



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ENERJİ KAYNAKLARI VE YÖNETİMİ ANABİLİM DALI

**HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN VİYOLOJEN ESASLI YENİ TÜR
KOVALENT ORGANİK KAFES YAPILAR**

DOKTORA TEZİ

SİNEM ALTINIŞIK

Tez Danışmanı

PROF. DR. SERMET KOYUNCU

ÇANAKKALE – 2025



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ENERJİ KAYNAKLARI VE YÖNETİMİ ANABİLİM DALI

**HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN VİYOLOJEN ESASLI YENİ TÜR KOVALENT
ORGANİK KAFES YAPILAR**

DOKTORA TEZİ

SİNEM ALTINIŞIK

Tez Danışmanı

PROF. DR. SERMET KOYUNCU

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri

Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FDK-2023-4576

ÇANAKKALE – 2025



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Sinem ALTINIŞIK tarafından Prof. Dr. Sermet KOYUNCU yönetiminde hazırlanan ve **27/01/2024** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Hidrojen Üretimi İçin Viyolojen Esaslı Yeni Tür Kovalent Organik Kafes Yapılar**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

(Danışman)

Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

Prof. Dr. Uğur CENGİZ

Prof. Dr. İmren HATAY PATİR

Prof. Dr. Mustafa CAN

Tez No : 10696585

Tez Savunma Tarihi : 27/01/2025

.....
Doç. Dr. Melis ULU DOĞRU
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.

Sinem ALTINIŞIK

27/01/2025

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, tezin gerçekleşmesinde emeği büyük olan kıymetli danışmanım Prof. Dr. Sermet KOYUNCU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmamın yürütülmesinde yardım ve desteklerini esirgemeyen, Selçuk Üniversitesi öğretim üyeleri Dr. Öğr. Üyesi Gizem YILDIZ ve Prof. Dr. İmren HATAY PATIR'a,

Teorik hesaplamalar konusunda yardımcı olan Marmara Üniversitesi öğretim üyesi Dr. Öğr. Üyesi Mücahit ÖZDEMİR'e ve fotokatalitik hidrojen üretim deneylerindeki katkıları için Selçuk Üniversitesi yüksek lisans öğrencisi Kübra TURGUT'a,

Tez konusundaki çalışmalarımı FDK-2023-4576 numaralı proje kapsamında destekleyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile sağladığı destek için TÜBİTAK-BİDEB'e ve yürütücüsü olduğum 123Z746 numaralı 1002-A projesine verdiği destek için TÜBİTAK-ARDEB'e,

Son olarak hayatımın her evresinde bana destek olan, bana her daim inanan ve bugünlere ulaşmamda en büyük paya sahip olan anneme ve babama maddi ve manevi destekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sinem ALTINIŞIK
Çanakkale, Ocak 2025

ÖZET

HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN VİYOLOJEN ESASLI YENİ TÜR KOVALENT ORGANİK KAFES YAPILAR

Sinem ALTINIŞIK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

27/01/2025, 143

Temiz enerjinin verimli bir şekilde üretilmesi, çevrenin sürdürülebilir gelişimi açısından büyük önem taşımaktadır. Güneş enerjisiyle suyun ayrıştırılması yoluyla hidrojen üretimi, yenilenebilir enerji teknolojileri arasında önemli bir rol oynamaktadır. Pratik uygulamaya geçmeden önce, yüksek performanslı ve düşük maliyetli fotokatalizörler geliştirmek hâlâ önemli bir gerekliliktir. Son yıllarda öne çıkan bir malzeme grubu olan kovalent organik kafesler, organik yapı birimlerinin güçlü kovalent bağlar yoluyla genişletilmesi stratejisini kullanan polimerik moleküllerdir. Üstün termal/kimyasal kararlılıkları, gözenekli yapısı, elektrokimyasal ve fotokimyasal aktiviteleri sayesinde bu yapılar katalizör uygulamalarında büyük potansiyele sahiptir. Bu tez çalışması kapsamında uygun enerji bant aralıklarına ve ayarlanabilir elektronik özelliklere sahip viyolojen esaslı yeni bir dizi kovalent organik kafes yapı tasarlanmıştır. Bu malzemeler yüklü yapıları sayesinde hidrojen üretiminde Pt ve Pd gibi soy metaller kullanılmadan sadece ışık desteği ile $5 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ gibi yüksek hidrojen dönüşümü sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Viyolojen, Kovalent organik kafes yapı, Fotokatalizör, Hidrojen üretimi

ABSTRACT

VILOGEN BASED NOVEL COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS FOR HYDROGEN EVOLUTION

Sinem ALTINIŞIK

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Doctoral Dissertation in Energy Resources and Management

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

27/01/2025, 143

Generating clean energy efficiently is crucial for the sustainable development of the environment. Among renewable energy technologies, solar-driven water splitting plays a key role in hydrogen production. Designing efficient and affordable photocatalysts remains a major challenge for practical implementation. Covalent organic framework has gained attention in recent years, are polymeric molecules designed by expanding organic structural units through strong covalent bonds. These structures exhibit remarkable thermal and chemical stability, a porous structure, and notable electrochemical and photochemical activities, making them highly promising for catalytic applications. In this thesis, a series of novel covalent organic frameworks structures based on viologen, with suitable energy gaps and tunable electronic properties, were designed. Due to their charged structures, these materials achieved high hydrogen conversion rates of $5 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ under light irradiation without relying on noble metals such as Pt or Pd for hydrogen production.

Keywords: Viologen, Covalent organic framework, Photocatalyst, Hydrogen production

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. Fotokatalizin Prensipleri	7
1.2. Fotokatalizin Türleri	14
1.2.1. Tek Fotokatalizör	14
1.2.2. Hetero-eklem Fotokatalizörü	15
1.3. Fotokatalitik Hidrojen Üretiminde Konjuge Polimerlerin Kullanımı	18
1.4. COF'ların Tasarımı	21

1.5	COF'ların Sentez Yöntemleri	28
1.5.1.	Solvotermal Sentez	31
1.5.2.	Mikrodalga Sentezi	32
1.5.3.	İyonotermal Sentez	33
1.5.4.	Mekanik Sentez	33
1.5.5.	Arayüzey Sentezi	34
1.5.6.	Ortam Koşullarında Sentez	34

İKİNCİ BÖLÜM
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

37

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM

52

3.1.	Materyal	52
3.2	Sentez Yöntemleri	52
3.2.1	COF'ların Sentez Prosedürleri	52
3.3.	Karakterizasyon Teknikleri	56
3.4.	COF Filmlerin Hazırlanması	57
3.5.	Elektrotların Üretimi	57
3.6.	DFT Hesaplamaları	58
3.7.	Fotokatalitik Hidrojen Üretimi	58
3.8.	Kimyasal Stabilitate Testi	60

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM 61
ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Birinci Seri: COF-X-TP(CBP) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H) ve Metil benzen (MB)]	61
4.2. COF-MB-TP(DCzX) [X: FO, BT ve DBT-SS]	96

BEŞİNCİ BÖLÜM 119
SONUÇ ve ÖNERİLER

KAYNAKÇA	125
EKLER	I
Tablo Ek 1. COF-MB-TP(CBP)'nin atomlarının listesi ve çeşitli özellikleri	I
ÖZGEÇMİŞ	XIII

SİMGELER VE KISALTMALAR

PV	Fotovoltaik
PEC	foto(elektro)katalitik
STH	Güneş-Hidrojen tepe verimliliği
AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım
AQY	Görünür kuantum oranı
g-C ₃ N ₄	Grafitik karbon nitrür
COF	Kovalent organik kafes yapı
TEOA	Trietanolamin
UV	Ultraviyole görünür
NIR	Yakın kızılötesi
SWIR	Kısa dalga kızılötesi
SSI	Spektral güneş ışınımı
EA	Elektron ilgisi
IP	İyonizasyon potansiyeli
TEA	Trietilamin
SHE	Standart hidrojen elektrot
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
HER	Hidrojen üretim reaksiyonu
OER	Oksijen üretim reaksiyonu
VB	Değerlik bandı
CB	İletim bandı
SC-I	Yarı iletken 1
SC-II	Yarı iletken 2
EF	Fermi seviyesi
AQE	Görünür kuantum verimi
PTSA	p-toluen sülfonik asit
THF	Tetrahydrofuran
CTF	Kovalent triazin iskeleti
DHTA	2,5-dihidroksiteretaldehit
TFP	1,3,5-triformilfloroglisinol

TABLolar DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip farklı COF esaslı fotokatalizörlerden bazıları.	51
Tablo 2	COF-X-TPCBP'lerin elektrokimyasal ve optik değerleri (SHE ve Ag/AgCl'ye göre belirlenen potansiyeller).	67
Tablo 3	COF-X-TP(CBP) yapılarının yüzey alanı değerleri.	72
Tablo 4	COF-X-TP(CBP)'lerin fotokatalitik H ₂ aktiviteleri ve STH verimliliklerinin karşılaştırılması.	74
Tablo 5	COF-MB-TP(CBP)'nin elektrokimyasal ve optik değerleri (SHE ve Ag/AgCl'ye göre belirlenen potansiyel).	84
Tablo 6	COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun elektrokimyasal ve optik değerleri.	103
Tablo 7	Literatürdeki COF esaslı fotokatalizörler ile hidrojen üretim sonuçlarının kıyaslanması.	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Hidrojen üretim yöntemlerinin renk kodlarına dayalı karşılaştırmalı diyagramı.	2
Şekil 2	Güneş ışığı destekli hidrojen üretim yöntemlerinin şematik gösterimi.	3
Şekil 3	100 m ² su ayrıştırıcı fotokatalizör panel reaktörü.	5
Şekil 4	Atmosferin üst kısmında (ToA) ve Dünya yüzeyinde simüle edilen spektral güneş ışınımı.	8
Şekil 5	Çeşitli yarı iletken fotokatalizörlerin iletim bandı, değerlik bandı potansiyelleri ve bant aralığı enerjilerinin şematik gösterimi.	9
Şekil 6	Yarı iletkenler için enerji seviyesi ve bant diyagramı.	10
Şekil 7	Fotokatalitik hidrojen evrim süreci.	11
Şekil 8	Suyun ayrışmasının termodinamiği.	13
Şekil 9	Fotokataliz sırasında tek bir yarı iletkende reaksiyon mekanizması.	15
Şekil 10	Tip-I, Tip-II, p-n, Z-şema ve S-şema hetero-eklemlerin temel yapıları ve yük davranışları.	17
Şekil 11	Bazı iletken polimerlerin yapıları.	19
Şekil 12	1985'ten günümüze polimer esaslı katalizörlerle fotokatalitik hidrojen üretiminin tarihsel gelişimi	21
Şekil 13	Tipik COF organik yapı birimleri.	22
Şekil 14	Metal bağlama için yaygın olarak kullanılan COF birimleri.	23
Şekil 15	COF bağlantılarının çeşitli oluşumları.	24
Şekil 16	1D Tpy-COF'un Sentezi.	26
Şekil 17	2D COF'ların raporlanan periyodik kafes yapıları.	28
Şekil 18	Katmanlı istiflenme yapılarına sahip 2D COF örnekleri.	30
Şekil 19	COF'ların hızlı üretiminde yaşanan sentetik gelişmelerin kronolojik sıralaması.	31

Şekil 20	(a) FS-COF, S-COF, TP-COF ve FS-P için görünür ışık altında fotokatalitik hidrojen üretimi, (b) 50 saat devam eden fotokataliz sürecinde FS-COF için stabilite testi, FS-COF için görünür ışık altında, (c) WS5F boyası kullanarak hidrojen üretimi (5 mg malzeme, 5 µl(ağırlıkça %8 H ₂ PtCl ₆), 0,1 M askorbik asit, λ > 420 nm) ve (d) çalışmada bildirilen COF fotokatalizörlerinin kimyasal yapıları: S-COF, FS-COF ve TP-COF.	38
Şekil 21	(a) Elektron transfer etkisi sayesinde su ayrıştırılmasının BPy ²⁺ ile hızlandırılmış fotokatalitik hidrojen evrimi için şematik diyagramı, (b) 8 saatlik ışığa altında HER değerleri, (c) 48 saatlik görünür ışık (λ > 420 nm) altında Tp-2C/BPy ²⁺ -COF ile fotokatalitik hidrojen üretimi (Tüm fotokatalitik deneylerde 10 mg fotokatalizör, yardımcı katalizör olarak ağırlıkça %3 Pt ve donör reaktif olarak 0,1 M askorbik asit kullanılmıştır).	39
Şekil 22	(a) BD-COF ve CYANO-COF'un UV-Vis spektrumu, (b) COF'lar ve CON'lar için fotokatalitik hidrojen üretiminin zamana karşı değişimi (100 mL suda 20 mg katalizör, ağırlıkça %1 Pt, 10 mmol askorbik asit, λ > 420 nm), (c) Fotokatalitik hidrojen üretiminde CYANO-CON için stabilite testleri, (d) CYANO-COF ve BD-COF sentezi.	40
Şekil 23	(a) Solvotermal koşul altında PyTz-COF sentezi, (b) 5 saat boyunca AM 1,5 ışığı altında PyTz-COF'un zamana bağlı fotokatalitik hidrojen üretimi (miktar ve oran), (c) PyTz-COF'un bant yapısı ve vakum ölçüğünde O ₂ ve H ⁺ indirgemesi için termodinamik denge redoks potansiyelleri.	41
Şekil 24	Konjuge/konjuge olmayan COF katalizörlerin sentezi ve fotokatalitik hidrojen üretim verimleri.	42
Şekil 25	COF esaslı Tp-Pa-2/Cu ₃ (HHTP) ₂ hibrit kompozitin sentezi ve fotokatalitik hidrojen üretim mekanizması.	43
Şekil 26	JLNU-COF'ların sentez şeması ve fotokatalitik hidrojen üretim verileri.	44
Şekil 27	COF/MOF esaslı heteroeklem yapıların (HKUST-1/TpPa-1) sentezi ve saf COF (TpPa-1)'in, farklı oranlarda HKUST-1/TpPa-1'in ve COF (TpPa-1)'e Pt katkısının fotokatalitik hidrojen üretimine etkisi.	45
Şekil 28	PFBT, PFBT-C6 ve PFBT-CPE'nin molekül yapısı ve PFBT-CPE'nin hidrojen üretim verimi.	46
Şekil 29	Farklı sübstituent gruplarına sahip konjuge polimerler ve Pt'li ve Pt katkısız fotokatalitik aktiviteleri.	47

Şekil 30	UV-Vis ışık altında ($\lambda > 300$ nm) truksen esaslı konjuge gözenekli polimer için hidrojen oluşum hızı ve temas açısı değerlerinin hidrojen oluşum hızına etkisi.	48
Şekil 31	Ksenon lamba altında sulu çözeltiden zamana bağlı hidrojen üretimi ve hidrojen üretiminin şematik diyagramı.	49
Şekil 32	15 farklı kopolimerin (CP-CMP1-15) UV ışık altında çekilmiş fotoğrafları ve kopolimerlerin katı halde ölçülen UV-görünür absorpsiyon spektrumları ile yine katı halde ölçülen fotoluminesans spektrumları.	50
Şekil 33	Sırasıyla CBP (1), DCzFO (2), DCzBT (3), DCzDBT-SS (4) moleküllerin sentezini içeren prosedür.	53
Şekil 34	TB(CBP) (1-2), TB(DCzFO) (2-2), TP(DCzBT) (3-2) ve TB(DCzDBT-SS) (4-2)'in sentetik prosedürü.	54
Şekil 35	TP(CBP) (1-3), TP(DCzFO) (2-3), TP(DCzBT) (3-3) ve TP(DCzDBT-SS) (4-3)'in sentetik prosedürü.	55
Şekil 36	COF-X-TP(CBP), COF-X-TP(DCzFO), COF-X-TP(DCzBT) ve COF-X-TP(DCzDBT-SS) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H) ve Metil benzen (MB)] kodlu on altı farklı COF yapının şematik gösterimi.	56
Şekil 37	COF-X-TP(CBP) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H)] yapılarını şematik gösterimi.	61
Şekil 38	(a) Başlangıç bileşiklerinin ve (b) ilgili COF yapılarının FT-IR spektrumları.	63
Şekil 39	Ag/AgCl referans elektrot ile 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M TBAPF}_6/\text{ACN}$ elektrolit çözeltisinde COF-X-TP(CBP)'in CV eğrileri.	64
Şekil 40	COF-E-TP(CBP)'nin Ag/AgCl referans elektrota karşı 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M TBAPF}_6/\text{ACN}$ elektrolit çözeltisindeki DPV eğrisi.	64
Şekil 41	COF-B-TP(CBP)'nin Ag/AgCl referans elektrota karşı 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M TBAPF}_6/\text{ACN}$ elektrolit çözeltisindeki DPV eğrisi.	65
Şekil 42	COF-H-TP(CBP)'nin Ag/AgCl referans elektrota karşı 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M TBAPF}_6/\text{ACN}$ elektrolit çözeltisindeki DPV eğrisi.	65
Şekil 43	COF-X-TP(CBP) ince filmlerinin cam yüzey üzerindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	66

Şekil 44	(a) COF-X-TPCBP'lerin metanol çözeltisinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve (b) fotoluminesans spektrumları.	67
Şekil 45	B3LYP/6-31G seviyesinde COF-X-TP(CBP) yapılarının teorik HOMO-LUMO yük dağılımı.	68
Şekil 46	(a-c) COF-X-TP(CBP)'lerin SEM görüntüleri ve (d-f) COF-X-TP(CBP)'lerin etanol çözeltisinde dağılmış TEM görüntüleri.	69
Şekil 47	Geometrik optimizasyon sonrasında COF-X-TP(CBP) yapılarının çeşitli perspektiflerden görüntüleri.	69
Şekil 48	COF-X-TP(CBP) tozlarının XRD desenleri.	70
Şekil 49	(a ve b) 8 saat boyunca görünür ışıkla aydınlatıldıktan sonra ve fotokatalitik kararlılık testinden sonra COF-B-TP(CBP)'nin SEM ve (c ve d) TEM görüntüleri.	71
Şekil 50	COF-X-TP(CBP) (X: E, B ve H) (a-c) yapılarının EDX deseni.	71
Şekil 51	COF-B-TP(CBP)'nin sırasıyla (a) 8 saatlik görünür ışık aydınlatması ve (b) fotokatalitik kararlılık testinden sonra EDX deseni.	72
Şekil 52	(a) COF-E-TP(CBP), (b) COF-B-TP(CBP) ve (c) COF-H-TP(CBP) yapılarının N ₂ adsorpsiyon izotermeleri.	73
Şekil 53	COF-X-TP(CBP)'lerin fotokatalitik hidrojen üretim aktiviteleri, TEOA'nın pH etkisi ve COF-B-TP(CBP)'nin fotokatalitik kararlılık testi.	74
Şekil 54	COF-B-TP(CBP) fotokatalizörlü fotokatalitik hidrojen üretim sistemine farklı miktarlarda Pt eklenmesinin etkisi.	76
Şekil 55	Farklı oranlarda Pt yüklü COF-B-TPCBP ve yalın COF-B-TPCBP'nin, TEOA ile görünür ışık altında ($\lambda > 420$ nm) fotokatalitik hidrojen üretim testi.	77
Şekil 56	COF-X-TPCBP yapıların olası fotokatalitik HER reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi.	78
Şekil 57	COF-X-TPCBP'ler için önerilen hidrojen üretim reaksiyon yolu ve serbest enerji diyagramları.	79
Şekil 58	COF-MB-TP(CBP)'nin sentez şeması.	79
Şekil 59	(a-c) Başlangıç bileşiklerinin ve (d) COF-MB-TP(CBP)'nin FT-IR spektrumları.	80
Şekil 60	(a) TiO ₂ ve (b) COF-MB-TPCBP_TiO ₂ 'nin FT-IR spektrumları.	81

Şekil 61	COF-MB-TP(CBP)'nin metanoldeki UV-Vis absorpsiyon ve fotolüminesans spektrumu.	82
Şekil 62	UV-Vis absorpsiyon spektrumları (a) ve Fotolüminesans spektrumları (b), COF-MB-TP(CBP)'nin TiO ₂ elektrodu üzerindeki filmi ile cam yüzey üzerindeki filmi için gösterilmiştir; döngüsel voltametri (CV) (c) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) (d) eğrileri ise, 0,1 M TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisinde, Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak, 100 mV s ⁻¹ tarama hızında COF-MB-TPCBP filmi için verilmiştir.	84
Şekil 63	B3LYP/6-31G seviyesinde COF-MB-TP(CBP)'nin teorik HOMO-LUMO yük dağılımı.	86
Şekil 64	COF-MB-TP(CBP)'nin elektron yoğunluk dağılımı.	86
Şekil 65	COF-MB-TP(CBP)'nin üç boyutlu düzlemde görünümü ve atomların dağılımı.	87
Şekil 66	(a) COF-MB-TP(CBP) tozunun ve (b) fotokatalitik kararlılık testinden sonra SEM görüntüleri (c) COF-MB-TPCBP tozunun ve (d) fotokatalitik kararlılık testinden sonra TEM görüntüleri.	88
Şekil 67	COF-MB-TP(CBP) tozunun XRD desenleri.	89
Şekil 68	(a) TiO ₂ tozu ve COF-MB-TPCBP TiO ₂ 'nin; (b) TiO ₂ /FTO yalın elektrot ve COF-MB-TPCBP TiO ₂ /FTO elektrotun XRD desenleri.	89
Şekil 69	(a) COF-MB-TP(CBP) ve (b) fotokatalitik kararlılık testinden sonrasında EDX desenleri.	90
Şekil 70	COF-MB-TP(CBP)'nin N ₂ adsorpsiyon izotermeleri.	91
Şekil 71	(a) Yalın TiO ₂ elektrodun, (b) cam yüzeyindeki COF-MB-TP(CBP) filminin ve (c) TiO ₂ elektrot üzerindeki COF-MB-TP(CBP) filminin AFM görüntüleri.	92
Şekil 72	Fotokatalitik HER deneyi: (a) Fotokatalizör miktarı parametresi, (b) Yalın COF-MB-TP(CBP)'nin HER aktivitesinin COF-MB-TP(CBP)_TiO ₂ ile karşılaştırılması, (c) COF-MB-TP(CBP)'nin 4 döngü boyunca yeniden kullanılabilirlik testi.	93
Şekil 73	TEOA (%5) ve Na ₂ SO ₄ (0,1 M) çözeltisi içinde pH 9'da COF-MB-TP(CBP)_TiO ₂ için fotoakım yanıtı.	94
Şekil 74	Görünür ışık altında COF-MB-TP(CBP) için önerilen fotokatalitik HER mekanizması.	95
Şekil 75	COF-MB-TPCBP için serbest enerji diyagramı ve COF-MB-TPCBP'nin tekrarlayan yapısal birimleriyle şematik gösterimi.	96
Şekil 76	COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun sentez şeması.	97
Şekil 77	Kloroform-D1'de (400 MHz, 298 K) kaydedilen 2,7-Bis(karbazol-9-il)fluorenin (DCzF) ¹ H-NMR spektrumu.	98
Şekil 78	Kloroform-D1'de (400 MHz, 298 K) kaydedilen 2,7-di(9H-karbazol-9-il)-9H-fluoren-9-onun (DCzFO) ¹ H-NMR spektrumu.	98

Şekil 79	(a) COF-MB-TP(DCzF)'nin öncül monomerlerinin FT-IR spektrumu, (b) COF-MB-TP(DCzFO)'nun öncül monomerlerinin FT-IR spektrumu ve (c) COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun FT-IR spektrumu.	99
Şekil 80	COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) yapılarının PXRD desenleri.	100
Şekil 81	(a-b) Ag/AgCl referans elektrotta karşı, 0,1 M TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisindeki COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) tozlarının CV ve (d-e) DPV eğrileri.	101
Şekil 82	10 mV s ⁻¹ tarama hızı ve genişletilmiş potansiyel aralığında COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun DPV eğrileri.	101
Şekil 83	Cam yüzeyindeki COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) filmlerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve fotoluminesans spektrumları.	102
Şekil 84	(a-b) COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) tozlarının SEM görüntüleri, (c-d) EDX desenleri ve (e-f) TEM görüntüleri.	104
Şekil 85	COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) tozlarının N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri ve gözenek boyutu dağılımları.	105
Şekil 86	(a-d) COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun AFM görüntüleri, (b-e) COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun cam yüzeyindeki AFM 3D görüntüleri ve (c-f) COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) filmlerinin cam yüzeye damlatılarak elde edilen su temas açıları.	106
Şekil 87	COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) için görünür ışıkta ($\lambda > 420$ nm) fotokatalitik H ₂ üretimi ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun üç döngü için tekrar kullanılabilirlik testi.	107
Şekil 88	COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzF) yük dağılımlarıyla birlikte deneysel HOMO-LUMO enerji seviyelerinin ve B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde hesaplanan teorik HOMO-LUMO enerji seviyeleriyle karşılaştırılması.	108
Şekil 89	Görünür ışık altında COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) yapıları için önerilen fotokatalitik HER mekanizması.	109
Şekil 90	COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) için Gibbs serbest enerjisi diyagramları.	110
Şekil 91	COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun Nyquist eğrileri.	111
Şekil 92	COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS)'in sentez şeması.	112
Şekil 93	Kloroform-D1'de (400 MHz, 298 K) kaydedilen DCzBT'nin ¹ H-NMR spektrumu.	112
Şekil 94	Kloroform-D1'de (400 MHz, 298 K) kaydedilen DCzDBT-SS'in ¹ H-NMR spektrumu.	113
Şekil 95	(a) COF-MB-TP(DCzSO)'nun öncül monomerlerinin FT-IR spektrumu, (b) COF-MB-TP(DCzBT)'nin öncül monomerlerinin FT-IR spektrumu ve (c) COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS)'in FT-IR spektrumu.	113

Şekil 96	COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) yapılarının PXRD desenleri.	114
Şekil 97	Ag/AgCl referans elektrotu karşı, 0,1 M TBAPF ₆ /ACN elektrolit çözeltisindeki COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) tozlarının DPV eğrileri.	115
Şekil 98	Cam yüzeyindeki COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) filmlerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	116
Şekil 99	TP(DCzBT) ve TP(DCzDBT-SS) yapı taşlarının HOMO-LUMO yük dağılımları.	116
Şekil 100	COF-MB-TP(DCzBT) tozunun (a) SEM görüntüsü, (b) EDX deseni ve (c) TEM görüntüsü.	117
Şekil 101	COF-MB-TP(DCzDBT-SS) tozunun (a) SEM görüntüsü, (b) EDX deseni ve (c) TEM görüntüsü.	117
Şekil 102	COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) için görünür ışık altında ($\lambda > 420$ nm) fotokatalitik H ₂ üretimi.	118

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Küresel ekonominin sürekli gelişimi ve büyüyen dünya nüfusu, sürdürülebilir enerji üretimine yönelik talebi sürekli olarak artırmaktadır. Mevcut enerji sektörünün kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlara olan bağımlılığı göz önüne alındığında, rezervlerinin sınırlı doğası uzun vadeli kalkınma için potansiyel bir tehdit oluşturmaktadır (Acar ve Dincer, 2019). Ayrıca, fosil yakıtlara olan bu bağımlılık yalnızca uzun vadeli kalkınma için potansiyel bir tehdit oluşturmakla kalmayıp aynı zamanda çevre kirliliğine de sebep olarak küresel ısınmaya yol açmaktadır (Wang vd., 2021). Tüm bu etkiler göz önüne alındığında, küresel enerji krizini ele alma ve çevre sorunlarını azaltma yolunda yenilenebilir yeşil enerjiye geçiş zorunlu hale gelmektedir (Mundaca vd., 2016). Bu bağlamda, hidrojen çevre dostu olması ve yüksek enerji kapasitesi nedeniyle ideal bir enerji çözümü olarak ortaya çıkmaktadır. Sürdürülebilir ve daha temiz bir enerji geleceği için hidrojen enerjisi umut verici bir yol sunmaktadır (Le vd., 2024). Hidrojen, su gaz değişimi reaksiyonu, formik asit ayrıştırma, hidrokarbon reformu, biyokütle dönüşümü ve su ayrıştırılması gibi farklı yöntemlerle üretilebilir (Karaca ve Dincer, 2023). Maliyet ve çevre dostu yaklaşım açısından hidrojen üretiminde en uygun yöntemler suyun elektrokataliz veya fotokataliz yoluyla ayrıştırılmasıdır (Sikiru vd., 2024).

Günümüzde hidrojenin büyük bir çoğunluğu fosil kaynaklardan (yaklaşık %95) elde edilirken kalan önemli kısmı ise elektroliz yoluyla üretilmektedir (Agyekum vd., 2022). Siyah hidrojen olarak bilinen fosil kaynaklardan hidrojen üretim yöntemi, yan ürün olarak karbondioksit (CO₂) salınımı ile çevresel sorunlara yol açmaktadır (Tomkins ve Müller, 2019). Bunun yanında, hidrojen üretimine yönelik geleneksel yöntemlerin birçoğu yüksek sıcaklıklar ve/veya basınçlar gibi zorlu çalışma koşulları gerektirmektedir. Bu nedenle, küresel çapta sürdürülebilirliğe verilen önem gün geçtikçe arttığından yeşil hidrojen gibi daha temiz alternatiflere doğru bir geçiş yaşanmaktadır. Bu yöntemleri sınıflandırmak için hidrojen üretimi, kaynağa ve üretim sürecine bağlı olarak çeşitli renk kodlarıyla isimlendirilmiştir (Şekil 1). Buna göre, siyah hidrojen kömür gazlaştırmasından elde edilen hidrojeni, gri hidrojen doğal gaz reformundan elde edilen hidrojeni ve mavi hidrojen ise karbon yakalama ve depolama ile doğal gaz reformundan elde edilen hidrojen üretim sürecini ifade etmektedir. Ek olarak, ara durumları temsil eden diğer renk kodları da

önerilmiştir. Örneğin, kahverengi hidrojen linyit veya diğer düşük kaliteli kömür hammaddelerinin gazlaştırılmasıyla elde edilirken turkuaz hidrojen termal metan ayrışmasından (CO₂ yerine yan ürün olarak katı karbon oluşur) elde edilir. Pembe hidrojen nükleer enerji kullanılarak su elektrolizi yoluyla üretilirken sarı hidrojen ise kaynak olarak fosil ve yenilenebilir enerjinin birlikte kullanıldığı sistemlerde su elektrolizi ile elde edilen hidrojeni temsil eder (Dawood vd., 2020). Ancak, elektrolitik su ayrıştırma yoluyla hidrojen üretimiyle ilişkili ekonomik dezavantajlar, geniş ölçekte yaygın olarak kullanımını sınırlamaktadır (Vilanova vd., 2024). Buna rağmen, yenilenebilir kaynaklardan üretilen yeşil hidrojen özellikle çevreci yönüyle gün geçtikçe daha çok ilgi görmektedir. Yeşil hidrojen üretim fiyatları geleneksel metotlardan elde edilen hidrojen ile karşılaştırıldığında genellikle 3,0-7,0 €/kg(H₂) arasında değişirken, doğal gazın buhar metan reformu yoluyla hidrojen üretimi için maliyetler yaklaşık 0,8-1,5 €/kg(H₂) civarındadır. Ayrıca kömür gazlaştırması için bu maliyetler 2,0 €/kg(H₂) altındayken karbon yakalama ve depolama ile doğal gazın buhar metan reformu yoluyla üretilen mavi hidrojenin fiyatı ise yine yaklaşık 2,0 €/kg(H₂) civarındadır (Jovan ve Dolanc, 2020). Ancak, günümüzde güneş ve rüzgâr türbinlerinin gelişimi ve yaygın kullanımı, yenilenebilir enerjiyle üretilen hidrojeni fosil yakıt kullanan enerji santralleri tarafından üretilen hidrojenle yarışabilir düzeye getirmeye başlamıştır. Bu tez çalışmasının da konusu olan yalnızca güneş enerjisi kullanımı ile bir fotokatalizör varlığında suyun ayrıştırılmasına dayanan akuamarin hidrojen üretimi hem mikro hem de büyük ölçekte araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir. Sonuç olarak, mevcut yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretim maliyetleri, fosil yakıtlarla çalışan süreçlere kıyaslandığında rekabet gücünü oldukça artırmıştır (Puga, 2023).



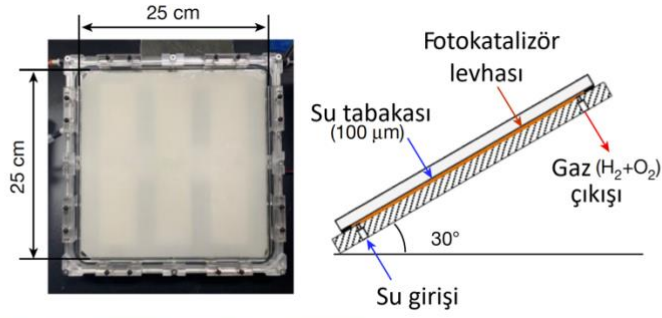
Şekil 1. Hidrojen üretim yöntemlerinin renk kodlarına dayalı karşılaştırmalı diyagramı.

Güneş ışığının hidrojen üretiminde kullanımının sürdürülebilir bir enerji vaat etmesi, çevre dostu olması ve enerji arz talebi arasında etkili bir tampon görevi görebilmesi umut verici bir çözüm olarak görülmesine sebep olmaktadır (Saraswat vd., 2018). Yenilenebilir ve kolay erişilebilir güneş ışığını kullanan hidrojen üretim yöntemleri Şekil 2’de özetlenmiştir. Bu yöntemlerden biri olan fotokataliz, yarı iletken malzemelerin kullanımına dayanmaktadır. Bu sürecin güneş ışığını etkili bir şekilde kimyasal enerjiye dönüştürmesi ve fotokatalitik verimliliği artırması amacıyla uzun yıllardır çalışmalar yapılmıştır (Shankar vd., 2023). Diğer bir yöntem olan foto(elektro)katalitik (PEC) hidrojen üretim sistemleri uygun bir potansiyel ve fotokatalizör-elektrot sistemi ile sudan hidrojen ve oksijen moleküllerinin ayrıştırılmasını içerir. Bunun yanında fotoelektrokimyasal hidrojen üretim yönteminin bir dalı olan fotovoltajik (PV) hidrojen üretim sistemlerinde bir elektrolizörün yardımıyla şimdiye kadar %30’luk bir Güneş-Hidrojen (STH) tepe verimliliğine ulaşılabilmektedir (Samsudin, 2023). Bu sistem, panellere bağlı bir invertör aracılığıyla alternatif akıma (AC) dönüştürülen doğru akımın (DC), suyun elektrolizi için kullanılmasını sağlar ve PV hücrelerinin oluşturulmasında yarı iletken malzemelerin entegrasyonunu içerir (Tao vd., 2022). Son olarak, yeşil alglerin suyu ayrıştırma yeteneği ile hidrojen üretebildiği süreç fotobiyolojik hidrojen üretimi olarak bilinir. Bu yöntem, sentetik katalizörlere kıyasla daha düşük katalitik verimlilik göstermesine rağmen, uygun fiyat ve yüksek kararlılık avantajları sağlar (Qi vd., 2021).



Şekil 2. Güneş ışığı destekli hidrojen üretim yöntemlerinin şematik gösterimi.

Güneş ışığı destekli fotokatalitik hidrojen üretimi üç ana bölümde incelenir: (i) Gelen güneş ışığının değerlendirilmesi; (ii) Reaktör tasarımı ve reaksiyon mekanizmalarının anlaşılması ve (iii) Sistemlerin değerlendirilmesi ve ölçek büyütmesi. Bu nedenle, foto-reaktörlerin tasarımı, fotokatalitik hidrojen üretiminde hayati bir rol oynamaktadır. Güneş enerjisi kullanılarak büyük ölçekli su ayrışımı yoluyla hidrojen üretimi, gelecekte sürdürülebilir yakıt üretimi için en umut verici yöntemlerden biri olarak kabul edilir. Ancak, son yıllara kadar laboratuvar ölçeğini aşan büyük ölçekli güneş hidrojeni ayrımı ve toplanması kullanılamamıştır. Yüksek verimli katalizörlerin geliştirilmesi göz önüne alındığında, açık alanlarda hidrojen ve oksijen gaz karışımını güvenli bir şekilde ayırmak için fotokatalitik panel reaktörlerin tasarlanması ve bir sistemin geliştirilmesi gereklidir. Bir çalışmada, 100 m² genişliğinde büyük bir açık alanda toz fotokatalizör ve güneş ışınları kullanarak su ayrışımının gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Bu yöntemle, elde edilen hidrojen-oksijen gaz karışımından güneş hidrojeni üretilebilmiştir (Nishiyama vd., 2021). Bu sistem, dünyada bildirilen en büyük güneş hidrojeni üretim gösterim tesisi olup, günde 27,2 mol H₂ üretme kapasitesine sahiptir. Ancak, maksimum %0,76'lık bir STH (Solar-to-Hydrogen) verimine ulaşılmıştır. Şekil 3, Tokyo Üniversitesi Kakioka Araştırma Tesisi'nde belli sayıda reaktör birimiyle düzenlenen prototip bir fotokatalitik hidrojen üretim sistemini göstermektedir. Uygun şekilde tasarlanmış bir sistemle, son derece patlayıcı hidrojen-oksijen gazı uzun süre güvenli bir şekilde yönetilebileceği gösterilmiştir. Bu nedenle, görünür ışık duyarlı fotokatalizörlerin, fotokatalizör panellerinin ve gaz ayırma modüllerinin geliştirilmesiyle, düşük maliyetle büyük miktarlarda hidrojen üretmek için bir sistem elde edilebilir. Üretilen hidrojenin verimliliği düşük olsa da bulgular, teknolojinin ekonomik olarak uygulanabilir ve pratik olarak faydalı hale gelmesi için uygun olduğunu göstermiştir. Bir sonraki adım, reaktör ve süreç optimizasyonu ile maliyetleri önemli ölçüde azaltmak ve hidrojen üretim verimliliğini, fotokatalizör kararlılığını ve gaz ayırma verimliliğini artırmaktır.



Şekil 3. 100 m² su ayrıştırma fotokatalizör panel reaktörü (Nishiyama vd., 2021).

Yukarıda bahsedildiği gibi yarı iletkenler kullanılarak fotokatalitik su ayrıştırılması, güneş enerjisini depolanabilir, temiz ve yenilenebilir bir yakıt olan hidrojen formuna dönüştürmenin en basit yollarından biridir (Kudo ve Miseki, 2009). Bu yöntem, doğal bir kaynak olan suyu kullanarak fotosentezi taklit eder (Fujishima ve Honda, 1972). Son yıllarda, ışıkla uyarılmış yükleri üretmek için fotonları absorplayan ve su ayrışma reaksiyonlarında yarı iletkenlerin kullanıldığı fotokatalitik sistemlerin geliştirilmesinde önemli bir artış yaşanmıştır (Song vd., 2024). Günümüze kadar geliştirilen yarı iletken esaslı fotokatalizörlerin çoğu, genellikle inorganik metal oksitler, (oksi)sülfidler ve (oksi)nitrürlerden oluşmaktadır. Ancak bu malzemelerin fotokatalizör uygulamalarındaki kullanımlarında bazı sınırlamalar bulunmaktadır (Raizada vd., 2020). Bunun yanında konjuge bağ düzenindeki organik malzemeler, delokalize π - π sistemleri sayesinde görünür ışığı absorplayabilme yetenekleri ile dikkat çekmektedir (Ding vd., 2011). Bu özellikleri, organik elektronik ve fotonik uygulamaları için önemli fırsatlar sunmuştur.

