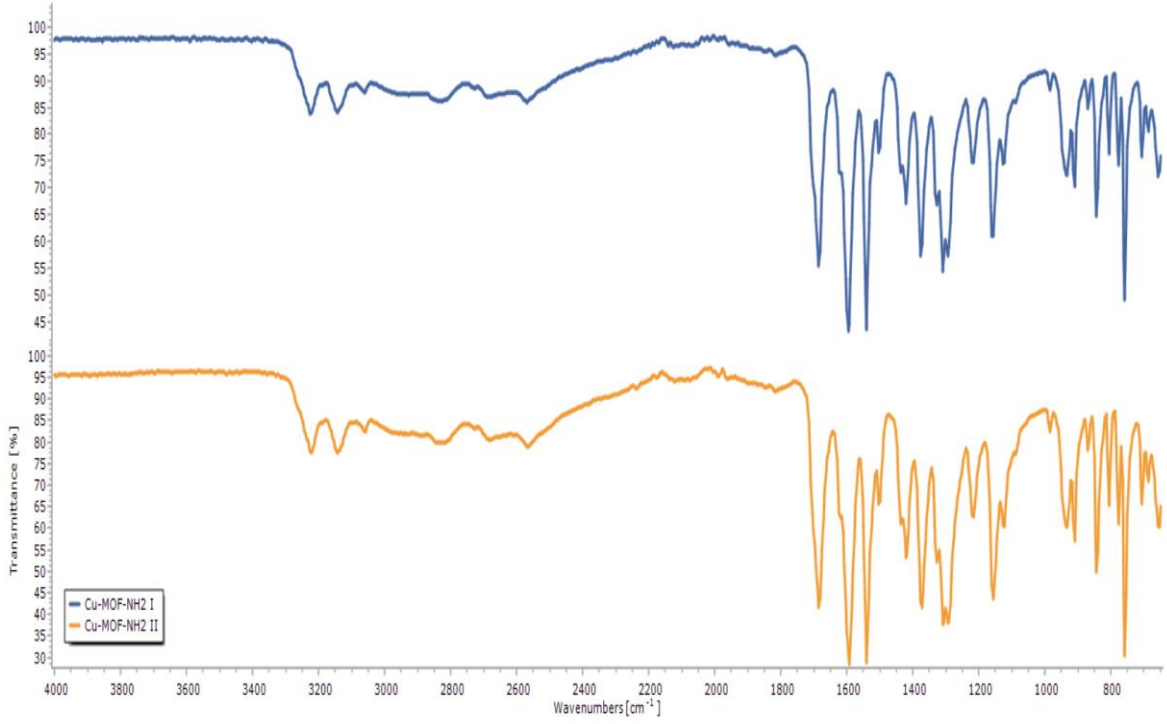
Şekil 18. Farklı metotlarla hazırlanan TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörlerinin XRD analizleri.

4.2. FTIR Analiz Sonuçları



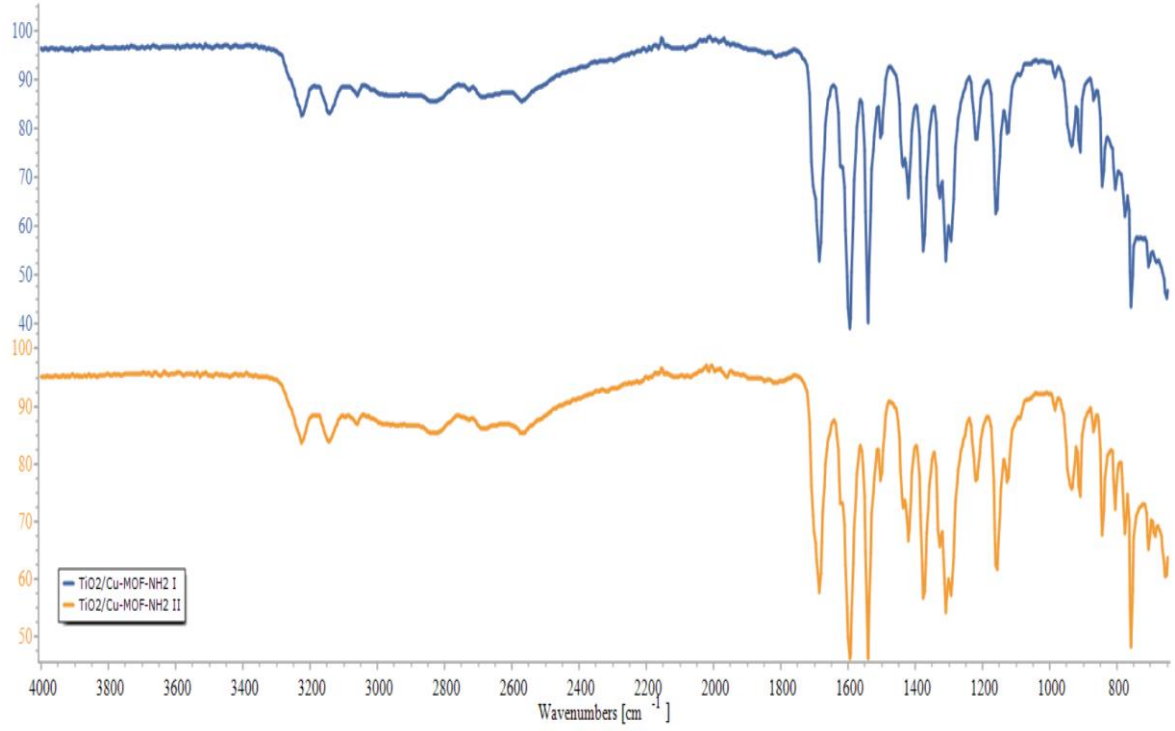
Şekil 19. Sırasıyla (yukarıdan aşağıya) Cu-MOF, Cu-MOF-NH₂, TiO₂/Cu-MOF-NH₂, TiO₂/Cu-MOF ve TiO₂ fotokatalizörlerinin FTIR sonuçları.

Şekil 19’da Cu-MOF, Cu-MOF-NH₂, TiO₂/Cu-MOF-NH₂, TiO₂/Cu-MOF ve TiO₂ fotokatalizörlerinin FTIR sonuçları gösterilmiştir. 750 cm⁻¹ civarındaki pikler Cu-O bağı, 1390 cm⁻¹ civarındaki pikler C-C bağı, 1600 cm⁻¹ civarındaki pikler C=O bağı göstermektedir (Bagheri ve Ghaedi, 2020). Cu-MOF-NH₂ ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörleri için 3100 ila 3300 cm⁻¹ aralığındaki iki tepe noktası amino gruplarını temsil eder. Literatüre göre amino gruplu MOF’lar yüzey alanını ve katalitik aktiviteyi artırır (Yao vd., 2019). 1250 ila 1350 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik aminlerin C-N bağı temsil eder (Zhang vd., 2018). Titanyum dioksit eklendikten sonra Cu-MOF ile TiO₂/Cu-MOF fotokatalizörleri arasında farklı pikler oluşmamıştır. Aynı şekilde Cu-MOF-NH₂ ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörleri arasında da farklı pikler oluşmamıştır. Şekil 19’daki eklenen TiO₂’nin FTIR sonuçlarına göre TiO₂’nin belirgin pikler oluşturmadığı gözlemlenebilir. Ancak şekil 22’de gözlemlendiği gibi TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü 850 cm⁻¹’in altındaki piklerde TiO₂ FTIR spektrumuna benzerlik göstermektedir. Literatüre göre TiO₂’nin Ti-O-O bağı 690 cm⁻¹’de gözlemlenebilir (Shooshtari ve Salahi, 2021). Şekil 22’de TiO₂’nin 700 cm⁻¹ civarındaki piki gözlemlenebilir.