Konjuge fotokatalizörlerin hidrojen üretimi için kullanımına ilişkin ilk rapor, 1985 yılında Yanagida ve çalışma arkadaşları tarafından yayımlanmıştır (Yanagida vd., 1985). Ancak bu ilk çalışmalar, organik konjuge yarı iletkenlerin düşük kararlılıkları ve düşük aktiviteleri nedeniyle sınırlı kalmıştır (Shibata vd., 1990). Örneğin, Yanagida'nın çalışmasında kullanılan polimer fotokatalizör, düşük bir görünür kuantum verimi ($AQY =$

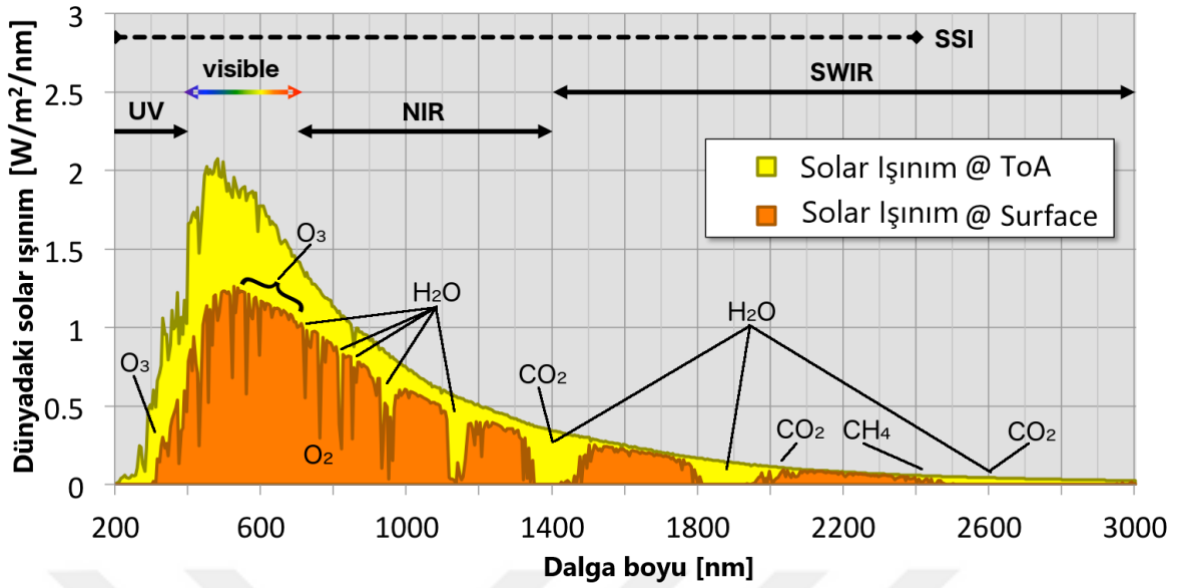
%0,006) sergilemiştir. Yine de bu sonuç, kimyasal bileşim, elektronik yapı ve malzeme özellikleri açısından yüksek düzeyde ayarlanabilirliğe sahip yeni konjuge fotokatalizörlerin geliştirilmesine öncülük etmiştir. 2009 yılına gelindiğinde, grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) bazlı bir polimerin fotokatalitik su ayrışmasında aktivite sergilediği görülmüştür ve bu sonuç, organik konjuge fotokatalizörlere olan ilgiyi yeniden canlandırmıştır (Wang, Maeda, Chen, vd., 2009; Wang vd., 2012). O tarihten itibaren, görünür ışık kullanarak fotokatalitik hidrojen üretimi için pek çok yeni konjuge polimer geliştirilmiştir. Bazı organik fotokatalizörlerin, görünür ışık altında oldukça yüksek hidrojen üretim aktiviteleri sergilediği ve hatta bazı durumlarda performanslarının inorganik fotokatalizörlere yaklaştığı gözlemlenmiştir (Zhang ve Wang, 2014). Konjuge polimerlerin avantajları arasında, ayarlanabilir bant aralıkları ve kimyasal özelliklerinin sistematik bir şekilde kontrol edilebilir olması bulunmaktadır (Wang, Maeda, Thomas, vd., 2009). Bu durum, inorganik fotokatalizörlerle kıyaslandığında, organik konjuge polimerleri malzeme biliminde cazip bir seçenek haline getirmiştir. Bu sebeple güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü için 600 nm'ye kadar görünür ışık absorpsiyonu yapabilen (~ 2 eV) fotokatalizörlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Özellikle g-C₃N₄ ailesinin hidrojen üretiminde kullanımından sonra mikro gözenekli polimerler, doğrusal konjuge polimerler ve kovalent organik kafes yapılar (COF'lar) gibi yeni malzeme grupları hidrojen üretim reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır (Banerjee vd., 2017; Sprick vd., 2016). Bu malzeme grupları arasında COF'lar kristallliği, ayarlanabilir geometrisi, yüksek yüzey alanları ve fizikokimyasal kararlılığı aynı yapı üzerinde birleştiren bir organik malzeme sınıfı olarak karşımıza çıkmaktadır (Spitler vd., 2012). Şimdiye kadar, fotokatalitik hidrojen üretim prosesi için sınırlı sayıda COF yapısı incelenmiştir. İlk olarak 2014 yılında, hidrazon bazlı bir COF yapısının Lotsch ve çalışma grubu tarafından hidrojen üretimi için kullanılabilir olduğu bildirilmiştir. Daha sonra aynı ekip donör malzeme olarak trietanolamin (TEOA) ve bir Pt yardımcı katalizörü kullanarak etkili fotokatalitik hidrojen üretim hızlarına sahip bir dizi COF yapısı bildirmiştir (Stegbauer vd., 2014). Bu öncü çalışma sonrasında literatürdeki çalışmaların neredeyse tamamında yardımcı katalizör olarak soy metallerin kullanıldığı görülmektedir (Lin ve Guo, 2023). Bununla birlikte, çoğu COF fotokatalizör, foto-uyarılmış elektronların/boşlukların hızlı rekombinasyonu nedeniyle hala düşük fotokatalitik aktiviteye ve bunun yanında düşük kuantum verimine (AQY) sahiptir. Bu nedenle, COF yapıların hidrojen üretim sürecinde

hem metal içermeden hem de yüksek verime sahip olacak şekilde tasarlanması hem maliyet hem de çevreci olması açısından bu uygulamada etkili bir şekilde kullanılabilmesi için oldukça önemlidir. Bu tez çalışması yüksek katalitik aktivite gösterebilecek yeni tür COF yapıların sentezi ve soy metallere bağımsız hidrojen üretiminde kullanımını üzerinedir.

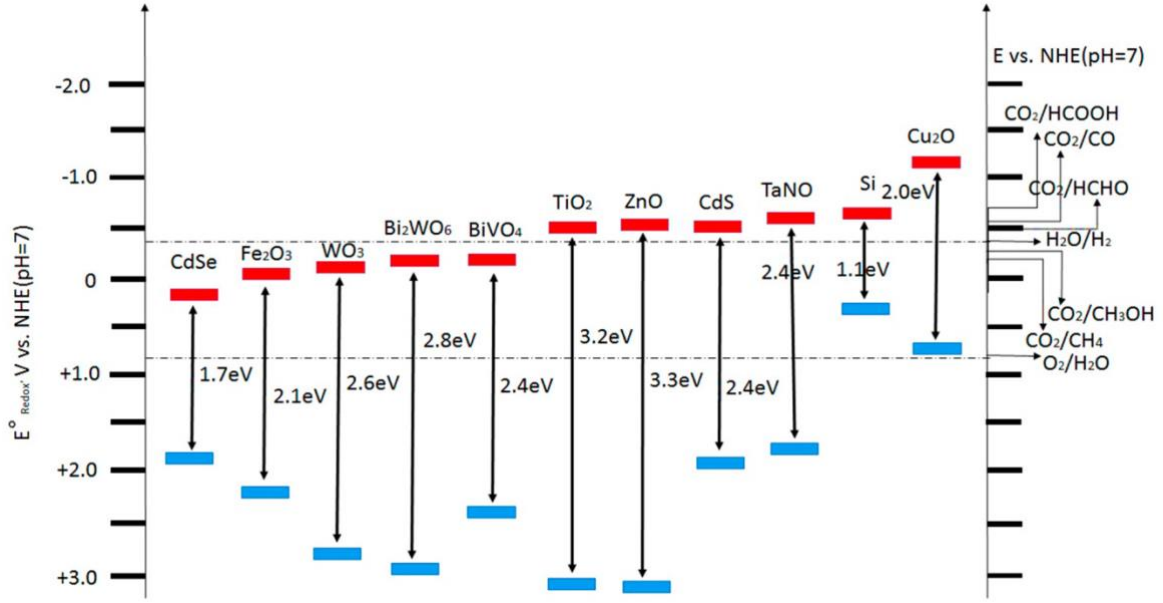
1.1. Fotokatalizin Prensipleri

Kimyasal süreçlerde geleneksel sentetik yöntemler genellikle maliyetli, yüksek sıcaklık gerektiren ve zorlu koşullarda gerçekleştirilen süreçleri içerir. Bu durum, kimyasal reaksiyonları daha düşük sıcaklıklarda ve daha az enerji gereksinimli yöntemlerle gerçekleştirme arayışını doğurmuştur. Bu amaçla kullanılan yöntemlerden biri fotokataliz olup, kimyasal reaksiyonların ışık yardımıyla yönlendirilmesini sağlamaktadır. Güneşin toplam ışınımı (Total Solar Irradiance, TSI), yıllık ortalama 1361 W/m^2 enerji sağlamaktadır. Atmosferdeki gazlar ve aerosoller nedeniyle Dünya yüzeyine ulaşan doğrudan güneş ışınımı bu değerden daha düşük olmasına rağmen, bu enerji kaynağı gezegenin enerji ihtiyacını karşılayabilecek önemli bir potansiyele sahiptir. Güneş ışınımı, dalga boyu aralığı yaklaşık 300-2500 nm arasında değişen ultraviyole (UV), görünür ve yakın kızılötesi (NIR) ışıklardan oluşmaktadır. Ancak, bu ışınımın bileşimi homojen değildir: yaklaşık %7-8'i UV, %42-44'ü görünür ve %48-50'si NIR ışığını kapsamaktadır (Şekil 4) (Solar Irradiance, 2018).



Şekil 4. Atmosferin üst kısmında (ToA) ve Dünya yüzeyinde simüle edilen spektral güneş ışınımı. Spektrumun farklı bölgeleri şunları içerir: ultraviyole (UV), görünür (visible), yakın kızılötesi (NIR) ve kısa dalga kızılötesi (SWIR). SSI (Spektral Güneş Işınımı) tarafından tipik olarak kapsanan aralık, üstte kesik çizgiyle gösterilmiştir. Çeşitli atmosferik bileşenler tarafından ışınımın emildiği spektrum bölgeleri belirtilmiştir; bunlar arasında ozon (O₃), oksijen (O₂), su buharı (H₂O), karbondioksit (CO₂) ve metan (CH₄) bulunmaktadır (Solar Irradiance, 2018).

Bu durum, yüksek görünür ve NIR ışık absorpsiyonuna sahip fotokatalizörlerin önemini ortaya koymaktadır (Yu vd., 2021). Yarı iletken malzemeler, özellikle metal bazlı olanlar, fotokatalizörler arasında yaygın bir şekilde incelenmiştir. En çok kullanılanlar arasında TiO₂, ZnO, WO₃, CdS, BiVO₄ ve Fe₂O₃ bulunmaktadır (Şekil 5). Bununla birlikte, organik boyalar, metaller içermeyen alternatif fotokatalizörler olarak önerilmektedir (Serpone ve Emeline, 2012). Fujishima ve Honda'nın 1972'de rutil titanyum dioksit (TiO₂) anot ile platin katottan oluşan foto-destekli elektrolitik su ayrıştırma çalışmasının ardından, etkili heterojen su ayırma sistemleri geliştirmeye yönelik çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir (Fujishima ve Honda, 1972). Hidrojen üretimindeki verimliliklerini değerlendirmek amacıyla çeşitli yarı iletken malzemeler üzerinde kapsamlı araştırmalar yürütülmüştür (Zhao vd., 2020).

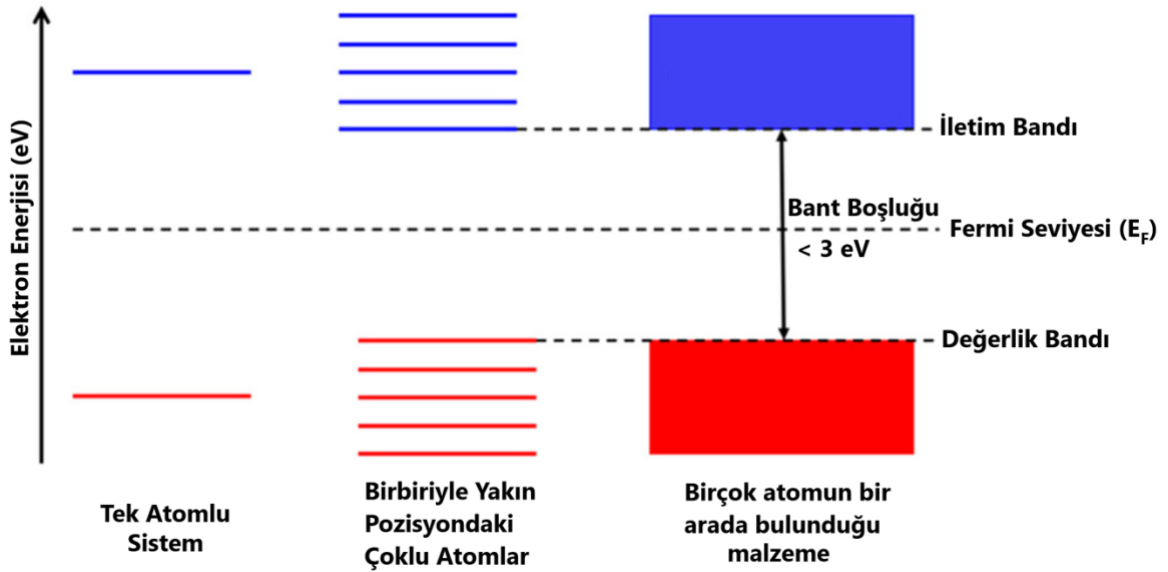


Şekil 5. Çeşitli yarı iletken fotokatalizörlerin iletim bandı, değerlik bandı potansiyelleri ve bant aralığı enerjilerinin şematik gösterimi (Xie vd., 2016).

Literatürdeki farklılıklar nedeniyle, fotokataliz ve fotokatalizör kavramlarını doğru tanımlamak önemlidir. IUPAC'ın fotokataliz tanımı, “ultraviyole, görünür veya kızılötesi ışınım etkisi altında, ışığı absorbe eden ve reaksiyon ortaklarının kimyasal dönüşümüne katılan bir madde fotokatalizör varlığında bir kimyasal reaksiyon hızındaki değişiklik veya reaksiyonun başlatılmasıdır” şeklindedir. Fotokatalizör ise IUPAC tarafından, “ışık absorpsiyonu sonucunda reaksiyon ortaklarının kimyasal dönüşümünü gerçekleştirebilen bir katalizör” olarak tanımlanmıştır. Dolayısıyla, katalizin geleneksel tanımında denge değişmez; bunun yerine, reaksiyon ortakları için yeni bir yol oluşturularak kinetik değiştirilir. Bu nedenle, bir malzeme ışık kullanarak termodinamik olarak daha düşük enerjiye sahip bir süreci yönlendiriyorsa, bu bir fotokatalizördür. Öte yandan, bir malzeme ışık kullanarak termodinamik olarak daha yüksek enerjiye sahip reaksiyonları kolaylaştırıyorsa, bu süreç fotosentez olarak adlandırılmaktadır ve bu durumda malzeme fotokatalizör olarak değerlendirmez.

Yarı iletkenlerde, değerlik bandı ile iletim bandı arasında “bant aralığı” olarak adlandırılan bir enerji boşluğu bulunur ve bu boşluk, fotokatalitik uygulamalarda kritik bir öneme sahiptir (Şekil 6). Bir fotonun enerjisi yarı iletkenin bant aralığına eşit veya daha

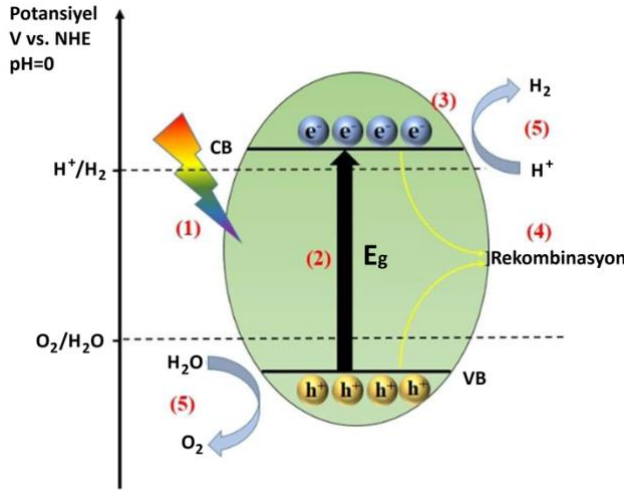
büyük olduğunda, yarı iletken bu fotonu absorplar ve uyarılır. Bu durum, bir elektronun değerlik bandından iletim bandına geçmesine ve değerlik bandında bir boşluk bırakmasına neden olur. Böylece bir elektron-boşluk çifti (eksiton) oluşur. Bu elektronlar ve boşluklar, oksidasyon ve indirgenme yarı reaksiyonlarına katılır ve potansiyeller sırasıyla değerlik bandının maksimum seviyesinden ve iletim bandının minimum seviyesinden türetilir. Fotokatalizörün iletim bandı potansiyelinin, substratın potansiyelinden daha düşük veya daha negatif olması gerekir. Benzer şekilde, değerlik bandı potansiyelinin de substratın potansiyelinden daha yüksek veya daha pozitif olması gereklidir (Doremus vd., 2024). Bu bağlamda bir fotokatalizörün, termodinamik itici kuvveti artırmak için düşük bir değerlik bandı ve yüksek bir iletim bandı potansiyeline sahip olması idealdir. Ancak bu durum, büyük bir bant aralığına ve dolayısıyla dar bir ışık absorplama aralığına yol açar. Bu nedenle, optimum şartlardaki yarı iletken esaslı fotokatalizörlerin tasarımında bir denge kurma gerekliliği vardır.



Şekil 6. Yarı iletkenler için enerji seviyesi ve bant diyagramı (Doremus vd., 2024).

Fotokatalitik hidrojen üretim süreci, (i) ışık absorpsiyonu, (ii) elektron (e^-) ve boşluk (h^+) çiftlerinin uyarılması, (iii) foto-uyarılmış yük taşıyıcılarının transferi ve ayrışması, (iv) yarı iletkenlerin yüzeyi ve iç yapısında e^- ve h^+ çiftlerinin yeniden birleşmesi ve (v) redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesi adımlarından oluşur (Şekil 7). Gelen ışığın uyarılmasıyla, bir yarı iletken malzemedeki elektronlar, yarı iletkenlerin değerlik bandından iletim bandına

geçer ve değerlik bandında pozitif yüklü bir boşluk bırakır. Bu süreçte gelen ışığın enerjisinin ($h\nu$) yarı iletkenlerin bant aralığı enerjisinden büyük veya ona eşit olması gerekir (Hong vd., 2021). Günümüzde yarı iletken malzemelerin ışık absorpsiyonunu artırmaya yönelik yöntemler arasında ışık saçılımını iyileştirme, ışık alanını artırma ve çoklu absorpsiyon stratejileri benimsenmektedir (Y. Li vd., 2024). Dar bir optik absorpsiyon aralığı, fotokatalitik verimliliği etkileyen önemli bir faktördür. Bu durum, yarı iletken malzemelerin optik absorpsiyon aralığının ultraviyole bölgesinde yoğunlaşmasına ve görünür ışık kullanımının düşük olmasına yol açar. Bu nedenle, yarı iletkenlerin bant aralığını ayarlamak için etkili önlemler almak, fotokatalitik aktiviteyi artırmanın en önemli yöntemlerinden biri olarak kabul edilmektedir (Guo vd., 2021). Yaygın olarak kullanılan stratejiler arasında yeni katalizörlerin geliştirilmesi, anyon ve katyon katkılama ve yüzey modifikasyonu yer almaktadır. Elektron ve boşlukların hızlı bir şekilde yeniden birleşmesi, yüksek verimli fotokatalitik hidrojen üretiminin önündeki bir diğer handikaptır. Fotokatalizörlerin yüzeyinde ve iç yapısında foto-taşıyıcıların yeniden birleşmesi, hidronyum (H^+) iyonlarının indirgenmesine katılan elektronların azalmasına neden olur ve bu da fotokatalitik aktivitenin zayıflamasına yol açar



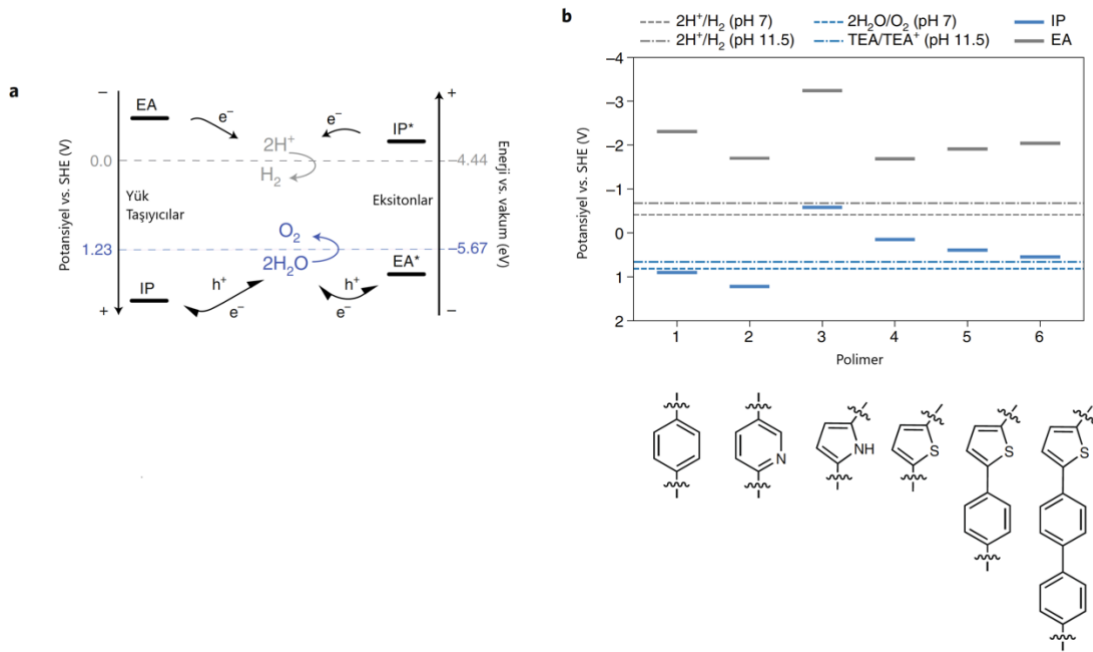
Şekil 7. Fotokatalitik hidrojen evrim süreci (VB: değerlik bandı ve CB: iletim bandı) (Hong vd., 2021).

Bir yarı iletkenin optik bant aralığı, bir fotonun eksiton oluşturmak için ihtiyaç duyduğu minimum enerji (en uzun dalga boyu) olup, polimerden polimere keskin bir şekilde

değişebilir (Y. Wang vd., 2019). Örneğin, poli(p-fenilen), görünür spektrumun sınırında, mor bölgede bir optik bant aralığına sahiptir ($E_{\text{gap}} \approx 3 \text{ eV}$, $\lambda_{\text{edge}} \approx 420 \text{ nm}$) (Yanagida vd., 1985). Buna karşın, poli(tiyofen) ise yakın kızılötesi bölgede ($\sim 1,5 \text{ eV}$, 830 nm) ışığı absorplamaya başlar (Roncali, 1997). Optik bant aralığının kırmızıya kaydırılması, genellikle daha fazla fotonun absorplanmasına, dolayısıyla daha çok eksitonun ayrışması durumuna yol açarak serbest yük taşıyıcısı üretimini tetikler (Guiglion vd., 2016). Bu güçlü etkileşim, eksitonların kendiliğinden ayrışmasını engeller ve ışığın yeniden yayılması (fotoluminesans (PL)) veya ısı/fononlara dönüşmesi gibi kayıplara yol açar. Kendiliğinden ayrılmış yükler de elektron-boşluk rekombinasyonu yoluyla temel duruma dönebilir veya yeniden eksitonlara dönüşebilir. Yüksek bağlanma enerjisi nedeniyle eksitonlar genellikle bir arayüze, örneğin polimer-çözelti arayüzüne difüze olmak zorundadır. Bu arayüzde oluşan yük taşıyıcılardan biri çözeltide bir reaksiyona katılırken, diğeri polimer üzerinde kalır ve bir sonraki reaksiyonu gerçekleştirmek üzere hazır hâle gelir. Bu yük taşıyıcıları, hedef reaksiyonlar (örneğin proton indirgenmesi veya suyun/kurban elektron vericilerin oksidasyonu) için yeterince yüksek bir itici güce sahip olmalıdır.

Bir polimerdeki serbest elektronlar, yani elektron ilgisi (EA) bir redoks potansiyeli olarak ifade edildiğinde, eğer bu değer proton indirgeme yarı reaksiyonunun potansiyelinden ($\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})}$, $E = -0,41 \text{ V}$, SHE'ye göre pH 7'de) daha negatifse, protonların moleküler hidrojene indirgenmesini termodinamik olarak gerçekleştirebilir. Benzer şekilde, serbest boşluklar, yani polimerin iyonizasyon potansiyeli (IP) suyun genel oksidasyonu potansiyelinden ($\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, $E = +0,82 \text{ V}$, SHE'ye göre pH 7'de) daha pozitifse, suyun oksidasyonunu sağlayabilir. Bu nedenle, bir polimerin EA ve IP değerlerinin, bir su ayrıştırma fotokatalizörü olarak çalışabilmesi için her iki yarı reaksiyonun potansiyelini kapsaması gerekir (Şekil 8). Eksitonlar söz konusu olduğunda, ilgili IP ve EA potansiyelleri sırasıyla indirgeme için IP^* , oksidasyon için EA^* olarak adlandırılır (buradaki yıldız işareti, eksitonun elektronu veya boşluğu sağladığını ifade eder). Trietilamin (TEA) gibi kurban elektron vericilerin oksidasyonu, suyun oksidasyonuna göre termodinamik olarak daha kolaydır ($\text{diethylamin}_{(\text{aq})} + \text{asetaldehit}_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{trietilamin}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, $E = -0,72 \text{ V}$, SHE'ye göre pH 11,5'te; bu, trietilamin çözeltisinin muhtemel pH değeridir). Ayrıca, kinetik olarak daha hızlıdır, çünkü dört yerine yalnızca iki boşluk gereklidir (Sprick, Aitchison, vd., 2018). Sonuç olarak, polimerlerin hidrojen üretim

aktivitesi genellikle ilk aşamada bu tür kurban elektron vericiler kullanılarak test edilir; doğrudan su ayrıştırma denemek yerine bu yaklaşım daha fazla tercih edilen bir yoldur.



Şekil 8. Suyun ayrışmasının termodinamiği. **a**, Şemada, serbest yük taşıyıcılarının (IP ve EA) ve/veya eksitonların (EA* ve IP*) potansiyel/enerjilerinin, proton indirgenme (siyah kesik çizgi) ve suyun oksidasyonu (mavi kesik çizgi) potansiyellerini kapsaması gerektiği gösterilmektedir. Bu, su ayrışmasının gerçekleşmesi için gereklidir. **b**, Çeşitli doğrusal polimerler için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile tahmin edilen IP ve EA potansiyelleri verilmiştir (Y. Wang vd., 2019).

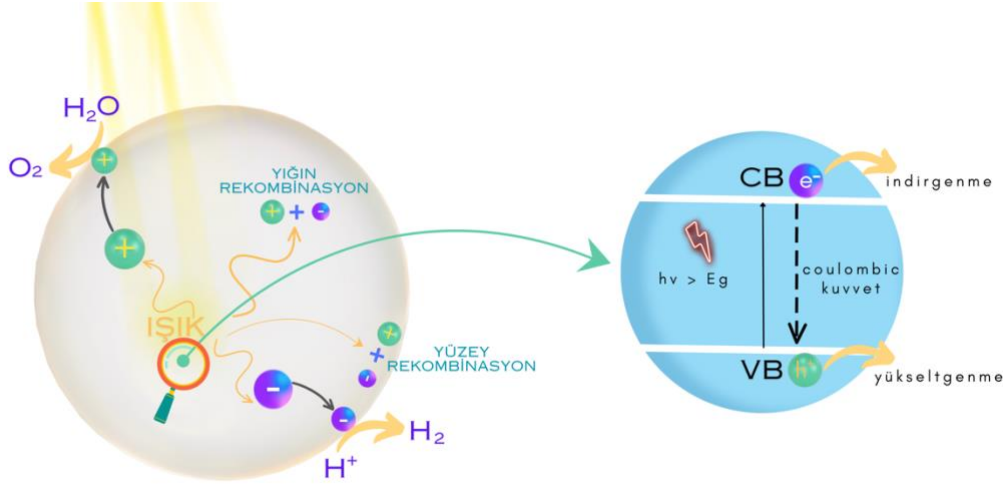
Organik fotovoltailer üzerine yapılan çalışmalardan bilindiği üzere, eksiton difüzyon uzunluğu (bir eksitonun elektronik temel hale geri dönmeden önce kat ettiği mesafe) genellikle optik absorpsiyon derinliğinden (ışığın bir malzemeye nüfuz ettiği mesafe) çok daha kısadır. Elektron-donör ve elektron-akseptör bölgeleri arasında geniş bir ara yüzey alanı, ara yüzde hızlı yük ayrılmasını teşvik eder; ancak, uzun mesafeli seçici yük taşınım kanalı görevi gören bölgelerin azalması, aynı fotonun absorpsiyonundan oluşan elektron-boşluk çiftinin daha hızlı rekombinasyonuna yol açabilir (Clarke ve Durrant, 2010). Polimerik fotokatalizörlerde, tipik partikül/bölge boyutunun azaltılması veya çözeltinin geçirgenliğinin artırılması, eksitonların polimer/çözeltinin ara yüzeyine ulaşmadan önce

kaybını en aza indirmeye yardımcı olabilir. Polimer ile su arasındaki etkileşim (yani, hidrofiliklik) bu malzemelerin aktivitesini, özellikle su ayrıştırma süreçlerinde iyileştirebilir. Doğrusal polimerler için saf su ile ölçülen temas açısı değerlerinin (daha düşük açılar hidrofilik karakterin yüksek olduğu anlamına gelir) genellikle hidrokarbon polimerler için $\sim 90^\circ$ (örneğin, poli(p-fenilen)) ve heteroatom içeren polimerler için $\sim 60^\circ$ veya daha düşük olduğu bildirilmiştir (Sprick, Wilbraham, vd., 2018).

1.2. Fotokatalizin Türleri

1.2.1. Tek Fotokatalizör

Tek fotokatalizörlü sistemler için süreç şu şekilde özetlenebilir: (i) Yarı iletken fotokatalizör, gelen görünür ışığa maruz bırakılır; (ii) Gelen ışığın enerjisi fotokatalistin bant aralığını aşarsa, değerlik bandındaki elektronlar iletim bandına yükselirken, değerlik bandında eşit sayıda boşluk bırakır; (iii) Foto-uyarılmış elektronlar ve boşluklar yarı iletkenin yüzeyine göç eder ve sırasıyla hidrojen üretim reaksiyonu (HER) ve oksijen üretim reaksiyonuna (OER) katılırlar (Şekil 9) (Liu vd., 2022). Fotokatalitik hidrojen üretim süreci sırasında, foto-uyarılmış elektronların iki yolu vardır: ya HER'e katılmak için fotokatalistin yüzeyine hareket ederler ya da foto-uyarılmış boşluklarla birleşerek ısı üretirler. Low vd. tek bir fotokatalizördeki yüklerin davranışını yerçekimi kuvvetine benzetmiştir; tıpkı yerden zıplayan bir kişinin yerçekimi nedeniyle geri düşmesi gibi, foto-uyarılmış elektronlar da iletim bandı ve değerlik bandı arasındaki güçlü Coulombic kuvveti nedeniyle nanosaniyelerden pikosaniyelere kadar değişen bir sürede hızla VB'ye geri düşebilir ve foto-uyarılmış boşluklarla yeniden birleşebilir (Low vd., 2017). Sonuç olarak, foto-uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini önlemek için etkili stratejiler geliştirmek zorunludur.



Şekil 9. Fotokataliz sırasında tek bir yarı iletkende reaksiyon mekanizması.

1.2.2. Hetero-eklem Fotokatalizörü

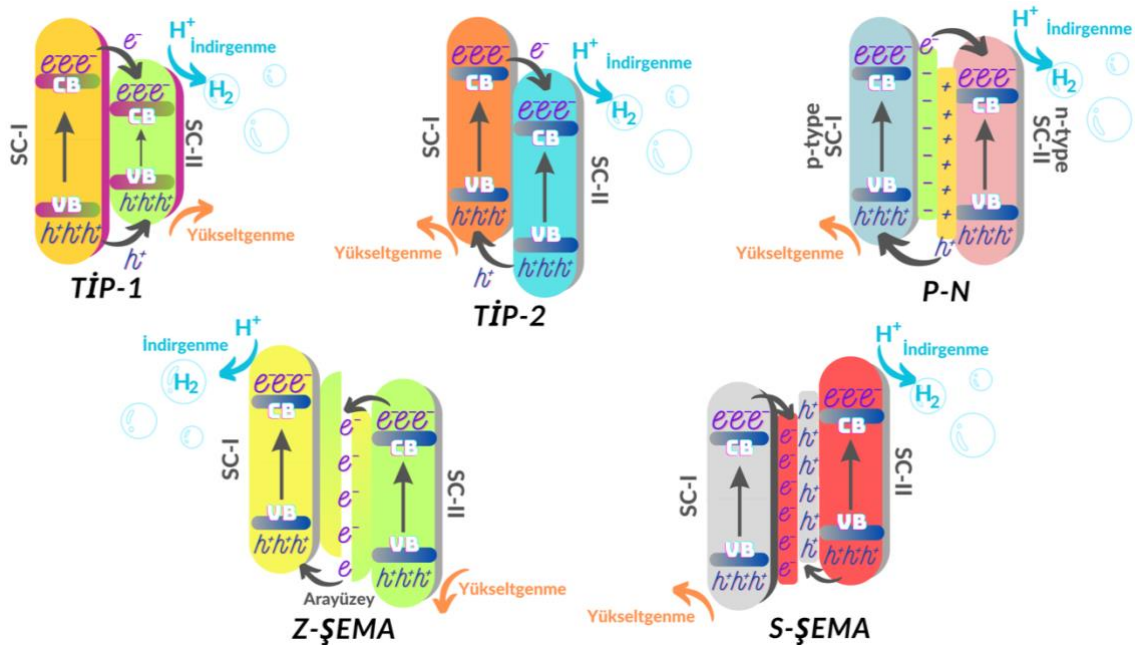
İki yarı iletkenin oluştuğu, farklı yük transfer mekanizmalarının meydana geldiği hetero-eklem fotokatalizörleri birbirleriyle arayüz oluşturur (Şekil 10). Bu durum, yalnızca ışık absorpsiyon bandını artırmakla kalmaz, aynı zamanda her bir yarı iletkenin foto-uyarılmış yüklerinin etkili bir şekilde ayrılmasını sağlar (Low vd., 2017). İki yarı iletkenin oluştuğu Tip-I hetero-eklem yapısında yarı iletken 1'in (SC-I) iletim bandı, yarı iletken 2'nin (SC-II) iletim bandından daha yüksek, değerlik bandından ise daha düşük enerji seviyesindedir. Işık absorpsiyonu sonrası SC-I'in iletim bandı ve değerlik bandında üretilen elektronlar ve boşluklar sırasıyla SC-II'nin iletim bandı ve değerlik bandına göç edebilir veya birikebilir. Tip I hetero-eklem, tek fotokatalizör sistemlerine kıyasla daha gelişmiş yük ayrımı sergiler. Ancak, Tip-I hetero-eklem yapısında aynı yarı iletken içinde foto-uyarılmış elektronların ve boşlukların birikebilmesi nedeniyle nihai fotokatalitik hidrojen üretim performansı önemli ölçüde iyileştirilememiştir.

Tip-II hetero-eklem yapısına sahip fotokatalizör ışık ile uyarıldığında, üretilen elektronlar SC-I'in iletim bandından SC-II'nin iletim bandına hareket ederken, boşluklar SC-II'nin değerlik bandından SC-I'in değerlik bandına ters bir transfer rotasında hareket eder. Tip II hetero-eklemde, SC-I'in iletim bandı ve değerlik bandı SC-II'ye kıyasla daha yüksek enerji seviyelerinde bulunur ve böylece iki yarı iletken arasında kademeli bir bant

aralığı oluşur. Bu nedenle, fotokatalizörlerin hidrojen üretim performansının iyileştirilmesinde Tip-I'e göre Tip-II hetero-eklem yapısı tercih edilir (Rosman vd., 2021). Ancak, Tip II hetero-eklem yapısının sağladığı yük ayrımı, yarı iletken üzerindeki foto-uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin hızlı rekombinasyonunu önleme konusunda yetersizdir. Bu nedenle, yük transferini iyileştirmek için ek bir iç elektrik alanına sahip p-n hetero-eklem yapısı kullanılmaktadır. Bu hetero-eklem yapısının, Fermi seviyeleri (EF) sırasıyla iletim bandı ve değerlik bandında bulunan p tipi ve n tipi yarı iletkenleri içerir. p tipi yarı iletken n tipi yarı iletkene elektron difüzyonu, başlangıçta SC-I'de negatif yüklü türlerin oluşumuyla sonuçlanırken, ters yöndeki boşluk difüzyonu, SC-II'de pozitif yüklü türler üretir. Dengeye ulaşıldığında elektron-boşluk çifti difüzyonu durur ve SC-I ve SC-II arasındaki arayüzde ek bir iç elektrik alanı oluşur, böylece yük ayrımı hızlanır (Rashidi vd., 2019).

Yukarıda belirtilen hetero-eklemler, foto-uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin ayrılmasının verimliliğini bir dereceye kadar artırmasına rağmen, daha düşük potansiyellere sahip yarı iletkenlerde hidrojen üretim verimi yüksek seviyelere çıkamayabilir. Bu sorunu ele almak için araştırmacılar Z-şema ve S-şema hetero-eklemleri geliştirmişlerdir. Fotosentez sürecinden ilham alan Z-şema hetero-eklem yapısı, elektron-boşluk çiftlerinin ayrılmasını artırır ve böylece özellikle farklı bantlarda güçlü redoks yeteneklerine sahip foto-uyarılmış elektronların ve boşlukların oluşumunu destekler. Bunun yanında, indirgeme (SC-II) ve yükseltgeme fotokatalizörlerinden (SC-I) oluşan S-şema hetero-eklemi, enerji bant potansiyelindeki farklılıklardan yararlanır. SC-II'den gelen elektronlar arayüzde SC-I'e doğru hareket eder ve bu da foto-uyarılmış elektronların göçünü destekleyen bir elektrik alanıyla sonuçlanır (Zhu vd., 2024). Bu süreç, fotokatalitik sürece katılmayacak yükleri dahi yeniden birleştirerek güçlü redoks yeteneğine sahip foto-uyarılmış elektronları ve boşlukları etkili bir şekilde korur ve Z-şema hetero-ekleme kıyasla daha verimli yük ayırma ve redoks yeteneği gösterir (J. Li vd., 2022). Sonuç olarak, hetero-eklem arayüzündeki potansiyel bariyerlerin, içsel elektrik alanların ve foto-uyarılmış taşıyıcı transfer dinamiklerinin karmaşık etkileşimi, her bir yarı iletkenin iletim bandı ve değerlik bandı potansiyellerine, EF'ye ve yarı iletken tipine (n tipi veya p tipi) bağlıdır. Bunun yanında, HER sürecinde kullanılan yardımcı katalizörlerin de çeşitli işlevleri vardır (Zhu vd., 2021). Bu malzemeler yalnızca hidrojen üretimi için gereken enerjiyi azaltmakla kalmazlar, aynı zamanda yüklerin ayrılmasını ve hareketini de kolaylaştırırlar. Katalizörün iletim bandında üretilen elektronlar,

hidrojen üretiminde görevli yardımcı katalizöre göç edebilir ve boşluklarla rekombinasyonu önleyebilir. Ayrıca, yardımcı katalizörlerin kullanıldığı sistemler, yalnızca fotokatalizörlerin kullanıldığı sistemlere kıyasla su moleküllerinin indirgenmesi için gerekli olan aşırı potansiyeli azaltabilir. Yardımcı katalizörler ve katalizör arasındaki etkili bir kimyasal bağlantı kurulduğunda, yardımcı katalizörler elektron tuzakları gibi davranarak yük ayırma verimliliğini iyileştirir (Zhuang vd., 2018). Bu nedenle, yeni fotokatalizörlerin ve yardımcı katalizörlerin tasarımı, mevcut fotokatalitik sistemlerle ilgili bilimsel çabalarda en önemli unsur olmaya devam etmektedir.



Şekil 10. Tip-I, Tip-II, p-n, Z-şema ve S-şema hetero-eklemlerin temel yapıları ve yük davranışları.

Fotokatalitik aktivite kavramı, literatürde birçok farklı şekilde tanımlanmıştır. Deneysel olarak, genellikle ürünün mol miktarı başına birim fotokatalizör kütlesi ve birim zaman cinsinden ölçülür (örn: $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$). Bununla birlikte, $\mu\text{mol g}^{-1}$ veya $\mu\text{M h}^{-1}$ gibi başka birimlerle de ifade edilebilmektedir. Fotokatalitik aktiviteyi bu şekilde tanımlamak, kullanılan ışığın güç yoğunluğu ve dalga boyu, kullanılan kurban reaktiflerin varlığı, katalizör miktarı veya mol sayısı, toplam reaksiyon süresi, çözeltinin pH'ı ve foto-aktiviteyi etkileyen diğer etkilerdeki farklılıklar nedeniyle bu tür sistemlerin performansını karşılaştırmayı zorlaştırır. Fotokatalitik aktiviteyi belirlemek için, kuantum verimi (QY)

üzerinden yapılan hesaplamalar daha karşılaştırılabilir sonuçlar verebilmektedir. Bu durum, belirli bir dalga boyu aralığında reaksiyonda tüketilen elektron sayısının absorbe edilen foton sayısına oranıdır. Ancak, bu yöntemde özellikle heterojen sistemlerde, gerçek absorbe edilen foton sayısını belirlemede bazı kısıtlamalar söz konusudur. Çünkü fotonlar katalizör partiküllerle etkileştiğinde saçılabilir, yansıtılabilir ve absorbe edilmeyebilir. Bu sorunu aşmanın bir yolu, yalnızca gelen ışığı kullanmaktır; bu yöntem görünür kuantum verimi (AQE) veya görünür kuantum verimi oranı (AQY) olarak adlandırılır (Kisch ve Bahnemann, 2015). AQY, ürün moleküllerinin sayısının, reaksiyonda tüketilen elektronların sayısı ile çarpılıp toplam gelen foton sayısına bölünmesiyle hesaplanabilir (Eşitlik 1).

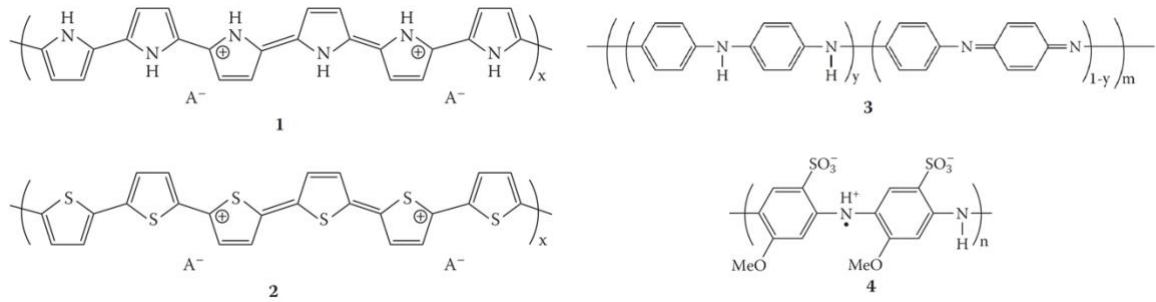
$$AQY = \frac{2 \times n_{H_2}}{n_{foton}} \quad (1.1)$$

Bu yöntem, her deneyde absorbe edilen ışığın aynı olduğu varsayımına dayanır. Önemli bir nokta, renkli reaktiflerin, ara ürünlerin ve nihai ürünlerin bu değerleri saptırabilmesidir. İyi tanımlanmış aydınlatma koşullarına rağmen, AQY (ve hidrojen evrim oranı) ölçümleri fotokatalizör konsantrasyonu, kullanılan kurban donör, karıştırma, bant filtresinin bant genişliği ve reaktör basıncı ($P_{başlangıç}$) gibi diğer reaksiyon parametrelerinden de etkilenir. Bunun yanında, fosfat tuzu eklenmesi gibi faktörler, proton indirgenmesini ve TEOA oksidasyonunu hızlandırarak hidrojen evrim verimini artırabilir (Liu vd., 2015). Bu nedenle, farklı fotokatalizörlerin performansını karşılaştırırken tüm bu faktörler göz önünde bulundurulmalıdır.

1.3. Fotokatalitik Hidrojen Üretiminde Konjuge Polimerlerin Kullanımı

Monomer birimlerin birleşmesi ile oluşan uzun zincirli yapılar olan polimerler genellikle elektriği iletme özelliğine sahip değildirler. Ancak 1970'lerin sonunda Hideki Shirakawa, Alan Chiang, Heeger ve Alan MacDiarmid, karbon atomları arasına tek ve çift bağların (konjuge π -sistemi) bulunduğu polimer zincirlerindeki serbest elektronların veya boşlukların hareketi için uygun atomların eklenmesi yoluyla yani polimerlerin katkılanmasıyla iletken hale gelebileceğini kanıtlamışlardır (Chiang vd., 1977). 2000 yılında

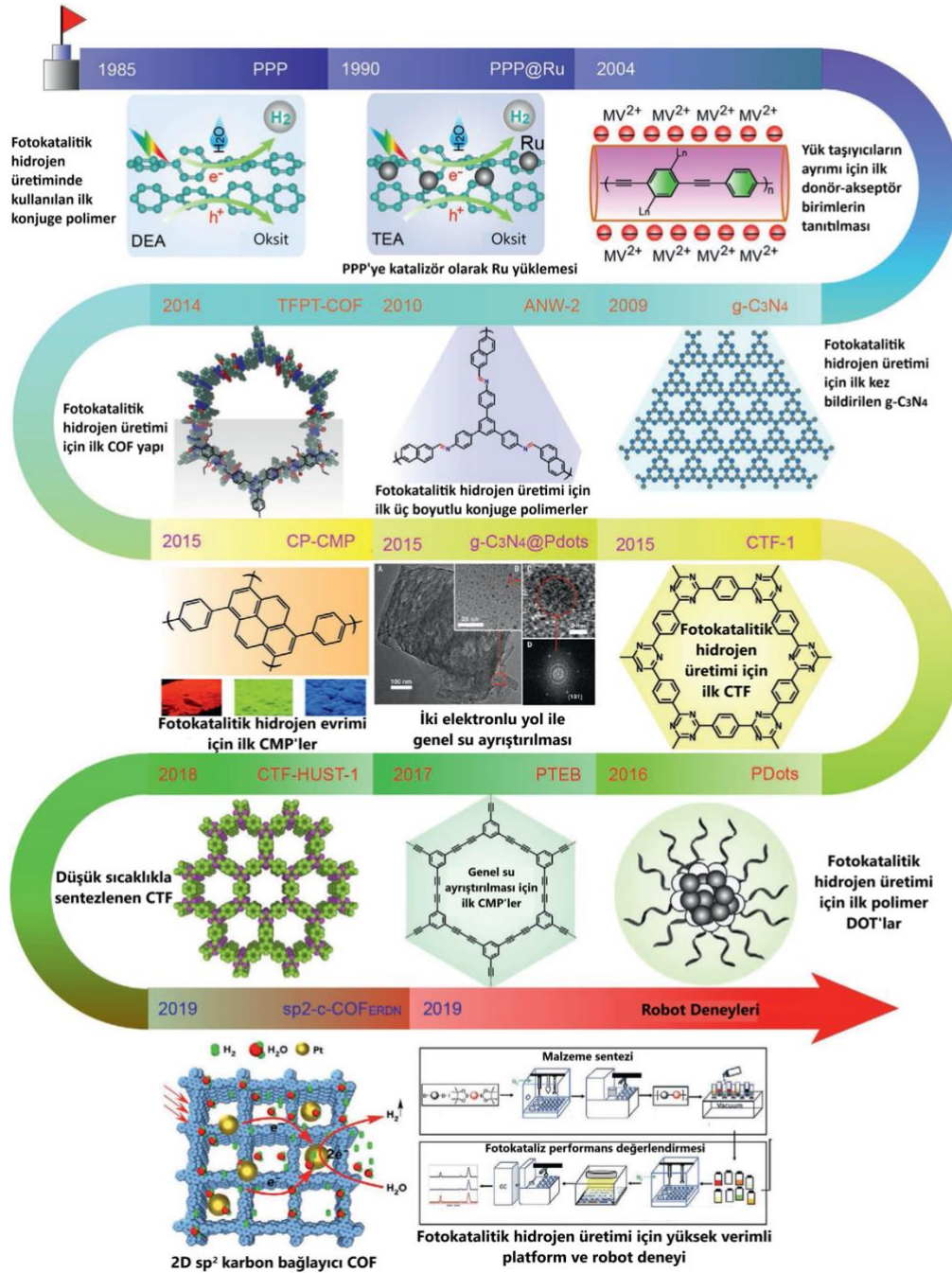
Nobel Kimya Ödülü'nün bu üç bilim insanına verilmesinden bu yana iletken polimerler birçok uygulama için önemli bir araştırma alanı olmuştur. Poliasetilenin iletkenliğinin keşfi ile başlayan bu çalışmalar, Şekil 11'de gösterilen polipirol, politiyofen, polianilin ve sülfonatlı polianilin gibi iletken elektroaktif polimerlerin kullanılması, akıllı malzemeler ve uygulamalarına yönelik çalışmaların hız kazanmasına sebep olmuştur. π -konjuge bağ zincirine sahip polimerlerin elektrokimyasal işlevselliği, optik ekranlar, enerji üretimi/depolama sistemleri ve elektrokromik/fotokromik malzemeler dahil olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesine sahip cihazlar geliştirmek için kullanılmıştır (DiTullio vd., 2022). Elektroaktif organik moleküller özellikle yarı iletken transistörler, diyotlar ve kapasitörler gibi fonksiyonel elektronik bileşenlerin üretimi için umut verici yapı taşları olarak büyük ilgi çekmiştir. Ayrıca, organik ışık yayan cihazlar, güneş hücreleri, elektrokromik cihazlar ve sensörler geliştirmek için geniş alanlı ve esnek yüzeylere sahip düşük maliyetli ince filmler hazırlanarak ışığa duyarlı ve tamamıyla organik moleküllere dayalı malzemeler ile yeni cihazların tasarlanması için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Hedley vd., 2017). Organik esaslı bu malzemelerin bahsedilen tüm bu üstün özelliklerinin yanı sıra geleneksel inorganik esaslı teknolojilerin performanslarına ve kararlılıklarına yaklaşabilecek düzeye erişmiş olması birçok uygulama için umut verici olduklarını kanıtlamıştır (Souto vd., 2020).



Şekil 11. Bazı iletken polimerlerin yapıları (1) polipirol, (2) politiyofen, (3) polianilin ve (4) sülfonatlı polianilin (A⁻, sentez sırasında dahil edilen bir karşıt iyonudur).

Hidrojen üretimi için konjuge fotokatalizörler hakkındaki öncü çalışma, Yanagida ve çalışma arkadaşlarının 1985'teki yayınlarına kadar uzansa da organik yarı iletkenler, düşük kararlılıkları ve aktiviteleri nedeniyle fotokatalitik hidrojen üretimi için bu çalışmadan sonra

belirli bir süre nadiren çalışılmıştır. Çalışmada polimer fotokatalizör ile, UV ışık ($\lambda > 366$ nm) altında hidrojen üretimi için düşük bir kuantum verimi (AQY=%0,006) elde edilebilmiştir (Yanagida vd., 1985). Ancak bu keşif, kimyasal bileşim ve elektronik yapı açısından yüksek düzeyde ayarlanabilirliğe ve iletken metallere çok benzeyen bir elektronik banda sahip yeni konjuge fotokatalizörlerin gelişimini teşvik etmiştir. 2010 yılında üç boyutlu (3D) poli(azometin) ağlarının sudan hidrojen üretimi için etkili fotokatalizörler olduğu gösterilmiştir (Schwab vd., 2010). O zamandan beri, büyük ölçüde iyileştirilmiş hidrojen üretim verimliliği elde etmek amacıyla çeşitli konjuge polimerler geliştirilmiştir (Şekil 12). Bu iyileşme, esas olarak görünür ışık hasadı, bant aralığı ayarlaması ve foto-uyarlanmış yük üretimi ve taşınması gibi fotofiziksel özelliklerin optimizasyonu yoluyla sağlanmıştır (Banerjee vd., 2021). Konjuge polimerlerin fotokatalizör olarak kullanılmasının bir diğer önemli nedeni, reaksiyon karışımından kolayca ayrılmalarını sağlayan heterojen yapılarının olmasıdır. Dahası, iki boyutlu veya üç boyutlu konjuge polimerler, anizotropiklik sergileyerek daha fazla ayarlanabilir özellik sunar. İnorganik yarı iletken fotokatalizörlere kıyasla, organik fotokatalizörlere, moleküler iskeletindeki monomerlerin değiştirilmesi, monomer oranlarının değiştirilmesi veya fonksiyonel gruplar eklenerek modifiye edilebilmesi sayesinde üstün özellikler kazandırılabilir. Bu durum, konjuge polimerlerin bant aralıklarını, fotofiziksel özelliklerini ve fotokatalitik aktivitelerinin ayarlanabilmesine olanak sağlar. Yüksek molekül ağırlıklı konjuge polimerler genellikle homojen sistemlere göre daha yüksek fotostabilite sergileyebilmektedir. Hatta grafen, grafen oksit ve g-C₃N₄ gibi basit iki boyutlu organik sistemler, geleneksel inorganik yarı iletkenlerden daha uygun ve ayarlanabilir özellikler gösterir (Thangamuthu vd., 2022). Konjuge polimerler, geniş ışık absorpsiyonu sağlayabildikleri için fotokatalizde yaygın olarak kullanılır, böylece daha kolay bir şekilde görünür ışığı absorplayabilir ve π - π^* geçişi yaparak eksitonlar oluşturabilirler. Ayrıca, bu polimerler düşük elektriksel dirençlere sahip büyük π -konjuge sistemlerdir, bu nedenle taşıyıcılar yüksek mobilitiye ve uzun ömüre sahiptir, bu da geliştirilmiş fotokatalitik performansa yol açar.



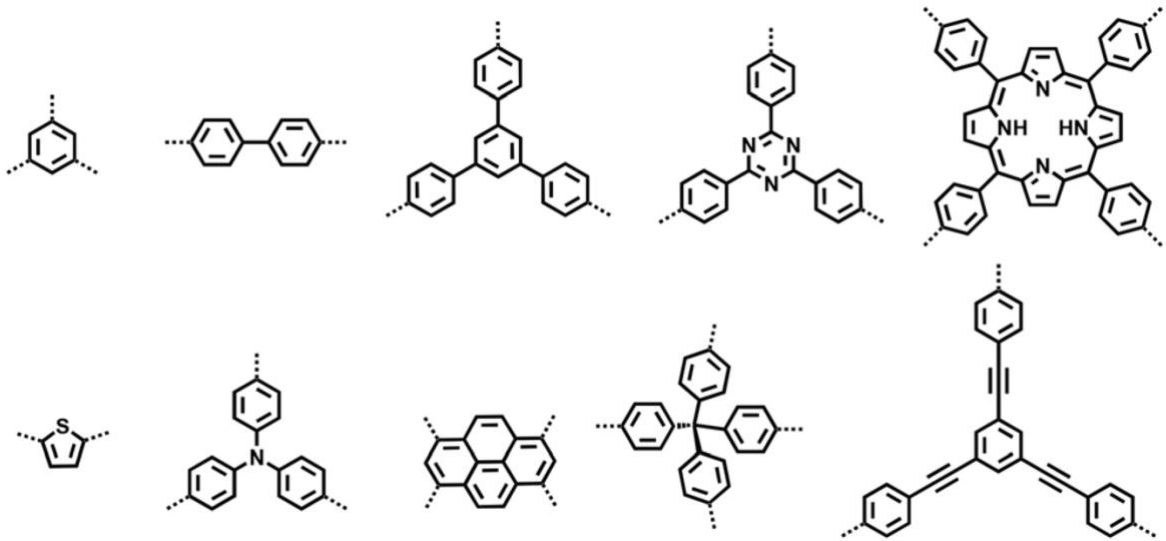
Şekil 12. 1985'ten günümüze polimer esaslı katalizörlerle fotokatalitik hidrojen üretiminin tarihsel gelişimi (Y. Liu vd., 2021).

1.4. COF'ların Tasarımı

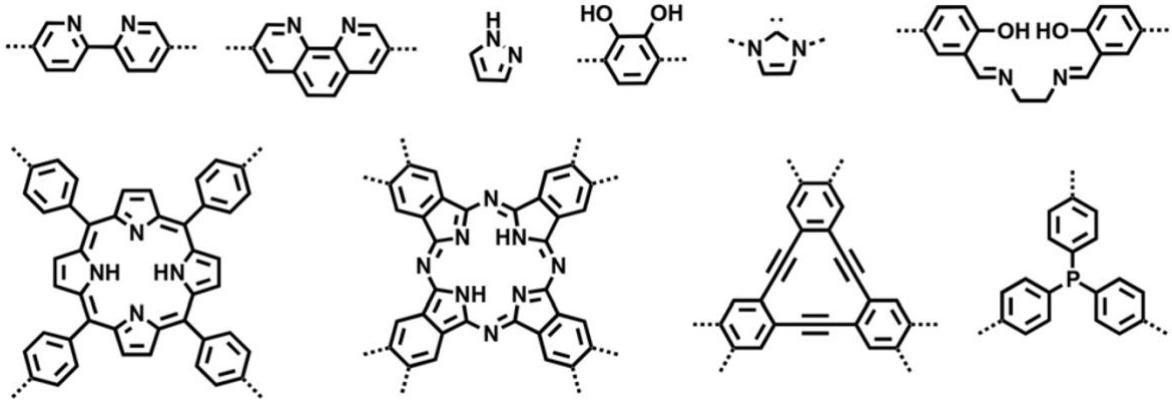
COF'lar, simetrik monomerlerin kovalent bağlarla birleşmesiyle oluşan halkalı büyük moleküllerdir. Bu yapılar, monomerlerin ve bağlantıların değiştirilmesiyle çeşitli uygulamalar için tasarlanabilirler. COF yapı taşları genellikle rijit monomerler ve π -

bağlantılı omurgalar içerir. Monomerlerin boyutu, uzatılarak ya da farklı yan gruplar eklenerek gözenek boyutu ve hacmi belirlenebilir. Bu monomer birimleri, COF'un özelliklerini değiştirmek veya geliştirmek için fonksiyonel gruplarla donatılabilir. Ayrıca, monomerler alkol, azit ve terminal alkinlerle reaksiyona girebilecek şekilde tasarlanabilir. Bu yapı taşları, COF'un temel özelliklerini kazandırır ve birçok uygulamada kullanılmasına olanak tanır (Feng vd., 2012).

COF'lar, belirtildiği gibi çeşitli özel bağlayıcılarla oluşturuldukları için farklı mimarilere sahip olabilirler. Tipik organik bağlayıcılar arasında benzen, bifenil, trifenilamin, trifenilbenzen, trifeniltriazin, tetrafinilmetan, feniletinilbenzen, piren, tiyofen, porfirin gibi bileşikler bulunur (Şekil 13) (Doremus vd., 2024). Ayrıca, organik monomerler sentez öncesinde veya sonrasında metalleri barındıracak şekilde tasarlanabilir ve bu metaller COF yapısına entegre edilebilir. Yaygın metal bağlayıcı ligandlar arasında bipirolidin, fenantralin, pirozol, katekolat, porfirin, ftalosiyanın, N-heterosiklik karben, salen, dehidrobenzoanülen ve trifenilfosfin yer alır (Şekil 14) (Guan vd., 2022). Ancak, yapı taşlarının tasarımı ve temininde, ticari erişilebilirlik ve sentetik maliyet ile yapıların karmaşıklığı arasında bir denge gözetilmelidir.

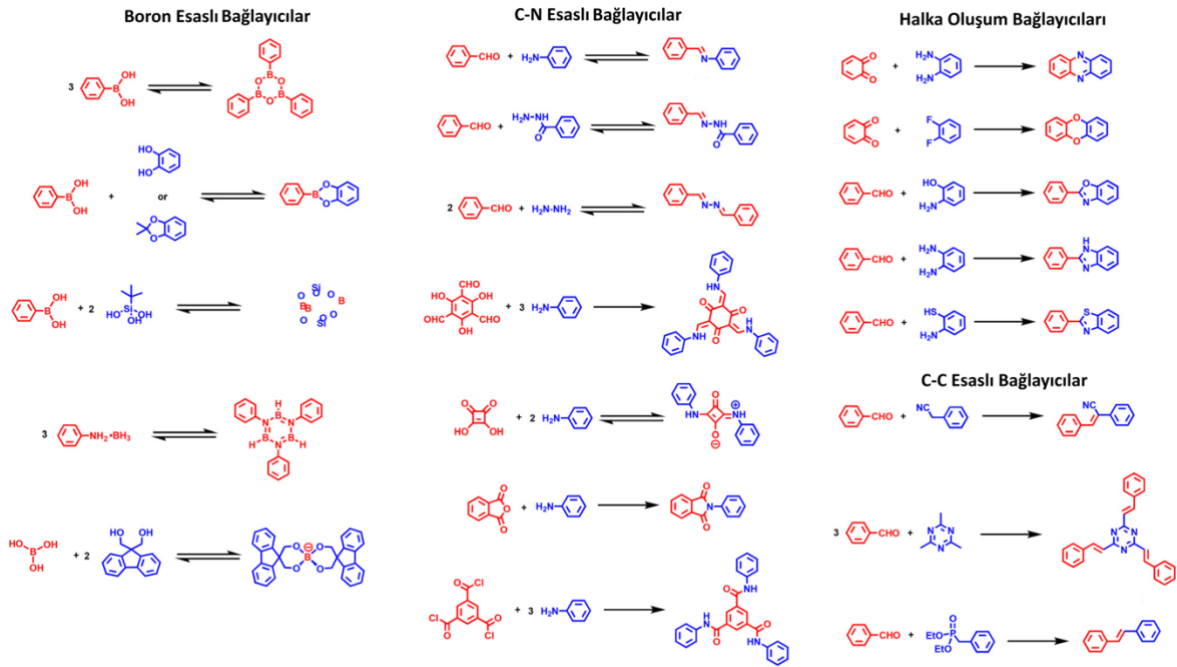


Şekil 13. Tipik COF organik yapı birimleri.



Şekil 14. Metal bağlama için yaygın olarak kullanılan COF birimleri.

COF monomerlerinin tasarlanabilmesi gibi, bu monomerlerin COF içinde oluşturduğu bağlar da planlanabilir. Yapı taşları, boronik asitler, dioller, aminler ve aldehitler gibi çeşitli gruplar içerebilir ve bu gruplar arasında farklı kovalent bağlar oluşabilir. Oluşan bağlar, küçük moleküllerdeki bağlarla benzer şekilde aktivite ve stabilite gibi özellikler sergiler. Bu nedenle, COF'lar da küçük moleküllerle benzer avantajlara ve dezavantajlara sahip olur. Ayrıca, COF'ların kristalin yapı ve gözeneklilik özelliklerini tam anlamıyla kazanabilmesi için tersinir bağ oluşumlarına dayanması gerekir. Ancak, yüksek derecede tersinir reaksiyonlar daha az stabil bağlar oluşturur (Doremus vd., 2024). Yağhi tarafından ilk kez rapor edilen COF'lar, COF-1 ve COF-5, sırasıyla boroksin ve boronat ester bağlarına dayanmaktadır. Bunun dışında, bor temelli bağlar arasında borosilikat, borazin ve spiroborat bağları da bulunmaktadır (Du vd., 2016). Bu bağlar yüksek derecede tersinirdir ve oldukça kristalin COF'lar oluşturur. Ancak, nemli koşullarda kararsızlık gösterirler. Bu nedenle, bu tür COF'lar genellikle susuz koşullarda kullanılmalıdır ve bu durum pratik uygulamalarını sınırlar. COF'larda en çok çalışılan bağlar, karbon-azot (C-N) birleşmesine dayanır. Bu bağlar arasında imin, hidrazon, azin, β -ketoenamin, squarin, amid ve imid bağları yer alır (Şekil 15). İlk C-N temelli COF, COF-300'dür ve imin bağlarına dayanır (Uribe-Romo vd., 2009). İmin bağları, bor temelli bağlara kıyasla daha stabil olsa da yüksek derecede asidik koşullarda veya güçlü nükleofillerin varlığında kararlılığını kaybedebilir. Ayrıca, imin bağları amid, kinolin, benzoksazol, benzotiyazol ve diğer bağ türlerine dönüştürülebilir. Hem bor hem de imin bağlarının kimyasal stabiliteleri, hidrojen bağ etkileşimleri veya alkil/alkoksi zincirlerin eklenmesiyle artırılabilir. Bu yöntemler, COF'ların daha dayanıklı hale getirilmesine olanak tanır (Zhou vd., 2022).



Şekil 15. COF bağlantılarının çeşitli oluşumları.

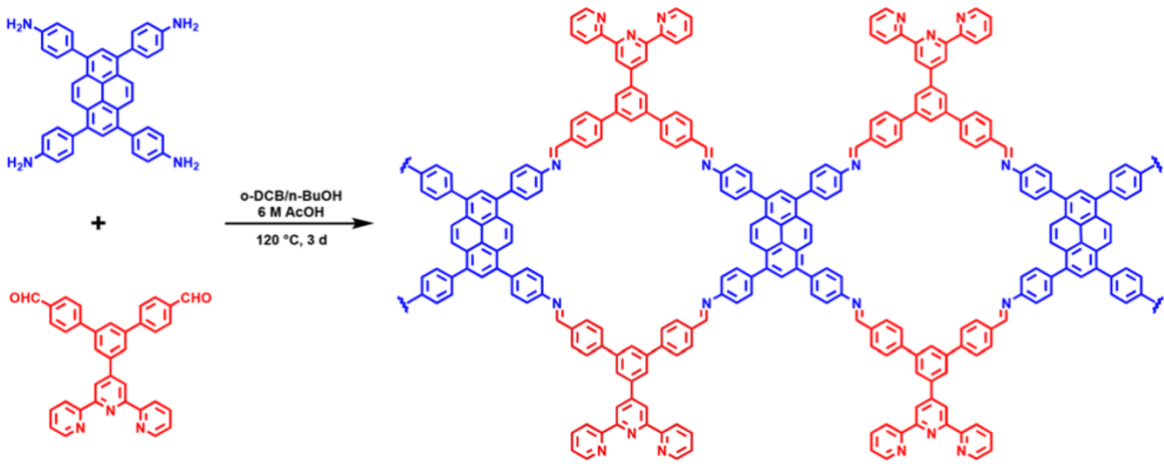
İlk hidrazon bazlı COF'lar olan COF-42 ve COF-43, 2011 yılında geliştirilmiştir (Uribe-Romo vd., 2011). Hidrazonlar, iminlerle benzer özellikler taşıyorsa da ek hidrojen bağları sayesinde daha yüksek bir stabilite sunarlar. Bu bağlar, asidik ortamlarda hidrolize karşı daha dayanıklı olmasına rağmen, nükleofillere karşı hassastırlar. Buna karşın, 2013 yılında rapor edilen azin bağlanmış COF'lar, sulu çözeltilerde, asidik veya bazik koşullarda, nükleofillerin varlığında ve çeşitli polar çözücülerde üstün stabilite göstermiştir (Dalapati vd., 2013). β -Ketoenamin bağları ise üstün kimyasal dayanıklılıkları nedeniyle tercih edilen bir başka bağ türüdür. Bu bağ yapısı, aldehit gruplarına bitişik hidroksil gruplarının enol-keto tautomerizmini tetiklemesiyle oluşur. Bu süreçte COF'un kristalinliği, önce tersinir bir Schiff-bazı imin oluşumu ile sağlanır ve ardından bu yapı geri dönüşümsüz olarak son derece stabil β -ketoenamin bağlarını oluşturur. Ancak bu bağ türü genellikle 1,3,5-triformilfloroglucinol kullanılarak elde edilir, çünkü aldehitlerin orto pozisyonlarına alkol gruplarını yerleştirmek sentetik olarak zordur (DeBlase vd., 2013). 2013 yılında sentezlenen squarin bağlanmış COF'lar, zigzag yapıları sayesinde katmanlı yapıların kaymasını önlemekte ve çoğu çözücüde yüksek stabilite sergilemektedir. Ayrıca, bu yapılar zwitteriyonik özellikleri sayesinde genişletilmiş π -konjugasyonu sağlarlar (Nagai vd., 2013). Benzer şekilde, imid bağlanmış COF'lar da yüksek stabiliteleriyle dikkat çeker. Bu bağlarda,

bağ oluşumu genel olarak geri dönüşümsüz olmasına rağmen, ilk adımı tersinir olan bir reaksiyon mekanizmasına dayanır (Fang vd., 2014). Doğrudan sentezlenen ilk amid bağlanmış COF, 2017 yılında raporlanmıştır (Stewart vd., 2017). Amid bağlarının oluşumu genellikle geri dönüşsüz olduğu için bu COF'ların doğrudan sentezi oldukça zordur ve genellikle düşük kristalinite ile sonuçlanır. İlk çalışmada sentez prosedürü, reaksiyonun yavaş ilerlemesi için başlangıçta 0 °C'de karıştırma ve ardından vakum altında 250 °C'de ısıtma şeklinde uygulanmıştır. Günümüzde daha yaygın kullanılan yöntemler, sentez sonrası modifikasyon teknikleridir. Amid bağları, COF'lara hem sulu hem de organik çözücülerde ve farklı kimyasal reaktiflere karşı üstün stabilite kazandırabilir.

Halka oluşturan reaksiyonlar, COF bağlarının geliştirilmesinde dikkat çekici bir yöntem olarak öne çıkmıştır. Bu tür bağlar, üstün stabilite sağlamaları ve konjugasyon genişletme yetenekleri nedeniyle tercih edilmektedir. İlk halka oluşturan bağ örneği, 2013 yılında rapor edilen fenazin bağlı COF olmuştur (Guo vd., 2013). 2018'de, nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu yoluyla dioksin bağlı COF'lar sentezlenmiştir (B. Zhang vd., 2018). Bu süreçte, nükleofilik etkinin tersinir olduğu, ancak halka kapanışının geri dönüşsüz gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, oldukça stabil ve kristalin yapılar elde edilmiştir. Aynı yıl, benzoksazol bağlı COF'lar da rapor edilmiş ve bu yapılar sulu, bazik, asidik ve diğer birçok ortamda üstün stabilite göstermiştir (Wei vd., 2018). Reaksiyon, tersinir bir imin bağ oluşumu ile başlamakta, ardından geri dönüşsüz bir oksazol halka kapanışı ve oksidasyon/dehidrojenasyon ile devam etmektedir. 2019 yılında, mükemmel stabiliteye sahip imidazol bağlı COF sentezlenmiştir (Ranjeesh vd., 2019). 2020 yılında ise, tiazol bağlı COF'lar, elementel kükürt ve DMSO kullanılarak doğrudan sentezlenmiştir (Wang vd., 2020). Bu süreç, tersinir bir imin yoğunlaşmasıyla başlamış, ardından kükürt ile elektrofilik bir etki sonrası, geri dönüşsüz halkalaşma ve oksidatif aromatisasyon ile sonuçlanmıştır. Bu da son derece dayanıklı COF yapılarına olanak tanımıştır. Bu halka bağlı COF'ların birçoğu ve diğer örnekler, genellikle sentez sonrası imin bağlarının modifikasyonu yoluyla elde edilmektedir.

Monomer tasarımına bağlı olarak, COF'ların boyutluluğu ve topolojisi belirlenebilir. Bir monomerin iki boyutlu (2D) veya üç boyutlu (3D) olması, COF'un genel boyutluluğunu şekillendirebilir. Literatürde genellikle 2D ve 3D COF'lar rapor edilmiştir, ancak tek boyutlu

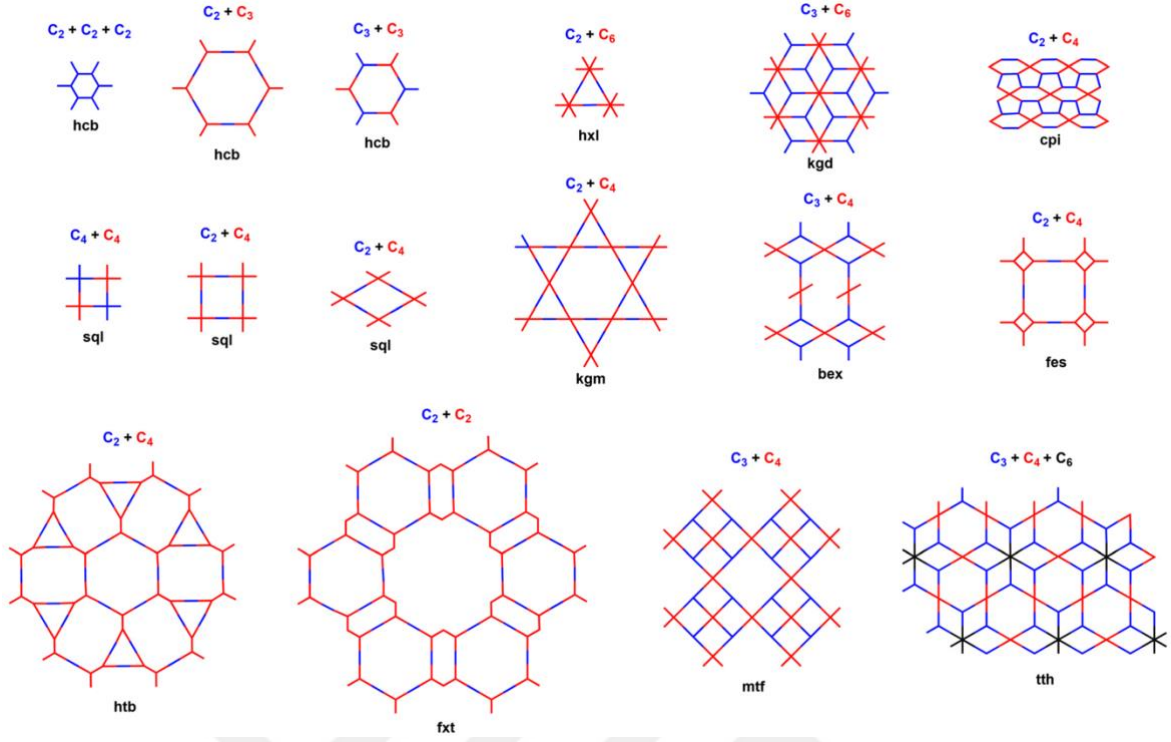
(1D) COF'lara ilişkin çalışmalara da rastlanmaktadır (An vd., 2023). Monomer simetrisinin ve COF'un genel boyutluluğunun değiştirilmesi, gözenek hacmini ve boyutunu, topolojisini ve diğer fiziksel özelliklerini etkileyebilir. COF'ların boyutluluğu ve topolojisi, özellikle fotokataliz gibi uygulamalarda büyük önem taşır. Bu özellikler, COF'un difüzyon hızını, aktif bölgelerin erişilebilirliğini, HOMO-LUMO enerji aralığını, foto-uyarılmış elektron transfer verimliliğini, fotolüminesans ömrünü ve kendi kendini sönmeme ya da agregasyona bağlı sönmeme davranışlarını etkileyebilir. 2D ve 3D COF'ların farklı fotokatalitik aktiviteler sergileyebileceğini gösteren çalışmalardan oluşan çeşitli raporlar bulunmaktadır (Meng vd., 2020). 1D COF'lar, fotokataliz ve diğer uygulamalar için benzersiz bir platform sunar (P. Li vd., 2024). 2D ve 3D COF'larda, aktif bölgeler ve/veya işlevsel kısımlar genellikle gözeneklerin ve kanalların içinde yer alır. Bu durum, bu bölgelere erişimi zorlaştırabilir veya difüzyona olanak sağlamak için daha uzun reaksiyon süreleri gerektirebilir. Buna karşılık, 1D COF'lar, COF'un yan uzamalarını engellemek ve ikinci bir yönde büyümeyi önlemek amacıyla bir C2 monomeri kullanılarak doğrusal bir şekilde uzatılır (Liu vd., 2024) (Şekil 16). Tek boyutlu yapılar, agregasyona bağlı sönmeyi azaltmak için katmanların daha kolay ayrışabilmesine imkân tanırken, aynı zamanda yanıl pozisyonlarda dış işlevselleştirme olanağı da sağlar.



Şekil 16. 1D Tpy-COF'un Sentezi (Liu vd., 2024).

2D COF'lar, düzlemdeki π -bağlantılı moleküllerle tasarlanan, rijit yapıları ve π - π yığılmalarını tetiklemeleri nedeniyle literatürde en çok incelenen ve en yaygın olan COF

türüdür. Monomer çeşitliliği sayesinde farklı simetrilere sahip olabilirler, bu da izotropik ve anizotropik topolojiler oluşturur. Tipik 2D COF topolojileri arasında altıgen, dörtgen, elmas, kagome ve üçgen yapılar bulunur (Doremus vd., 2024) (Şekil 17). Altıgen COF'lar $C2 + C2 + C2$, $C2 + C3$ ve $C3 + C3$ kombinasyonlarıyla yapılabilirken, dörtgen COF'lar $C2 + C4$ ve $C4 + C4$ ile yapılabilir. Elmas şeklindeki COF'lar ise $C2 + C2$ kombinasyonu ile elde edilir. Kagome COF'ları $C2 + C2$ veya $C2 + C4$ kombinasyonlarıyla, üçgen COF'lar ise $C2 + C6$ veya $C2 + C3$ kombinasyonlarıyla yapılabilir. Bu topolojiler genellikle iki bileşenli $1 + 1$ stratejisiyle (örneğin, bir aldehit monomeri ile bir amin monomerinin kombinasyonu) elde edilir, ancak çok bileşenli $1 + 2$ veya $1 + 3$ stratejileriyle asimetrik topolojilerin birden çok çeşidi oluşturulabilir. Monomerler ve topolojilerdeki değişiklikler, gözenek boyutunu ve kafesteki π -yoğunluğunu etkileyebilir. Ayrıca, 2D COF'lar ince film üretimi için iyi bir platform sağlar. Bu filmler, yüzeyler arası sentez, soyulma yöntemleri veya alt tabakalarda üretim yoluyla elde edilebilir. Fotokataliz açısından, 2D COF'lar yaygın olarak kullanılmakla birlikte, katmanlar arasındaki güçlü π - π yığılmaları nedeniyle agregasyona dayalı sönümlenme problemleriyle karşılaşılabilir. 3D COF'lar ise 2D COF'lara göre daha az yaygın olmasına rağmen, katalitik aktivite açısından benzer veya daha fazla etkinliğe sahiptir. Ancak, 3D COF'lar genellikle katlama, birbirine girmeler ve reaksiyona girmemiş monomerlerin gözeneklerden çıkarılamaması nedeniyle teorik olarak belirlenen gözeneklilikten çok daha düşük gözenekliliğe sahip olur. Genel olarak, 3D COF'lar yüksek gözenekliliklere ve çeşitli topolojilere ulaşabilme kapasitesine sahip oldukları için birçok uygulamada mükemmel potansiyele sahiptir. Özellikle fotokataliz için, üç boyutlu yapı, fotofiziksel özellikleri etkiler ve 2D katmanların olmaması nedeniyle agregasyona dayalı sönümlenmeyi azaltabilir.

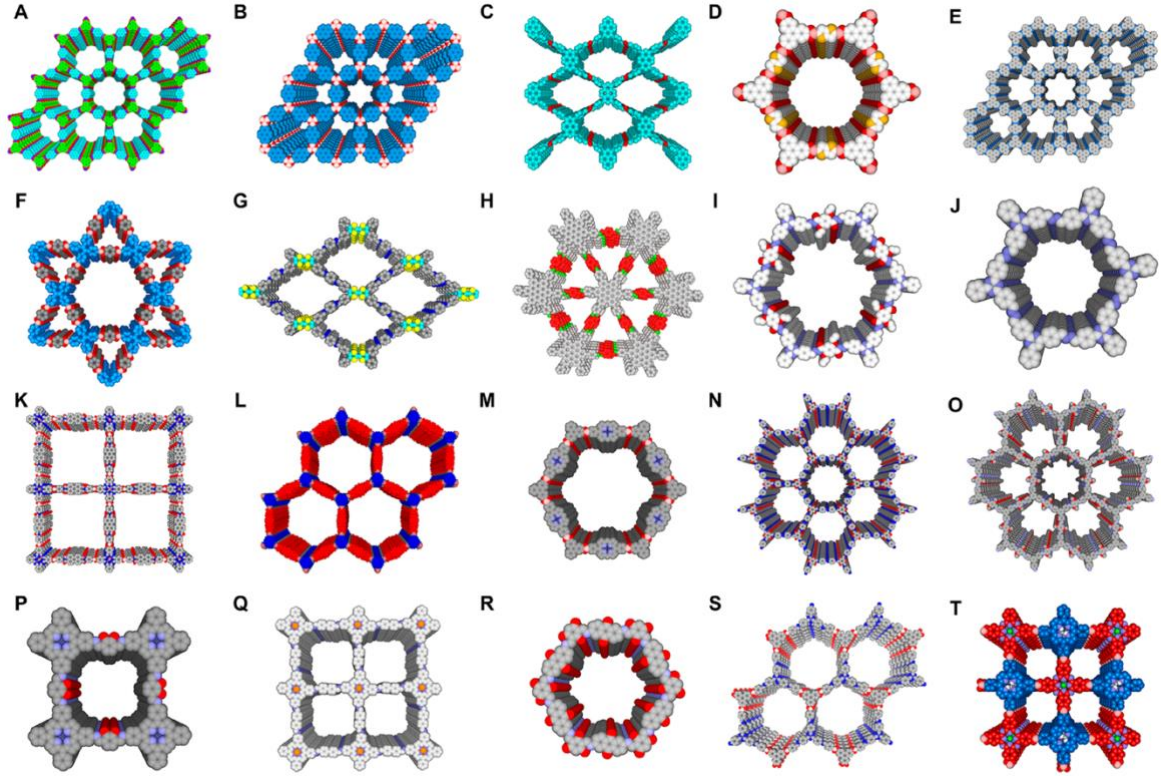


Şekil 17. 2D COF'ların raporlanan periyodik kafes yapıları.

1.5. COF'ların Sentez Yöntemleri

Önceden tasarlanmış geometriye sahip moleküler yapı taşlarının kovalent bağlarla birleştirilmesiyle oluşan kristal yapılu gözenekli polimer olan COF'lar genellikle solvotermal sentez yöntemleriyle toz formunda sentezlenir (Medina vd., 2015). Bu koşullarda, COF'lar yüksek kaynama noktasına sahip çözücü karışımları içerisinde gerçekleşir ve genellikle uygun reaksiyon hızlarını sağlamak için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyarlar. COF'ların oluşum koşullarını daha iyi anlamak ve bu malzemelerin fonksiyonel özelliklerini tam anlamıyla değerlendirebilmek için alternatif sentetik yollar büyük önem taşımaktadır (Colson vd., 2011). Örneğin 2D COF'ların mikrodalga sentezi, sonikasyon ve aşındırma gibi yöntemlerle hazırlanması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu durumlarda, farklı derecelerde kristaliniteye sahip çeşitli 2D COF'lar üretilmiştir. Bu yöntemlerin ortak özelliği, kondenzasyon reaksiyonlarını desteklemek için harici enerji kaynaklarının kullanılmasını gerektirmesidir (Das vd., 2014).

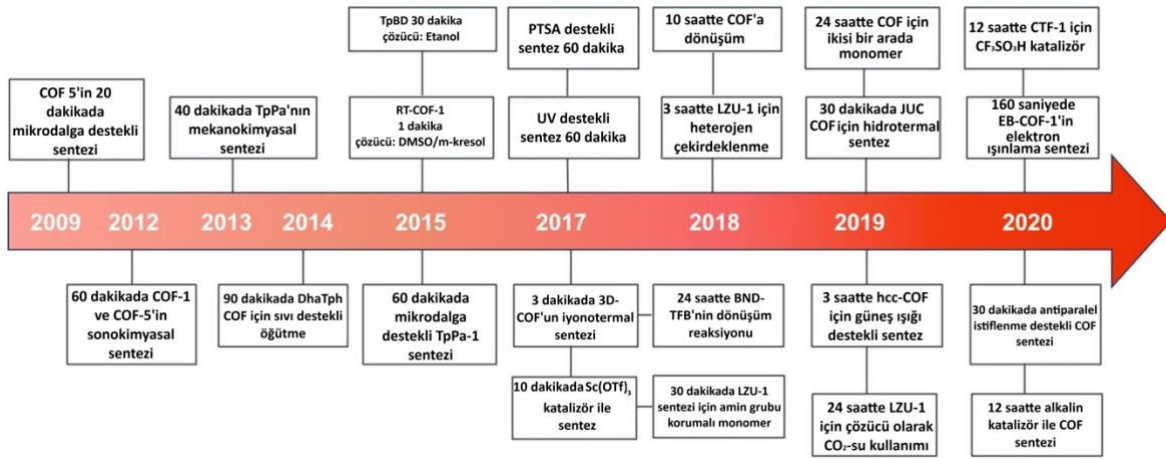
İnce film olarak hazırlanan COF filmlerin kalınlık, morfoloji ve kristallerinin kontrolü büyütülmesi, COF'ların çeşitli uygulamalarda kullanılabilmesi için oldukça önemlidir. İnce film COF'ları büyütme için kullanılan bilinen yöntemler reaktif öncül çözeltilere dayanmaktadır. Bu yöntemler çeşitli alt tabakalar üzerinde yönlendirilmiş COF filmleri üretebilir. Ancak, ölçeklenebilirlik, verim ve morfoloji kontrolü gibi zorluklar hâlâ devam etmektedir (Medina vd., 2014). Son yıllarda, yağın ve ince film inorganik mikrogözenekli malzemelerin verimli sentezi için buharlı dönüşüm (SAC) ve kuru-jel dönüşüm (DGC) yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlarda film oluşturma sürecinin ilk adımı, reaksiyon öncüllerinin bir yüzeye kuru jel olarak biriktirilmesidir. Daha sonra karışım, yüksek sıcaklıklarda yapı yönlendirme ajanlarının buharına maruz bırakılarak reaksiyon başlatılır. Bu yöntemle çeşitli zeolit yapıları sentezlenmiş ve yüksek kristaliniteye ve gözenekliliğe sahip malzemeler elde edilmiştir (Möller vd., 2011). Bazı araştırmacılar, bu yaklaşımı kullanarak, kondenzasyon reaksiyonunu desteklemek amacıyla su buharı kaynağı kullanarak, yüksek derecede düzenli grafit (HOPG) üzerinde tek atomik katmanlı 2D COF serisi sentezlemiştir. Bu yöntem, boronik asitlerin yüzeyde kendi kendine yoğunlaşması ile boroksin halkalarının oluşmasını sağlamış ve nihayetinde uzun zincirli ve düzenli tek katmanlı 2D COF'ların oluşumuna yol açmıştır. Ayrıca, imine bazlı tek katmanlı 2D COF'ların sentezi de yapılabilmektedir (Dienstmaier vd., 2011). Şekil 18'de farklı mimarilerde sentezlenmiş bazı 2D COF yapıları verilmiştir.