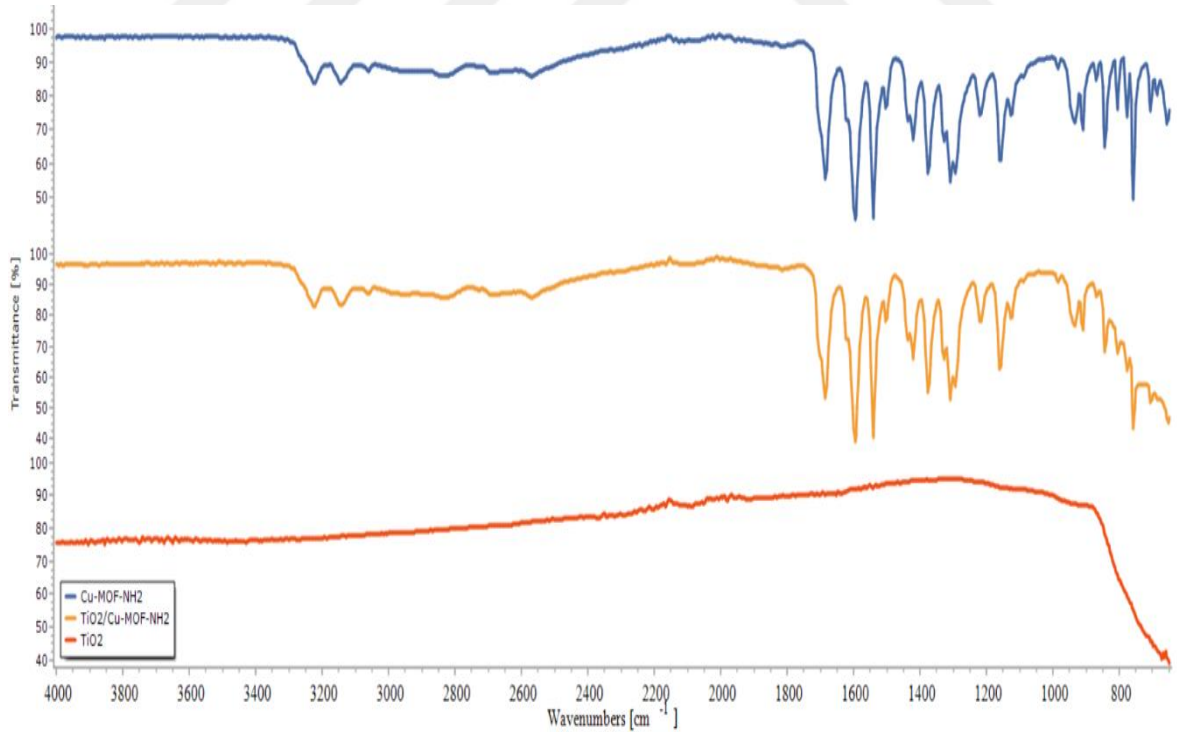


Şekil 20. Farklı metotlarla hazırlanmış Cu-MOF-NH₂ I (mavi çizgi) ve Cu-MOF-NH₂ II (turuncu çizgi) fotokatalizörlerinin FTIR analiz sonuçları.

Şekil 20’de farklı metotlarla hazırlanmış Cu-MOF-NH₂ I ve Cu-MOF-NH₂ II fotokatalizörlerinin FTIR analiz sonuçları gösterilmiştir. Cu-MOF-NH₂ I, 180°C’de 72 saat manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak hazırlanırken Cu-MOF-NH₂ II, 150°C’de 72 saat etüvde ısıtılarak hazırlanmıştır. İki fotokatalizör farklı metotlarla hazırlanmalarına rağmen şekilde de gözlemlenebileceği gibi FTIR pikleri mükemmel benzerlik göstermektedir. Şekil 21’de farklı metotlarla hazırlanmış TiO₂/Cu-MOF-NH₂ I ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ II fotokatalizörlerinin FTIR analiz sonuçları gösterilmiştir. TiO₂/Cu-MOF-NH₂ I 180°C’de 72 saat manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak hazırlanırken TiO₂/Cu-MOF-NH₂ II 150°C’de 72 saat etüvde ısıtılarak hazırlanmıştır. Cu-MOF-NH₂ I ve Cu-MOF-NH₂ II fotokatalizörlerinde olduğu gibi iki fotokatalizör farklı metotlarla hazırlanmalarına rağmen FTIR pikleri mükemmel benzerlik göstermektedir.

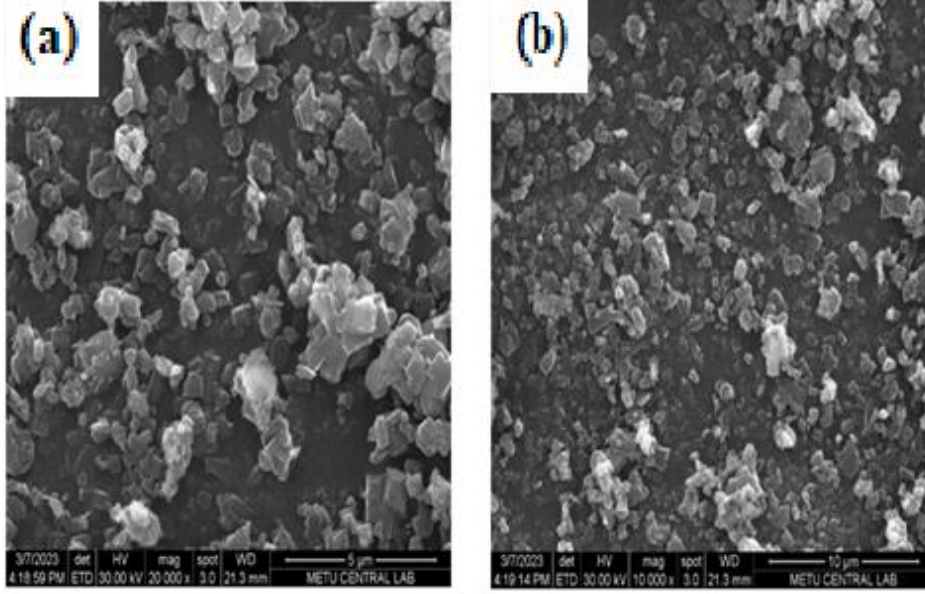


Şekil 21. Farklı metotlarla hazırlanmış TiO₂/Cu-MOF-NH₂ I (mavi çizgi) ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ II (turuncu çizgi) fotokatalizörlerinin FTIR analiz sonuçları.



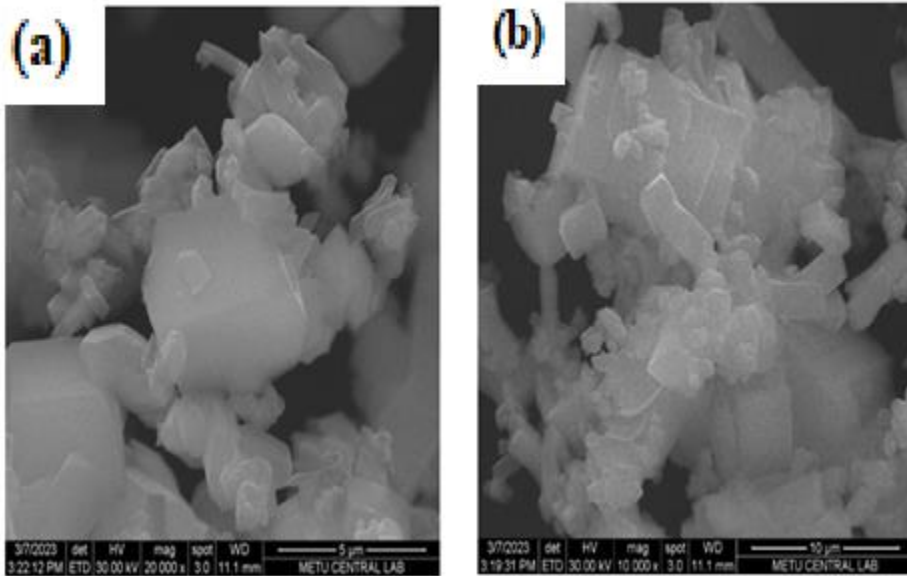
Şekil 22. Farklı metotlarla hazırlanmış Cu-MOF-NH₂ (mavi çizgi) ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ (turuncu çizgi) fotokatalizörleri ve TiO₂ fotokatalizörünün (kırmızı çizgi) FTIR analiz sonuçları.