Şekil 18. Katmanlı istifleme yapılarına sahip 2D COF örnekleri (A) TP-COF, (B) PPy-COF, (C) Py-Azine COF, (D) T COF-4, (E) CS-COF, (F) TPE-Ph COF, (G) TTF-Ph, (H) HBC-COF, (I) TFPT-CPF, (J) N3-COF, (K) DTP-ANDI-COF, (L) RA-COF, (M) TP-POR COF, (N) TATATPBA COF, (O) TPB-DMTP-COF, (P) CuP-2,3-DHTP COF, (Q) COF-367-Co, (R) DAAQ-TFP COF, (S) HHTP-FPBA-TATTA COF ve (T) H2TPP-NiPc-COF (Geng vd., 2020).

COF sentezi sırasında reaksiyon hızını artırmak adına da dikkat çekici sentetik ilerlemeler kaydedilmiştir (Song vd., 2019). Bu ilerlemeler; (i) Klasik termal enerjiye kıyasla kristalleşme hızını artırma kabiliyetine sahip olan mikrodalga, ultrason, mekanik karıştırma, ışık ve elektron ışını gibi alternatif enerji kaynaklarının keşfini, (ii) Dinamik kovalent bağ değişim hızını artırabilecek ve kristalleşme sırasında oranı yükseltebilecek yeni ve verimli katalizörlerin geliştirilmesini, (iii) Kristal büyümesini ve reaksiyon hızını düşürmek için uygun çözücülerin kullanımını, (iv) Yapısal hataları en aza indirgeyerek veya kovalent bağların geri dönüşüm oranını artırarak kristal büyümesini desteklemek için monomer yapılarının ayarlanmasını, (v) COF'ların kristalleşmesini düzenlemek için heterojen çekirdeklenme yaklaşımının benimsenmesini ve (vi) İşlem sırasında yapısal bozulmayı

azaltmak için yeni aktivasyon yöntemlerinin uygulanmasını içermektedir. Son yıllarda, COF'ların sentezinde önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve günlerce süren reaksiyon süreleri birkaç saate, hatta ekstrem şartlarda saniyelere kadar kısaltılabilmektedir (Li vd., 2020). COF'ların hızlı sentezine yönelik sentetik gelişmeler Şekil 19'da gösterilmiştir. Yapısal tasarım, sentetik stratejiler ve özel uygulamalar hakkında birçok COF incelemesinin yanında, COF'ların hızlı sentezine yönelik çalışmalar da hızla devam etmektedir. Aşağıdaki alt bölümlerde yaygın olarak kullanılan COF sentez yöntemleri ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.



Şekil 19. COF'ların hızlı üretiminde yaşanan sentetik gelişmelerin kronolojik sıralaması (Li vd., 2020).

1.5.1. Solvotermal Sentez

Literatürde bilinen birçok COF yapı, solvotermal yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntem, yapı taşlarının çözünürlüğüne, reaktivitesine ve reaksiyonların tersinirliğine bağlı olarak gelişir. Sentezde önemli faktörler arasında reaksiyon süresi, sıcaklık, çözücü koşulları ve katalizör konsantrasyonu yer alır. Genel bir sentez prosedürü, uygun monomerlerin, katalizörün ve çözücü karışımının belirli bir hacimdeki bir Pyrex tüpüne yerleştirilmesini içerir. Bu karışım kısa süreli sonikasyonla karıştırılır, ardından düşük sıcaklıkta vakum altında O₂ gazı giderilir ve uygun sıcaklıkta bir süre tutulur. Sentez tamamlandığında tüp oda sıcaklığına soğutulur ve çökelti, santrifüj veya filtrasyon yoluyla

toplanarak oda sıcaklığında uygun bir çözücü ile yıkanır veya Soxhlet ekstraksiyonuyla yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler ile oligomerler uzaklaştırılır. Kalan madde, 80-120 °C arasında vakum altında kurutulur ve karanlıkta azot ya da argon gazı altında saklanır. Bu yöntemle birçok COF örneği büyük ölçekte üretilmiştir. Örneğin, 2,4,6-tris(4-aminofenoksi)-1,3,5-triazin (TPT-NH₂) ve 2,4,6-tris(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TPT-CHO) kullanılarak TPT-COF-1 gram ölçeğinde kolayca sentezlenebilmiştir (Xu vd., 2016).

1.5.2. Mikrodalga Sentezi

Solvotermal yöntemlerin uzun reaksiyon süreleri gerektirmesi nedeniyle, mikrodalga yöntemi kristal gözenekli COF'ların hızlı bir şekilde hazırlanması için araştırılmıştır. Şimdiye kadar, boronat-ester bağlı COF-5, COF-102 ve imine bağlı TpPa-COF mikrodalga yöntemi kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir (Campbell vd., 2009; Wei vd., 2015). Genel bir mikrodalga yöntemi şu şekilde açıklanabilir: Uygun bir çözücüde monomer karışımı, azot veya vakum altında bir mikrodalga tüpüne yerleştirilir ve belirtilen sıcaklıkta, örneğin 100 °C'de, karıştırılarak 60 dakika ısıtılır. Boron bazlı COF-5 ve COF-102'yi sentezlemek için ham ürün toplanır, aseton ile karıştırılır ve 65 °C'de 20 dakika daha karıştırılarak çözücü ekstraksiyonu yapılır. Elde edilen çökelti filtrasyonla toplanır ve vakum altında kurutulur. Mikrodalga çözücü ekstraksiyon yönteminin avantajı, COF'lardaki oligomer oluşumunu inhibe etmesi ve elde edilen COF'ların daha iyi gözenekliliğe sahip olmasıdır. Boron bazlı COF'lardan farklı olarak, mikrodalga reaksiyonundan sonra elde edilen imine bağlı COF'lar filtrasyonla toplanır, aseton ile yıkanır, porlarda adsorbe olmuş oligomerleri uzaklaştırmak için tetrahydrofuran (THF) ile Soxhlet ekstraksiyonu yapılır ve 100 °C'de vakum altında kurutulur. Ayrıca, mikrodalga yöntemiyle üç kristalize kovalent triazin iskeleti (CTF), yani P1M, P2M ve P4M sentezlenmiştir (Ren vd., 2012).

1.5.3. İyonotermal Sentez

Geniş bir monomer çeşitliliğine sahip olmalarına rağmen, çoğu CTF amorf malzemelerdir ve büyük moleküler düzenlemelerden yoksundur. İyonotermal koşullarda sentezlenen iki CTF olan CTF-1 ve CTF-2, kristalize gözenekli malzeme olarak üretilmiştir (Bojdys vd., 2010; Kuhn vd., 2008). Tipik bir yöntemde, monomer ve ZnCl₂,

bir Pyrex tüpüne yerleştirilir, vakumlanır ve 400  C'de 40 saat ısıtılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulur, öğütülür ve ZnCl₂'yi uzaklaştırmak için su ile iyice yıkanır. Toz, ZnCl₂'yi tamamen uzaklaştırmak için 15 saat boyunca seyreltik HCl çözeltisinde karıştırılır, ardından filtrasyonla toplanır, su ve THF ile yıkanır ve vakum altında kurutularak CTF-1 ve CTF-2 elde edilir. Sentez sürecinde, erimiş tuz çözücü olarak işlev görür ve trimerizasyon reaksiyonunu katalize eder; bu reaksiyonun bu sıcaklıkta tersine dönebilir olduğu düşünülmektedir. CTF-1, mikrodalga koşullarında p-toluen sülfonik asit (PTSA) katalizörü kullanılarak da başarıyla sentezlenmiştir (Ren vd., 2012). Ayrıca, enerji tüketen ve nispeten karmaşık solvotermal stratejilere bir alternatif olarak, iyonik sıvılar kullanılarak 3D COF'ların hazırlanması için basit ve yeşil bir sentez yolu sunulmuştur (Guan vd., 2018). 1-butyl-3-methylimidazolium bis-((trifluoromethyl)sulfonyl)imide ([BMIm][NTf₂]) iyonik sıvısı kullanılarak bir dizi 3D iyonik sıvı içeren COF (3D-IL-COF) başarıyla sentezlenmiştir. Yüksek hızda gerçekleşen bu polikondenzasyon reaksiyonu, düşük ortam sıcaklığı ve basınç altında yürümektedir (3D-IL-COF-1 için 3 dakika).

1.5.4. Mekanik Sentez

Hem solvotermal hem de mikrodalga reaksiyonları, genellikle karmaşık koşullar altında gerçekleştirilir (bir Pyrex tüpünde reaksiyon, inert atmosfer, kristalleşme için uygun çözücüler ve sıcaklık gibi). Bu nedenle, basit bir sentez yönteminin araştırılması önemli bir ihtiyaç olmuştur. Özellikle, bağları basit, ekonomik ve evre dostu bir yöntemle oluşturan mekaniksel sentez, solvotermal yöntemlerin sınırlamalarını aşabileceği d ş n lm ştir. Mekaniksel sentezde, monomerler bir havana yerleştirilir ve oda sıcaklığında  ğ t l rerek COF'lar (TpPa-1, TpPa-2, TpPa-NO₂, TpPa-F₄, TpBD, TpBD-(NO₂)₂, TpBD-Me₂, TpBD-(OMe)₂ gibi) elde edilir (Biswal vd., 2013; Chandra vd., 2013). Bu yöntemin tam potansiyelini kullanabilmek için uygun şekilde optimize edilmiş mekaniksel koşullarla sıvı destekli öğütme yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, monomerler öğütülürken, küçük bir miktar katalizör çözeltisi havana eklenir. Bu, reaktantların homojenliğini artırarak reaksiyonu hızlandırır ve daha iyi bir kristallik elde edilmesini sağlar (Peng vd., 2016; Shinde vd., 2016).

1.5.5. Arayüzey Sentezi

Yukarıda bahsedilen ve genellikle çözünmeyen veya işlenemeyen tozlar üreten sentez yöntemlerine kıyasla, arayüzey sentez stratejisi, COF ince filmlerinin üretilmesi için yenilikçi ve verimli bir yöntem sunar (Dey vd., 2017). Bu yöntem aynı zamanda film kalınlıklarının kontrol edilmesine olanak tanır. Tp-Bpy, Tp-Azo, Tp-Ttba ve Tp-Tta, iki çözücünün arayüzeyinde sentezlenmiştir. Burada, 1,3,5-triformilfloroglisinol (TFP) diklorometanda çözülmüş ve diamin ile PTSA içeren bir sulu çözeltisi veya triamin ve PTSA'nın su/asetonitril (7/3 v/v) çözeltisi, diklorometan üzerine dökülmüştür. COF-TTA-DHTA filmi, 4,4',4''-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)trianilin (TTA) monomeri, Sc(OTf)₃ katalizörü ve asetik asit suda çözülerek hazırlanmış ve su, 2,5-dihidroksiteretaldehit (DHTA) yağ fazında bulunan hidrojel üzerine yayılmıştır (Hao vd., 2018). Bu yöntem, 4 nm ile 150 nm arasında ayarlanabilir kalınlıkta filmler üretmek için kullanılır. Son olarak, C-C bağları içeren 2DCCOF1 ve 2DCCOF2, Suzuki reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Monomerlerin ve Pd(PPh₃)₄ katalizörünün seyreltilmiş toluen çözeltisi, K₂CO₃ içeren bir sulu çözeltinin üzerine eklenmiş ve reaksiyonlar, argon atmosferi altında 2 °C'de toluen-su arayüzeyinde gerçekleştirilmiştir (Zhou vd., 2019).

1.5.6. Ortam Koşullarında Sentez

COF'ların büyük bir kısmı, solvotermal koşullar altında üretilse de COF'ların oda sıcaklığında sentezlenmesi özellikle kırılğan yapı blokları veya hassas alt tabakalar için uygun bir yöntem olarak görülmüştür. Oda sıcaklığında buharla desteklenen sentez, boroksin bazlı COF filmlerinin verimli bir şekilde üretilmesini sağlar. COF öncüllerinin asetat ve etanol çözeltisi (150–200 µL) karışımı, temiz bir cam alt tabakaya damlatılır ve ardından BDT-COF ve COF-5 ince filmlerini hazırlamak için oda sıcaklığında 72 saat boyunca mesitilen ve dioksan (1/1 v/v) içeren küçük bir kapla birlikte bir desikatöre yerleştirilir (Medina vd., 2015). Suya dayanıklı Lewis asitleri, metal triflatlar gibi, oda sıcaklığında imine bağlı 2D COF'ların oluşumunu hızlandırmada etkilidir. Geleneksel solvotermal sentezle karşılaştırıldığında, TAPB-PDA COF'un yüksek sıcaklık (>70 °C) ve uzun reaksiyon süresi (>24 saat) gerektiren yöntemine kıyasla, TAPB-PDA COF, Sc(OTf)₃ katalizörü kullanılarak 1,4-dioksan (DOX) ve mesitylen (4:1 v/v) karışımında 10 dakika

içinde oda sıcaklığında üretilebilir (Matsumoto vd., 2017). Buna karşılık, oda sıcaklığında, imine bağlı COF-LZU1, 1,3,5-triformilbenzen (TFB) ve p-fenilendiamin (PPDA) monomerlerinin CO₂/su çözeltisinde 4,5 MPa'da 24 saat boyunca polikondenzasyonu ile hazırlanabilirken, β-ketoenamin bağlarına sahip ve 1,3,5-tris(3-dimetilamino-1-oksoprop-2-enil)benzen (TDOEB) düğümü içeren JUC-520, JUC-521, JUC-522 ve JUC-523, su bazlı sistemlerde oda sıcaklığında ve ortam basıncı altında hazırlanabilir (F. Zhang vd., 2018). 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzen (TAPB) ve benzen trikarbaldehit (BTCA) monomerlerinin asetik asit ile m-kresol veya dimetilsülfoksit (DMSO) içinde karıştırılması sarı jel oluşumuna yol açar; bu jeller, metanol ve THF ile yıkandıktan sonra ve oda şartlarında 2 gün boyunca kurutulduktan sonra kristalin RT-COF-1'e dönüşür (de la Peña Ruigómez vd., 2015). Bu oda sıcaklığındaki sentez stratejisi, ara ürün olarak jel kullanarak, örneğin litografik kontrollü ıslatma (LCW) ile COF'ların işlenebilir hale gelmesini sağlar. Bunun yanında, dört giriş kanalına sahip ve ana mikroakışkan kanala bağlanan bir polidimetilsiloksan (PDMS) mikroakışkan cihazı, ortam basıncı ve sıcaklığında COF liflerini hazırlamak için kullanılmıştır. TAPB ve BTCA monomerlerinin asetik asit çözeltileri iki kanala enjekte edilirken, saf asetik asit diğer kenar kanallarına bir enjektör pompası sistemi aracılığıyla enjekte edilir; bu yöntemle elde edilen MF-COF-1, süngersi bir yapıya sahip olup yüksek kristallik ve gözenekliliği koruyarak yüzeylere doğrudan yazdırılabilir (Rodríguez-San-Miguel vd., 2016). Supramoleküler 3D baskı şablonu Pluronic F127'nin amorf imine veya β-ketoenamine ile sınırlı polimerizasyon derecesi olan hidrojel oluşturması, ısıtıldığında polimerizasyonu geniş ölçüde teşvik ederek 3D baskılı bir monolit ağ yapısına dönüşmesini sağlar. Ağ, çözücü ile tavlama işlemi sonrasında kristalin imine veya β-ketoenamine bağlı COF'lara dönüşür (Zhang vd., 2019).

Tüm bu bilgiler ışığında yüksek verimli, stabil ve maliyet açısından uygun fotokatalizörlerin geliştirilmesi ve fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanılması araştırmacıların oldukça üzerinde durduğu bir konudur. Son zamanlarda, yüksek verimli kataliz uygulamaları için COF malzemelerinin sentezi büyük ilgi görmektedir. Hidrojen üretim reaksiyonunda COF yapıların katalizör olarak kullanılması güncel bir konu olup literatürde henüz sınırlı sayıda çalışma yer almaktadır. Ayrıca mevcut çalışmaların birçoğunda yardımcı katalizör olarak soy metallerin ve boya duyarlaştırıcıların kullanıldığı bilinmektedir. Bu tez çalışması yüksek katalitik aktivite gösteren yeni tür COF yapıların

sentezi ve soy metallere bağımsız hidrojen üretiminde kullanımı üzerinedir. Metal içermeyen, görünür bölgede absorpsiyon yapabilen, uygun enerji bant aralıklarına sahip, ayarlanabilir elektronik özelliklere ve hidrofilik karakteri artırılmış COF yapıların, literatürdeki önemli çalışmalarla yarışabilir düzeyde yüksek katalitik aktivite gösterdiği kanıtlanmıştır. Bu çalışma, hidrojen üretimi için yüksek verimli fotokatalitik malzemelerin geliştirilmesine yönelik önemli bir katkı sunmaktadır.

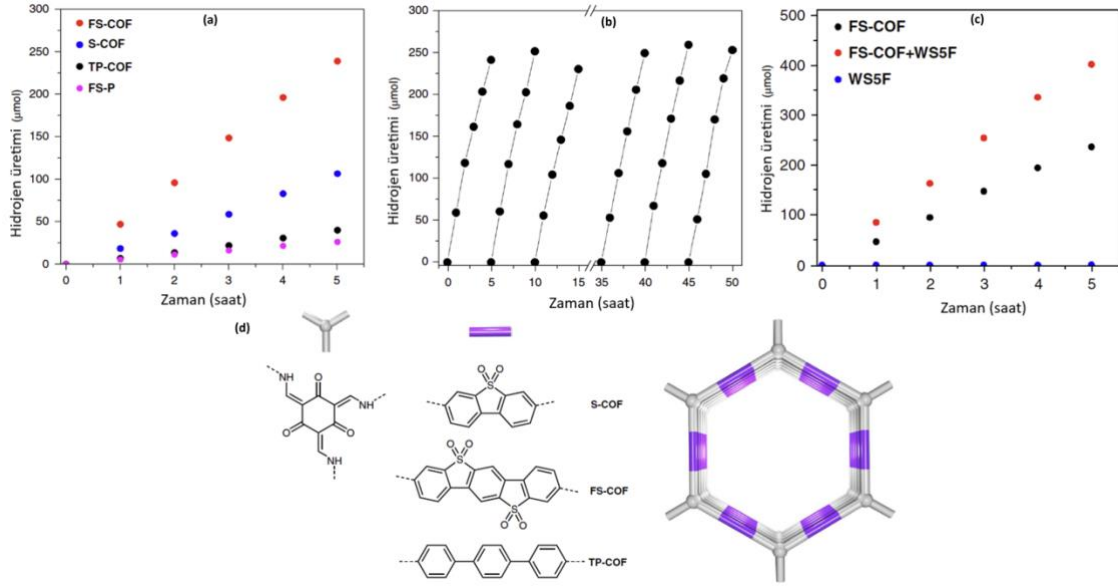


İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

COF'lar, π - π istiflenme yapısı ve ayarlanabilir bant aralığı ile dikkat çeken gözenekli yapıların önemli bir sınıfı olup, fotokatalitik hidrojen üretiminde önemli bir potansiyel göstermiştir. COF esaslı fotokatalizörlerin tasarımları, uygun bağlayıcılar veya blokların kafeslere entegre edilmesine ya da diğer yarı iletkenlerle birleştirilmesine odaklanmıştır (Chen vd., 2015; Mi vd., 2021). Farklı fonksiyonel grupların yapıya dahil edilmesi ile üstün özellikler kazandırılmış organik esaslı fotokatalizörlerin fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanımına ilişkin bazı öncü çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

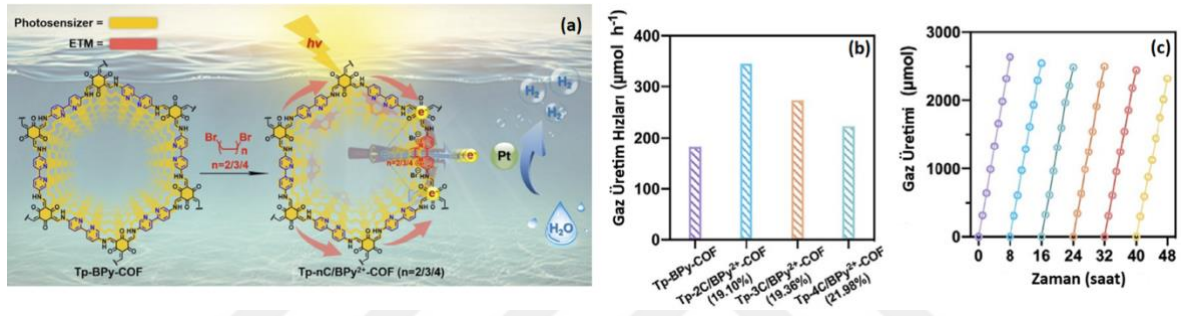
Wang vd. (2018) çalışmalarında fotokatalitik hidrojen üretiminde amorf veya yarı kristal muadillerine kıyasla çok daha yüksek aktivite değeri gösteren benzobis(benzotiyofensülfon) birimi esaslı üç farklı kafes yapı (S-COF, FS-COF ve TP-COF) sunmuşlardır (Şekil 20). Elektron donörü olarak askorbik asit ve destek katalizör olarak Pt kullanarak fotokatalitik su indirgemesi için bu COF'ların aktivitesini araştırmışlardır. Malzemelerin görünür ışık ($\lambda > 420$ nm) altında hidrojen üretim hızları değerlerinin TP-COF için $1,6 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, S-COF için $4,44 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ve FS-COF için $10,1 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ olduğunu rapor etmişlerdir. Pt katkısı olmadan TP-COF yapısının hidrojen üretmediğini, S-COF ve FS-COF'un ise sırasıyla $0,6 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ve $1,32 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ oranlarıyla düşük, ancak yine de önemli miktarlarda hidrojen ürettiğini bildirmişlerdir. En yüksek verim değerine ulaşılan FS-COF'un yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon yapan bir boya olan WS5F'le birlikte kullanılmasıyla ise HER veriminde büyük bir artış olduğunu rapor etmişlerdir. Bu boyayla duyarlı hale getirilmiş $5 \text{ mg FS-COF} + 5 \text{ mg WS5F}$ kullanıldığında, görünür ışık ile $16,3 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ HER değerine ulaşabilmişlerdir. Ulaşılan yüksek kuantum verimi değerini yapının kristalliği, güçlü görünür ışık absorpsiyonu, hidrofilik olması ve $3,2 \text{ nm}$ boyutundaki mezo-gözenekli yapısı ile açıklamışlardır. Bu gözenekler, kafes yapının boyaya duyarlı hale getirilmesine de izin vererek hidrojen oluşum hızında yaklaşık %61'lik artışa yol açtığını belirtmişlerdir. Son olarak bu COF yapılarının, uzun süreli görünür ışık altında stabil olduğu ve en az 50 saat boyunca elektron donörü ile sabit fotokimyasal hidrojen üretim verimi gösterdiğini kanıtlamışlardır (X. Wang vd., 2018).



Şekil 20. (a) FS-COF, S-COF, TP-COF ve FS-P için görünür ışık altında fotokatalitik hidrojen üretimi, (b) 50 saat devam eden fotokataliz sürecinde FS-COF için stabilite testi, FS-COF için görünür ışık altında, (c) WS5F boyası kullanarak hidrojen üretimi (5 mg malzeme, 5 µl(ağırlıkça %8 H₂PtCl₆), 0,1 M askorbik asit, λ > 420 nm) ve (d) çalışmada bildirilen COF fotokatalizörlerinin kimyasal yapıları: S-COF, FS-COF ve TP-COF (X. Wang vd., 2018).

Mi vd. (2021) fotokatalitik hidrojen üretiminde, elektron transferini artırmak için 2D COF yapısına elektron taşıyan 2,2'-bipiridin entegre edilmesi ile verim değerlerinin nasıl değiştiğini araştırmışlardır. 2,2'-bipiridin ile β-ketoenamin bağlantılı COF yapısı oluşturularak sonrasında dibromo alkanlarla siklik dikuatlara, yani BPy²⁺'ye kuaternize etmişlerdir (Şekil 21). Fotokatalitik testleri, donör malzeme olarak askorbik asit (H₂A) ve yardımcı katalizör olarak Pt kullanarak görünür ışık (λ >420 nm) altında gerçekleştirmişlerdir. Tp-BPy-COF yapısının hidrojen oluşum hızının, 8 saatlik aydınlatma altında 183 µmol h⁻¹'e (10 mg başına) ulaştığı rapor edilmiştir. Aynı koşullarda, Tp-2C/BPy²⁺-COF (%19,10), Tp-3C/BPy²⁺-COF (%19,36) ve Tp-4C/BPy²⁺-COF'un (%21,98) hidrojen oluşum hızları sırasıyla 346, 274 ve 223 µmol h⁻¹ (10 mg başına) olarak kaydedilmiştir. Tüm değerlerin, ilgili Tp-BPy-COF yapısı ile ulaşılan değerden daha yüksek olduğunu belirterek, bu durumu elektron transfer verimliliğinin fotokatalitik performansı artırmada önemli bir rolü olması ile açıklamışlardır. Ayrıca, 2C/BPy²⁺ biriminin diğerleri arasında en verimli ETM olduğu, Tp-2C/BPy²⁺-COF (%19,10) en iyi fotokatalitik aktiviteyi

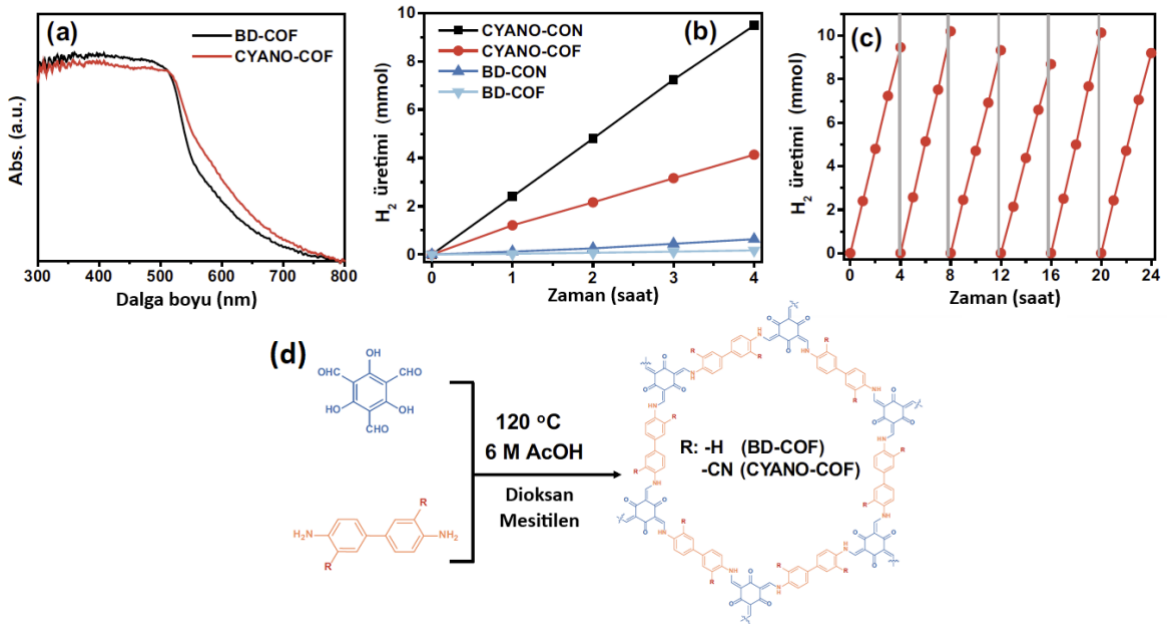
göstermesi ile açıklanmıştır. Tp-2C/BPy²⁺-COF, 420 nm’de %6,93’lük yüksek AQE ve maksimum HER değeri (34600 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, 10 mg başına) sergilemiştir. Ayrıca, 48 saatlik fotokatalitik döngü boyunca yapının kararlılığını iyi bir şekilde koruduğu kanıtlanmıştır. Sonuç olarak, elektrostatik itme ve sterik engellerin birleşik etkisi göz önüne alındığında, elektron transfer işlemi sırasında kararlı π -istiflenmiş katyonik radikallerin oluşması sayesinde ilgili COF ile karşılaştırıldığında, kuaternize COF’ların, çok daha fazla elektron transfer kabiliyetine ve dolayısıyla daha iyi iletkenliğe sahip olduğu rapor edilmiştir (Mi vd., 2021).



Şekil 21. (a) Elektron transfer etkisi sayesinde su ayrıştırılmasının BPy²⁺ ile hızlandırılmış fotokatalitik hidrojen evrimi için şematik diyagramı, (b) 8 saatlik ışığa altında HER değerleri, (c) 48 saatlik görünür ışık ($\lambda > 420 \text{ nm}$) altında Tp-2C/BPy²⁺-COF ile fotokatalitik hidrojen üretimi (Tüm fotokatalitik deneylerde 10 mg fotokatalizör, yardımcı katalizör olarak ağırlıkça %3 Pt ve donör reaktif olarak 0,1 M askorbik asit kullanılmıştır) (Mi vd., 2021).

Li vd. (2022) çalışmalarında, uygun bir donör-akseptör (β -ketenisiyano) birimin COF nano-tabakasına dahil edilmesiyle yük taşıyıcı ömrünün önemli ölçüde arttığını bildirmişlerdir. BD-COF ve CYANO-COF yapıları ile bunların öğütülmesiyle elde edilen nano-tabaka yapılar olan BD-CON ve CYANO-CON’ların hidrojen üretim süreci rapor edilmiştir (Şekil 22). Donör reaktif olarak 0,1 M H₂A ile ağırlıkça %1’lik Pt, ilgili yapılar için optimize edilmiş reaksiyon koşulları olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında, CYANO-COF ve BD-COF’un ortalama hidrojen oluşum oranı 1217,0 ve 39,5 $\mu\text{mol h}^{-1}$ olarak bildirilmiştir. BD-COF ile karşılaştırıldığında CYANO-COF’un hidrojen oluşum hızındaki 30 katlık artış, fotokatalitik HER’de siyano gruplarının destekleyici etkisi ile açıklanmıştır.

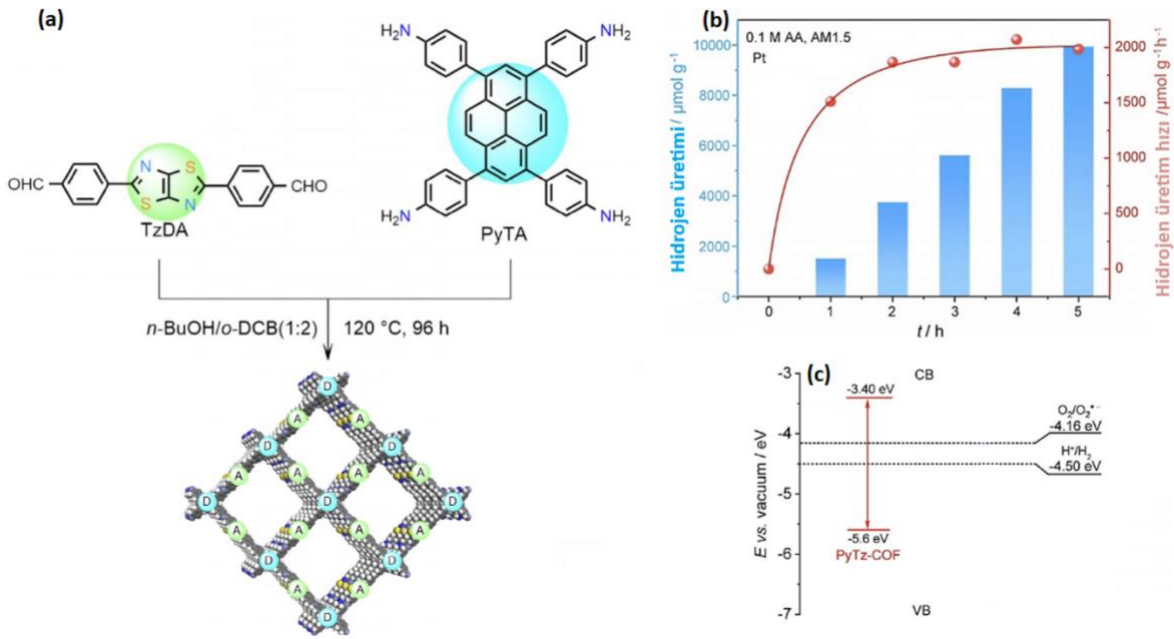
Ayrıca CYANO-COF'un UV-Vis spektrumu BD-COF ile karşılaştırıldığında, 627 nm dalga boyuna kadar uzanan bir absorpsiyon bandı sergileyerek kırmızıya kayma gösterdiği belirtilmiştir. Kromofor grupların kafes yapıya dahil edilmesiyle π -konjuge sistemin absorpsiyon bandının kayması görünür ışık ($\lambda > 420$ nm) altında CYANO-COF aktivitesinin daha fazla olmasının bir kanıtı olarak sunulmuştur. CYANO-CON yapısının fotokatalitik olarak etkinliğinin ise, CYANO-COF'un iki katından daha fazla ($2684 \mu\text{mol h}^{-1}$) olduğu görülmüştür. BD-CON ile ilgili COF yapısından dört kat daha yüksek bir hidrojen üretim hızına ($159 \mu\text{mol h}^{-1}$) ulaşıldığı belirtilmiştir. COF yapılarına kıyasla katmanlı nanotabakanın bu gelişmiş hidrojen üretim hızı, foto-uyarılmış yük taşıyıcıların kısa göç mesafesi ve artan reaksiyon yüzeyi ile ilişkilendirilmiştir. En etkili fotokatalizör olan CYANO-CON için 450 nm'de %82,6'lık yüksek bir AQE değeri elde edildiği görülmektedir (C. Li vd., 2022).



Şekil 22. (a) BD-COF ve CYANO-COF'un UV-Vis spektrumu, (b) COF'lar ve CON'lar için fotokatalitik hidrojen üretiminin zamana karşı değişimi (100 mL suda 20 mg katalizör, ağırlıkça %1 Pt, 10 mmol askorbik asit, $\lambda > 420$ nm), (c) Fotokatalitik hidrojen üretiminde CYANO-CON için stabilite testleri, (d) CYANO-COF ve BD-COF sentezi (C. Li vd., 2022).

Li vd. (2021) donör birim olarak Piren (Py), akseptör birim olarak ise Tiazolo[5,4-d]tiyazol'den (Tz) oluşan bir D-A kafes yapısı (PyTz-COF) bildirmişlerdir (Şekil 23). PyTz-

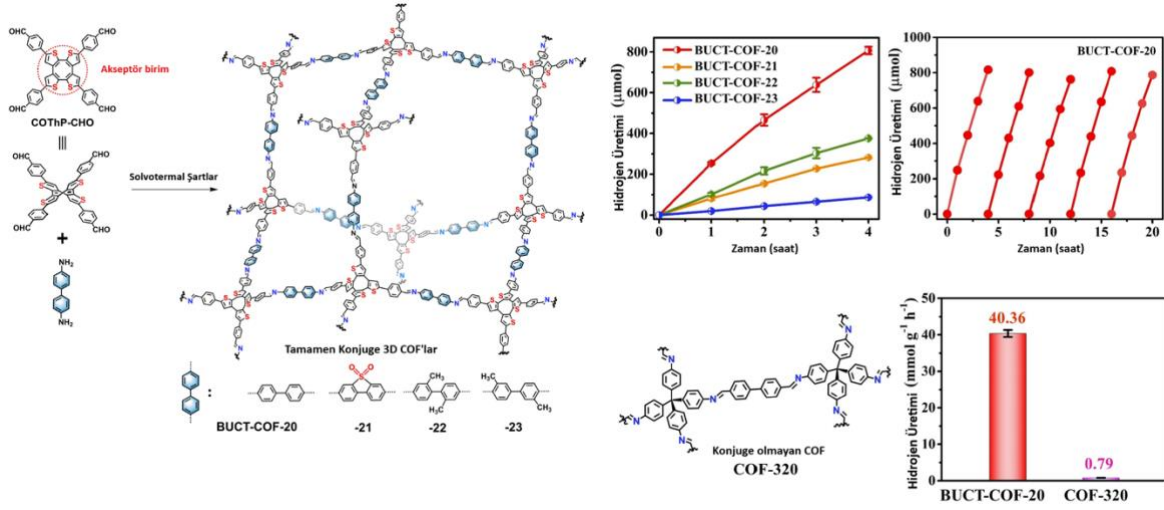
COF'un fotokatalitik hidrojen oluşum performansını simüle edilmiş güneş ışığı altında 35 mg PyTz-COF tozu, 27 mL heksakloroplatinik asit çözeltisi (ağırlıkça %8, ağırlıkça %3 Pt esaslı) içeren sulu askorbik asit (0,1 M) çözeltisinde belirlemiştir. Burada sistemde oluşan çıkan hidrojen miktarının ilk saatte hızlı bir şekilde ikinci saatte ise orta derecede arttığını bulmuşlardır. Sonuç olarak PyTz-COF yapısının 2072,4 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ lük hidrojen oluşum hızı ile verimli bir fotokatalitik aktivite sergilediğini rapor etmişlerdir (Li vd., 2021).



Şekil 23. (a) Solvotermal koşul altında PyTz-COF sentezi, (b) 5 saat boyunca AM 1,5 ışınması altında PyTz-COF'un zamana bağlı fotokatalitik hidrojen üretimi (miktar ve oran), c) PyTz-COF'un bant yapısı ve vakum ölçeğinde O_2 ve H^+ indirgemesi için termodinamik denge redoks potansiyelleri (Li vd., 2021).

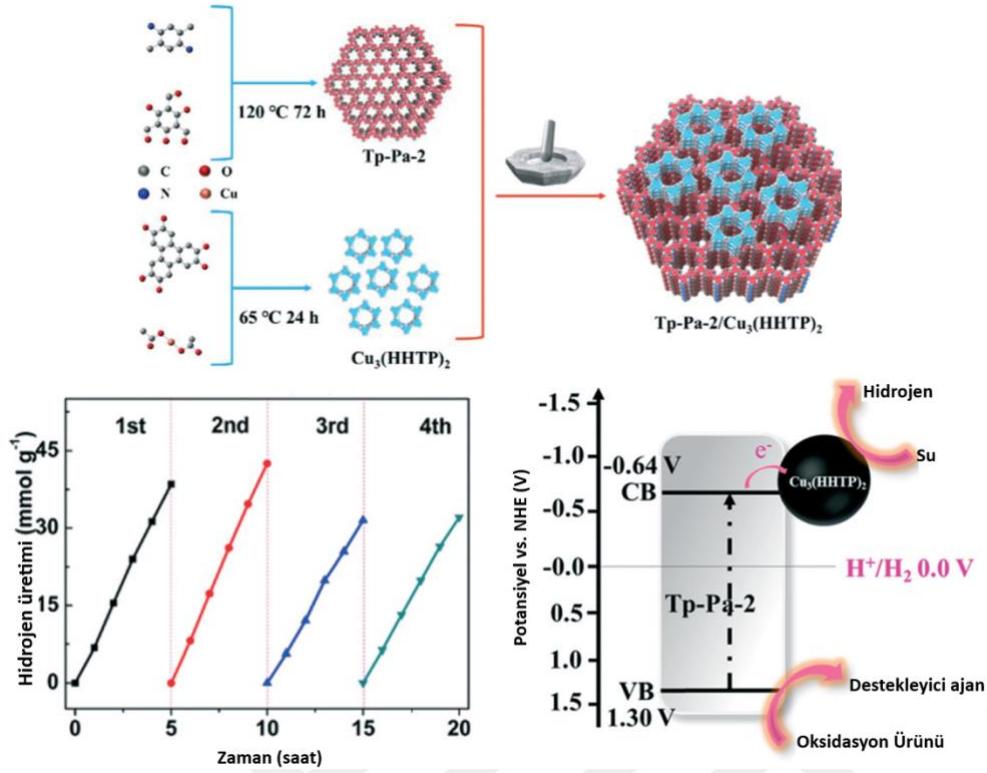
Wang vd. (2024), günümüze kadar neredeyse tüm çalışmaların 2D COF'lara odaklandığını, 3D COF'ların ise sp^3 karbon bazlı tetrahedral birimlerden kaynaklanan yapıları nedeniyle nadiren araştırıldığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında, yapı taşı olarak siklootatetratyofen türevi kullanarak tam konjuge 3D COF'lar tasarlamış ve sentezlemişlerdir. Moleküler mühendislik stratejileri ile donör-akseptör yapısı, hidrofilik, spesifik yüzey alanları ve konjuge/konjuge olmayan yapılar gibi ana faktörlerin fotokatalitik hidrojen üretim özellikleri üzerindeki etkilerini tartışmışlardır (Şekil 24). Sentezlenen tam konjuge 3D COF'lar, ağırlıkça %8 H_2PtCl_6 eş-katalizör varlığında 40,36 $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$

seviyesine kadar hidrojen üretebilmiştir. İlgili çalışma, yüksek verimli fotokataliz için 3D COF'ların yapısal tasarımı hakkında önemli bir bakış açısı sunmanın yanı sıra, yarı iletken tam konjuge 3D COF'ların temiz enerjiyle ilgili alanlarda potansiyel olarak faydalı bir platform olabileceğini ortaya koymaktadır (Wang vd., 2024).



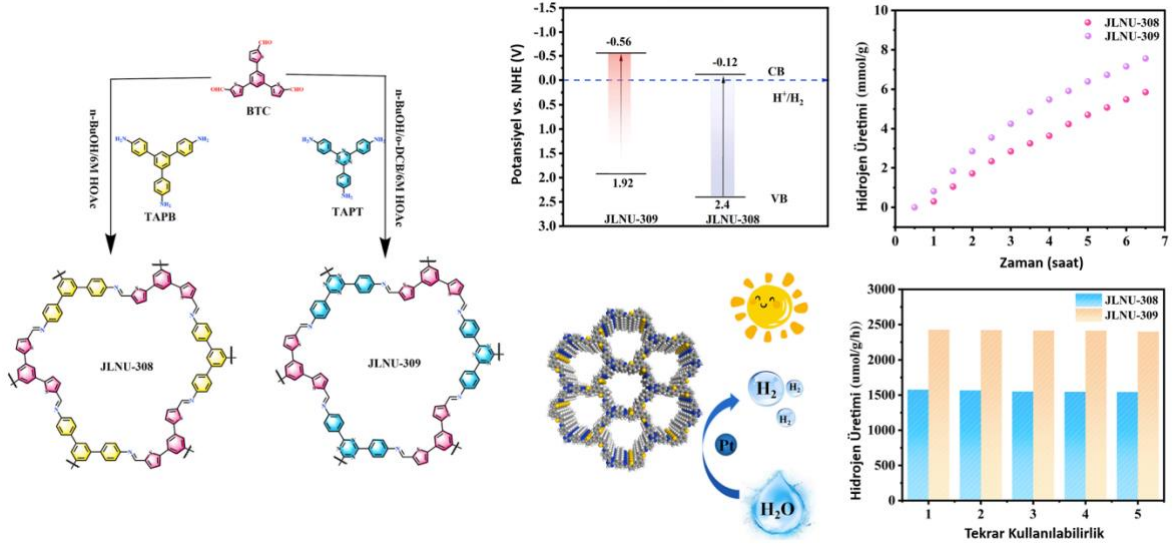
Şekil 24. Konjuge/konjuge olmayan COF katalizörlerin sentezi ve fotokatalitik hidrojen üretim verimleri (Wang vd., 2024).