4.3. SEM Analiz Sonuçları



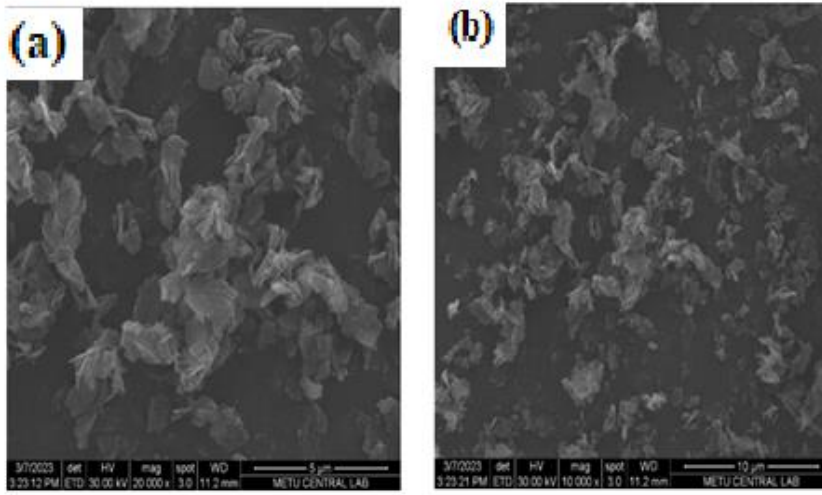
Şekil 23. Cu-MOF fotokatalizörünün (a) 5 μm ve (b) 10 μm'deki SEM görüntüleri.

Şekil 23'de Cu-MOF fotokatalizörünün 5 μm ve 10 μm'deki morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünden gözlemlenebilir. Cu-MOF fotokatalizörlerinin SEM görüntülerine göre partiküller belirli bir şekle sahip değildir. Çoğunlukla kabaca dörtgen bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

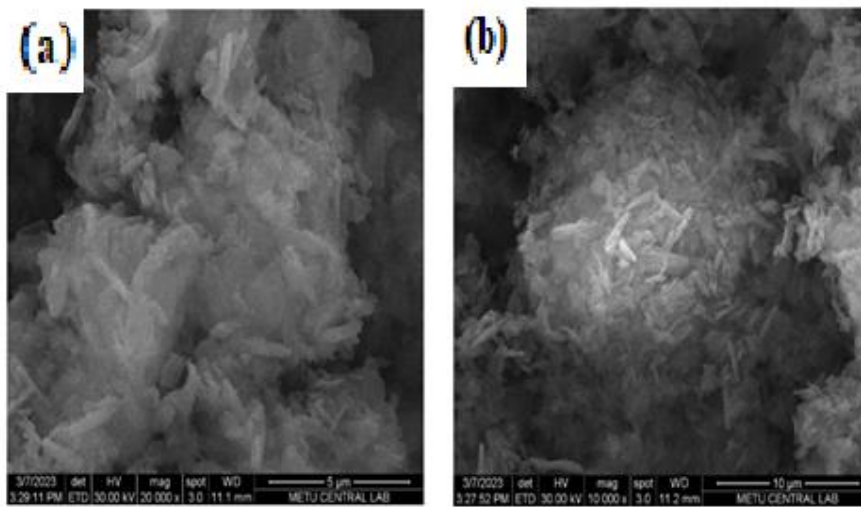


Şekil 24. TiO₂/Cu-MOF fotokatalizörünün (a) 5 μm ve (b) 10 μm'deki SEM görüntüleri.

Şekil 24’de $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ fotokatalizörünün 5 μm ve 10 μm ’deki morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünden gözlemlenebilir. SEM görüntülerine göre hazırlanan $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ üç boyutlu blok şekilli kristal yapıya sahiptir. Şekil 25 ve Şekil 26’de Cu-MOF-NH_2 fotokatalizörünün 5 μm ve 10 μm ’deki morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünden gözlemlenebilir. Bu fotokatalizör iki farklı şekilde hazırlanmıştır. Şekil 25’deki Cu-MOF-NH_2 I fotokatalizörü manyetik karıştırıcı üzerinde 180°C’de 72 saat ısıtılarak hazırlanmıştır. Şekil 26’daki Cu-MOF-NH_2 II fotokatalizörü ise 150°C’de 72 saat etüvde ısıtılarak hazırlanmıştır.

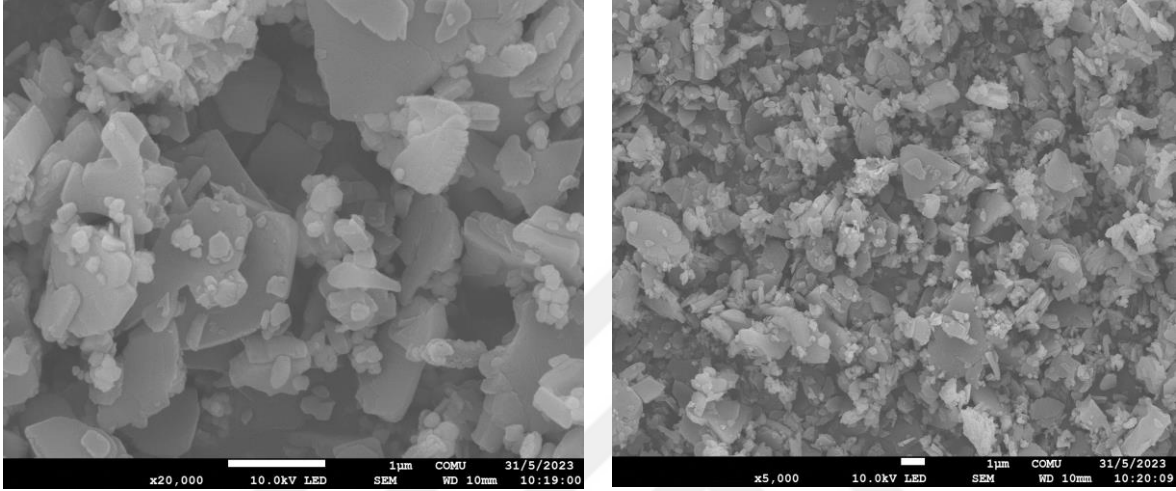


Şekil 25. Cu-MOF-NH_2 I fotokatalizörünün (a) 5 μm ve (b) 10 μm ’deki SEM görüntüleri.



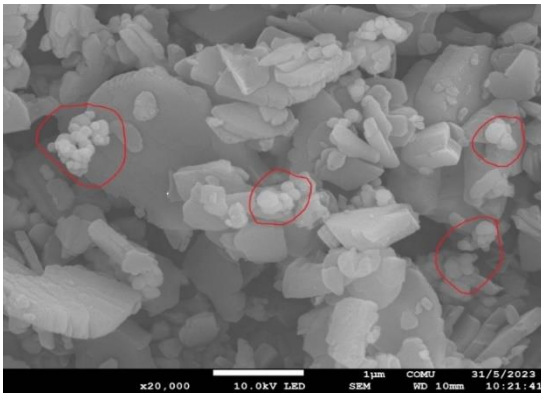
Şekil 26. Cu-MOF-NH_2 II fotokatalizörünün (a) 5 μm ve (b) 10 μm ’deki SEM görüntüleri.

SEM görüntülerine göre Cu-MOF-NH₂ hazırlanış yöntemlerine göre farklılık göstermektedir. Şekil 25'deki Cu-MOF-NH₂ I fotokatalizörü dağınık ve keskin hatlara sahipken şekil 26'daki Cu-MOF-NH₂ II fotokatalizörü topak topak bir araya toplanmış bir görüntü sergilemektedir. Bu da farklı sentez yöntemlerinin yüzey morfolojisini etkilediğini kanıtlar.

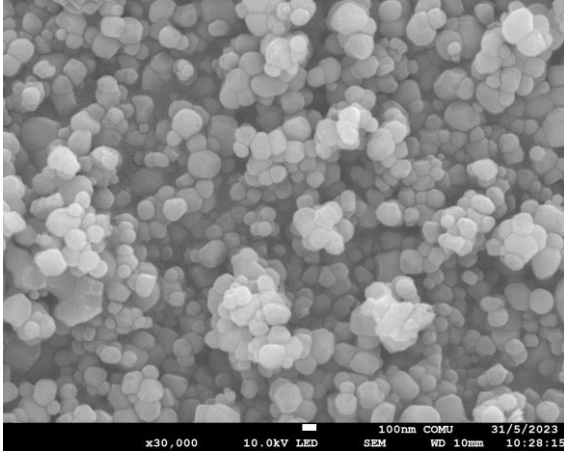


Şekil 27. TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörünün 1 µm'deki SEM görüntüleri.

Şekil 27'de TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörünün 1 µm'deki morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünden gözlemlenebilir. SEM görüntülerine göre TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü farklı geometrik şekillerde katmanlı bir yapıya sahiptir. Geometrik yapılar çoğunlukla kabaca dörtgen yapıdadır. Ancak Şekil 28'de de gösterildiği gibi arada yuvarlak yapılar gözlemlenebilir. Yuvarlak yapılar TiO₂'nin SEM görüntüsüyle benzerlik gösterir. Şekil 29'daki TiO₂'nin SEM görüntüsü TiO₂'nin küresel şekilli yapısını göstermektedir.



Şekil 28. TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörünün 1 µm'deki SEM görüntüsü.



Şekil 29. TiO₂'nin 100 nm'deki SEM görüntüsü.

4.4. BET Analiz Sonuçları

Tablo 5
TiO₂/Cu-MOF'un BET analizi yüzey alanları

	BET Yüzey Alanları (m ² /g)
Çok Noktalı BET Yüzey Alanı	404.379
BJH	74.989
Toplam	479.368

TiO₂/Cu-MOF fotokatalizörü için Brunauer-Emmet-Teller (BET) analiz sonuçları Tablo 6'da gösterilmiştir. BET analiz test sonuçlarına göre yüzey alanı 479.368 m²/g ve gözenek hacmi 0.227 cm³/g'dir. Literatürde belirtilen BET yüzey alanı 420,7 m²/g'dir (Li vd., 2019). Dolayısıyla TiO₂/Cu-MOF fotokatalizörünün BET yüzey alanı literatürdekinden daha yüksektir.

Tablo 6
BET analiz test sonuçları

Örnek	Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam Saf Hacim (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Yarıçapı (nm)
TiO ₂ /Cu-MOF	479.368 m ² /g	0.227 cm ³ /g	1.8317 nm

4.5. Sentetik Boya İndirgenme Reaksiyonu Sonuçları

Sentetik boyanın indirgenme reaksiyon deneyinde Metilen Mavisi (MB) kullanılmıştır. Metilen mavisinin fotokatalitik olarak bozunması hedeflenmiştir. Şekil 30'da sentetik boya indirgenme reaksiyon deneyi şematik olarak gösterilmiştir. $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizörü 180°C 'de manyetik karıştırıcı üzerinde 72 saat ısıtılarak hazırlanmıştır. İki adet 10 pmm metilen mavisine 0.05 g $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizörü eklenerek 25 mL çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerden biri karanlıkta diğeri 46 W UV ışık altında iki saat bekletilmiştir. Karanlıkta ışık olmadığı için fotokatalitik reaksiyon gerçekleşmez. Dolayısıyla katalizörün verimi sadece adsorpsiyon özelliğine bağlıdır. UV ışık altında ise hem adsorpsiyon hem de fotoaktivite özellikleri katalizörün verimini etkiler. BET analiz sonucunda da kanıtlandığı üzere MOF'lar geniş yüzey alanlarına sahiptir. Bu da MOF'ların adsorpsiyon yeteneğini yükseltir.

UV ışık altında bekletilen numunede katalizörün verimini hem adsorpsiyon hem fotoaktivite özellikleri etkiler. Dolayısıyla fotokatalitik verimi bulmak için karanlıktaki verim adsorpsiyon verimi olarak belirlenmiştir. Tablo 7'de fotokatalizörün absorbans değerleri ve fotokatalitik etkinliği gösterilmiştir. $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizörünün fotokatalitik verimi %17.79 bulunmuştur. Şekil 30'da da görülebileceği gibi UV ışık altında bekletilen boya çözeltisinin rengi karanlıkta bekletilen boya çözeltisine göre daha açıktır. Bu da $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizörünün fotoaktivitesini görsel olarak da kanıtlar.



Şekil 30. Sentetik boya indirgenme reaksiyon deneyi şematik gösterimi (a) karanlıkta bekletilen numune, b) UV ışık altında bekletilen numune).

Tablo 7

Sentetik boya indirgenme reaksiyon deneyinin sonuçları

	Absorbans değeri (abs)	Ölçülen	Cat üzerine adsorplanan (ppm)	Verim (%)
TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ (Karanlık)	1,467	8,30	1,70	
TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ (UV Işık)	1,206	6,83		17,79

4.6. Karbondioksitin Metanole İndirgenmesi Deneyinin Sonuçları

Karbondioksitin İndirgenmesi sırasında Cu-MOF, TiO₂/Cu-MOF, Cu-MOF-NH₂, TiO₂/Cu-MOF-NH₂ ve TiO₂ fotokatalizör olarak kullanılmıştır. Metanol seçiciliğini arttırmak için bütün MOF katalizörler bakır (Cu) bazlı hazırlanmıştır. TiO₂ kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik indirgenme sonucunda 4.1 µmol/g metanol elde edilmiştir. Diğer verilerle karşılaştırıldığında en düşük sonuçlardan biri TiO₂ kullanılarak elde edilmiştir. TiO₂ yaygın olarak kullanılan bir fotokatalizördür. Ancak daha önce yapılan literatür çalışmaları geniş bant aralığı (yaklaşık 3.2 eV) ve yüksek elektron-hole rekombinasyonu nedeniyle TiO₂'nin geliştirilmesi gereken bir fotokatalizör olduğunu vurgulamıştır (Abdullah vd., 2015). Bu nedenle bu tez çalışmasında TiO₂ fotokatalizörünü geliştirmek için MOF'lar ve TiO₂ katkılı MOF'lar üzerine çalışılmıştır.