Xue vd. (2022), yüksek hidrojen üretim hızı elde edebilmek için pahalı ve nadir bulunan Pt yardımcı katalizörleri kullanmadan verimli bir COF bazlı fotokatalizörün hidrojen üretiminde kullanımını rapor etmişlerdir (Şekil 25). Bu çalışmada, asil metal içermeyen bir yardımcı-katalizör olarak gözenekli 2D iletken metal-organik kafes (MOF) Cu₃(HHTP)₂ ile Tp-Pa-2-COF tabanlı fotokatalizör malzemelerin, kolay uygulanabilir ve çevre dostu mekanokimyasal bir yöntemle başarıyla hazırlanabileceğini göstermişlerdir. COF ve MOF oranı optimize edildikten sonra, 3:1 kütle oranına sahip Tp-Pa-2/Cu₃(HHTP)₂ hibrit kompoziti, görünür ışık altında saatte 7,71 mmol g⁻¹ ile yüksek hidrojen üretim hızı sergilemiştir; diğer taraftan, saf Tp-Pa-2'nin hidrojen üretim hızı yalnızca saatte 0,026 mmol g⁻¹ olarak elde edilebilmiştir. Geliştirilmiş performans, elde edilen kompozitlerdeki gözenekli kristalin Cu₃(HHTP)₂ yardımcı-katalizörünün foto-uyarılmasına dayalı yük taşıyıcılarının kullanım oranını verimli bir şekilde artırmasıyla açıklanmıştır ve bu durum yüksek hidrojen üretim performansına katkıda bulunmuştur (Xue vd., 2022).



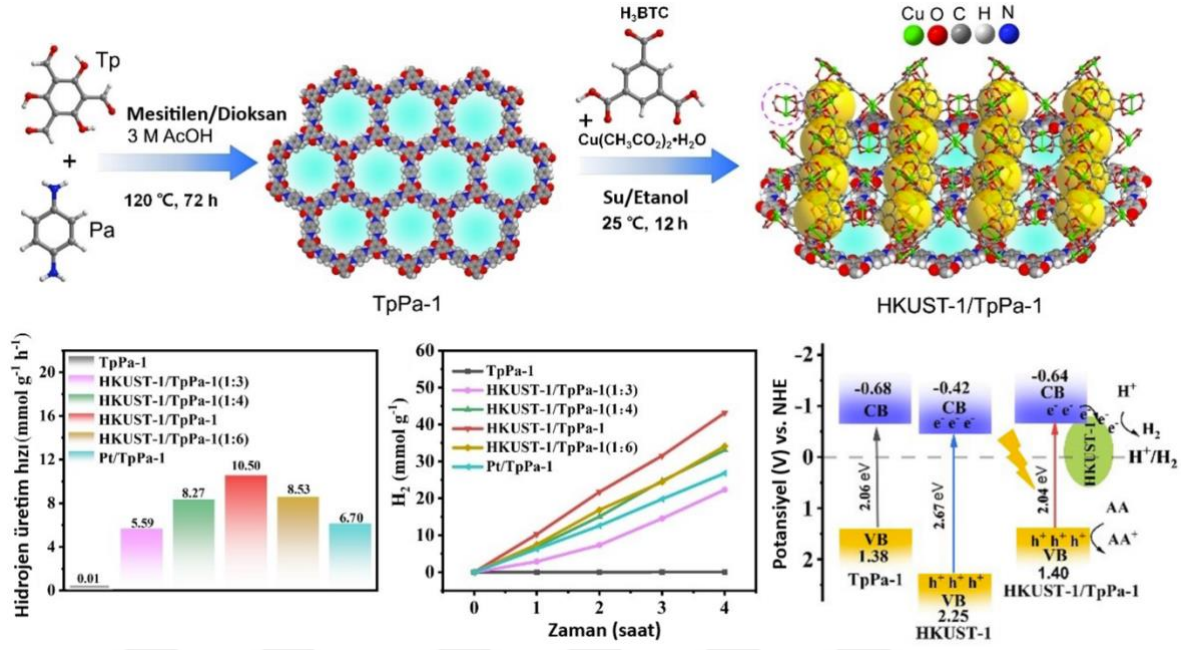
Şekil 25. COF esaslı Tp-Pa-2/Cu₃(HHTP)₂ hibrit kompozitin sentezi ve fotokatalitik hidrojen üretim mekanizması (Xue vd., 2022).

Yao vd. (2024), iki tiyofen esaslı kovalent organik kafes yapıyı (JLNU-308 ve JLNU-309) solvotermal yöntemle sentezlemişlerdir. JLNU-COF'ların dar bir bant aralığına ve spektral aralıkta iyi bir ışık absorpsiyon kapasitesine sahip olmaları sayesinde, arayüzey yük transfer hızı artırılarak düşük yük ayrılma verimliliği sorununun çözüldüğü belirtilmiştir. JLNU-309, görünür ışık altında ($\lambda > 420$ nm) 2,87 mmol g⁻¹ h⁻¹ gibi etkileyici bir hidrojen üretim hızı sergilemiştir (Şekil 26). HER aktivitesi, yüksek görünür ışık absorpsiyon kapasitesine sahip triazin birimlerine, iki boyutlu COF'ların bir boyutlu nano kanallarına ve yük hareketliliği ile sinerjik etkileşimlerine dayandırılmıştır. Fotoelektrokimyasal ölçümler ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları ile elde edilen sonuçların doğruluğu desteklenmiştir. Bu çalışma, JLNU-COF'ların basit sentez süreci, yüksek aktivitesi ve yüksek kimyasal stabilitesiyle hidrojen üretimi için umut vadeden fotokatalitik malzemeler olduğunu ortaya koymuştur (Yao vd., 2024).



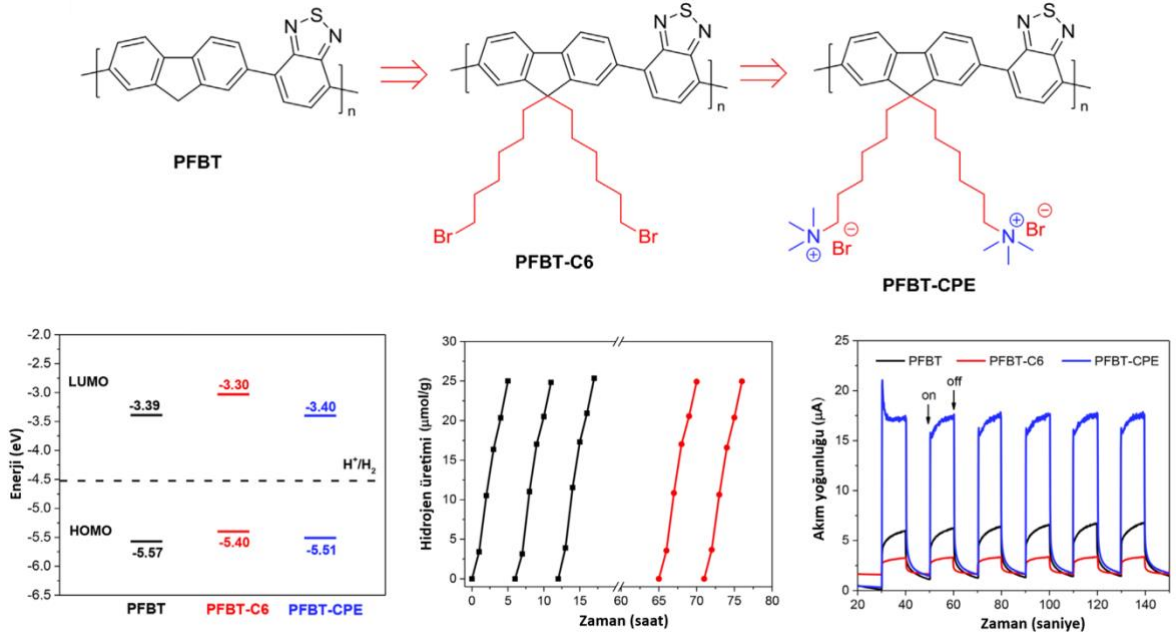
Şekil 26. JLNU-COF'ların sentez şeması ve fotokatalitik hidrojen üretim verileri (Yao vd., 2024).

Ma vd. (2024), yüksek verimli hidrojen üretimi için COF (TpPa-1) ve metal-organik kafes (HKUST-1) bazlı II-şema heteroeklem iskeletlerini rapor etmişlerdir. HKUST-1'in TpPa-1 yüzeyine koordinasyon bağlanmasıyla yönlendirilen kendiliğinden montaj işlemi, heteroeklem iskeletlerine (HKUST-1/TpPa-1) güçlü arayüz etkileşimi, optimize edilmiş elektronik yapılar ve bol miktarda redoks aktif bölge kazandırarak fotokatalitik hidrojen üretimini önemli ölçüde artırmıştır (Şekil 27). Optimal HKUST-1/TpPa-1 için hidrojen üretim hızı, $10,50 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ile oldukça yüksektir ve bu değer, fiziksel karışım ($4,13 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), TpPa-1 ($0,013 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) ve Pt esaslı karşılaştırmalı sistem ($6,70 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) ile kıyaslandığında önemli ölçüde artmıştır. Bu çalışma, soy metal içermeyen II-şema heteroeklemli kafes malzemeler kullanılarak verimli güneş enerjisi dönüşümüne yönelik bir yaklaşım sunmaktadır (Ma vd., 2024).



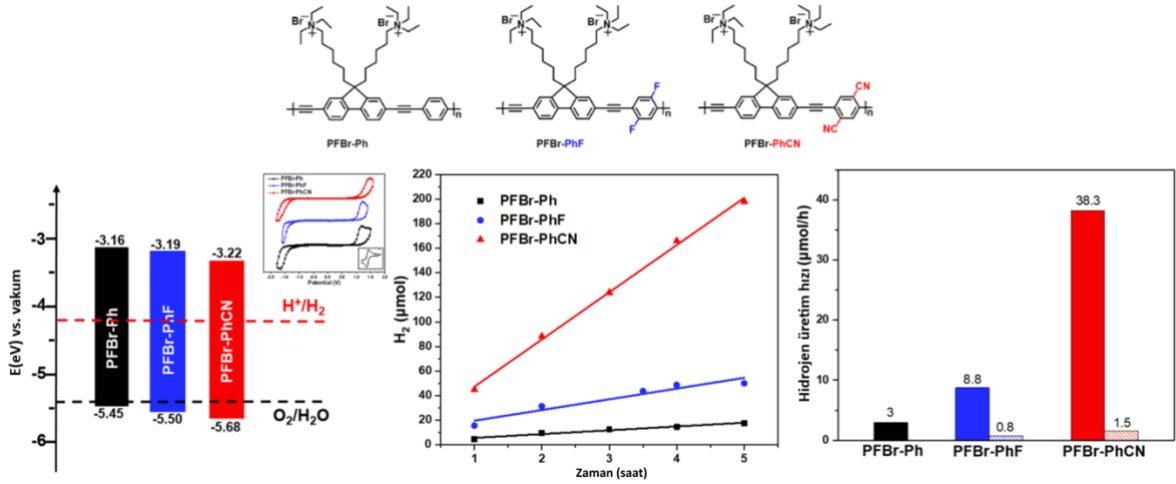
Şekil 27. COF/MOF esaslı heteroeklem yapıların (HKUST-1/TpPa-1) sentezi ve saf COF (TpPa-1)'in, farklı oranlarda HKUST-1/TpPa-1'in ve COF (TpPa-1)'e Pt katkısının fotokatalitik hidrojen üretimine etkisi (Ma vd., 2024).

Dai vd. (2019), geleneksel hidrofobik polimer fotokatalizörlerin bir dezavantajı olan zayıf hidrofilitiklikleri ve nispeten büyük partikül boyutlarının, sulu ortamda sınırlı arayüzey reaksiyon verimliliği ile yük rekombinasyonunu tetiklemesi nedeniyle, çalışmalarında ilk kez fotokatalizör olarak katyonik bir konjuge polielektrolit kullanan bir organik su indirgeme sistemi rapor etmişlerdir (Şekil 28). CPE'ler (iyonik iletken polimerler), görünür ışığı absorbe ederek foto-uyarılmış elektronları doğrudan proton indirgeme reaksiyonunu gerçekleştirecek şekilde transfer edebilmektedir. Görünür ışık altında (>420 nm) hidrojen üretim hızını 0,512 mmol g⁻¹ h⁻¹ olarak bulmuşlardır. Bu oran, model polimer PFBT'ye kıyasla 3,10 kat, öncül polimer PFBT-C6'ya kıyasla ise 42,7 kat artış göstermiştir. CPE'lerin kolayca ayarlanabilir özellikleri ve mükemmel su dispersiyon kabiliyeti dikkate alındığında, bu çalışmada elde edilen sonuçların, yüksek verimli homojen çok fazlı fotokataliz süreçlerinin geliştirilmesine önemli katkılar sağlayacağı vurgulanmıştır (Dai vd., 2019).



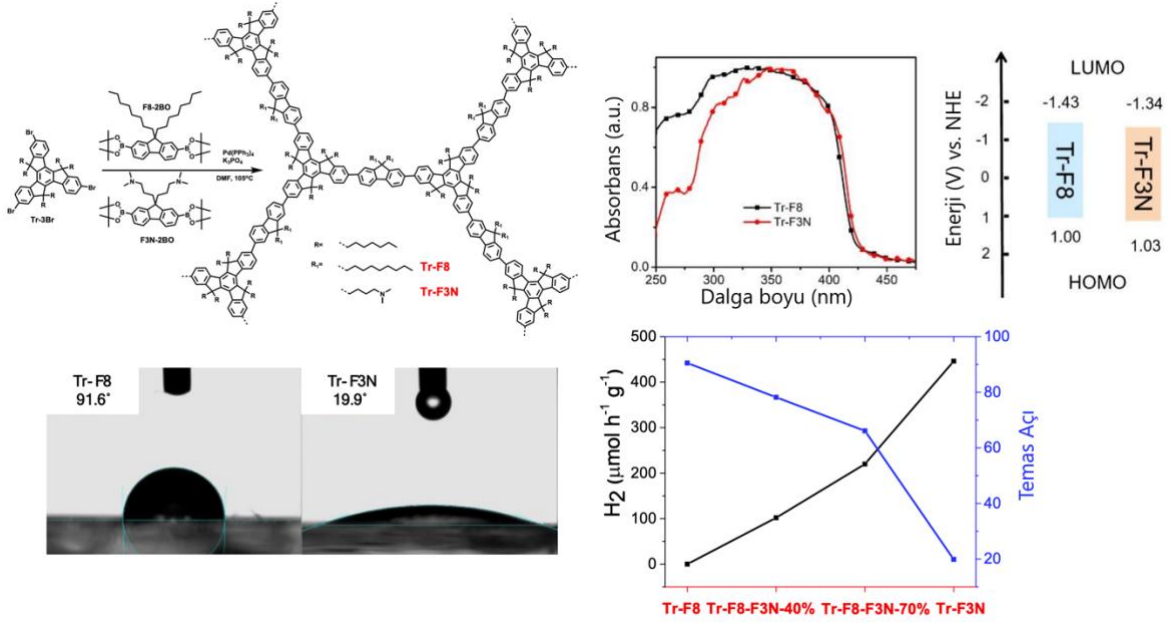
Şekil 28. PFBT, PFBT-C6 ve PFBT-CPE'nin molekül yapısı ve PFBT-CPE'nin hidrojen üretim verimi (Dai vd., 2019).

Wu vd. (2019) çalışmalarında, konjuge polimerlerde kolayca gerçekleştirilebilen sübstitüent düzenlemesinin hidrojen üretim verimliliğini artırabileceğini göstermişlerdir. Farklı sübstitüent gruplarına (-F, -CN) sahip konjuge polielektrolitler tasarlamışlar ve sentezlemişlerdir. Modifiye edilmemiş polimere kıyasla, -F ve -CN ile modifiye edilmiş polimerler hidrojen üretim hızında sırasıyla 2,9 ve 12 kat artış göstermiştir ($3 \mu\text{mol h}^{-1}$, $8,8 \mu\text{mol h}^{-1}$ ve $38,3 \mu\text{mol h}^{-1}$) (Şekil 29). Özellikle, polimerdeki -CN sübstitüentlerinin, eksiton bağlanma enerjisini düşürdüğü, daha yakın paketlenme ve daha yüksek kristallilik sağladığı rapor edilmiştir. Bunun yanı sıra, yük taşınımını iyileştirmekte ve yük rekombinasyonunu azaltmakta olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, -CN ile modifiye edilmiş polimerlerde daha yüksek verimli eksiton oluşumu ve yardımcı katalizörlere yük transfer etkinliği gözlenmiştir. Bu bulgular, sübstitüent düzenlemesi kullanılarak yüksek performanslı organik fotokatalizörlerin geliştirilmesi için büyük bir potansiyel olarak gösterilmiştir (Wu vd., 2019).



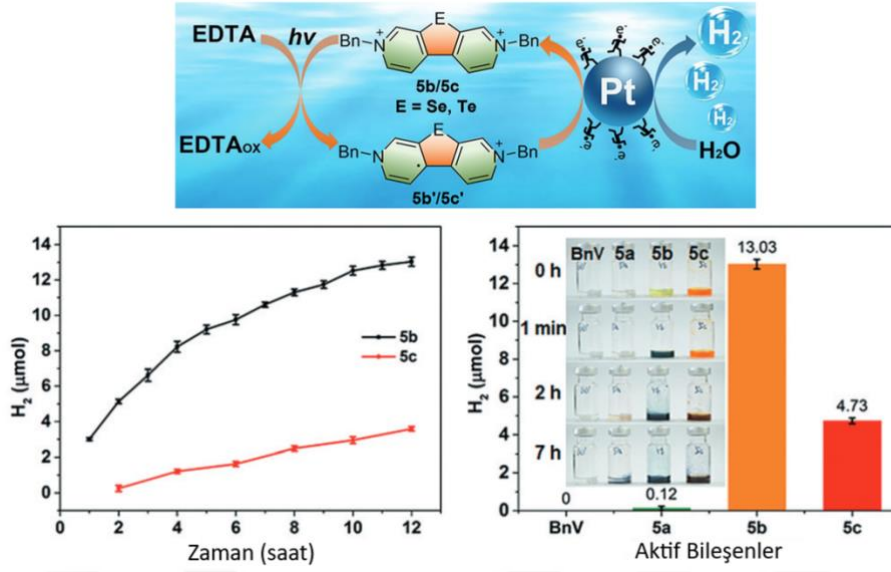
Şekil 29. Farklı süstitüent gruplarına sahip konjuge polimerler ve Pt'li ve Pt katkısız fotokatalitik aktiviteleri (Wu vd., 2019).

Lin vd. (2019) fotokatalitik hidrojen üretimi için oktil ve amino yan zincirleri içeren iki yeni truksen esaslı konjuge gözenekli polimer (CPP), Tr-F8 ve Tr-F3N tasarlamışlardır (Şekil 30). Amino yan zincirlerin eklenmesi, Tr-F3N'nin hidrofilikliğini önemli ölçüde artırmış ve bu da hidrofobik oktil ile fonksiyonelleştirilmiş Tr-F8'e kıyasla hidrojen üretim hızında büyük bir artışa yol açmıştır. Sonuç olarak, yardımcı katalizör olmadan, elektron vericisi olarak trietanolamin kullanılarak Tr-F3N için $500 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ 'nin üzerinde bir HER verimi elde etmişlerdir. Ayrıca, amino grup yoğunluğunu artırarak CPP'lerin yapısal evrimi yoluyla hidrofiliklik ve HER arasında pozitif bir korelasyon gözlemlemişlerdir (Lin vd., 2019).



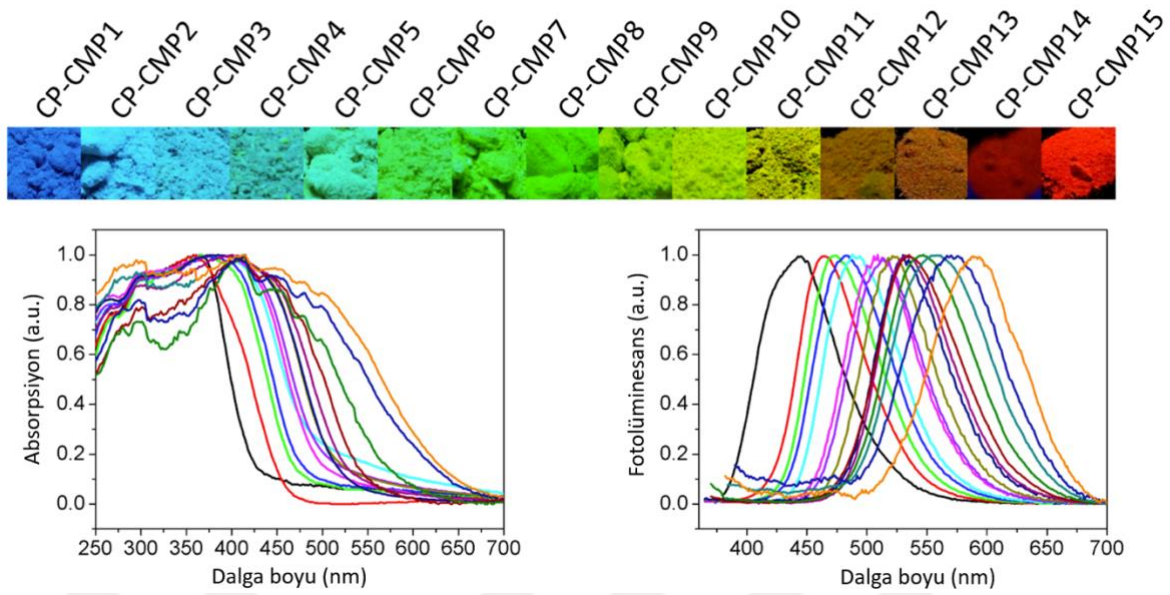
Şekil 30. UV-Vis ışık altında ($\lambda > 300$ nm) truksen esaslı konjuge gözenekli polimer için hidrojen oluşum hızı ve temas açısı değerlerinin hidrojen oluşum hızına etkisi (Lin vd., 2019).

Li vd. (2018) düşük LUMO seviyelerine ve dar HOMO-LUMO bant aralıklarına sahip bir dizi elektron akseptör kalkojen köprülü viyolojenden oluşan yeni bir seri fotokatalizör rapor etmişlerdir (Şekil 31). Kalkojen-viyolojenlerin optoelektronik özelliklerinin, ağır atom ikamesi (S, Se ve Te) yoluyla kolayca ayarlanabileceği belirtilmiştir. Çalışmalarında, E-BnV²⁺ (E = Se, Te; BnV²⁺ = benzilviyolojen) yapılarını, güçlü görünür ışık absorpsiyonu sayesinde görünür ışıkla çalışan hidrojen üretimi için kullanılmışlardır. BnV²⁺ yalnızca bir fotosensitizer olarak değil, aynı zamanda bir elektron aracı olarak da kullanılarak yeni fotokatalizörlerin tasarımı için bir strateji sunmuşlardır. Hidrojen üretimi, on saatten fazla bir süre boyunca kesintisiz olarak sürmüştür (toplam yaklaşık 13,03 mmol H₂, hidrojen üretim hızı: 0,31 mmol h⁻¹ g⁻¹) ve görünür kuantum verimi (AQY) $1,71 \times 10^{-3}$ olarak ölçülmüştür, Se-BnV²⁺'nin daha yüksek kuantum verimi, farklı enerji seviyeleri, daha hızlı elektron transfer oranları ve radikal türlerin daha hızlı oluşumu ile açıklanmıştır (Li vd., 2018).



Şekil 31. Ksenon lamba altında sulu çözeltilerden zamana bağlı hidrojen üretimi ve hidrojen üretiminin şematik diyagramı (Li vd., 2018).

Sprick vd. (2015) fotokatalizörlerin, kristal fazlarının ayrı bir fonksiyonu olan ve her zaman ayarlanabilir olmayan ışık absorpsiyon profillerine sahip olması sebebiyle çalışmalarında 1,94-2,95 eV aralığında optik bant aralığına sahip bir dizi amorf, mikrogözenekli organik polimer hazırlamışlardır (Şekil 32). İlgili malzemeler, yardımcı metal katalizör ihtiyacı olmaksızın, bir elektron vericinin varlığında sudan hidrojen üretimi için dayanıklı ve etkili fotokatalizörler olarak işlev görmüştür. Diğer organik sistemlerden farklı olarak, en iyi performans gösteren polimer görünür ışık altında fotoaktif olan CP-CMP10 ($0,174 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) olmuştur (Sprick vd., 2015).



Şekil 32. 15 farklı kopolimerin (CP-CMP1–15) UV ışık altında çekilmiş fotoğrafları ve kopolimerlerin katı halde ölçülen UV–görünür absorpsiyon spektrumları ile yine katı halde ölçülen fotoluminesans spektrumları (Sprick vd., 2015).

Özetle ışık enerjisinin kimyasal enerjiye etkili dönüşümünde, polimer malzemeler, özellikle COF'lar, önceden tasarlanmış yük transfer yolu aracılığıyla bir sistemdeki yükseltgenme ve indirgeme yarı reaksiyonlarını düzenlemek için büyük umut vaat etmektedir. Bu alanda önemli ilerlemeler kaydedilmiş olsa da devam eden araştırmalar diğer yerleşik fotokatalitik sistemlere kıyasla hala nispeten yenidir. Tablo 1’de Pt gibi soy metal desteği olan veya olmayan bazı etkili COF katlızörlerin fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanımını göstermektedir. Özellikle metal desteği olmadan, tamamen organik esaslı fotokatalizörlerle yüksek verimli hidrojen üretimi son yıllarda artan ilgi görmeye devam etmektedir. Donör - akseptör fotokatalizörlerin fotokatalitik performansını optimize etmek için temel adımlar; görünür ışık absorpsiyonunu artırmayı, yük taşıyıcılarının etkili ayrılmasını ve transferini kolaylaştırmayı, hızlı elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu azaltmayı ve fotokatalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısını artırmayı içerir. Donör - akseptör yapısına sahip bu konjuge polimer tabanlı fotokatalizörlerin sentez stratejileri ve özelliklerinde ilerlemeler kaydedilmiş olsa da, fotokatalitik hidrojen üretimindeki verimlilik, endüstriyel talepleri karşılamak için hâlâ yetersizdir ve geliştirme için önemli bir alandır.

Tablo 1

Yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip farklı COF esaslı fotokatalizörlerden bazıları.

Fotokatalizör	Elektrolit	Basım yılı	H ₂ üretim hızı (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Referans
PY-DHBD-COF	Askorbik asit	2022	71.16	(Y. Li vd., 2022)
TpBpy-Ni 2%	Askorbik asit	2023	51.30	(Zhang vd., 2023)
Cu-salphen-HDCOF-NSs	TEA	2020	36.99	(Zang vd., 2020)
rGO-TpPa-1-COFs	Sodyum askorbat	2020	11.98	(Yao vd., 2020)
TpPa-COF-(CH ₃) ₂	Sodyum askorbat	2019	8.33	(Sheng vd., 2019)
BTT-NDA	Askorbik asit	2023	5.22	(Jeon vd., 2023)
COF-MB-TPCBP	TEOA	2024	4.00	(Altınışık vd., 2024)
3D-C/g-C ₃ N ₄	TEOA	2019	1.61	(C. Wang vd., 2019)
CN/(SCN) _x -3%	TEOA	2023	2.13	(Cheng vd., 2023)
2.0PCN-P25	Metanol	2021	2.53	(Wadhai vd., 2021)
PCNC	TEOA	2020	5.29	(Sun vd., 2020)
TPCBP B-COF	TEOA	2023	1.03	(Altınışık vd., 2023)

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

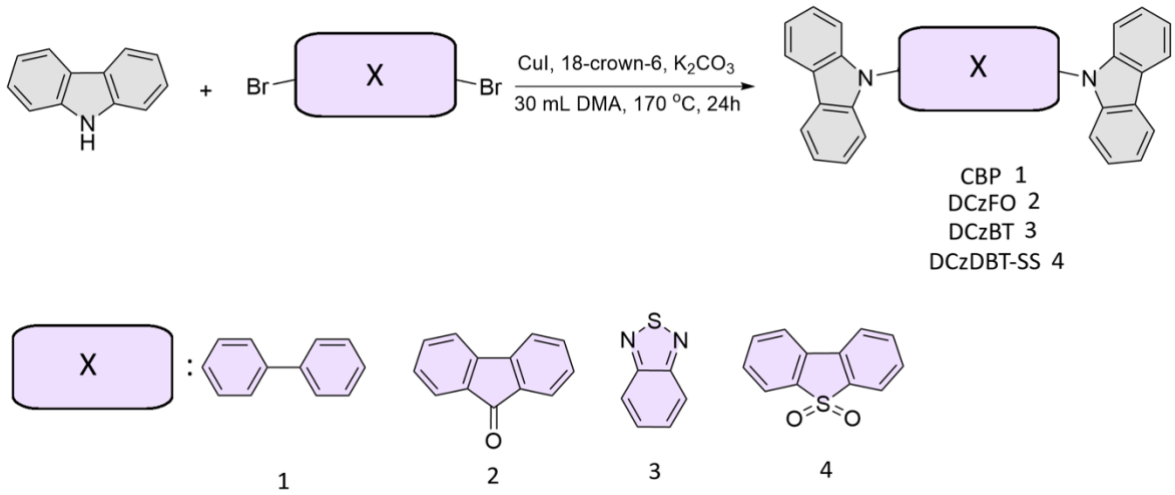
Sentezlerde kullanılan başlangıç malzemeleri ve çözücüler Sigma-Aldrich, TCI Chemicals, Alfa Aesar ve Merck gibi ticari tedarikçilerden temin edilmiş olup, ek bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Çeşitli sentez basamakları sonrası üretilen nihai COF yapıların sentez prosedürleri başlık 3.2.1’de detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

3.2. Sentez Yöntemleri

3.2.1. COF’ların Sentez Prosedürleri

1. 4,4-di(karbazol-9-yil)-bifenil (**CBP**) (1), 2,7-di(9H-karbazol-9-yil)-9H-floren-9-on (**DCzFO**) (2), 4,7-di(9H-karbazol-9-yil)benzo[c][1,2,5]tiyadiazol (**DCzBT**) (3) ve 3,7-di(9H-karbazol-9-yil)dibenzo[b,d]tiyofen 5,5-dioksit (**DCzDBT-SS**) (4) Sentezi

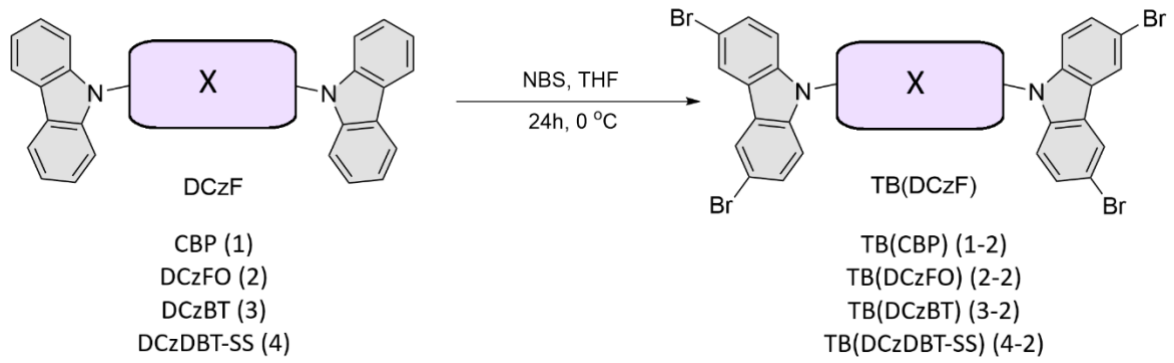
Karbazol grubu içeren CBP (1), DCzFO (2), DCzBT (3) ve DCzBT-SS (4) yapıları, literatürdeki yöntemler temel alınarak Ullmann reaksiyonu ile küçük değişiklikler ile sentezlenmiştir (Şekil 33) (Koyuncu vd., 2009; Misra vd., 2013; Moss vd., 2010; Preis vd., 2013). Ara köprü yapı olarak bifenil, floronon, benzotiyadiazol ve dibenzotiyofen sülfon moleküllerinin dibromlu türevleri seçilmiştir. CBP, DCzFO, DCzBT ve DCzBT-SS yapılarını sentezlemek amacıyla, 30 mL Dimetilasetamid (DMA) içinde hazırlanan reaksiyon balonlarına bu bileşikler ile birlikte 2,1 eşdeğer mol oranında karbazol eklenmiştir. Daha sonra, argon atmosferi altında CuI ve 18-crown-6 çözeltilere ilave edilmiştir. Karışımlara son olarak 3 eşdeğer mol oranında potasyum karbonat (K₂CO₃) eklendikten sonra reaksiyon, 170 °C’de geri soğutucu altında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözeltiler oda sıcaklığına soğutulmuş, ardından 40 mL diklorometan (DCM) ile çözülüp süzümüştür. Çözücüler rotary evaporasyon ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen kalıntılar kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve katı halde hedef bileşikler olan CBP, DCzFO, DCzBT ve DCzBT-SS elde edilmiştir (Verimler: sırasıyla %78, %65, %66 ve %59).



Şekil 33. Sırasıyla CBP (1), DCzFO (2), DCzBT (3), DCzDBT-SS (4) moleküllerin sentezini içeren prosedür.

2. *TB(CBP)* (1-2), *TB(DCzFO)* (2-2), *TB(DCzBT)* (3-2) ve *TB(DCzDBT-SS)* (3-4) Sentezi

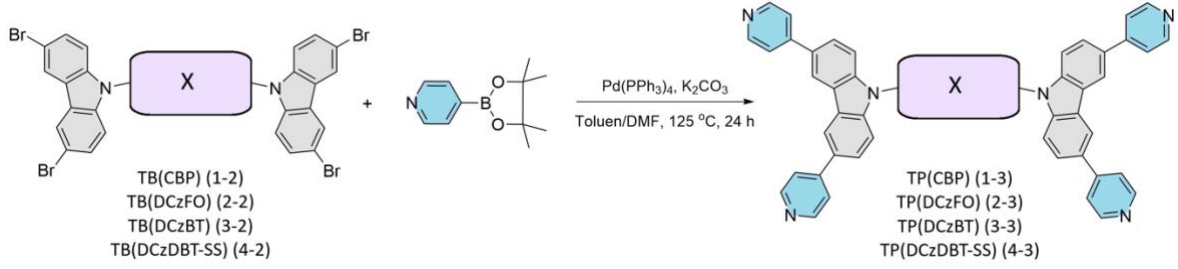
TB(CBP) (1-2), TB(DCzFO) (2-2), TP(DCzBT) (3-2) ve TB(DCzDBT-SS) (4-2) ara ürünleri literatürde bildirilen yöntemle göre küçük değişiklikler yapılarak sentezlenmiştir (Şekil 34) (Stoeck vd., 2012). Bir önceki adımın ürünleri olan CBP (1), DCzFO (2), DCzBT (3), DCzDBT-SS (4) yapılarından 1 eşdeğer mol alınarak 5:1 oranında THF/DCM çözücüsü içinde tek boyunlu balonlarda oda sıcaklığında çözünene kadar karıştırılmıştır. Reaktifler tamamen çözüldükten sonra her bir reaksiyon ortamına 4,2 eşdeğer mol N-bromosüksinimit (NBS) üç adımda ilave edilmiştir ve çözeltiler bu sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımlarına soğuk etanol eklendikten sonra oluşan çökeltiler süzüldü ve etanol ile yıkanarak temizlendi. Vakum etüvünde 40 °C’de kurutulan ürünler bir sonraki basamakta kullanıldı (Verimler: sırasıyla %85, %81, %77 ve %82).



Şekil 34. TB(CBP) (1-2), TB(DCzFO) (2-2), TP(DCzBT) (3-2) ve TB(DCzDBT-SS) (4-2)'in sentetik prosedürü.

3. *TP(CBP) (1-3), TP(DCzFO) (2-3), TP(DCzBT) (3-3) ve TP(DCzDBT-SS) (4-3) sentezi*

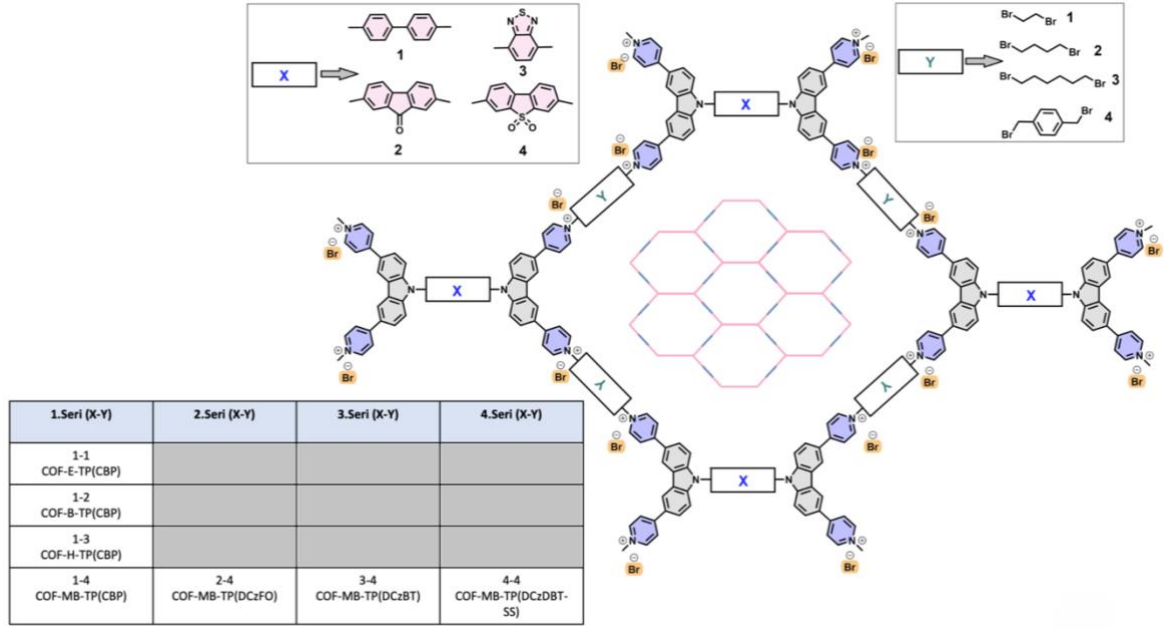
TB(CBP) (1-2), TB(DCzFO) (2-2), TP(DCzBT) (3-2) ve TB(DCzDBT-SS) (4-2), 50 mL'lik kurutulmuş Schlenk balonlarına eklendikten sonra, her bir balona 4,2 eşdeğer mol Piridin-4-boronik asit pinakol esteri (0,62 g, 3,0 mmol), 10 mL DMF, 20 mL Toluen ve 5 mL 2,0 M K₂CO₃ ilave edildi. Çözeltiler, argon gazı ile 15 dakika boyunca oksijenden arındırıldıktan sonra, Pd(PPh₃)₄ katalizörü oda sıcaklığında eklendi. Reaksiyon karışımları, argon atmosferi altında 125 °C'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Çözeltiler oda sıcaklığına geldikten sonra etanol içerisine döküldü ve çökeltileri süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücüler buharlaştırıldıktan sonra elde edilen katı ürünler etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Saf ürünler, 60 °C'de 12 saat boyunca vakum altında kurutularak sırasıyla %81, %79, %71 ve %77 verimle TP(CBP) (1-3), TP(DCzFO) (2-3), TP(DCzBT) (3-3) ve TP(DCzDBT-SS) (4-3) bileşikleri elde edildi (Şekil 35).



Şekil 35. **TP(CBP)** (1-3), **TP(DCzFO)** (2-3), **TP(DCzBT)** (3-3) ve **TP(DCzDBT-SS)** (4-3)'in sentetik prosedürü.

4. *COF-X-TP(CBP)*, *COF-X-TP(DCzFO)*, *COF-X-TP(DCzBT)* ve *COF-X-TP(DCzDBT-SS)* [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H) ve Metil benzen (MB)] Sentezi

TP(CBP) (1-3), TP(DCzFO) (2-3), TP(DCzBT) (3-3) ve TP(DCzDBT-SS) (4-3) yapıları Pyrex tüp içerisine tartıldı ve sonrasında 2,1 eşdeğer mol dibromlu alkil zincirli yapılar ile aromatik köprü bileşiği (1,2-Dibromoetan, 1,4-Dibromobütan, 1,6-Dibromoheksan ve 1,4-Bis(bromometil)benzen) ilave edildi. Her bir reaksiyon Dimetilformamit (DMF) çözücüsü içerisinde 180°C'de 72 saat boyunca karıştırıldı. Başlangıçta reaksiyon karışımlarında çözünme gözlenirken, belli bir süre sonra her birinde çökelti oluşumu gözlemlendi. Reaksiyon ortamında çöken nihai katılar süzme yöntemiyle izole edilmiştir. Daha sonra bu katı ürünler Etanol, Aseton ve THF ile yıkandıktan sonra düşük moleküler ağırlıklı çözünür fraksiyonu ayırmak için 24 saat boyunca Metanol ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabii tutulmuştur. Kalan tamamen çözünmez COF-X-TP(CBP), COF-X-TP(DCzFO), COF-X-TP(DCzBT) ve COF-X-TP(DCzDBT-SS) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H) ve Metil benzen (MB)] tozlar 80 °C'de vakum altında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Üretilen COF'ların reaksiyon verimi değerleri yaklaşık %96 civarındadır (Şekil 36).



Şekil 36. COF-X-TP(CBP), COF-X-TP(DCzFO), COF-X-TP(DCzBT) ve COF-X-TP(DCzDBT-SS) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H) ve Metil benzen (MB)] kodlu on altı farklı COF yapının şematik gösterimi.