Literatüre göre Cu-MOF yüksek gözenek hacmi, ayarlanabilir gözenek boyutu ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olma gibi avantajlara sahiptir. (Bagheri ve Ghaedi, 2020). Ancak bu çalışmada CO₂'in indirgenmesi sonucunda metanol varlığı gözlenmemiştir. Bunun iki sebebi olabilir. Birincisi CO₂ indirgenmesi başarıyla gerçekleşmiş ancak ürün olarak metanol elde edilememiş olabilir. İkincisi Cu-MOF fotokatalizörü CO₂ adsorpsiyonu için yeterli gözenek hacmine tek başına sahip olmayıp geliştirilmesi gerekiyor olabilir. Nitekim TiO₂/Cu-MOF fotokatalizörü Cu-MOF fotokatalizörünün geliştirildiği takdirde metanol elde edilebileceğini kanıtlamıştır. TiO₂/Cu-MOF kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik indirgenme sonuçlarında 424.4 µmol/g ve 417.8 µmol/g metanol elde edilmiştir. TiO₂/Cu-MOF fotokatalizörünün Cu-MOF fotokatalizöründen daha büyük gözenek yapısına sahip olduğu da literatür tarafından desteklenmektedir. Literatüre göre TiO₂/Cu-MOF çok büyük aktif yüzey alanlarına sahiptir ve kütle transfer verimliliğini artırır (Li vd., 2019). Ancak bu çalışmada TiO₂/Cu-MOF fotokatalizörünü geliştirmek için bir adım daha ileri gidilmiştir.

TiO₂ eklenerek geliştirilen TiO₂/Cu-MOF, Cu-MOF'a göre metanol verimini yükselterek MOF'ların geliştirilip tasarlanabileceğinin bir örneğidir. Diğer bir yarı iletken olan TiO₂ ile yapılandırılarak fotokatalitik aktivitesi artırılmıştır. Ayrıca MOF'ların yapısal çeşitliliği ve sentez sırasında ayarlanabilirliği MOF'ların avantajları arasındadır. MOF'ların sentezi sırasında yapılan değişikliklerle çeşitli MOF'lar oluşturulabilir. Böylece moleküler düzeyde tasarım gerçekleştirilebilir. Bu tez çalışmasında MOF sentezi sırasında yapısında değişiklik yapılmasına odaklanılmıştır.

Literatür çalışmalarına göre MOF'lar için geniş ışık absorpsiyonlu ligandların birleştirilmesi, fotokatalizör olarak geliştirilmesi açısından oldukça önemlidir. Özellikle NH₂- grubuna sahip ligandlar, porfirin/metal-porfirin ve metal kompleksi, MOF'ları görünür ışık bölgesine kaydırır ve fotokatalitik CO₂ indirgenmesi için MOF fotokatalizörlerinin üretiminde yaygın olarak kullanılır (Li ve Zhu, 2020). Örneğin Zn(BPZNH₂) MOF'u CO₂ dönüşümünü %78'e yükseltmiştir. NH₂- grupları ile yapılandırılmış MOF'lar esnek, reaksiyon koşulları altında kararlıdır ve ışığa maruz kaldıklarında fototepkiyi artırırlar (Pettinari ve Tombesi, 2020). Bu nedenle bu tez çalışmasında Cu-MOF-NH₂ sentezlenmiştir. Cu-MOF-NH₂ kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik indirgenme sonuçlarında 6.1 µmol/g ve 8.2 µmol/g metanol elde edilmiştir. Bu miktar TiO₂/Cu-MOF fotokatalizörüne kıyasla oldukça düşük bir miktardır. Ancak yapılan çalışma TiO₂ katkısının Cu-MOF fotokatalizörünün metanol verimini arttırdığını göstermiştir. Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü sentez sırasında TiO₂ ile yapılandırılarak geliştirilmiştir.

İlk kez bu çalışmada sentezlenen TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik indirgenme sonuçlarında diğer fotokatalizörlerle kıyaslandığında 986.3 µmol/g ve 1192.5 µmol/g olarak yüksek miktarlarda metanol elde edilmiştir. Özellikle NH₂- grupları ile yapılandırılmış MOF'ların TiO₂ ile fotokatalitik verimi arttırmasının sebebi NH₂- gruplarının elektronların O'den Ti'a hızlanmasını sağlaması olabilir (Liu vd., 2019). Bu tez çalışması TiO₂ fotokatalizörünün MOF bazlı fotokatalizörlerle geliştirilebileceğini ve MOF fotokatalizörlerinin TiO₂ katkısıyla fotokatalitik verimin arttırabileceğini destekler.

Son olarak Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü iki farklı yöntemle hazırlanmasına rağmen analiz sonuçlarına göre metanol verimleri arasındaki fark ihmal edilebilir düzeydedir. Bu da farklı hazırlama yöntemlerinin CO₂'in fotokatalitik olarak metanole indirgenmesi sırasında önemli bir fark oluşturmadığının bir kanıtıdır. Ancak ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü için ikinci yöntem daha iyi sonuçlar vermiştir.



BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Karbondioksitin metanole fotokatalitik indirgenmesi için MOF bazlı fotokatalizörler sentezlenmiştir. Fotokatalizör olarak kullanılacak olan MOF'lar metanol seçiciliğini arttırmak için bakır (Cu) bazlı hazırlanmıştır. MOF'lar için geniş ışık absorpsiyonlu ligandların birleştirilmesi, fotokatalizör olarak geliştirilmesi açısından oldukça önemlidir. Özellikle NH₂- grubuna sahip ligandlar MOF'ları görünür ışık bölgesine kaydırır. Bu nedenle Cu-MOF'un yanı sıra Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü de sentezlenmiştir. Ayrıca literatür çalışmaları; TiO₂'in fotokataliz indirgenme yönteminde kullanılan ancak geliştirilmesi gereken bir fotokatalizör olduğunu onaylamıştır. Dolayısıyla TiO₂/Cu-MOF ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörleri de sentezlenmiştir. Literatürde daha önce TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü sentezlenmemiştir.

Dört farklı MOF bazlı fotokatalizör sentezlenmiştir: Cu-MOF, TiO₂/Cu-MOF, Cu-MOF-NH₂ ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂. Bu dört farklı MOF bazlı fotokatalizör karakterizasyon testleriyle karşılaştırılmıştır. Yapılan karakterizasyon testleri: XRD, FTIR, SEM ve BET testidir. FTIR, MOF'ların bağ yapılarını, XRD ve SEM testleri ise MOF'ların karakteristik morfolojisini göstermiştir. XRD test sonuçlarına göre fotokatalizörlerin yapılarını ve kristal yapılarını koruduğu kanıtlanmıştır. FTIR test sonuçlarına göre fotokatalizörlerin Cu-O, C-C ve C=O bağlarına sahip olduğu kanıtlanmıştır. Cu-MOF-NH₂ ve TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörlerinin amino (NH₂-) gruplarına ve aromatik aminlerin (C-N) bağına sahip olduğu kanıtlanmıştır. SEM sonuçlarına göre fotokatalizörler farklı yüzey yapılarına sahiptir. Cu-MOF fotokatalizörü belirli bir şekli olmamakla birlikte kabaca dörtgen yapıya sahiptir. TiO₂/Cu-MOF fotokatalizörü üç boyutlu kristal şekilli blok yapıdadır. Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü hazırlanış şekillerine göre farklı morfolojik yapıdadır. 180°C'de manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak hazırlanan Cu-MOF-NH₂ dağınık ve keskin hatlara sahipken 150°C'de etüvde ısıtılarak hazırlanan Cu-MOF-NH₂ topak topak bir araya toplanmış bir görüntüye sahiptir. Bu da farklı hazırlanma yöntemlerinin yüzey morfolojisini etkilediğini kanıtlamıştır. Ancak farklı hazırlanma yöntemleri XRD ve FTIR sonuçlarına göre kristal yapıyı ya da bağ yapılarını etkilememiştir. XRD ve FTIR sonuçları mükemmel benzerlik göstermiştir. TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü farklı geometrik şekillerde katmanlı bir yapıya sahiptir. Arada sahip olduğu yuvarlak yapılar TiO₂'nin SEM

görüntüleriyle uyuşmaktadır. BET analiz testine göre $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ 'un yüzey alanını $479.368 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Sonuç olarak karakterizasyon testleri MOF'ların başarıyla sentezlendiğini kanıtlamıştır.

Sentezlenen $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizörünün fotokatalitik verimi sentetik boya indirgenme reaksiyon deneyi ile hesaplanarak ölçülmüştür. Sentetik boyanın indirgenme reaksiyon deneyinde metilen mavisi kullanılmıştır ve 120 dakikanın sonunda metilen mavisinde bozunma gözlemlenmiştir. Sentetik boya indirgenme reaksiyon deney sonuçlarına göre $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizörünün fotokatalitik verimi %17,79'dur. MOF'ların karakteristik olarak geniş yüzey alanlarına sahip olmaları ve NH_2 - gruplarının fototepkiyi arttırmaları bu sonucu etkilemiştir.

5.1. Karbondioksitin Metanole İndirgenmesinin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada TiO_2 ve MOF fotokatalizörlerini geliştirmek için nihai hedef olarak $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizörünü sentezlemek hedeflenmiştir. Karşılaştırma yapabilmek için Cu-MOF, $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$, Cu-MOF-NH₂ ve $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizörü sentezlenmiştir. Bu dört farklı MOF fotokatalizörü ve TiO_2 fotokatalizörü CO_2 'in metanole fotokatalitik olarak indirgenmesi yönteminde kullanılmıştır. Cu-MOF fotokatalizörünün analiz sonuçlarında metanol varlığı gözlemlenmemiştir. Ancak $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ analiz sonuçlarına göre başarıyla metanol elde edilmiştir.

$\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik indirgenme sonuçlarında $424.4 \mu\text{mol/g}$ ve $417.8 \mu\text{mol/g}$ metanol elde edilmiştir. Cu-MOF-NH₂ kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik indirgenme sonuçlarında $6.1 \mu\text{mol/g}$ ve $8.2 \mu\text{mol/g}$ metanol elde edilmiştir. Bu TiO_2 analiz sonucundan ($4.1 \mu\text{mol/g}$) sonraki en düşük değerdir. İlk kez bu çalışmada sentezlenen $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF-NH}_2$ fotokatalizörü kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik indirgenme sonuçlarında diğer fotokatalizörlerle kıyaslandığında $986.3 \mu\text{mol/g}$ ve $1192.5 \mu\text{mol/g}$ olarak yüksek miktarlarda metanol elde edilmiştir. Bu sonucu elde etmede MOF'ların gözenekli ve geniş yüzey alanlarına sahip yapısı, CO_2 molekülleri için yüksek yakalama kapasitesi etkili olmuştur. Ayrıca NH_2 - gruplarının TiO_2 ile uyum içinde çalıştığı ve birlikte fotokatalitik verimi yükselttikleri kanıtlanmıştır.

Tablo 8

Literatürdeki bazı MOF bazlı fotokatalizörler ve bu tez çalışmasındaki MOF bazlı fotokatalizörlerin karşılaştırılması

Sıra No	Fotokatalizör	Verim	Kaynak
1	Cu porfirin-bazlı MOF	5.97 $\mu\text{mol/g}$	Liu vd., 2013
2	Ti-MCM-48(25)CuTPP	297.06 $\mu\text{mol/g}$	Naadem, 2018
3	TiO ₂ P25	800 $\mu\text{mol/g.kat}$	Slamet vd., 2009
4	2Cu/ZIF-8	35.82 $\mu\text{mol/g}$	Goyal vd., 2018
5	TiO ₂ /Cu-MOF	424.4 $\mu\text{mol/g}$	Bu çalışma
6	TiO ₂ /Cu-MOF	417.8 $\mu\text{mol/g}$	Bu çalışma
7	Cu-MOF-NH ₂ I	6.1 $\mu\text{mol/g}$	Bu çalışma
8	Cu-MOF-NH ₂ II	8.2 $\mu\text{mol/g}$	Bu çalışma
9	TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ I	986.3 $\mu\text{mol/g}$	Bu çalışma
10	TiO ₂ /Cu-MOF-NH ₂ II	1192.5 $\mu\text{mol/g}$	Bu çalışma

Literatürdeki bazı MOF bazlı fotokatalizörler ve metanol verimleri ile bu tez çalışmasında yapılan MOF bazlı fotokatalizörlerin karşılaştırılması Tablo 8’de listelenmiştir. Farklı katalizör hazırlama yöntemi, reaksiyon koşulları ve reaktör kurulumu nedeniyle kesin bir karşılaştırma yapılamaz. Ancak genel bir karşılaştırma yapılabilir. Listelenen MOF fotokatalizörlerle kıyaslandığında TiO₂/Cu-MOF-NH₂ fotokatalizörü 986.3 $\mu\text{mol/g}$ ve 1192.5 $\mu\text{mol/g}$ ile bu tez çalışmasında hazırlanan fotokatalizörler arasında en yüksek metanol verimine sahiptir. Ayrıca TiO₂/Cu-MOF-NH₂’in metanol verimi literatürdeki karşılaştırılan diğer fotokatalizörlerden de daha yüksektir. Bu açıdan başarılı bir MOF fotokatalizör sentezlenmiştir. Bu nedenle bu tez çalışması TiO₂/Cu-MOF-NH₂ MOF’unu karbondiokstin metanole fotokatalitik olarak indirgenmesinde fotokatalizör olarak kullanılması ve geliştirilmesi için teşvik etmektedir.

KAYNAKÇA

- Abdullah H., Khan M. R., Pudukudy M., Yaakob Z., Ismail N. A. (2015). "CeO₂-TiO₂ as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO₂ to methanol". *Journal of Rare Earths*, 33 (11), 1155-1161.
- Adelodun, A. A., Kim, K. H., Ngila, J. C., & Szulejko, J. (2015). "A review on the effect of amination pretreatment for the selective separation of CO₂". *Applied energy*, 158, 631-642.
- Ahmed, R., Liu, G., Yousaf, B., Qumber, A., Ullah, H. and Ali, M.A. (2020). "Recent advances in carbon-based renewable adsorbent for selective carbon dioxide capture and separation-A review". *Journal of Cleaner Production*, 242, 1-20.
- Alabdulkarem A., Hwang Y., Radermacher R. (2012). "Development of CO₂ liquefaction cycles for CO₂ sequestration". *Applied Thermal Engineering*, 33, 144-156.
- Ansaloni, L., Salas-Gay, J., Ligi, S. and Baschetti, M.G. (2017). "Nanocellulose-based membranes for CO₂ capture". *Journal of Membrane Science*, 522, 216- 225.
- Kumar, S., Srivastava, R., & Koh, J. (2020). "Utilization of zeolites as CO₂ capturing agents: Advances and future perspectives". *Journal of CO₂ Utilization*, 41, 101251.
- Bagheri, A. R., & Ghaedi, M. (2020). "Application of Cu-based metal-organic framework (Cu-BDC) as a sorbent for dispersive solid-phase extraction of gallic acid from orange juice samples using HPLC-UV method". *Arabian Journal of Chemistry*, 13(5), 5218-5228.
- Bernardo, P., Drioli, E. and Golemme, G. (2009). "Membrane gas separation: a review/state of the art". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 4638-4663.
- Bhardwaj, R., Sharma, T., Nguyen, D. D., Cheng, C. K., Lam, S. S., Xia, C., & Nadda, A. K. (2021). "Integrated catalytic insights into methanol production: Sustainable framework for CO₂ conversion". *Journal of Environmental Management*. 289, 112468.
- Chakraborty S., Nayak J., Ruj B., Pal P., Kumar R., Banerjee S., Sardar M., Chakraborty P. (2020). "Photocatalytic Conversion of CO₂ to Methanol Using Membrane-Integrated