3.3. Karakterizasyon Teknikleri

Fourier-dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektrumları, 4000-650 cm^{-1} aralığında ölçüm yapabilen ATR sistemine sahip Cary 630 FTIR Spektrometresi (Agilent Technologies) ile elde edilmiştir. Toz X-ışını kırınımı (XRD) verileri, Panalytical Empyrean sistemi kullanılarak alınmıştır. Elektrokimyasal ölçümler, Argon atmosferinde CH Instruments 617D potansiyostat/galvanostat kullanılarak yapılmıştır. Sistemde, çalışma elektrodu (WE) olarak bir platin disk (0,02 cm^2), karşıt elektrot (CE) olarak platin tel ve referans elektrot (RE) olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0,1 M TBAPF₆ çözeltisi (asetonitril içinde) kullanılmıştır. COF-X-TP(CBP), COF-X-TP(DCzFO), COF-X-TP(DCzBT) ve COF-X-TP(DCzDBT-SS) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H) ve Metil benzen (MB)]'ların elektrokimyasal HOMO-LUMO enerji bant aralığı, ferrosen redoks çiftine göre kalibre edilmiş oksidasyon ve indirgeme başlangıç potansiyellerinden hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için şu denklemler kullanılmıştır: $E_{\text{HOMO}} = -e (E_{\text{ox-ons}} - E_{\text{Fc}}) + (-4.8 \text{ eV})$ ve $E_{\text{LUMO}} = -e (E_{\text{red-ons}} - E_{\text{Fc}}) + (-4.8 \text{ eV})$. Elde edilen değerler, Standart Hidrojen Elektrotu (SHE) ölçeğine dönüştürülmek üzere 0,230 V eklenerek raporlanmıştır (Heinze vd., 2010;

Vega ve Delgado, 1986). Ayrıca, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri, BioLogic SP-50 elektro-kimyasal çalışma istasyonu ile yapılmıştır. UV-Vis absorpsiyon spektrumları, Analytic Jena Speedcord S600 diyot-array spektrofotometre kullanılarak kaydedilmiştir. COF yapılarına ait optik bant aralığı (E_g'), absorpsiyon kenarından (λ_{onset}) $E_g' = 1241/\lambda_{onset}$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Patil vd., 1988). Fotoluminesans spektrumları, PTI QM1 floresans spektrofotometre ile kaydedilmiştir. Teorik hesaplamalar, Gaussian 09 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir ve görselleştirme için GaussView 6.0 kullanılmıştır. COF-X-TP(CBP), COF-X-TP(DCzFO), COF-X-TP(DCzBT) ve COF-X-TP(DCzDBT-SS) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H) ve Metil benzen (MB)]'ların geometri optimizasyonları, DFT yöntemiyle B3LYP fonksiyoneli ve 6-31+G(d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, JEOL JSM-7100-F) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), (80 kV'de çalışan JEOL JEM 1400 Plus TEM cihazı) ile morfolojik görüntüler kaydedilmiştir. Elementel analiz ve nicel bileşim verileri, SEM ile entegre bir Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörü (EDX) ile elde edilmiştir. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ölçümleri, Nanosurf NaioAFM cihazı kullanılarak temassız modda (dalga modu) ve $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ tarama alanlarında gerçekleştirilmiştir. Hidrofilik COF filmlerinin su temas açısı (WCA), Data Physics GmbH OCA-15EC cihazı ile ölçülmüştür. Her bir örnek için, filmin en az beş farklı bölgesinde ölçüm yapılarak değerlerin aritmetik ortalaması hesaplanarak raporlanmıştır.

3.4. COF Filmlerin Hazırlanması

10 mg COF, 15 mL DMF içinde 30 dakika boyunca sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonikasyonun ardından, karışım 2 saat boyunca bekletilmiştir. Elde edilen süspansiyon filtrelenerek cam yüzeylere damlatma yöntemiyle COF filmleri oluşturulmuştur. Bu filmler $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurularak AFM ölçümlerinde kullanılmıştır.

3.5. Elektrotların Üretimi

Poli(viniliden florür-kohekzafloropropilen) (PVDF-HFP), bağlayıcı ajan olarak kullanılmıştır ve COF'lar ile birlikte, 1:2 ağırlık oranında asetonda çözülerek oda sıcaklığında 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen macun benzeri karışımlar, akım toplayıcı olarak kullanılan grafit levhalara uygulanmıştır. Son olarak, bu

elektrotlar 80 °C’de 24 saat boyunca vakum altında kurutulmuştur. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), %15 TEOA içeren pH 9 sulu çözeltide, fotokatalitik hidrojen üretim deney koşullarındaki ortam ile aynı şartlardaki elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.6. DFT Hesaplamaları

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), COF’ların yük transfer özelliklerini incelemek için kullanılmıştır (Kohn ve Sham, 1965). Hesaplamalar Gaussian16 yazılımı ile gerçekleştirilmiş, görselleştirme için GaussView 6.0 kullanılmıştır (Dennington vd., 2016; Frisch vd., 2016). DFT hesaplamaları, B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) temel seti ile yapılmıştır (Becke, 1988).

Hidrojen üretim reaksiyonu için serbest enerji profilleri belirlenmiş, proton/elektron çiftinin ($H^+ + e^-$) kimyasal potansiyelinin, bir hidrojen molekülünün kimyasal potansiyelinin yarısına eşit olduğu varsayılmıştır. Dönüşüm için toplam serbest enerji değişimi (ΔG_{H^*}) Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır (Dong vd., 2021).

$$\Delta G_{H^*} = E(\text{surface} + H^*) - E(\text{surface}) - \frac{1}{2} E(H_2) + \Delta E(\text{ZPE}) - T\Delta S \quad (3.1)$$

Bu denklemden, $E(\text{surface} + H^*)$, $E(\text{surface})$, $E(H_2)$, $\Delta E(\text{ZPE})$ ve ΔS , sırasıyla hidrojen adsorplanmış yüzeyin enerjisini, fotokatalizör yüzeyin enerjisini, moleküler hidrojenin enerjisini, sıfır nokta enerjisindeki farkı ve H^+ ile H_2 arasındaki entropi değişimini temsil etmektedir. Gaussian yazılımından termokimyasal verilerin çıkarılması ve bu denkleme uygulanması, ilgili literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir (Ochterski, 2000).

3.7. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Sentezlenen COF-X-TP(CBP), COF-X-TP(DCzFO), COF-X-TP(DCzBT) ve COF-X-TP(DCzDBT-SS) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H) ve Metil benzen (MB)] bileşiklerinin

fotokatalitik hidrojen üretim deneyleri kapasitesini değerlendirmek için, 300 W'lık Xe lamba ve bir kesme filtresi ($\lambda > 420$ nm) ile görünür ışık altında yapılmıştır. Standart prosedüre göre, fotokatalizör ve çeşitli pH seviyelerindeki TEOA elektron taşıyıcı çözeltisi, glovebox içerisinde reaksiyon kabına yerleştirilmiştir. Karışım daha sonra kauçuk septum ile kapatılmış ve sonike edilerek homojen bir çözeltinin elde edilmesi sağlanmıştır. Fotokatalitik reaksiyon sistemi, görünür ışık altında karıştırılmış ve kabın üst boşluğunda oluşan hidrojen miktarı, gaz kromatografisi (Shimadzu GC-2100Plus) ve termal iletkenlik dedektörü (TCD) kullanılarak analiz edilmiştir.

Güneşten hidrojen üretimi (STH) verimliliği, aşağıdaki eşitliğe (3) göre hesaplanmıştır:

$$\text{STH (\%)} = \left[\frac{R_{\text{H}_2} \times \Delta G^\circ}{P \times S} \right]_{\text{AM 1.5G}} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada, R_{H_2} , ΔG° , P ve S sırasıyla suyun fotokatalitik parçalanmasında hidrojen üretimini (mmol s^{-1}), bir mol hidrojen üretimi için standart Gibbs enerjisini (J mol^{-1}), güneş ışığı yoğunluğunu (mW cm^{-2}) ve ışınlama alanını (cm^2) temsil etmektedir.

COF bileşiklerinin hidrojen üretim reaksiyonları (HER) için görünür kuantum verimlilikleri (AQE), 420 nm, 470 nm, 520 nm ve 570 ± 20 nm bant geçiren filtreler kullanılarak belirlenmiştir. Her bir katalizör için AQE ve AQY verimleri, aşağıdaki Eşitliklere (4 ve 5) dayanarak hesaplanmıştır:

$$\text{AQE (\%)} = \frac{\text{Number of reacted electron}}{\text{Number of incident photons}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{AQY (\%)} = [(2 \times M \times N_A \times h \times c) / (P \times S \times t \times \Delta_{\text{inc}})] \times 100 \quad (3.4)$$

Burada, M = Üretilen hidrojen miktarı (mol), N_A = Avogadro sayısı (6.022×10^{23} l mol⁻¹), c = Işığın hızı (3×10^8 m s⁻¹), h = Planck sabiti (6.626×10^{-34} J s⁻¹), P = Gelen monokromatik ışığın güç yoğunluğu (mW cm²), $S = M$ (mol) hidrojen üretmek için ışınlanan alan (cm²), t = Işınlama süresi (1 saat = 3600 s), λ_{inc} = Gelen monokromatik ışığın dalga boyu (nm)'dur (Ochterski, 2000). Yukarıda bahsedilen denklemlere dayanarak, AQY'ler, COF fotokatalizörlerinin monokromatik ışık altında bir saat boyunca ürettiği hidrojen miktarından belirlenmiştir.

3.8. Kimyasal Stabilite Testi

Yüksek verim değerine ulaşan katalizörlerin geri dönüşüm testleri için, reaksiyon karışımı toplanarak 4500 rpm'de 10 dakika boyunca iki kez santrifüj edilmiştir. Elde edilen çökelmiş fotokatalizörler, distile su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır. Son olarak, fotokatalitik hidrojen üretim süreci, geri kazanılan fotokatalizör ile daha önce tarif edilen prosedürle tekrarlanmıştır.

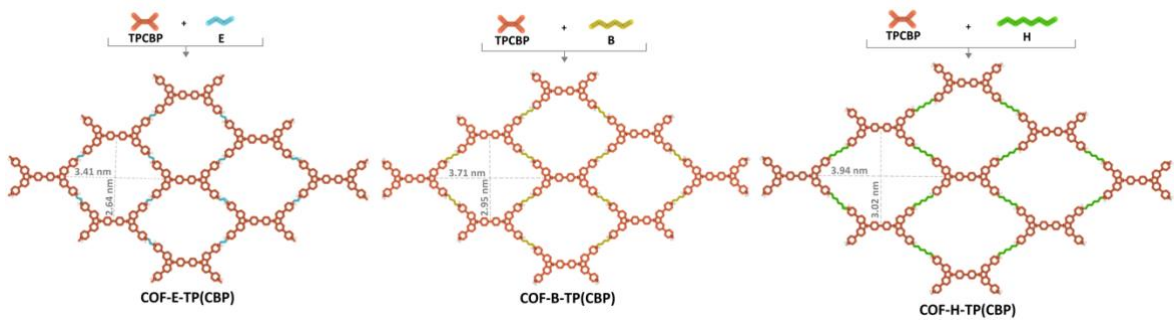
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmasında, dört yeni viyolojen esaslı kovalent organik yapı serisi olan COF-X-TP(CBP), COF-X-TP(DCzFO), COF-X-TP(DCzBT) ve COF-X-TP(DCzDBT-SS) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H) ve Metil benzen (MB)]'in sentezi solvotermal reaksiyon yoluyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 36'da gösterildiği üzere, farklı fotoaktif köprü birimlerine sahip viyolojen esaslı tekrarlayan birimler dibromo alkil zincirler ve 1,4-Bis(bromometil)benzen) ile kuaternerleştirilerek piridinyum tuzu formunda COF'lara dönüştürülmüştür. Elde edilen COF'lar, viyolojen fotosensitizer ve dikatyon karbazol birimler içeren entegre bir platform oluşturarak fotokatalitik su ayrışmasında kullanılmıştır.

4.1. Birinci Seri: COF-X-TP(CBP) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H) ve Metil benzen (MB)]

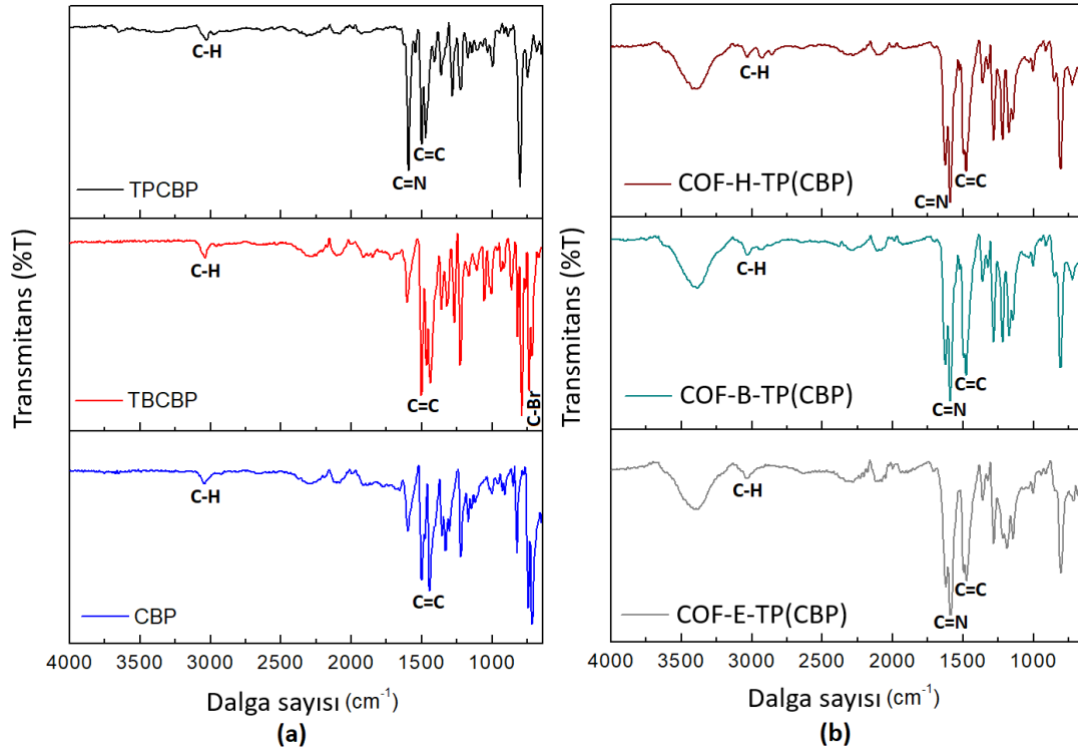
Bu seride öncelikle, farklı uzunlukta alkil zincir köprüleri içeren viyolojen esaslı COF'ların hazırlanmasına odaklanılmıştır COF-X-TP(CBP) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H)]. CBP-viyolojen esaslı bu yapıların metal içermeyen fotokatalizörler olarak görünür ışık altında hidrojen üretiminde kullanılabilirliği incelenmiştir (Şekil 37). Viyolojenler, etkili elektron transfer aracı (ETM) olduklarından, COF'ların fotokatalitik hidrojen üretimine önemli ölçüde katkıda bulunacağı düşünülmüştür.



Şekil 37. COF-X-TP(CBP) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H)] yapılarını şematik gösterimi.

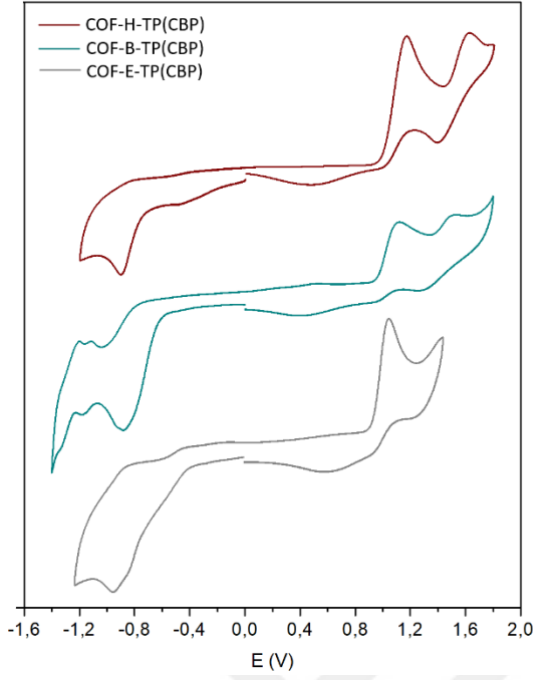
Başlangıç bileşikleri ve COF-X-TP(CBP) molekülleri yapısal olarak Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak karakterize edilmiştir (Şekil 38).

FT-IR spektrumları öncül bileşikler ve COF-X-TPCBP (X: Etil, Bütül, Hegzil) yapılarının başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir. CBP öncül bileşiği üzerinde yapılan bromlama işleminin başarılı olduğu, TBCBP bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen yeni karakteristik titreşimler ile doğrulanmıştır. Özellikle, TBCBP spektrumunda yaklaşık 500-700 cm^{-1} arasında gözlemlenen C-Br gerilme titreşimleri, bromlama işlemi açıkça ortaya koymuştur. Bunun yanı sıra, TBCBP'nin spektrumunda C-H ve C=C gerilme titreşimleri korunmuş olması bromlama sırasında karbazol ve bifenil ana yapısının bozulmadığını göstermiştir. TPCBP öncül bileşiğinde C-H, C=C ve C=N bağlarına ait karakteristik titreşimler FT-IR spektrumunda açıkça görülmektedir. TPCBP yapısında viyolojene bağlı C=N bağlarının varlığı, FT-IR spektrumunda yaklaşık 1620 cm^{-1} civarında belirgin bir pik olarak gözlemlenmiş olup, bu da viyolojenin yapıya başarılı bir şekilde dahil edildiğini ve hedeflenen Schiff baz reaksiyonunun gerçekleştiğini doğrulamıştır. COF yapılarında (COF-E-TPCBP, COF-B-TPCBP ve COF-H-TPCBP) ise karakteristik C=C ve C=N bağlarının korunduğu, ancak farklılaşan alkil gruplarına bağlı olarak hafif kaymaların olduğu gözlemlenmiştir. Alkil gruplarının uzunluğuna bağlı olarak, C-H gerilme titreşimleri yaklaşık 3000-3050 cm^{-1} arasında etilden hegzile doğru pik şiddeti artarak görülmüştür. Bu bulgular, COF yapılarının başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve öncül bileşiklerin yapısal bütünlüklerinin korunduğunu göstermiştir.

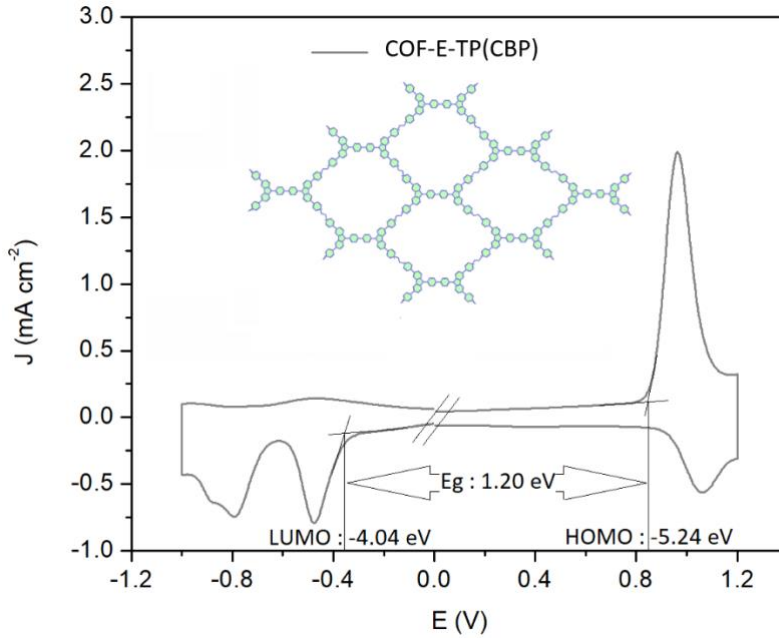


Şekil 38. (a) Başlangıç bileşiklerinin ve (b) ilgili COF yapılarının FT-IR spektrumları.

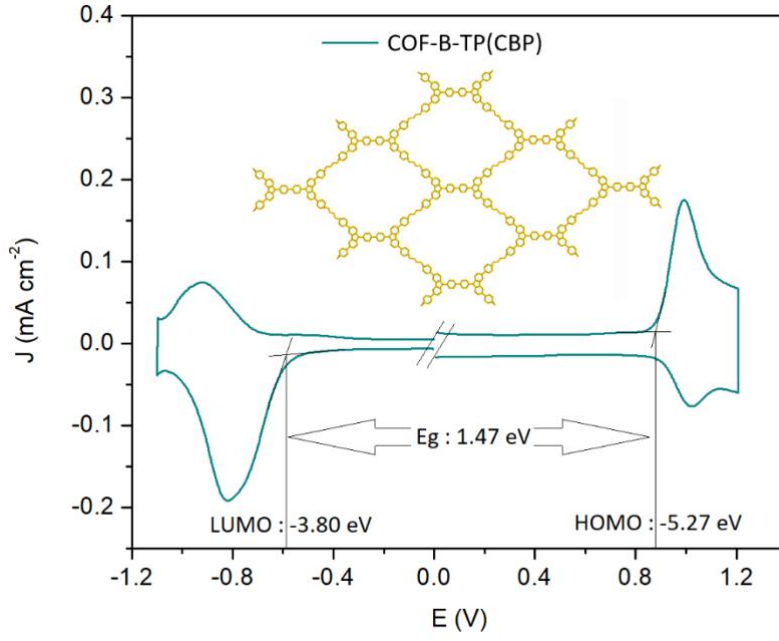
COF-X-TP(CBP)'lerin sentezinden sonra, çözünebilir fraksiyon Soxhlet ekstraksiyonu ile metanol kullanılarak ayrılmış ve elektrokimyasal/optik karakterizasyon için kullanılmıştır. Diferansiyel Puls voltametri (DPV), düşük çözünürlüklü malzemelerin başlangıç potansiyelini belirlemede daha etkili bir yöntem olarak elektrokimyasal karakterizasyonda döngüsel voltametriye (CV) ek olarak kullanılmıştır (Şekil 39-42). CV ölçümünde, tekrar eden CBP yapılarına ait karbazolyum radikal katyon ve dikatyon kısımları, yaklaşık 1,0 ile 1,8 V (Ag/AgCl'ye karşı) arasında anot taramasında görülen iki adımlı oksidasyon piklerinden sorumludur. Ayrıca, COF-X-TP(CBP)'ların katodik taramasında -0,4 ile -1,4 V arasında gözlemlenen redoks davranışı, yapılarındaki viyolojenlerin birden fazla indirgenme adımından geçerek radikal katyon (MV^+) ve nötr (MV^0) tür oluşturduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, COF-E-TP(CBP)'nin indirgeme ve yükseltgenme potansiyelleri, karbazol ve viyolojen elektroaktif grupları arasındaki mesafenin daha kısa olması ve kafes içinde daha güçlü etkileşim nedeniyle COF-B-TP(CBP) ve COF-H-TP(CBP)'ye göre daha düşüktür. Bu sonuçlara göre, DPV ile hesaplanan HOMO-LUMO bant aralığı değerlerinin alkil köprü uzunluğundaki artışa bağlı olarak sırasıyla 1,20, 1,47 ve 1,62 eV olduğu bulunmuştur.



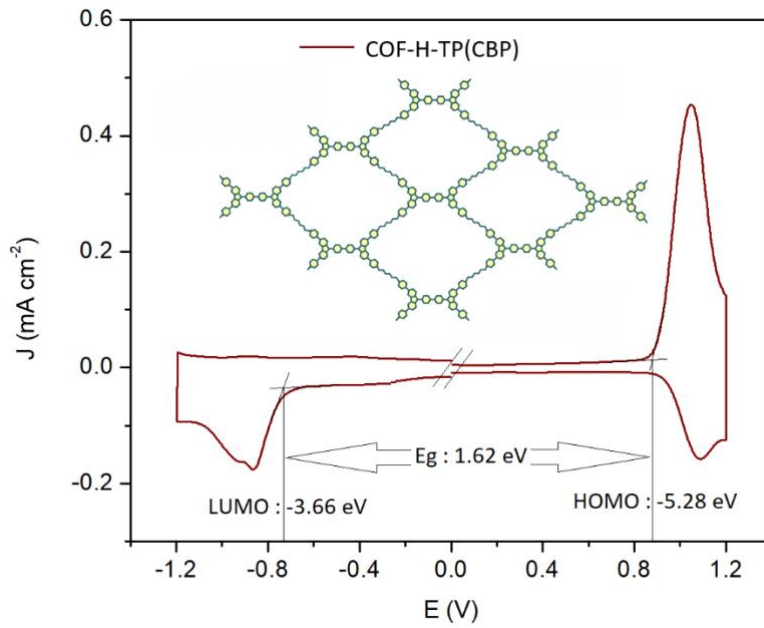
Şekil 39. Ag/AgCl referans elektrot ile 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M TBAPF}_6/\text{ACN}$ elektrolit çözeltisinde COF-X-TP(CBP)'in CV eğrileri.



Şekil 40. COF-E-TP(CBP)'nin Ag/AgCl referans elektrota karşı 100 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M TBAPF}_6/\text{ACN}$ elektrolit çözeltisindeki DPV eğrisi.

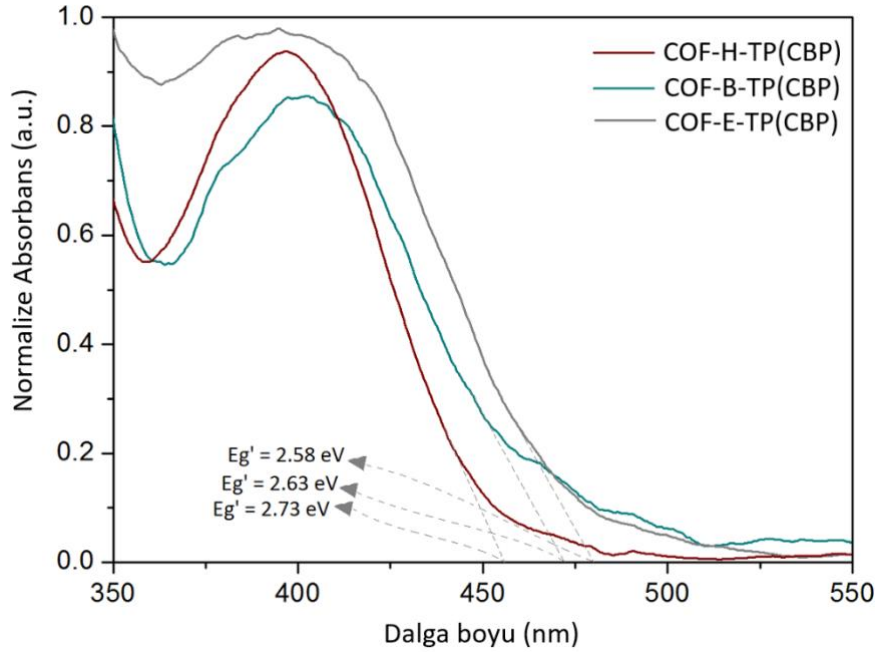


Şekil 41. COF-B-TP(CBP)'nin Ag/AgCl referans elektrota karşı 100 mV s⁻¹ tarama hızında 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisindeki DPV eğrisi.



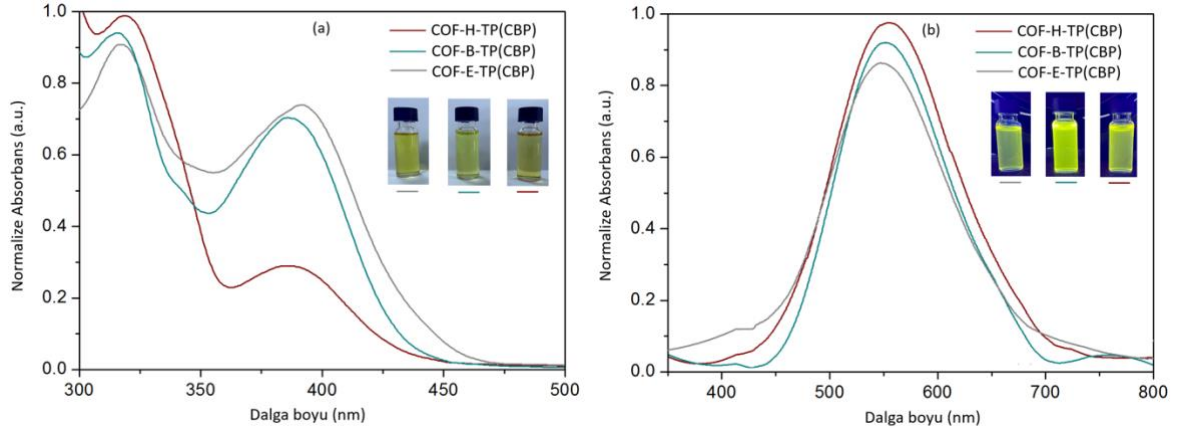
Şekil 42. COF-H-TP(CBP)'nin Ag/AgCl referans elektrota karşı 100 mV s⁻¹ tarama hızında 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisindeki DPV eğrisi.

Benzer bir etki katı faz ince film absorpsiyon spektrumunda da gözlenmiştir. Elektroaktif moleküller arasındaki etkileşim COF-E-TP(CBP)'de diğer moleküllere göre kısa köprü bileşik uzunluğu sebebiyle daha güçlü olduğundan UV-Vis spektrumunda diğerler iki COF'a göre daha geniş bir absorpsiyon rejimi sergilemiştir (Şekil 43).



Şekil 43. COF-X-TP(CBP) ince filmlerinin cam yüzey üzerindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Ayrıca, COF-X-TP(CBP)'lerin metanol çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında katı faza göre yaklaşık 40 nm'lik bir batokromik kayma ile 380 nm'de merkezlenmiş düşük enerjili bir bant oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 44). COF-X-TP(CBP)'lerin fotolüminesans (PL) spektrumlarında ise, en düşük enerjili banttan uyarılan tüm bileşiklerde yaklaşık 550 nm'de parlak yeşil bir emisyon görülmüştür. İnce film absorpsiyon spektrumunun başlangıçlarından optik bant aralığı değerleri sırasıyla 2,58, 2,63 ve 2,73 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan E_g ve E_g' arasındaki 1,1-1,4 eV'luk fark, piridinyum alıcı ve karbazol verici birimleri içeren bipolar COF-X-TPCBP'lerin nötr durumda birbiriyle etkileşmediğini göstermektedir (Tablo 2).



Şekil 44. (a) COF-X-TPCBP'lerin metanol çözeltisinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve (b) fotoluminesans spektrumları.

Tablo 2

COF-X-TPCBP'lerin elektrokimyasal ve optik değerleri (SHE ve Ag/AgCl'ye göre belirlenen potansiyeller).

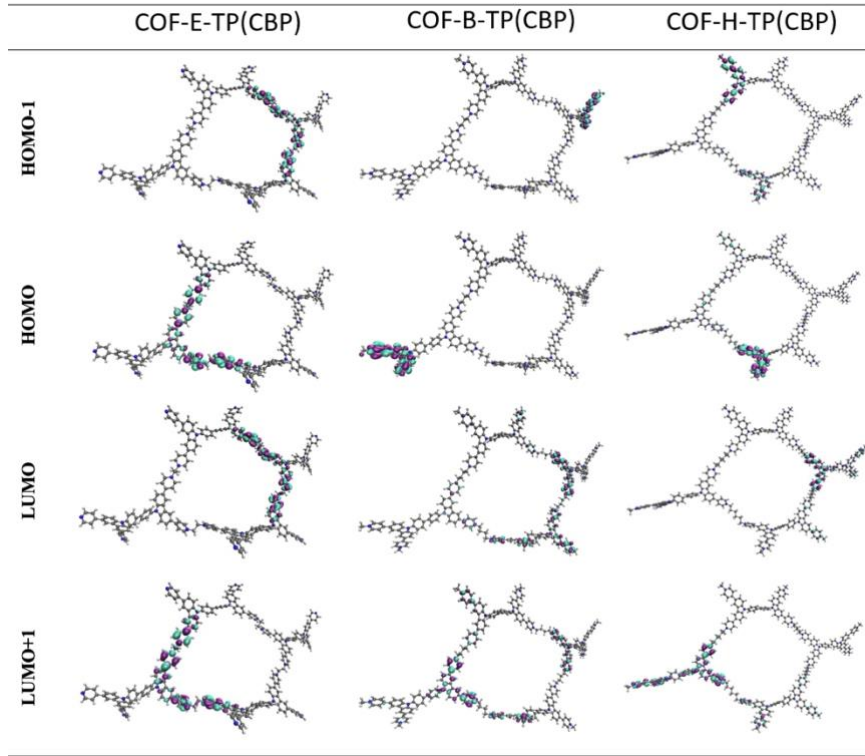
Molekül	Oksidasyon Başlangıç Potansiyeli (V) vs Ag/AgCl	Oksidasyon Başlangıç Potansiyeli (V) vs SHE	İndirgenme Başlangıç Potansiyeli (V) vs Ag/AgCl	İndirgenme Başlangıç Potansiyeli (V) vs SHE	*HOMO (eV) vs Ag/AgCl	**HOMO (eV) vs SHE	*LUMO (eV) vs Ag/AgCl	**LUMO (eV) vs SHE	Eg (eV)	Eg' (eV)
COF-E-TPCBP	0.85	1.08	-0.35	-0.12	-5.24	-5.47	-4.04	-4.27	1.20	2.58
COF-B-TPCBP	0.88	1.11	-0.59	-0.36	-5.27	-5.50	-3.80	-4.03	1.47	2.63
COF-H-TPCBP	0.89	1.12	-0.73	-0.50	-5.28	-5.51	-3.66	-3.89	1.62	2.73

* COF-X-TPCBP'lerin yükseltgenme-indirgenme başlangıç potansiyellerinden hesaplanan elektrokimyasal HOMO-LUMO bant aralığı, $E_{HOMO} = -e(E_{ox-ons} - E_{Fc}) + (-4,8 \text{ eV})$ ve $E_{LUMO} = -e(E_{red-ons} - E_{Fc}) + (-4,8 \text{ eV})$ denklemleri kullanılarak ferrosen redoks çiftine karşı kalibre edildi (E_{Fc} 0,41 olarak alındı).

**Ag/AgCl'ye karşı bu değerler, 0,230 V eklenerek Standart Hidrojen Elektrot (SHE)'ye karşı dönüştürüldü.

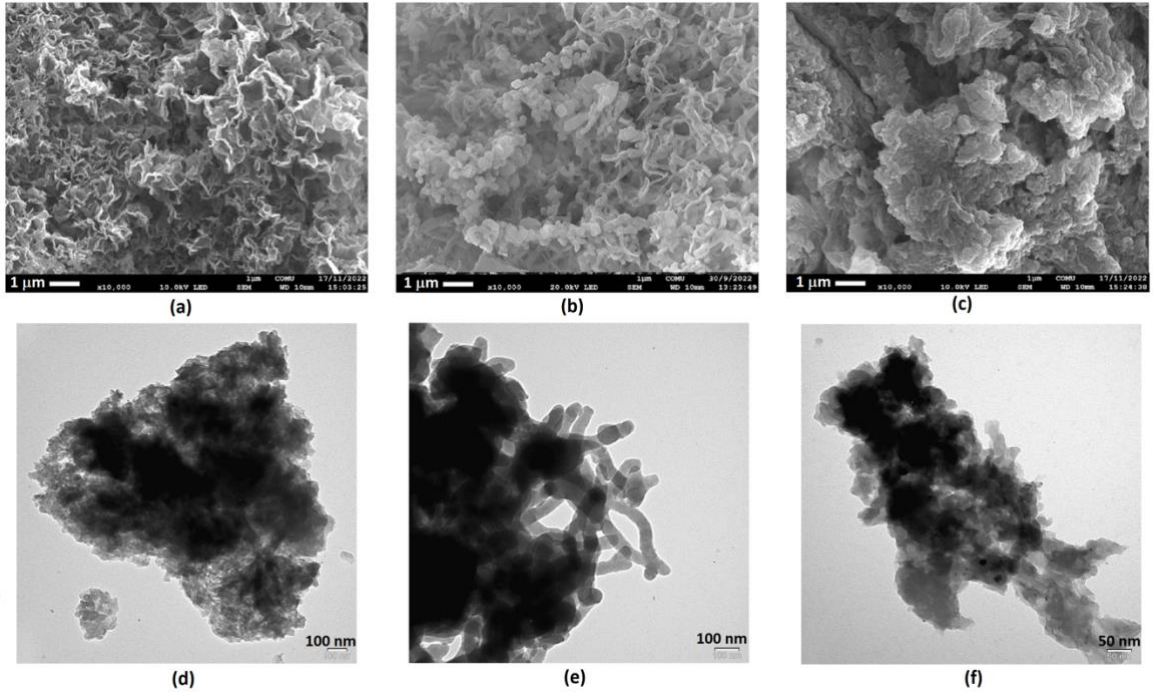
COF'ların bipolar yük ayrışmaları, DFT hesaplamaları ile desteklenmiştir (Şekil 45). DFT sonuçlarına göre, yükler HOMO'da tüm konjuge elektroaktif TPCBP yapılarında yer almakta ve LUMO'da halkaya dağılmaktadır. Karbazol ve viyolojen gruplarını içeren donör-

akseptör TPCBP elektroaktif yapılarının COF-E-TP(CBP)'de birbirine daha yakın olması nedeniyle HOMO'daki yük dağılımı tüm π -sistemi boyunca delokalizedir. Buna karşılık, COF-B-TP(CBP) ve COF-H-TP(CBP) yapılarına ait yükler HOMO'da daha çok TPCBP'nin karbazol donör kısmı üzerinde yoğunlaşmıştır. LUMO'daki yükler ise aynı etki nedeniyle COF-E-TP(CBP)'den farklı olarak COF-B-TP(CBP) ve COF-H-TP(CBP) yapılarında tüm halka boyunca piridinyum alıcısı merkezinde daha fazla birikmektedir.

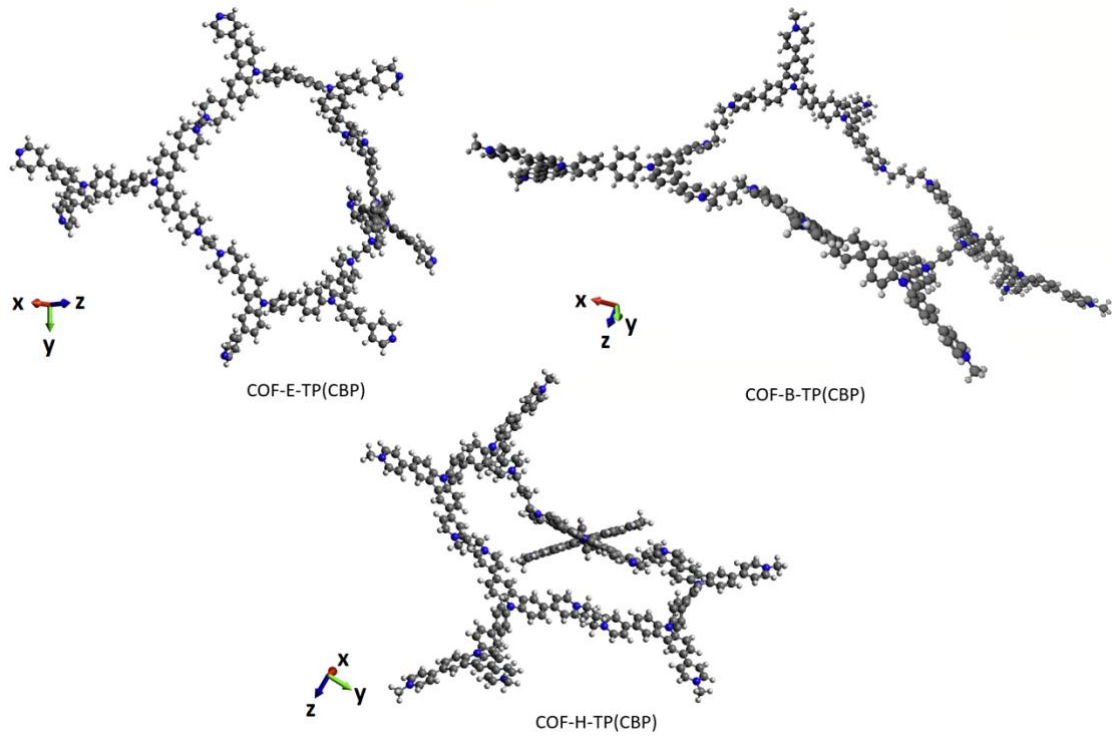


Şekil 45. B3LYP/6-31G seviyesinde COF-X-TP(CBP) yapılarının teorik HOMO-LUMO yük dağılımı.

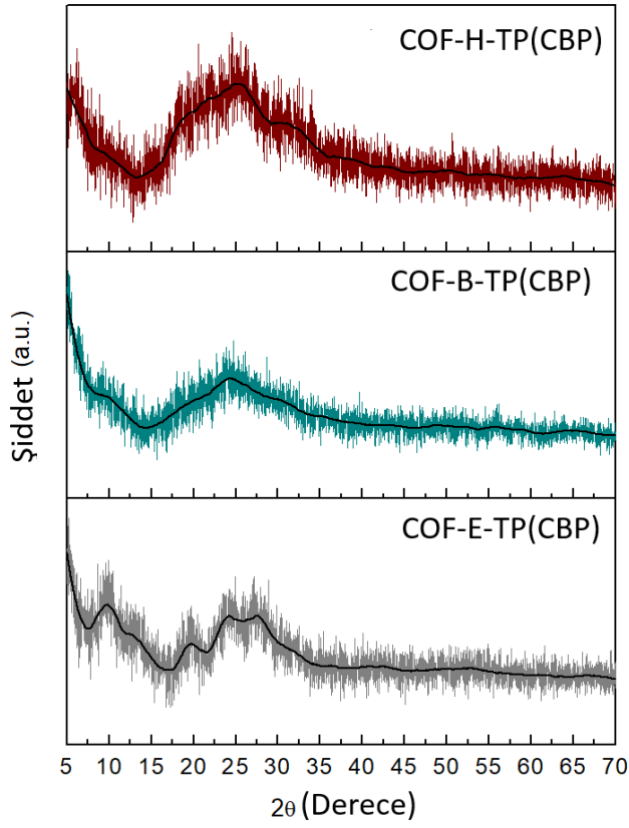
SEM ve TEM ölçümleri, çözünmez COF-X-TP(CBP) tozlarının morfolojisini incelemek için kullanılmıştır (Şekil 46). Daha kısa bağlayıcı uzunluğu nedeniyle, COF-E-TP(CBP)'nin yaprak benzeri ve yüksek oranda gözenekli yüzey morfolojisine sahip daha kristalize bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bağlayıcı uzunluğu arttıkça, esnek alkil köprüsünün eklenmesi kristalin karakterin derecesini azaltmakta ve bu yaprak şeklindeki liflerin bir araya gelmesiyle yığılma meydana geldiği gözlemlenmektedir. Bu durum, alkil köprülerinin uzamasıyla artan bükülme düzeyinin geometrik optimizasyon ve X-ışını kırınım (XRD) desenleriyle de desteklenmiştir (Şekil 47 ve 48).



Şekil 46. (a-c) COF-X-TP(CBP)'lerin SEM görüntüleri ve (d-f) COF-X-TP(CBP)'lerin etanol çözeltisinde dağılmış TEM görüntüleri.

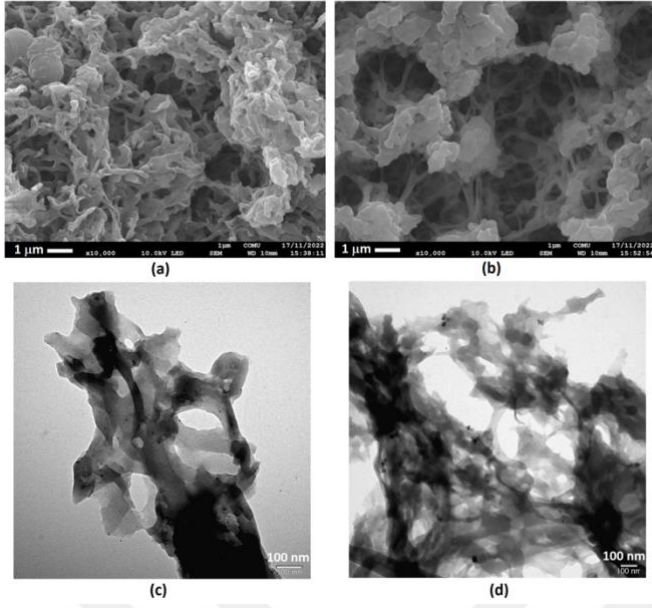


Şekil 47. Geometrik optimizasyon sonrasında COF-X-TP(CBP) yapılarının çeşitli perspektiflerden görüntüleri.



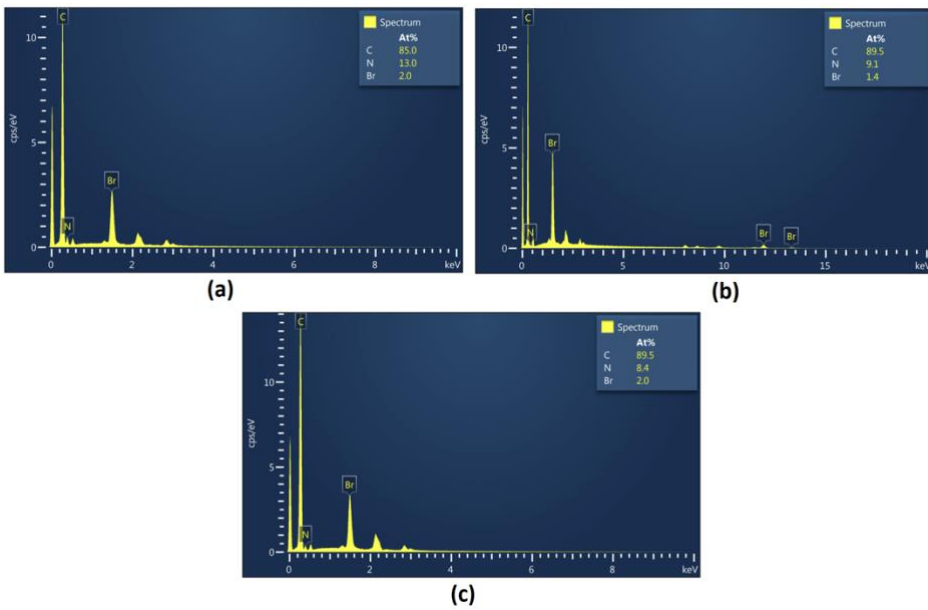
Şekil 48. COF-X-TP(CBP) tozlarının XRD desenleri.

Ayrıca, fotokatalitik test sonucunda en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşan COF-B-TP(CBP)'nin uğradığı morfolojik deformasyonlar da SEM ve TEM ile gözlemlenmiştir (Şekil 49). Fotokatalitik işlemde sonra, en yüksek hidrojen oluşum reaksiyon verimliliğine sahip COF-B-TP(CBP)'nin dallanmış parçacıkları bir araya gelerek genişletilmiş bir kafes morfolojisi oluşturmuştur. Fotokatalitik kararlılık testi sonrasında oluşan mezopor boşlukların boyutlarının, 8 saatlik görünür ışık aydınlatması sonrasında kalan tozdan daha büyük olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuç, fotokatalitik hidrojen üretiminin piridinyum bromür tuzları aracılığıyla gerçekleştiğini ve reaksiyon sırasında bromür karşıt iyonlarının tükenmesiyle içi boş bir yapının oluştuğunu göstermektedir.

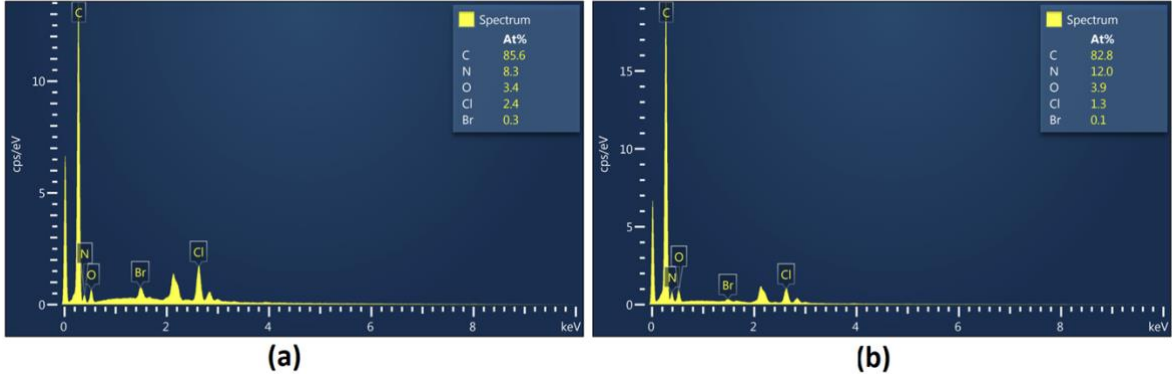


Şekil 49. (a ve b) 8 saat boyunca görünür ışıkla aydınlatıldıktan sonra ve fotokatalitik kararlılık testinden sonra COF-B-TP(CBP)'nin SEM ve (c ve d) TEM görüntüleri.

SEM-EDX sonuçları, fotokatalitik hidrojen üretim sürecinden sonra yapıda bromür karıştırmalarının önemli ölçüde azaldığını net bir şekilde ortaya koymaktadır (Şekil 50 ve 51). Son olarak, fotokatalitik kararlılık testlerinden sonra, COF-X-TP(CBP)'ların sarı tozunun griye döndüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 50. COF-X-TP(CBP) (X: E, B ve H) yapılarının EDX deseni.



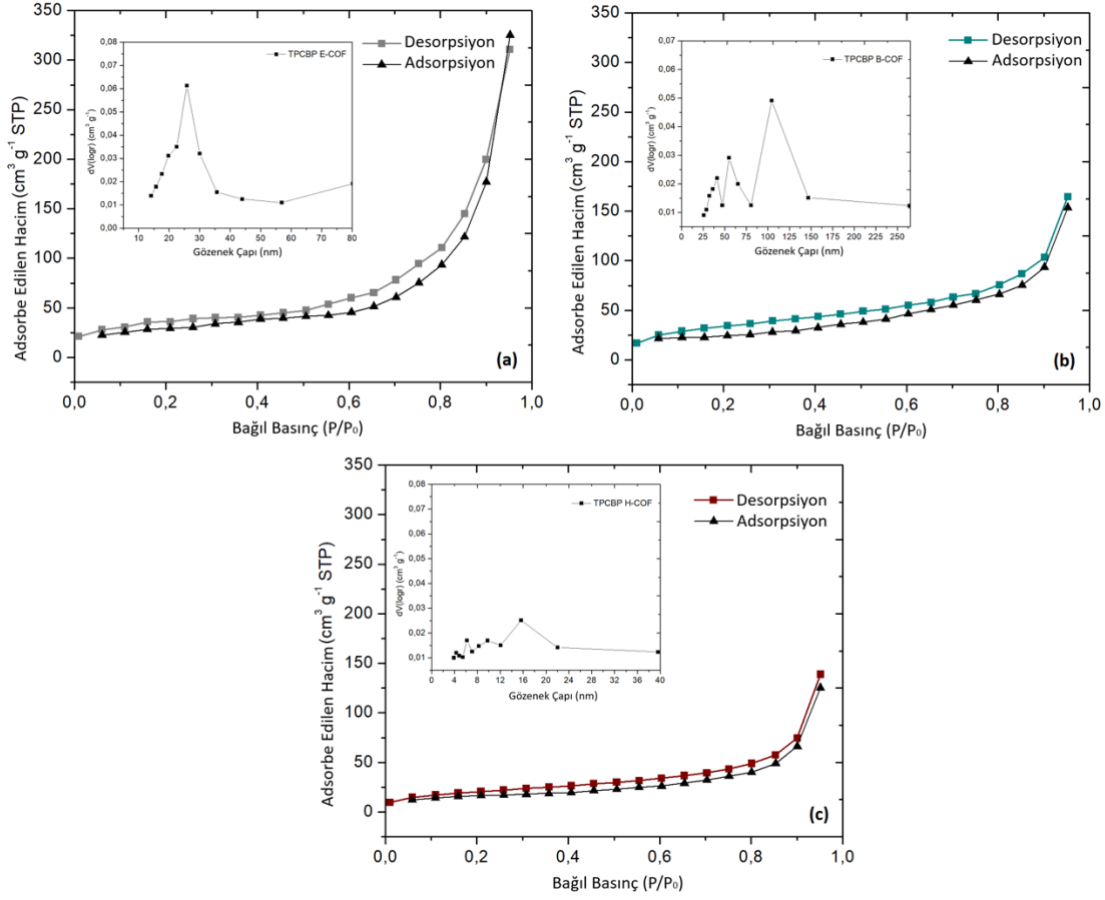
Şekil 51. COF-B-TP(CBP)'nin sırasıyla (a) 8 saatlik görünür ışık aydınlatması ve (b) fotokatalitik kararlılık testinden sonra EDX deseni.

COF-X-TP(CBP)'lerin özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı, 77 K'da N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri ile incelenmiştir (Şekil 52). Düşük basınç bölgesinde numunelerde azot adsorpsiyonunda belirgin bir başlangıç artışı gözlenmemiş ve yapının mikrogözenekli değil, makro- ve mezogözenekli yüzey katmanlarına sahip olduğu belirlenmiştir. COF-E-TP(CBP)'nin BET yüzey alanı, diğer COF yapılardan çok daha yüksek olup 132,21 m² g⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Tablo 3). BJH grafiğinde (Şekil 52 iç grafikler) gösterildiği gibi, COF-X-TP(CBP) yapıların gözenek dağılımı alkil zincir köprüsüne bağlı olarak farklı gözenek boyutlarında değişiklik göstermiş ve bu sonuçlar TEM sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur. COF-E-TP(CBP) yapısındaki gözeneklerin yaklaşık 20 nm olduğu, COF-B-TP(CBP) yapısında alkil köprüsünün uzamasıyla gözeneklerin yaklaşık 60 nm'ye genişlediği gözlemlenmiştir. Buna karşın, COF-H-TP(CBP) yapısında alkil köprüsünün uzamasıyla gözeneklerin kapandığı ve yaklaşık 15 nm boyutunda gözeneklerin oluştuğu belirlenmiştir.

Tablo 3

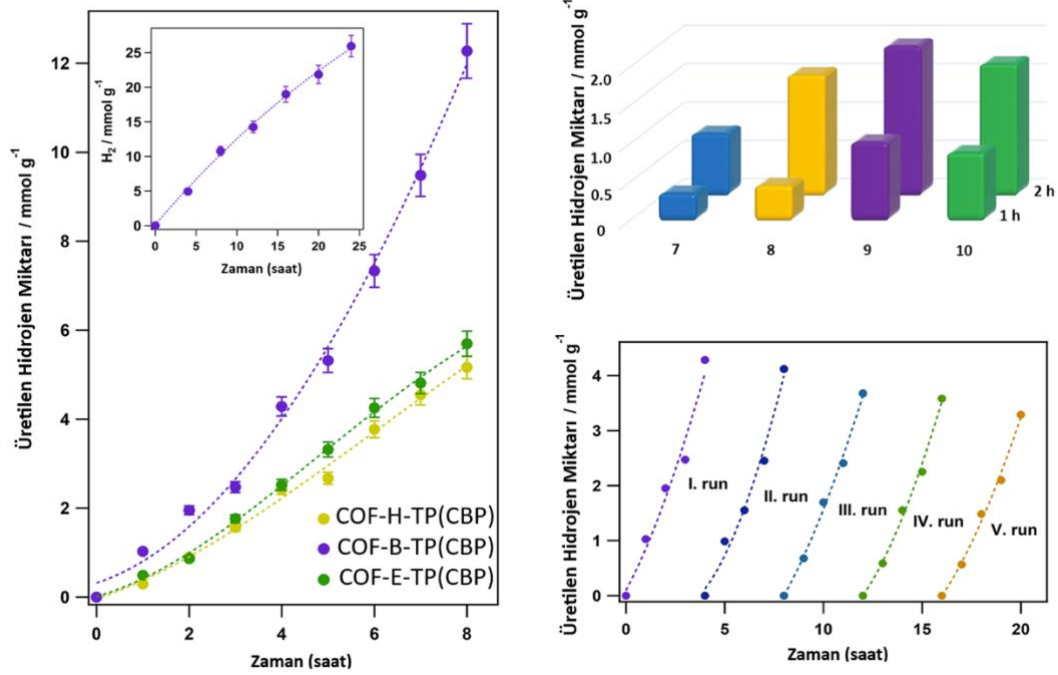
COF-X-TP(CBP) yapılarının yüzey alanı değerleri.

Molecule	BET surface area (m ² g ⁻¹)	BJH adsorption surface area (m ² g ⁻¹)
TPCBP E-COF	132.21	220.08
TPCBP B-COF	109.82	66.02
TPCBP H-COF	74.01	52.26



Şekil 52. (a) COF-E-TP(CBP), (b) COF-B-TP(CBP) ve (c) COF-H-TP(CBP) yapılarının N_2 adsorpsiyon izotermeleri.

COF-B-TP(CBP)'nin fotokatalitik aktivitesi, TEOA (%5,0, bazik) ile sodyum askorbat (0,1 M, nötr) reaksiyon ortamlarında ve elektron boşluğu yakalayıcının bulunmadığı koşullarda incelenmiştir. Fotokatalitik hidrojen üretimi sonuçları, bazik TEOA sisteminin suyun parçalanması avantajına sahip olduğunu göstermiştir (diğer ortamlarda hidrojen tespit edilmemiştir). Çözeltinin pH etkisini incelemek için (pH 7'den 10'a kadar), sabit TEOA konsantrasyonu altında hidrojen üretim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 53'te görüldüğü gibi, TEOA'nın farklı pH değerlerinde COF-B-TP(CBP) fotokatalizörünün hidrojen üretim hızı $pH 9 > pH 10 > pH 8 > pH 7$ sırasıyla azalmıştır. Daha asidik ve daha bazik pH değerleriyle karşılaştırıldığında pH 9'da en yüksek seviyede olduğu belirlenmiştir. Daha asidik pH değerlerinde, TEOA'nın protonlanması nedeniyle hidrojen üretim miktarının nispeten azaldığı gözlenmiştir. Buna karşın, daha bazik pH değerlerinde H^+/H_2 redoks potansiyelinin daha negatif olması, düşük hidrojen aktivitesine sebep olmuştur.



Şekil 53. COF-X-TP(CBP)'lerin fotokatalitik hidrojen üretim aktiviteleri, TEOA'nın pH etkisi ve COF-B-TP(CBP)'nin fotokatalitik kararlılık testi.

Bunun yanında solar simülatör altında ($\lambda > 420$ nm), her bir fotokatalizör için suyun hidrojen üretimi performansı analiz edilmiştir. HER sonuçlarına göre, 8 saatlik bir süre boyunca COF-E-TP(CBP), COF-B-TP(CBP) ve COF-H-TP(CBP) fotokatalizörleri ile üretilen hidrojen miktarları sırasıyla $5,17 \text{ mmol g}^{-1}$, $12,28 \text{ mmol g}^{-1}$, ve $5,70 \text{ mmol g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Tablo 4). Burada, COF-B-TP(CBP)'nin hidrojen üretim aktivitesinin, COF-H-TP(CBP) ve COF-E-TP(CBP)'ye göre daha yüksek olduğu ve zamanla istikrarlı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 53 iç grafik).

Tablo 4

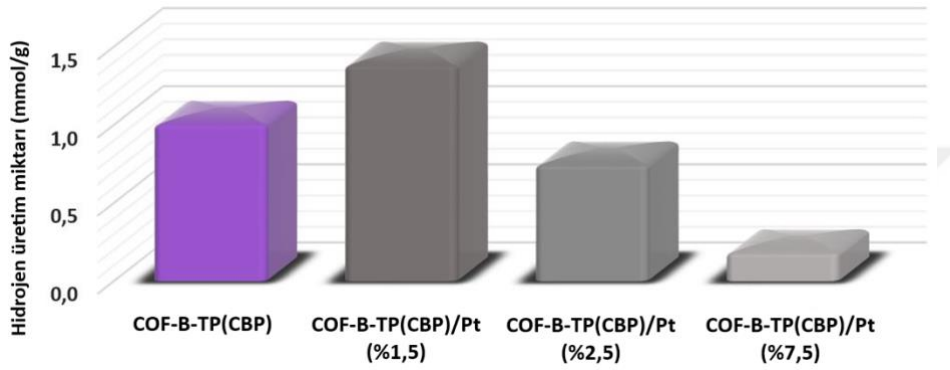
COF-X-TP(CBP)'lerin fotokatalitik H_2 aktiviteleri ve STH verimliliklerinin karşılaştırılması.

Fotokatalizör	H_2 miktarı (8 saatte mmol g^{-1})	H_2 miktarı ($\text{mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	STH (%)
TPCBP E-COF	5,17	0,49	1,26
TPCBP B-COF	12,28	1,03	2,65
TPCBP H-COF	5,70	0,30	0,76

COF-B-TP(CBP)'nin geniş ışık absorpsiyon aralığı ve düşük LUMO değeri nedeniyle diğer COF yapılarından daha iyi bir hidrojen üretim performansı sergilemiştir. SEM ve TEM görüntüleri incelendiğinde, daha gözenekli bir yüzeye sahip olması nedeniyle en yüksek katalitik performansı göstermesinin yüksek yüzey alanından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, organik fotovoltailerle (OPV) ilgili literatürden de görüldüğü üzere, eksiton difüzyon aralığının genellikle optik absorpsiyon derinliğinden çok daha kısa olduğu bilinmektedir (Luhman ve Holmes, 2011). Bu nedenle, COF-X-TP(CBP) fotokatalizörlerinin hidrokarbon zincir uzunluğunu değiştirerek, fotokatalitik HER performansını iyileştirmek için elektron-boşluk rekombinasyonunu inhibe etmek amaçlanmıştır. COF-B-TP(CBP)'nin uygun alkil köprüsü uzunluğu, elektroaktif yapılar arasında rekombinasyonu önlemiş ve en yüksek HER verimliliğinin elde edilmesini sağlamıştır. COF-E-TP(CBP)'de elektroaktif yapılar arasındaki mesafenin çok kısa olması nedeniyle, yüklerin (elektron ve boşluk) bu yapıda rekombinasyon ile tekrar birleşmesi oldukça olası bir durumdur. Ayrıca, COF-H-TP(CBP) yapısındaki hegzil köprünün esnekliği ise, boşlukları kapatarak aktif yüzey alanının azalmasına ve bant aralığının artmasına neden olmuştur. Bu durum fotokatalitik performansının azalmasıyla sonuçlanmıştır. Sonuç olarak, COF-B-TP(CBP)'nin piridinyum uçlarındaki kuaternize azotlar üzerinden verimli elektron transferi sağlanmış ve diğer fonksiyonel tekrarlanan birimlerle etkileşimi artırarak fotokatalitik aktiviteyi iyileştirmiştir. COF-B-TP(CBP) fotokatalizör, Bölüm 2'de özetlenen literatürdeki COF esaslı fotokatalizörler ile karşılaştırılabilir olmakla beraber, Pt yardımcı katalizör içeren birçok çalışma da dahil olmak üzere, çoğu yalın COF bazlı fotokatalizörlerden daha iyi bir performans sergilemiştir. COF-E-TP(CBP), COF-B-TP(CBP) ve COF-H-TP(CBP) fotokatalizörlerinin güneşten-hidrojen (STH) dönüşüm verimlilikleri Eşitlik 3 kullanılarak sırasıyla %1.26, %2.65 ve %0.76 olarak bulunmuştur. En yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olan COF-B-TP(CBP)'nin görünür kuantum verimlilikleri (AQE), 420 nm (%53,72), 470 nm (%79,69) ve 520 nm (%30,42) dalga boylarında (Eşitlik 5), diğer yüksek verimlilik değerlerine sahip COF esaslı fotokatalizörler ile karşılaştırılabilir seviyededir (Chen vd., 2022).

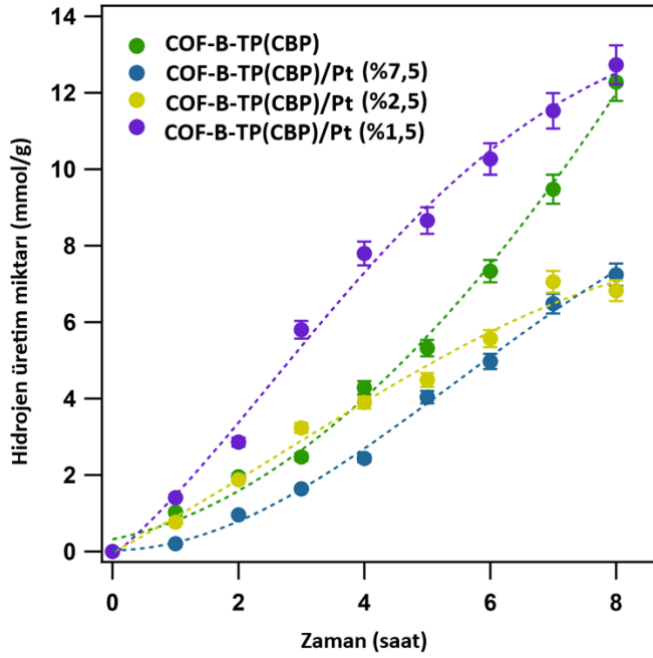
Fotokatalizörün geri dönüşümlü kullanımı, sürdürülebilirlik açısından fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonlarında önemli bir parametredir. COF-B-TP(CBP) kullanılarak yapılan geri dönüşüm testinde, hidrojen üretim hızı, beş ardışık döngü boyunca katalitik

aktivitesini %77,4 koruyarak dört saatlik testler sonrası hidrojen üretimi $3,32 \text{ mmol g}^{-1}$ seviyesine düşmüştür. Ayrıca, COF-B-TP(CBP) içeren sistemlere farklı oranlarda H_2PtCl_6 (1,5%, 2,5% ve 7,5%)’nin reaksiyon ortamına eklenmesinin etkisi araştırılmıştır. Bir saatlik deneyler sonrası, COF-B-TP(CBP) fotokatalizörü için üretilen hidrojen miktarları COF-B-TP(CBP)/Pt (1,5%) > COF-B-TP(CBP) > COF-B-TP(CBP)/Pt (2,5%) > COF-B-TP(CBP)/Pt (7,5%) sırasıyla değişmiştir (Şekil 54).



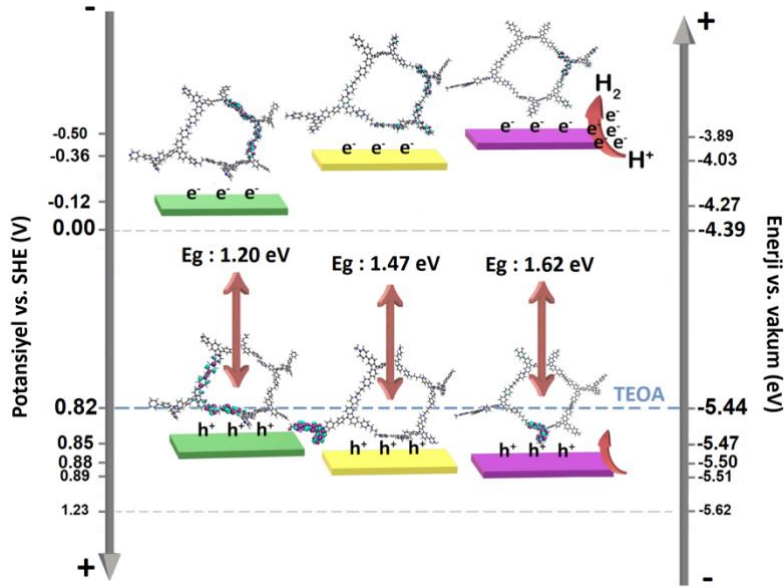
Şekil 54. COF-B-TP(CBP) fotokatalizörlü fotokatalitik hidrojen üretim sistemine farklı miktarlarda Pt eklenmesinin etkisi.

Ancak, sekiz saatlik döngünün ardından, Pt içermeyen COF-B-TP(CBP)’nin fotokatalitik HER performansı ($12,276 \text{ mmol g}^{-1}$), Pt (1,5%) ile modifiye edilmiş COF-B-TP(CBP) ($12,731 \text{ mmol g}^{-1}$) ile kıyaslandığında yaklaşık olarak aynı seviyededir (Şekil 55). Dolayısıyla Pt yardımcı katalizör eklemesinin COF-B-TP(CBP) fotokatalizörünün aktivitesinde kayda değer bir artışa neden olmadığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, yalnız COF-B-TP(CBP)’nin Pt kullanılmadan bile etkili bir fotokatalizör olabileceği ve böylece fotokatalitik hidrojen üretim maliyetini önemli ölçüde azaltabileceği sonucuna varılmıştır.



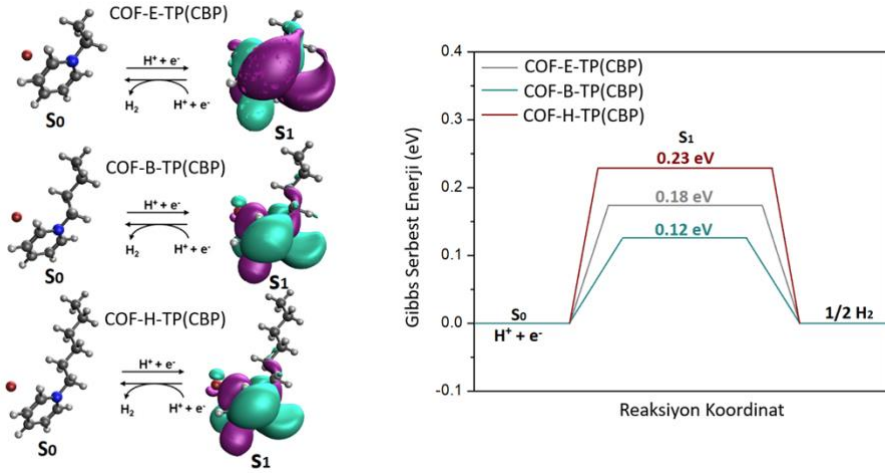
Şekil 55. Farklı oranlarda Pt yüklü COF-B-TPCBP ve yalın COF-B-TPCBP'nin, TEOA ile görünür ışık altında ($\lambda > 420$ nm) fotokatalitik hidrojen üretim testi.

Yukarıda belirtilen bulgulara göre, COF-X-TPCBP yapıları için Şekil 56'da verilen foto-etkili yük transfer mekanizması önerilmiştir. İlk basamakta, ışık etkisiyle uyarılma sonrasında, COF-X-TPCBP yapılarında uyarılmış elektronların (e^-) ve boşlukların (h^+) ayrışması, sırasıyla LUMO'daki piridinyum tuzları ve HOMO'daki karbazol grupları üzerindeki yük dağılımı ile gerçekleşmiştir. Daha sonra, LUMO seviyesindeki foto-uyarılmış elektronlar COF-X-TPCBP'lerin yüzeyine göç etmiş ve fotokatalizörlerin daha negatif LUMO bant seviyesi sayesinde piridinyum tuzları üzerindeki protonlar kullanılarak hidrojen üretimi kolaylıkla gerçekleştiği düşünülmektedir. Açıklanan mekanizmaya göre HOMO ve LUMO'daki yük ayrımı, teorik DFT hesaplamaları ile de desteklenmiştir. Bunun yanında, TEOA gibi elektron donörlerin yükseltgenmesi, suyun yükseltgenmesine göre termodinamik olarak daha az enerji gerektirir. Ayrıca, kinetik olarak dört yerine iki boşluğa ihtiyaç duyması sebebiyle daha hızlıdır (Y. Wang vd., 2019). Sonuç olarak, COF'ların hidrojen üretim aktivitesi, genellikle bu tür destekleyici donör ajanların kullanılmasıyla test edilmektedir. Bu nedenle, TEOA'nın yükseltgenme yeteneği, COF-X-TPCBP yapılarının HOMO seviyeleri nedeniyle foto-uyarılmış boşlukları (h^+) yeniden oluşturmak için kullanılmıştır.



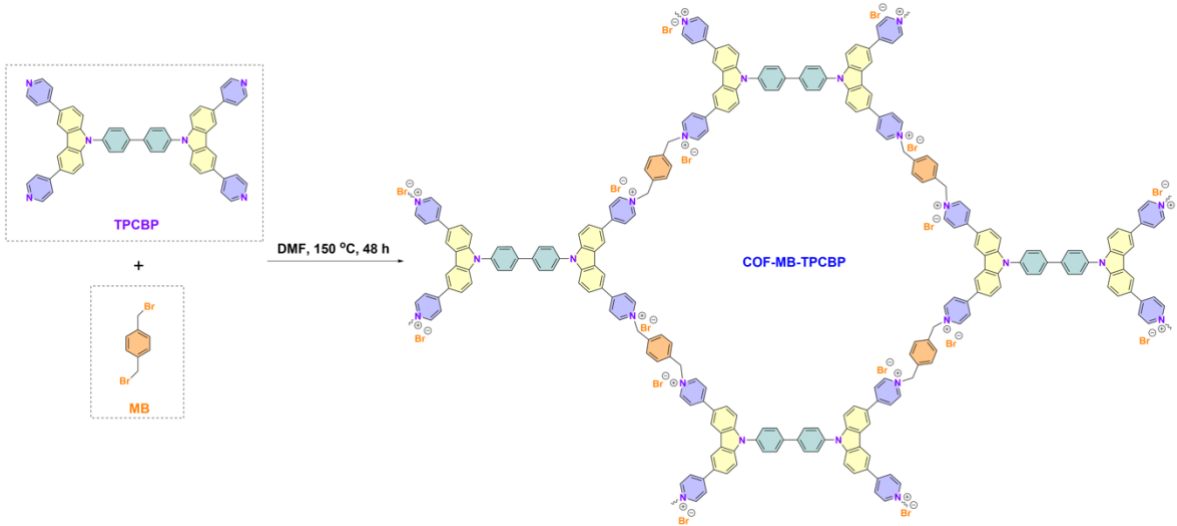
Şekil 56. COF-X-TPCBP yapıların olası fotokatalitik HER reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi.

Başlangıç durumu ($H^+ + e^-$), ara adsorbe edilmiş hal (H^*) ve son ürünü ($1/2H_2$) içeren üç basamaklı bir diyagram, genel HER mekanizmasını açıklamak için kullanılmıştır (Şekil 57). Molekülün uyarılmış durumdaki Gibbs serbest enerjisi, HER aktivitesinin ana belirleyicisi olarak kabul edilmektedir (Pitre vd., 2016). Bariyer enerjisi için ideal değer sıfırdır olmakla beraber iyi bilinen yüksek verimli Pt katalizörü için bu değer 0,09 eV'dur. Nötr ve uyarılmış hal DFT hesaplamaları, COF-X-TPCBP'lerin hidrojen taşıyan kısımları olan piridinyum aktif bölgeleri için gerçekleştirilmiştir. Buna göre, hidrojen oluşumu için hesaplanan Gibbs serbest enerji bariyerinin, yukarıda açıklanan fotokatalitik test sonuçlarıyla tutarlı bir şekilde, COF-B-TPCBP'de daha düşük olduğu bulunmuştur.



Şekil 57. COF-X-TPCBP'ler için önerilen hidrojen üretim reaksiyon yolu ve serbest enerji diyagramları.

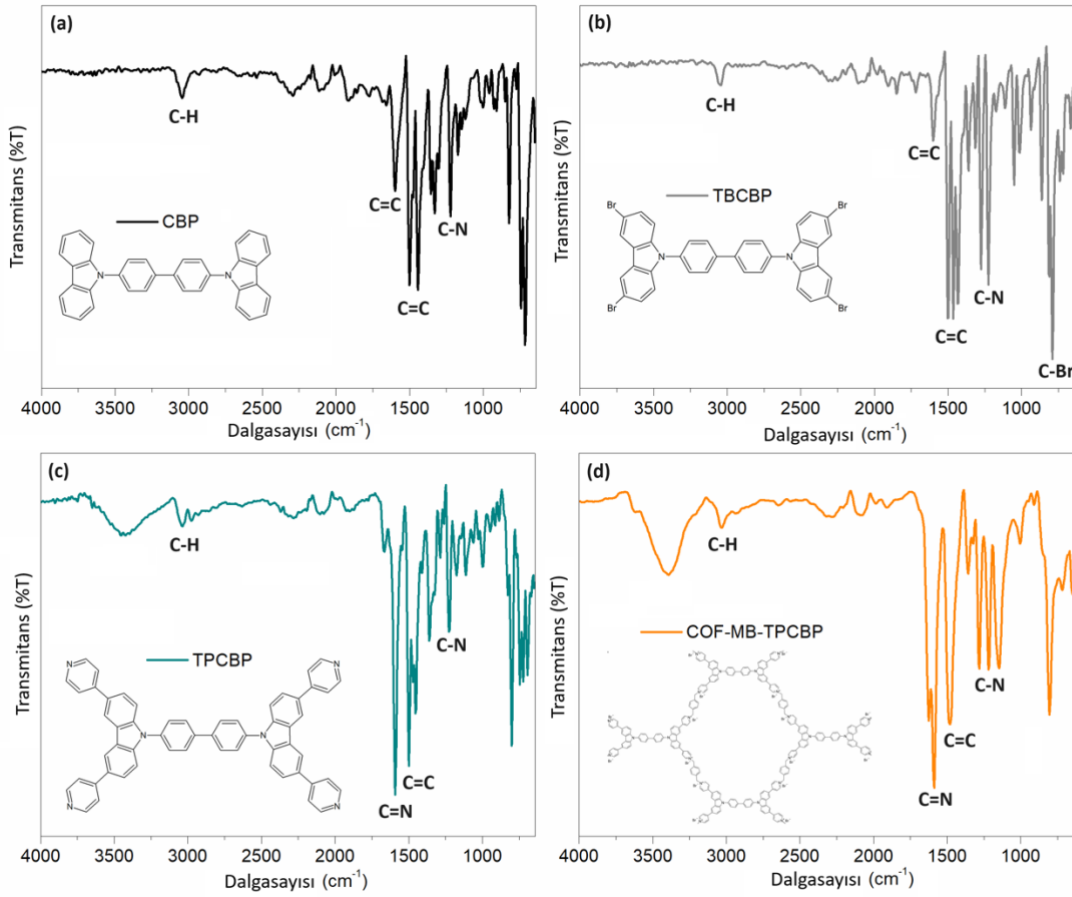
Sonraki adımda, çekirdek birim olarak CBP ve köprü olarak 1,4-Bis(bromometil)benzen kullanılarak viyolojen esaslı bir COF katalizörü başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (Şekil 58).



Şekil 58. COF-MB-TP(CBP)'nin sentez şeması.

COF-MB-TP(CBP)'nin sentezinden sonra, çözünür fraksiyon metanol ile Soxhlet ekstraksiyonu yoluyla ayrılmıştır. Bu fraksiyon, elektrokimyasal ve optik özelliklerin değerlendirilmesi ve COF-MB-TPCBP_TiO₂ tozu ile FTO-TiO₂ elektrotlarının hazırlanması

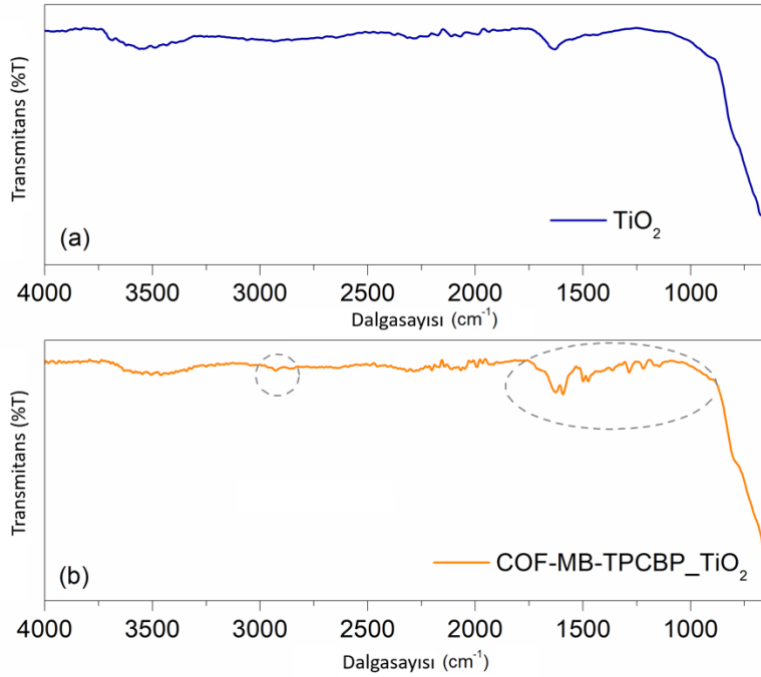
için kullanılmıştır. COF-MB-TP(CBP) fotokatalizörünün yapısal karakterizasyonu FT-IR tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CBP yapısında 3044 cm^{-1} 'de C-H gerilme titreşimleri ve 1598 cm^{-1} 'de C=C aromatik halkalara ait titreşimler belirgin şekilde gözlemlenmiştir. TBCBP spektrumunda 1601 cm^{-1} 'de aromatik C=C titreşimlerinin korunmuş olduğu, ayrıca 665 cm^{-1} 'de C-Br bağlarına ait titreşimlerin bulunduğu görülmektedir. TPCBP spektrumunda imin (-C=N-) bağlarının oluşumunu temsil eden 1667 cm^{-1} 'de bandı dikkat çekmektedir. COF-MB-TP(CBP)'de ise 1626 cm^{-1} 'de C=N⁺ titreşimlerinin genişlemesi gözlemlenmiştir (Şekil 59).



Şekil 59. (a-c) Başlangıç bileşiklerinin ve (d) COF-MB-TP(CBP)'nin FT-IR spektrumları.

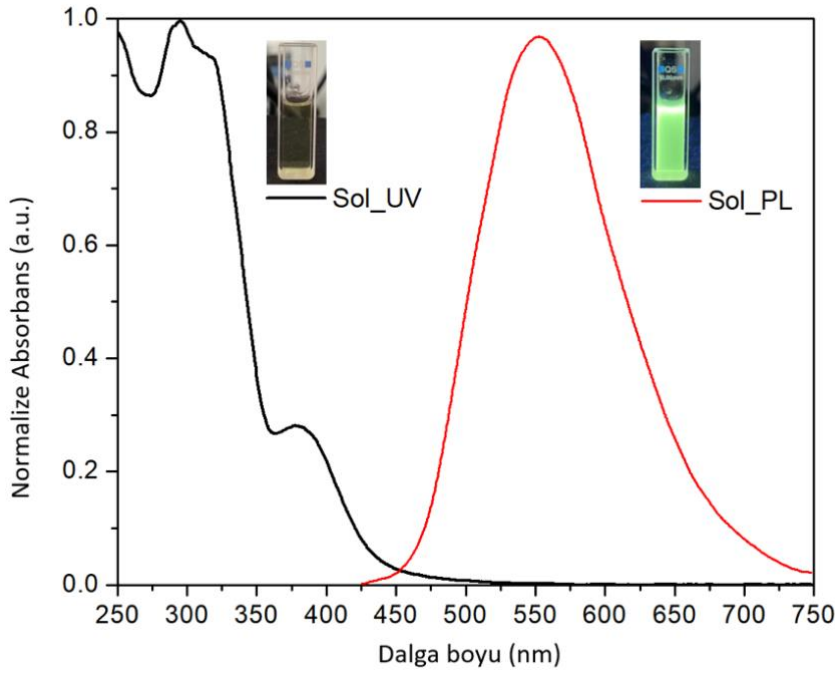
Ayrıca COF-MB-TPCBP_TiO₂'nin FT-IR spektrumu ile TiO₂'nin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında, 1650-1000 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pikler, yapının TiO₂ yüzeyine başarılı bir şekilde adsorbe edildiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, 1628 cm^{-1} 'de piridinyum (-

C=N⁺-) grubuna karşılık gelen pikteki belirgin genişleme, bu grubun TiO₂ ile güçlü etkileşimini açıkça göstermektedir (Şekil 60).



Şekil 60. (a) TiO₂ ve (b) COF-MB-TPCBP_TiO₂'nin FT-IR spektrumları.

COF-MB-TP(CBP)'nin optik karakterizasyonu için UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. COF-MB-TP(CBP)'nin çözünür fraksiyonunu, π - π^* geçişlerine karşılık gelen, yaklaşık 300 ve 320 nm'de geniş bir absorpsiyon bandı sergilemiştir. Ayrıca, 380 nm'deki omuz bandı, TPCBP ile 1,4-bis(bromometil)benzen arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan piridinyum katyonu ile karşıt iyon (Br⁻) arasındaki iyonik etkileşime atfedilmiştir. COF-MB-TP(CBP) en düşük enerji absorpsiyon bandından (380 nm) uyarıldığında, 172 nm'lik bir Stokes kaymasıyla 552 nm'de belirgin bir pik sergilemiştir. Gözlemlenen yüksek fotoluminesans yoğunluğu, uyarılmış durumdaki iyonik yapılar arasındaki güçlü etkileşimlere atfedilebilir (Şekil 61).