- Green Approach: A Review on Capture, Conversion and Purification”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (103935).
- Crake A., Christoforidis K. C., Kafizas A., Zafeiratos S., Petit C. (2017). “CO₂ Capture and Photocatalytic Reduction Using Bifunctional TiO₂/MOF Nanocomposites Under UV–vis Irradiation”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 131-140.
- e Silva, B. C., Irikura, K., Flor, J. B. S., dos Santos, R. M. M., Lachgar, A., Frem, R. C. G., & Zanoni, M. V. B. (2020). “Electrochemical preparation of Cu/Cu₂O-Cu (BDC) metal-organic framework electrodes for photoelectrocatalytic reduction of CO₂”. *Journal of CO₂ Utilization*, 42, 101299.
- e Silva, B. C., Irikura, K., Frem, R. C. G., & Zanoni, M. V. B. (2021). “Effect of Cu (BDC-NH₂) MOF deposited on Cu/Cu₂O electrode and its better performance in photoelectrocatalytic reduction of CO₂”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114856.
- Goyal, S., Shaharun, M. S., Kait, C. F., Abdullah, B., & Ameen, M. (2018). “Photoreduction of carbon dioxide to methanol over copper based zeolitic imidazolate framework-8: a new generation photocatalyst”. *Catalysts*, 8(12), 581.
- Guasian R., Kumar P., Sharma O. P., Jain S. L., Khatri O. P., (2016). “Reduced graphene oxide–CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 352-362.
- Gupta, N. K., Kim, S., Bae, J., & Kim, K. S. (2021). “Fabrication of Cu (BDC) 0.5 (BDC-NH₂) 0.5 metal-organic framework for superior H₂S removal at room temperature”. *Chemical Engineering Journal*, 411, 128536.
- Güçlü, Y. (2020). Okzalamit Grubu ile Karbondioksit Duyarlı Yeni Metal Organik Kafeslerin Sentezi ve Gaz Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırklareli.
- Idris, A. M., Jiang, X., Tan, J., Cai, Z., Lou, X., Wang, J., & Li, Z. (2022). “Dye-Sensitized Fe-MOF nanosheets as Visible-Light driven photocatalyst for high efficient photocatalytic CO₂ reduction”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 1180-1188.

- Jacobson, T. A., Kler, J. S., Hernke, M. T., Braun, R. K., Meyer, K. C., & Funk, W. E. (2019). "Direct human health risks of increased atmospheric carbon dioxide". *Nature Sustainability*, 2(8), 691-701.
- Jee, H.S., Nishio, N., Nagai, S. (1988). "Continuous CH₄ Production from H₂ and CO₂ by Methanobacterium thermoautotrophicum in a fixed-bed reactor". *Journal of Fermentation Technology*, 66, 235-238.
- Khalilpour, R., Mumford, K., Zhai, H., Abbas, A., Stevens, G. and Rubin, E.S. (2015). "Membrane-based carbon capture from flue gas: a review". *Journal of Cleaner Production*, 103, 286-300.
- Li J., Luo D., Yang C., He S., Chen S. Lin J., Zhu L., Li X. (2013). "Copper(II) imidazolate frameworks as highly efficient photocatalysts for reduction of CO₂ into methanol under visible light irradiation". *Journal of Solid State Chemistry*, 203, 154-159.
- Li X., Liu H., Luo D., Li J., Huang Y., Fang Y., Xu Y., Zhu L. (2012). "Adsorption of CO₂ on heterostructure CdS(Bi₂S₃)/TiO₂ nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO₂ to methanol under visible light irradiation". *Chemical Engineering Journal*, 180, 151-158.
- Li, X., & Zhu, Q. L. (2020). "MOF-based materials for photo-and electrocatalytic CO₂ reduction". *Energy Chem*, 2(3), 100033.
- Li, Z., Chu, J., Meng, D., Wen, Y., Xing, X., Miao, H., ... & Li, Y. (2019). "Photocatalytic chemical CO₂ fixation by Cu-BDC nanosheet@macroporous-mesoporous-TiO₂ under mild conditions". *ACS Catalysis*, 9(9), 8659-8668.
- Liu, C., Wang, W., Liu, B., Qiao, J., Lv, L., Gao, X., ... & Wang, F. (2019). "Recent advances in MOF-based nanocatalysts for photo-promoted CO₂ reduction applications." *Catalysts*, 9(8), 658.
- Liu, E., Hu, Y., Li, H., Tang, C., Hu, X., Fan, J., ... & Bian, J. (2015). Photoconversion of CO₂ to methanol over plasmonic Ag/TiO₂ nano-wire films enhanced by overlapped visible-light-harvesting nanostructures. *Ceramics International*, 41(1), 1049-1057.
- Liu, E., Kang, L., Wu, F., Sun, T., Hu, X., Yang, Y., ... & Fan, J. (2014). "Photocatalytic reduction of CO₂ into methanol over Ag/TiO₂ nanocomposites enhanced by surface plasmon resonance". *Plasmonics*, 9(1), 61-70.

- Liu, J., Wang, B., Li, Z., Wu, Z., Zhu, K., Zhuang, J., ... & Lin, Z. (2019). "Photo-Fenton reaction and H₂O₂ enhanced photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles obtained by a simple decomposition route". *Journal of Alloys and Compounds*, 771, 398-405.
- Liu, S., Chen, F., Li, S., Peng, X., & Xiong, Y. (2017). "Enhanced photocatalytic conversion of greenhouse gas CO₂ into solar fuels over g-C₃N₄ nanotubes with decorated transparent ZIF-8 nanoclusters". *Applied Catalysis B: Environmental*, 211, 1-10.
- Liu, Y., Yang, Y., Sun, Q., Wang, Z., Huang, B., Dai, Y., Qin, X., Zhang, X. (2013). "Chemical adsorption enhanced CO₂ capture and photoreduction over a copper porphyrin based metal organic framework". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 7654–7658.
- Low J., Yu J., Ho W. (2015). "Graphene-Based Photocatalysts for CO₂ Reduction to Solar Fuel". *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (21), 4244-4251.
- Maina, J. W., Schütz, J. A., Grundy, L., Des Ligneris, E., Yi, Z., Kong, L., ... & Dumée, L. F. (2017). "Inorganic nanoparticles/metal organic framework hybrid membrane reactors for efficient photocatalytic conversion of CO₂". *ACS applied materials & interfaces*, 9(40), 35010-35017.
- Mamur E. (2010). Karbondioksitin İndirgenmesinde Bir Elektrolizör ve Bipolar Elektrokimyasal Hücre Tasarımı. Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Meng X., Wang T., Liu L., Ouyang S., Li P., Hu H., Kako T., Iwai H., Tanaka A., Ye J. (2014). "Photothermal Conversion of CO₂ into CH₄ with H₂ over Group VIII Nanocatalysts: An Alternative Approach for Solar Fuel Production". *Angewandte Chemie*, 53 (43), 11478-11482.
- Nadeem, S., Mumtaz, A., Mumtaz, M., Mutalib, M. A., Shaharun, M. S., & Abdullah, B. (2018). "Visible light driven CO₂ reduction to methanol by Cu-porphyrin impregnated mesoporous Ti-MCM-48". *Journal of Molecular Liquids*, 272, 656-667.
- Nikokavoura A., Trapalis C. (2017). "Alternative photocatalysts to TiO₂ for the photocatalytic reduction of CO₂". *Applied Surface Science*, 391, 149-174.

- Payra S., Roy S. (2021). "From Trash to Treasure: Probing Cycloaddition and Photocatalytic Reduction of CO₂ over Cerium-Based Metal-Organic Frameworks". *The Journal of Physical Chemistry C*, 125 (16), 8497-8507.
- Pettinari, C., & Tombesi, A. (2020). "Metal-organic frameworks for chemical conversion of carbon dioxide". *MRS Energy & Sustainability*, 7, E31.
- Ramyashree M.S., Priya S.S., Freudenberg N.C., Sudhakar K. (2021). "Metal-organic framework-based photocatalysts for carbon dioxide reduction to methanol: A review on progress and application". *Journal of CO₂ Utilization*, 43 (101374).
- Sadeghi, N., Sharifnia, S., & Do, T. O. (2018). "Optimization and modeling of CO₂ photoconversion using a response surface methodology with porphyrin-based metal organic framework". *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 125(1), 411-431.
- Shoostari, M., & Salehi, A. (2021). "Ammonia room-temperature gas sensor using different TiO₂ nanostructures". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(13), 17371-17381.
- Slamet, H.W.N.; Purnama, E.; Riyani, K.; Gunlazuardi, J. (2009). "Effect of copper species in a photocatalytic synthesis of methanol from carbon dioxide over copper-doped titania catalysts." *World Appl. Sci. J.*, 6, 112–122.
- Su, Y., Zhang, Z., Liu, H., & Wang, Y. (2017). "Cd_{0.2}Zn_{0.8}S@ UiO-66-NH₂ nanocomposites as efficient and stable visible-light-driven photocatalyst for H₂ evolution and CO₂ reduction". *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 448-457.
- Tahir M., Amin N., S. (2013). "Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 560-579.
- Tjandra A. D., Huang J. (2018). "Photocatalytic carbon dioxide reduction by photocatalyst innovation". *Chinese Chemical Letters*, 29, 734-746.
- Uddin M. R., Khan M. R., Rahman M. W., Yousuf A., Cheng C. K. (2015). "Photocatalytic reduction of CO₂ into methanol over CuFe₂O₄/TiO₂ under visible light irradiation. Reaction Kinetics", *Mechanisms and Catalysis*, 116, 589-604.

- Wang L., Jin P., Duan S., She H., Huang J., Wang Q. (2019). "In-situ Incorporation of Copper(II) Porphyrin Functionalized Zirconium MOF and TiO₂ for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction". *Science Bulletin*, 926-933.
- Wang, C. C., Wang, X., & Liu, W. (2020). "The synthesis strategies and photocatalytic performances of TiO₂/MOFs composites: a state-of-the-art review". *Chemical Engineering Journal*, 391, 123601.
- Wang, G., He, C. T., Huang, R., Mao, J., Wang, D., & Li, Y. (2020). "Photoinduction of Cu single atoms decorated on UiO-66-NH₂ for enhanced photocatalytic reduction of CO₂ to liquid fuels". *Journal of the American Chemical Society*, 142(45), 19339-19345.
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S. J., & Saravanan, A. (2019). "A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO₂ into value-added products". *Journal of CO₂ Utilization*, 33, 131-147.
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., & Wright, I. (2008). "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review". *Journal of environmental sciences*, 20(1), 14-27.
- Yang M. Q., Xu Y. J. (2016). "Photocatalytic conversion of CO₂ over graphene-based composites: current status and future perspective". *Nanoscale Horizons*, 1, 185-200.
- Yao, Z., Li, Z., Liu, H., Liu, Y., Sun, Y., & Li, Z. (2019). "A novel colorimetric assay based on the peroxidase-like properties of amino functionalized copper metal-organic framework nanoparticles for ascorbic acid sensing". *Analytical Methods*, 11(12), 1697-1706.
- Zhao Z., Bian Ji., Zhao L., Wu H., Xu S., Sun L., Li Z., Zhang Z., Jing L. (2022). "Construction of 2D Zn-MOF/BiVO₄ S-Scheme Heterojunction for Efficient Photocatalytic CO₂ Conversion Under Visible Light Irradiation". *Chinese Journal of Catalysis*, 43, 1331-1340.
- Zhang, Q., Chen, M., Zhong, L., Ye, Q., Jiang, S., & Huang, Z. (2018). "Highly effective removal of metal cyanide complexes and recovery of palladium using quaternary-ammonium-functionalized MOFs". *Molecules*, 23(8), 2086.

EKLER

EK 1. Cihaz Kontrol Parametreleri: GCMS

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: GCMS

C:\MSDCHEM\1\METHODS\FilizMeOH.M
Thu May 11 03:35:52 2023

Control Information

Sample Inlet : GC
Injection Source : Manual
Mass Spectrometer : Enabled

No Sample Prep method has been assigned to this method.

6890 GC METHOD

OVEN

Initial temp: 35 'C (On) Maximum temp: 260 'C
Initial time: 5.00 min Equilibration time: 0.50 min
Ramps:
Rate Final temp Final time
1 10.00 240 5.00
2 0.0(Off)
Post temp: 0 'C
Post time: 0.00 min
Run time: 30.50 min

FRONT INLET (CIS3)

Mode: Split
Initial temp: 250 'C (Off)
Pressure: 0.0 kPa (Off)
Total flow: 45.0 mL/min
Gas saver: Off
Gas type: Helium

BACK INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mode: Splitless
Initial temp: 220 'C (On)
Pressure: 107.8 kPa (On)
Purge flow: 50.0 mL/min
Purge time: 2.00 min
Total flow: 53.8 mL/min
Gas saver: Off
Gas type: Helium

COLUMN 1
(not installed)

COLUMN 2
Capillary Column
Model Number: Agilent 19091N-136
HP-INNOWax Polyethylene Glycol
Max temperature: 260 °C
Nominal length: 60.0 m
Nominal diameter: 250.00 µm
Nominal film thickness: 0.25 µm
Mode: constant flow
Initial flow: 1.0 mL/min
Nominal init pressure: 107.8 kPa
Average velocity: 26 cm/sec
Inlet: Back Inlet
Outlet: MSD
Outlet pressure: vacuum

FRONT DETECTOR (FID)

BACK DETECTOR (NO DET)

Temperature: 250 °C (Off)
Hydrogen flow: 40.0 mL/min (Off)
Air flow: 450.0 mL/min (Off)
Mode: Constant makeup flow
Makeup flow: 45.0 mL/min (Off)
Makeup Gas Type: Helium
Flame: Off
Electrometer: On
Lit offset: 2.0

SIGNAL 1

SIGNAL 2

Data rate: 20 Hz
Type: test plot
Save Data: Off
Zero: 0.0 (Off)
Range: 0
Fast Peaks: Off
Attenuation: 0

Data rate: 20 Hz
Type: test plot
Save Data: Off
Zero: 0.0 (Off)
Range: 0
Fast Peaks: Off
Attenuation: 0

COLUMN COMP 1

Derive from front detector

COLUMN COMP 2

Derive from front detector

THERMAL AUX 2

Use: MSD Transfer Line Heater
Description:
Initial temp: 280 °C (On)
Initial time: 0.00 min
Rate Final temp Final time
1 0.0(Off)

POST RUN

Post Time: 0.00 min

TIME TABLE

Time	Specifier	Parameter & Setpoint
------	-----------	----------------------

GC Injector

Front Injector:
No parameters specified

Back Injector:
No parameters specified

Column 1 Inventory Number : hpinnowax
Column 2 Inventory Number : hpinnowax

MS ACQUISITION PARAMETERS

General Information

Tune File : atune.u
Acquisition Mode : Scan

EK 2. Metilen Mavisi (MB) Kalibrasyon Grafiđi