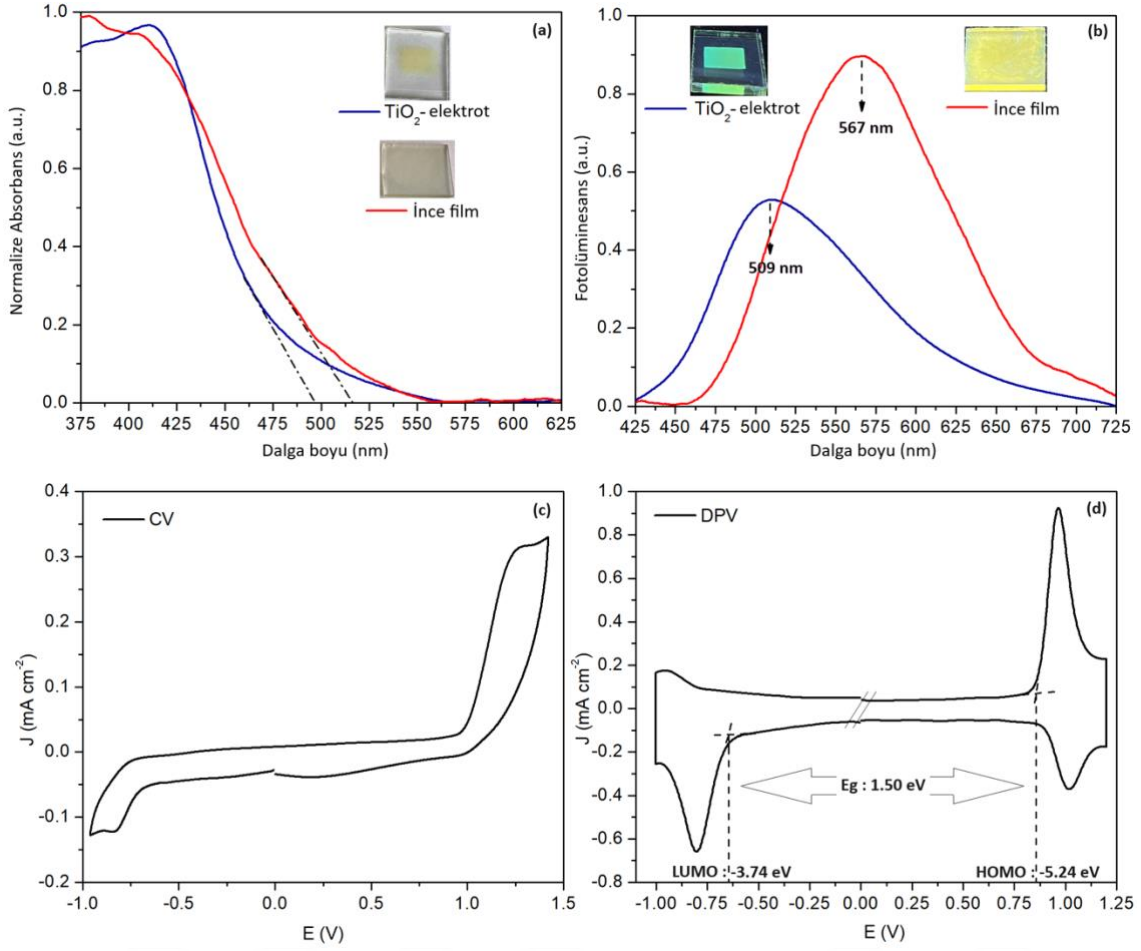


Şekil 61. COF-MB-TP(CBP)'nin metanoldeki UV-Vis absorpsiyon ve fotolüminesans spektrumu.

Ayrıca, COF-MB-TP(CBP)'nin cam ve TiO₂ kaplı florür katkılı kalay oksit (FTO) yüzeylerindeki katı faz UV-Vis spektrumları, çözelti fazındaki spektruma kıyasla yaklaşık 30 nm'lik bir batokromik kayma sergilemiştir (Şekil 62). Bu durum, elektronik geçişler sırasında artan $\pi-\pi^*$ etkileşimlerine ve dolayısıyla daha uzun dalga boylarında absorpsiyona atfedilmektedir. Ayrıca, COF-MB-TP(CBP)'nin TiO₂ elektrodu ve ince film üzerindeki absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldığında, yaklaşık 10 nm'lik bir mavi kayma görülmüştür. Bu kayma, TiO₂ yarı iletkeninin elektron kabul etme yeteneğine bağlanmaktadır. Yüksek enerjili elektronların uyarılması, yüzeyde daha hızlı elektron salınımını tetikleyerek hidrojen üretimi için daha fazla yük oluşumuna olanak tanır. Bu durum, fotolüminesans spektrumlarında daha belirgin şekilde gözlenmektedir; ince film yüzeyindeki sarı floresans TiO₂ elektrodu yüzeyinde siyan floresansa dönüştüğü 58 nm'lik bir maviye kayma sergilemiştir. Ayrıca, TiO₂ elektrot yüzeyindeki sönmüleme (quenching) olayı, COF-MB-TP(CBP)'den TiO₂ yarı iletkenine foto-uyarılmış elektron transferinin bir kanıtıdır ve bu durum fotokatalitik hidrojen üretim sürecinin verimliliğini artırır. Radikallerin veya yüzey reaktif gruplarının foto-uyarılmış elektronlar veya boşluklarla etkileşimi, fotokatalitik aktivitenin önemli bir göstergesidir. COF-MB-TP(CBP)'nin optik

bant aralığı, ince film absorpsiyon spektrumunun başlangıcından 2,41 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan elektrokimyasal bant aralığı (E_g) ile optik bant aralığı (E_g') arasındaki 0,9 eV'lik fark, piridinyum alıcı ve karbazol verici birimlerini içeren bipolar COF-MB-TP(CBP)'nin nötr durumda birbiriyle etkileşime girmediğini göstermektedir.

Elektrokimyasal karakterizasyon sırasında, döngüsel voltametri tekniğine (CV) ek olarak diferansiyel puls voltametri (DPV) de kullanılmıştır. CV ölçümlerinin anot taramasında, tekrar eden CBP birimlerindeki boşluk taşıma materyali olan karbazol, yaklaşık 1,0 V (Ag/AgCl'ye karşı) seviyesinde yükseltgenmeye neden olmaktadır. Ayrıca katodik taramada, COF-MB-TP(CBP) yapısındaki viyolojen birimlerinin radikal katyonlarına atfedilen, yaklaşık -0,8 V'ta indirgeme davranışı gözlenmiştir. COF-MB-TP(CBP)'nin indirgeme ve yükseltgenme potansiyelleri, fotokatalitik uygulamalarda karbazol ve viyologen elektrokimyasal birimleri arasındaki uygun mesafeyi sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, 1,5 eV'lik bant aralığı değeri, -5,47 eV'luk hesaplanan en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) değeri ve -3,97 eV'luk en düşük boş moleküler orbital (LUMO) değeri (standart hidrojen elektroduna (SHE) göre) ile COF-MB-TP(CBP)'nin fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik hidrojen üretim süreci için oldukça uygun bir malzeme olduğunu göstermektedir (Tablo 5).



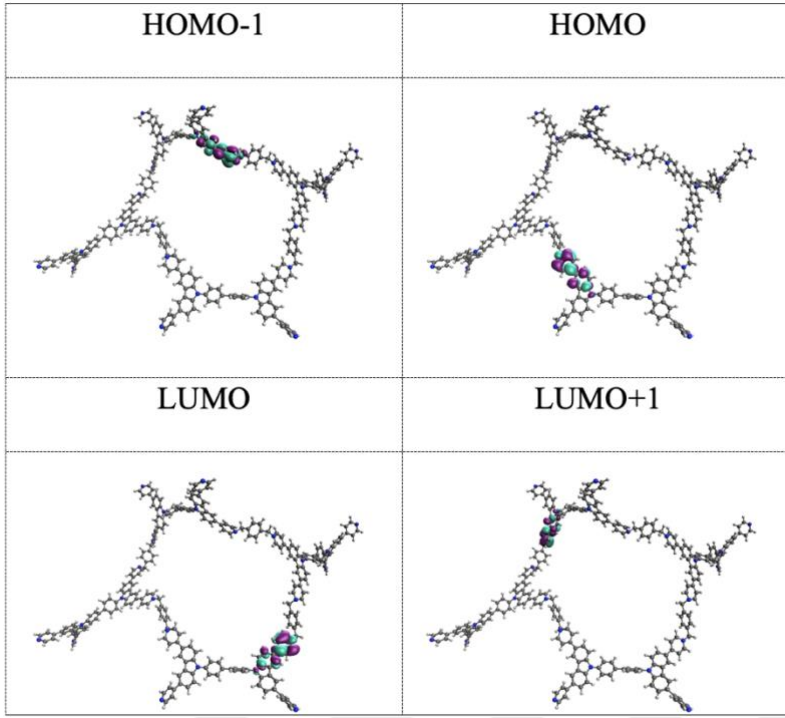
Şekil 62. UV-Vis absorpsiyon spektrumları (a) ve Fotolüminesans spektrumları (b), COF-MB-TP(CBP)'nin TiO₂ elektrodu üzerindeki filmi ile cam yüzey üzerindeki filmi için gösterilmiştir; döngüsel voltametri (CV) (c) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) (d) eğrileri ise, 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisinde, Ag/AgCl referans elektrot kullanılarak, 100 mV s⁻¹ tarama hızında COF-MB-TPCBP filmi için verilmiştir.

Tablo 5

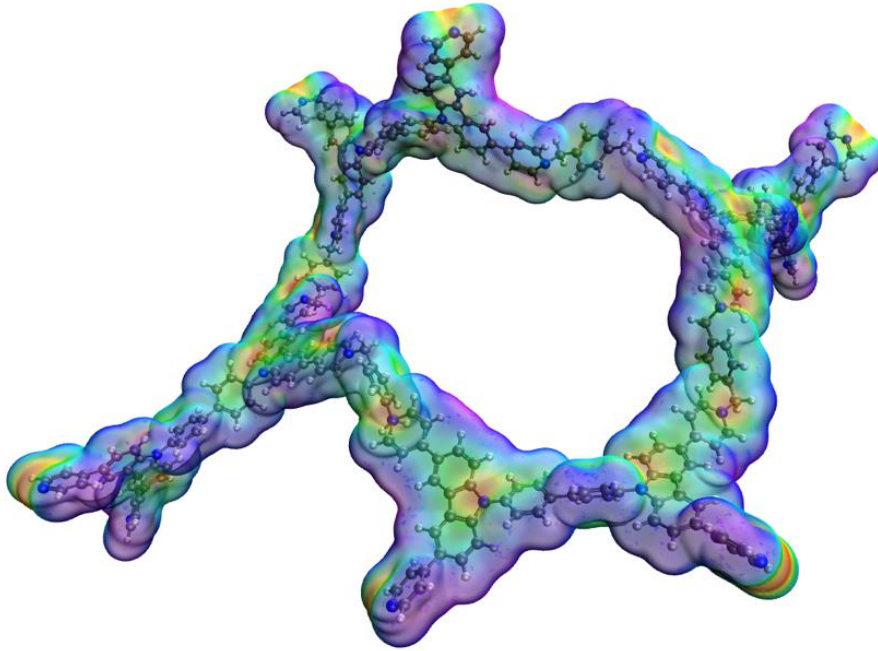
COF-MB-TP(CBP)'nin elektrokimyasal ve optik değerleri (SHE ve Ag/AgCl'ye göre belirlenen potansiyel).

	Yükseltgenme Başlangıç Potansiyeli (V) vs Ag/AgCl	Yükseltgenme Başlangıç Potansiyeli (V) vs SHE	İndirgenme Başlangıç Potansiyeli (V) vs Ag/AgCl	İndirgenme Başlangıç Potansiyeli (V) vs SHE	*HOMO (eV) vs Ag/AgCl	**HOMO (eV) vs SHE	*LUMO (eV) vs Ag/AgCl	**LUMO (eV) vs SHE	E _g (eV)	E _g ^{opt} (eV)	E _g ^{opt} (eV) TiO ₂ on FTO
COF-MB-TPCBP	0.85	1.08	-0.65	-0.42	-5.24	-5.47	-3.74	-3.97	1.50	2.41	2.51

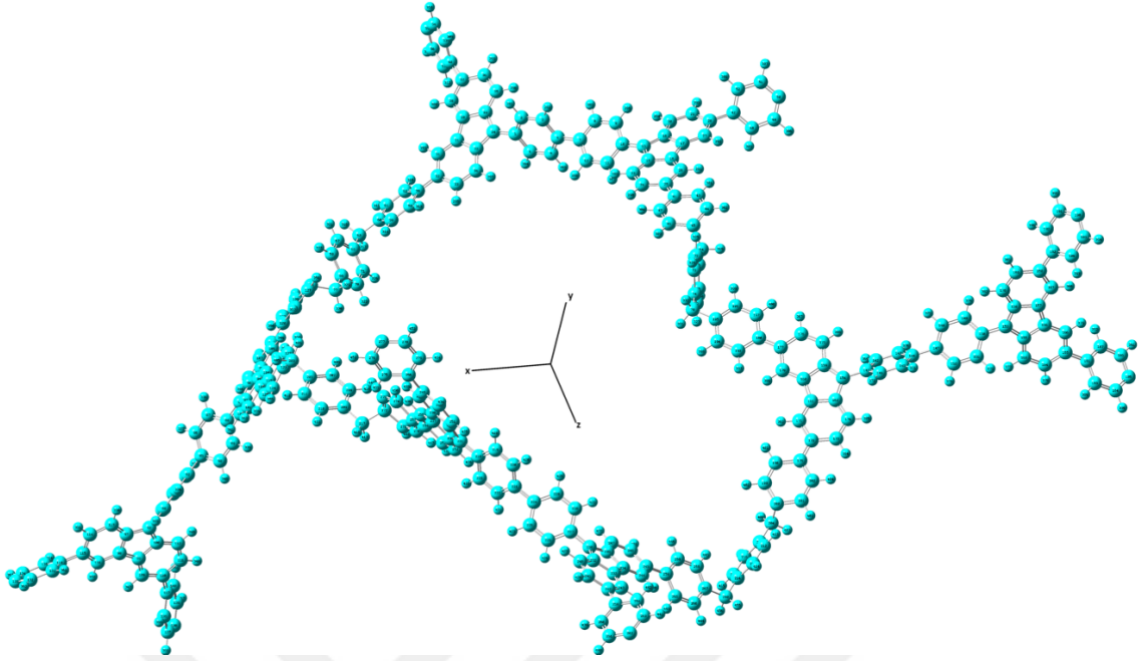
COF-MB-TP(CBP)'nin yük dağılımı ve geometrik optimizasyonu, DFT hesaplamaları ile belirlenmiştir. DFT sonuçlarına göre, yapı bipolar bir davranış sergilemekte ve yük dağılımı hem pozitif (boşluk) hem de negatif (elektron) yüklerin taşınmasıyla gerçekleşmektedir (Şekil 63). Ayrıca, dengeli yük dağılımı, düzenli ve verimli bir yük taşınmasını artırarak COF'un fotokatalitik yeteneğini yükseltmektedir. Karbazol ve viyolojen birimlerini içeren donör-akseptör TPCBP elektroaktif yapıları arasındaki metilbenzen köprü birimleri, tekrar eden birimler arasında yakınlık sağlayarak yüklerin etkili bir şekilde delokalizasyonunu kolaylaştırmada önemli bir rol oynamaktadır. Hesaplamalara göre, elektronların COF-MB-TP(CBP) içinde piridinyum biriminde lokalize olduğu, diğer bölgelerin ise göreceli olarak pozitif yüklü olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 64). Elektrofiller ve nükleofillerin homojen dağılımı, HOMO ve LUMO arasında COF'un yük dağılımını desteklemektedir. Moleküler düzenleme, COF-MB-TP(CBP) yapısının spesifik yüzey alanı, gözenek yapısı, termal kararlılık ve elektriksel iletkenlik gibi temel özelliklerini etkilediği için HER verimliliğini belirlemede önemli bir parametredir (Das vd., 2017). Şekil 65, üç boyutlu kartezyen koordinatlarda tekrar eden bir çerçeve yapısının pozisyonunu göstermektedir. Bu çalışmada, elektroaktif birimler arasında köprü olarak alkil zincirleri yerine aromatik bir köprü kullanılmıştır. Tablo Ek 1, bir tekrarlayan kafes yapısındaki her atomun bağ uzunlukları, bağ açıları ve x-y-z koordinat düzlemindeki pozisyonları hakkında ayrıntılı bir bilgi sunmaktadır. COF'un tasarımı, yapı içinde yük transferine katkıda bulunmakla kalmayıp, aynı zamanda çerçeve yapısının esnekliğini kısıtlayarak rijit bir karakter kazandırmaktadır.



Şekil 63. B3LYP/6-31G seviyesinde COF-MB-TP(CBP)'nin teorik HOMO-LUMO yük dağılımı.

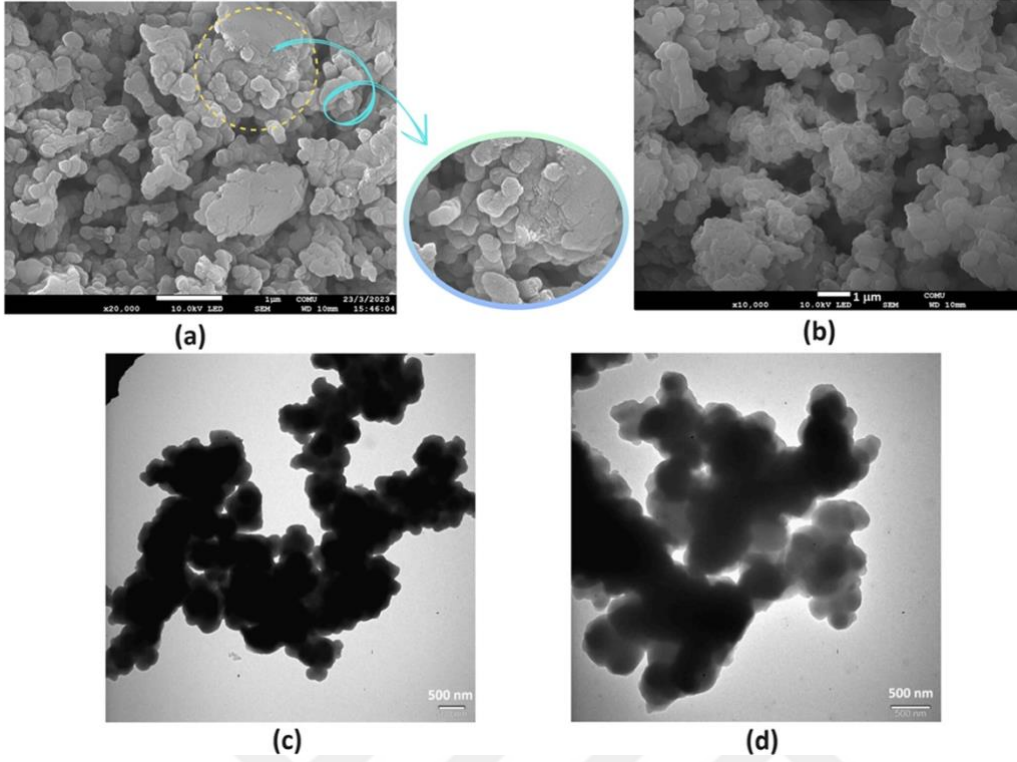


Şekil 64. COF-MB-TP(CBP)'nin elektron yoğunluk dağılımı.



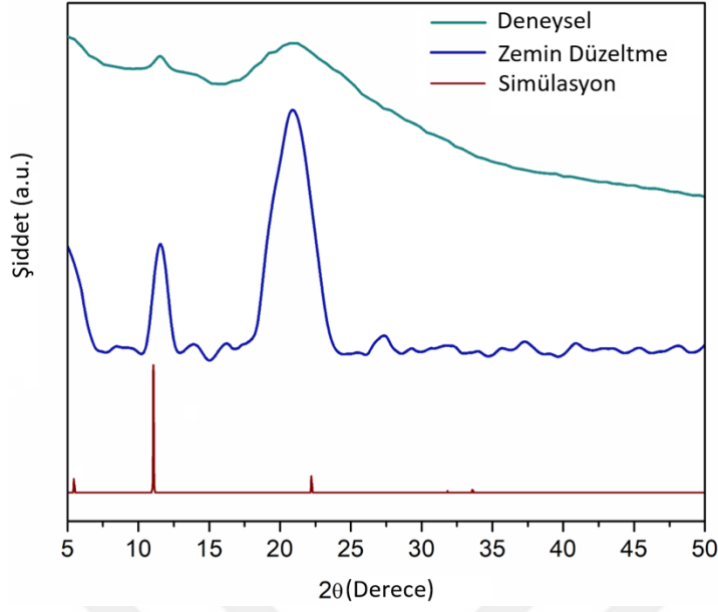
Şekil 65. COF-MB-TP(CBP)'nin üç boyutlu düzlemde görünümü ve atomların dağılımı.

COF-MB-TPCBP tozunun morfolojisini incelemek için SEM ve TEM ölçümleri kullanılmıştır (Şekil 66). Ayrıca, hidrojen üretim süreci sonrasındaki morfoloji değişimi de incelenmiştir. Fotokatalitik işlem öncesinde katalizör morfolojisi, farklı boyutlarda süngerimsi agregaların varlığını göstermektedir. Agregaların oluşumunun genellikle fotokatalitik süreçler üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Gan vd., 2018). Ancak burada, agregalar üzerindeki mezogözeneklerin fotokatalitik süreçte etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, büyük agregaların elektronların daha fazla delokalize olmasını sağlayarak daha verimli bir yük transferine ve redoks reaksiyonlarına katılımına olanak tanıyabileceği düşünülmektedir.

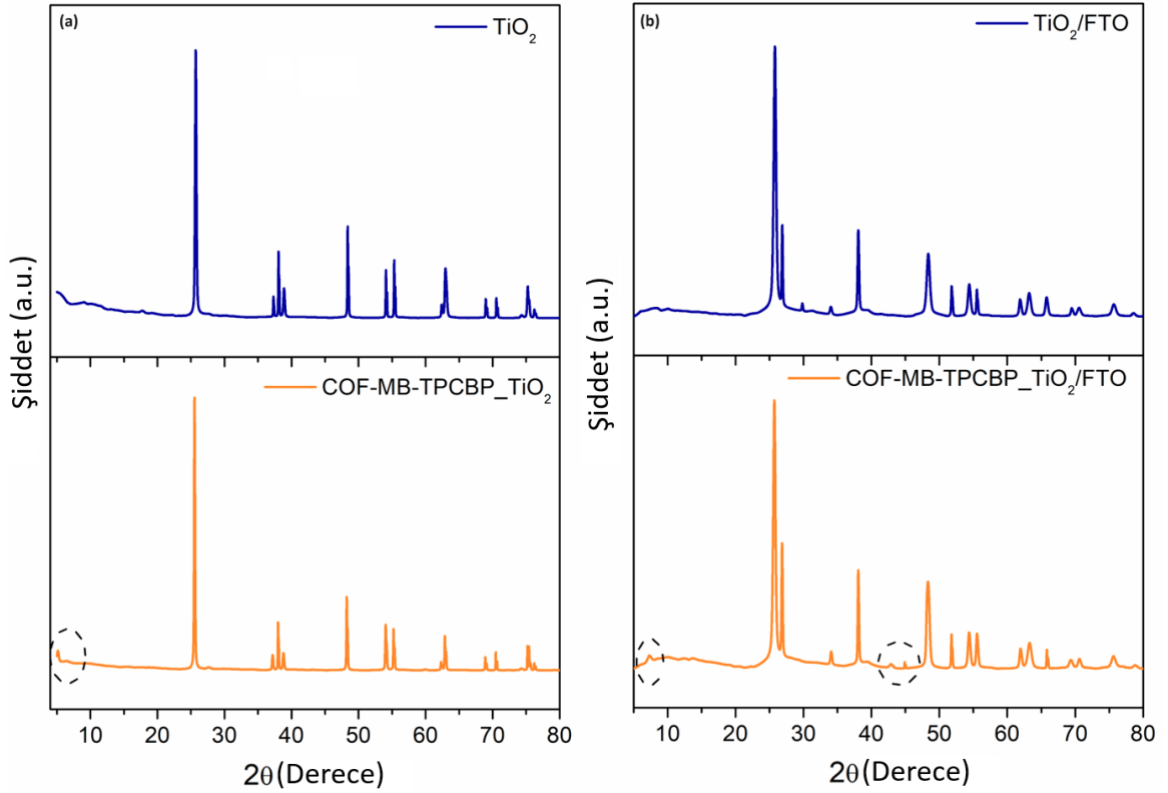


Şekil 66. (a) COF-MB-TP(CBP) tozunun ve (b) fotokatalitik kararlılık testinden sonra SEM görüntüleri (c) COF-MB-TPCBP tozunun ve (d) fotokatalitik kararlılık testinden sonra TEM görüntüleri.

COF-MB-TPCBP'nin kristal yapısı, deneysel XRD deseni ve XRD simülasyon programı VESTA (Elektronik ve Yapısal Analiz için Görselleştirme) kullanılarak aydınlatılmıştır (Şekil 67). Özellikle $2\theta = 5,27^\circ$, $11,56^\circ$ ve $20,36^\circ$ civarında gözlemlenen pikler, yapının kristalin doğasını doğrulamaktadır. Ayrıca hem simüle edilen hem de toz örneklerin XRD desenleri, deneysel sonuçlarla eşleşmektedir. COF yapısının çözünür fraksiyonunun TiO_2 tozuna ve TiO_2/FTO yarı iletkenine adsorpsiyonu ile üretilen COF-MB-TPCBP_ TiO_2 ve COF-MB-TPCBP_ TiO_2/FTO elektrotlarının deneysel XRD desenleri de incelenmiştir (Şekil 68). COF-MB-TPCBP yapısının adsorpsiyonu sonrasında, yalın durumlarına kıyasla hem TiO_2 tozu hem de elektrot yüzeylerinde yeni piklerin ortaya çıkışı, malzeme ile TiO_2 yarı iletkeni arasındaki etkileşimin kanıtıdır.

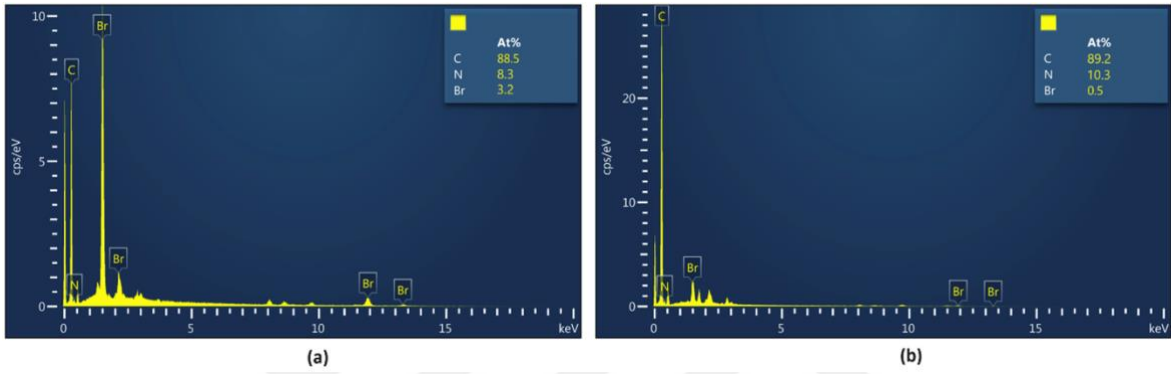


Şekil 67. COF-MB-TP(CBP) tozunun XRD desenleri.



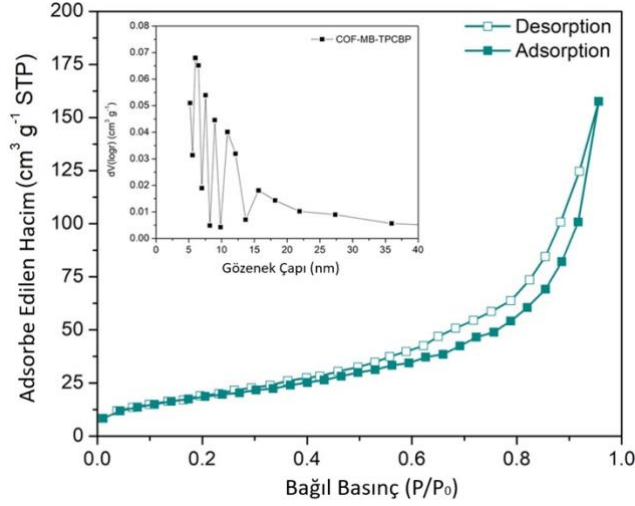
Şekil 68. (a) TiO₂ tozu ve COF-MB-TPCBP TiO₂'nin; (b) TiO₂/FTO yalın elektrot ve COF-MB-TPCBP TiO₂/FTO elektrotun XRD desenleri.

Tekrar kullanılabilirlik deneylerinden sonra, COF-MB-TP(CBP)'nin süngerimsi yapısı bozularak aktif birimlerin etkinliğinin azalmasına yol açmıştır. Diğer taraftan, fotokatalitik hidrojen üretimi piridinyum bromür tuzları üzerinden gerçekleştiği için, reaksiyon sırasında bromür karşıt iyonlarının tüketilmesi beklenmektedir. SEM-EDX sonuçları, yapıda bulunan bromür karşıt iyonlarının önemli ölçüde azaldığını kanıtlamıştır (Şekil 69).



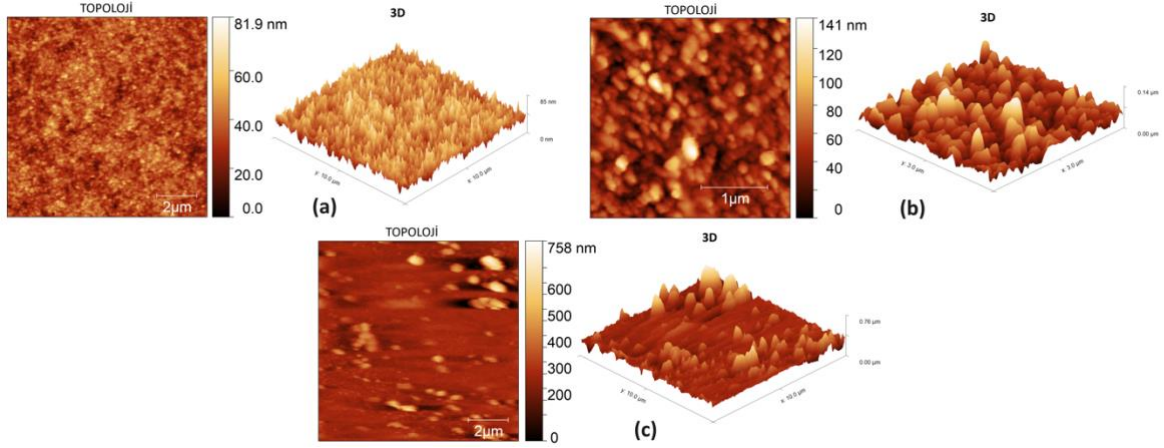
Şekil 69. (a) COF-MB-TP(CBP) ve (b) fotokatalitik kararlılık testinden sonrasında EDX desenleri.

COF-MB-TP(CBP)'nin gözenekliliği ve yüzey alanı, 77 K'de N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile incelenmiştir (Şekil 70). IUPAC'a göre, izoterm, mezogözenekli malzemeler için tipik olan bir H3 tipi histerisis döngüsü ile tip IV izoterm özellikleri göstermektedir. COF-MB-TP(CBP)'nin Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı 127,9 m²/g olarak ölçülmüştür. Barrett–Joyner–Halenda (BJH) yöntemiyle elde edilen gözenek boyutu dağılımında, COF-MB-TP(CBP) için 6,1, 7,6, 8,9 ve 10,9 nm'de yoğunlaşan pikler gözlenmiştir (Şekil 70 iç grafik).



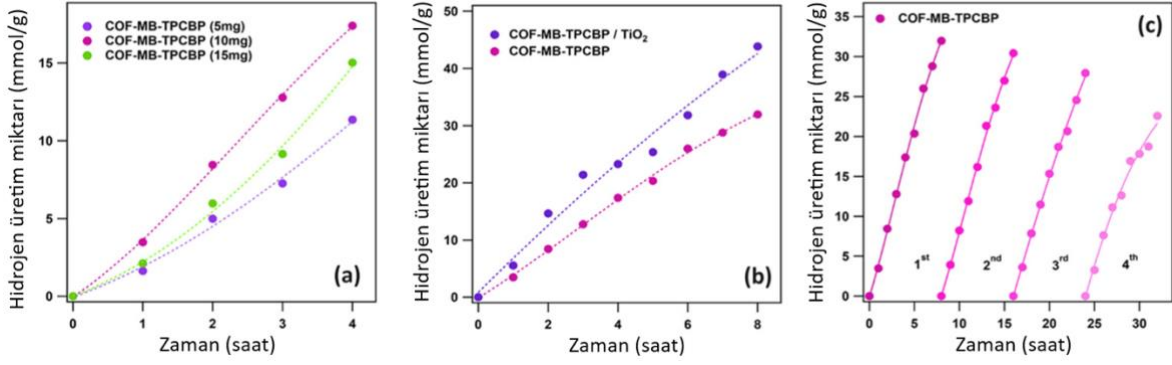
Şekil 70. COF-MB-TP(CBP)'nin N₂ adsorpsiyon izotermi.

AFM tekniği, COF-MB-TPCBP_TiO₂ elektrot morfolojisinin foto-elektrokatalitik hidrojen üretim süreci üzerindeki etkisini belirlemek için kullanılmıştır (Şekil 71). Yüzeyde oluşan film, elektrot yüzeyinin kaplanması ve moleküler düzeydeki etkileşimin nasıl gerçekleştiğini göstermesi açısından önemlidir. AFM görüntülerine göre, TiO₂ elektrot yüzeyinin belirli bir topografik pürüzlülük sergilediği ve katalizörün düzenli bir şekilde istiflenmiş, yüksek gözenekli bir film yüzeyi oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ortalama 20-50 nm boyutlarında nanoparçacıklara sahip yalın TiO₂ elektrotun gözeneklerinin olduğu ve yüzey yüksekliğinin daldırma kaplama yöntemiyle katalizörün yüzeye birikmesinden sonra yaklaşık 800 nm'ye çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, SEM ve TEM görüntülerinde de görüldüğü gibi, parçacıkların yüzeyde yaklaşık 2 µm boyutlarında lokal olarak biriktiği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, dolmuş gözenekler yüklerin kolay transferini sağlamış ve foto-elektrokatalitik reaksiyonlarda daha verimli bir elektron taşınmasını mümkün kılarak hidrojen üretiminde bir artışa yol açmıştır.



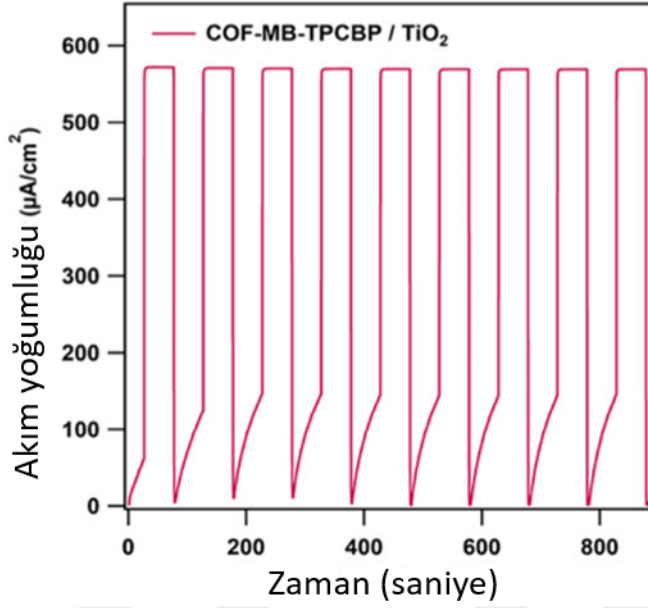
Şekil 71. (a) Yalın TiO₂ elektrodun, (b) cam yüzeyindeki COF-MB-TP(CBP) filminin ve (c) TiO₂ elektrot üzerindeki COF-MB-TP(CBP) filminin AFM görüntüleri.

COF-MB-TP(CBP) fotokatalizörünün HER performansı, trietanolamin (TEOA) varlığında görünür ışık aydınlatması altında araştırılmış ve gaz kromatografisi (GC) ile incelenmiştir. Farklı miktarlarda COF-MB-TP(CBP) fotokatalizörü (5, 10 ve 15 mg) ile dört saatlik test süresince görünür ışık aydınlatması altında hidrojen aktiviteleri incelenmiştir (Şekil 72). Bu bağlamda, 10 mg fotokatalizör miktarı ile HER aktivitesi 4 mmol g⁻¹ h⁻¹'ye belirgin şekilde artmıştır. Daha fazla fotokatalizör eklenmesi HER aktivitesini artırmamıştır. Ek olarak, COF-MB-TP(CBP)'nin TiO₂ yarı iletkenine adsorpsiyonunun HER performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. COF-MB-TP(CBP) TiO₂ yüzeyine adsorplandığında HER performansı 5,5 mmol g⁻¹ h⁻¹'ye ulaşmış ve bu değer, yalın COF-MB-TP(CBP)'ye kıyasla yaklaşık 1,4 kat daha yüksek bir HER performansı göstermiştir. Ayrıca, COF-MB-TP(CBP)'nin HER performansının tekrar kullanılabilirliğini test etmek için dört döngü boyunca hidrojen üretim miktarı incelenmiştir. Fotokatalizör aktivitesini bu test sonrasında %29,39'luk hafif bir azalma ile büyük ölçüde korumuştur. Sürekli devam eden HER reaksiyonu sonrası, toplam hidrojen üretim miktarı COF-MB-TP(CBP)-TiO₂ için 43,3 mmol g⁻¹ olarak belirlenmiştir.



Şekil 72. Fotokatalitik HER deneyi: (a) Fotokatalizör miktarı parametresi, (b) Yalın COF-MB-TP(CBP)'nin HER aktivitesinin COF-MB-TP(CBP)_TiO₂ ile karşılaştırılması, (c) COF-MB-TP(CBP)'nin 4 döngü boyunca yeniden kullanılabilirlik testi.

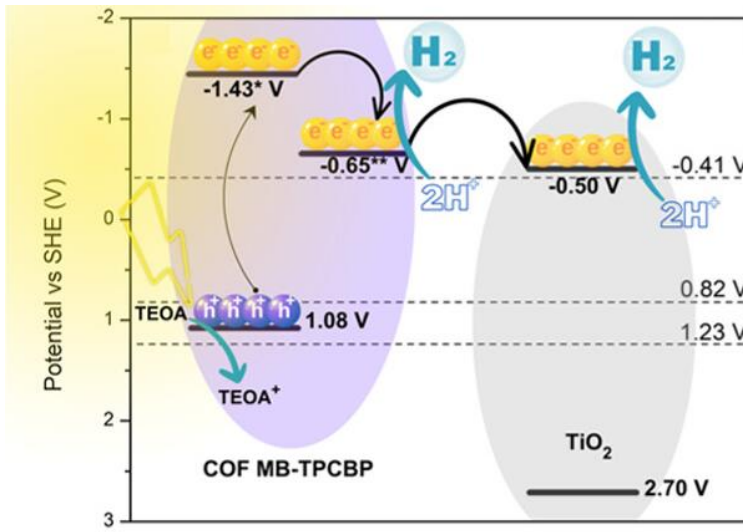
COF-MB-TP(CBP)'nin -1,2 V (vs. Ag/AgCl) potansiyelindeki fotoakım-zaman tepkisi, görünür ışık altında tekrar eden çalışmalarda foto-üretilen yük taşıyıcılarının özelliklerini ortaya koymuştur (Şekil 73). Genel olarak, daha yüksek fotoakım yoğunluğu, foto-üretilen e⁻/h⁺ çiftlerinin daha yüksek ayrışma ve transfer verimliliğini ifade eder (Clarke ve Durrant, 2010). Sonuçlar, COF-MB-TP(CBP)'nin foto-elektrokatalitik hidrojen üretimi için yüksek e⁻ hareketliliği ve itici kuvvete sahip olduğunu göstermiştir. TiO₂ ve COF arasındaki adsorpsiyon ve sinerjik etkilerin, foto-üretilen elektron ve boşlukların rekombinasyon hızını azaltarak COF-MB-TP(CBP)-TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini artırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, katalizör ile TiO₂ arasındaki yakın ve uyumlu LUMO seviyeleri, maksimum indirgeme potansiyelini koruyarak fotokatalitik sistemlerin verimliliğini artırmıştır. Son olarak, COF-MB-TP(CBP)'nin fotoaktivitesi, güneşten hidrojene dönüşüm (STH) verimliliği ve görünür kuantum verimliliği (AQE) parametreleri kullanılarak incelenmiştir. STH verimliliği %10,31 olarak bulunmuş ve COF-MB-TP(CBP) fotokatalizörünün AQE'si 420 nm ve 470 nm dalga boylarında sırasıyla %19,2 ve %51,9'a ulaşmıştır.



Şekil 73. TEOA (%5) ve Na₂SO₄ (0,1 M) çözeltisi içinde pH 9’da COF-MB-TP(CBP)_TiO₂ için fotoakım yanıtı.

Önerilen HER mekanizmasına göre, ışık COF-MB-TP(CBP)’nin HOMO seviyesindeki elektronların foton absorpsiyonuna neden olur ve bu elektronlar HOMO’dan LUMO’ya geçiş yaparken, foto-uyarılma sonucu oluşan boşluklar HOMO seviyesinde kalır (Şekil 74). Işık absorpsiyonunda kırmızıya kayma, güneş enerjisinden daha verimli faydalanmak için yaygın bir stratejidir. Bu uyarılmış yükler ayrıştığında, daha fazla eksiton ve serbest yük taşıyıcıları oluşur (Y. Xu vd., 2020). Fotokatalitik hidrojen üretim sürecinde, itici kuvvet ışık tarafından sağlanır; dolayısıyla, LUMO seviyesinin belirlenmesi optik bant aralığı ile doğrudan ilişkilidir. Bu süreçte, eksiton difüzyon uzunluğu kritik bir parametredir ve dar bant aralığına sahip donör-akseptör tipi katalizörlerde kısa eksiton difüzyon uzunluğu, rekombinasyona yol açarak verimliliği önemli ölçüde azaltabilir veya tamamen engelleyebilir (Xie vd., 2021). COF-MB-TP(CBP) katalizör sisteminde uyarıldığı durumda, nötr haldeyken elektron donör ve akseptör birimleri etkileşim göstermediği için, donör birimden akseptörün LUMO seviyesine dolaylı elektron transferi gerçekleşebilir. Bu durum, özellikle organik fotovoltaikler (OPV) ve fotokatalitik hidrojen üretimi gibi uygulamalar için rekombinasyonu önlemek adına ideal bir stratejidir (Wadsworth vd., 2020). Genel mekanizma, fotokatalitik hidrojen üretim sürecinin verimliliğini optimize etmek için elektrokimyasal ve fotokimyasal bant aralıkları arasındaki etkileşimin kritik rolünü vurgulamaktadır. Bu uyarılmış durum etkileşimi sayesinde, COF yapısı tek başına

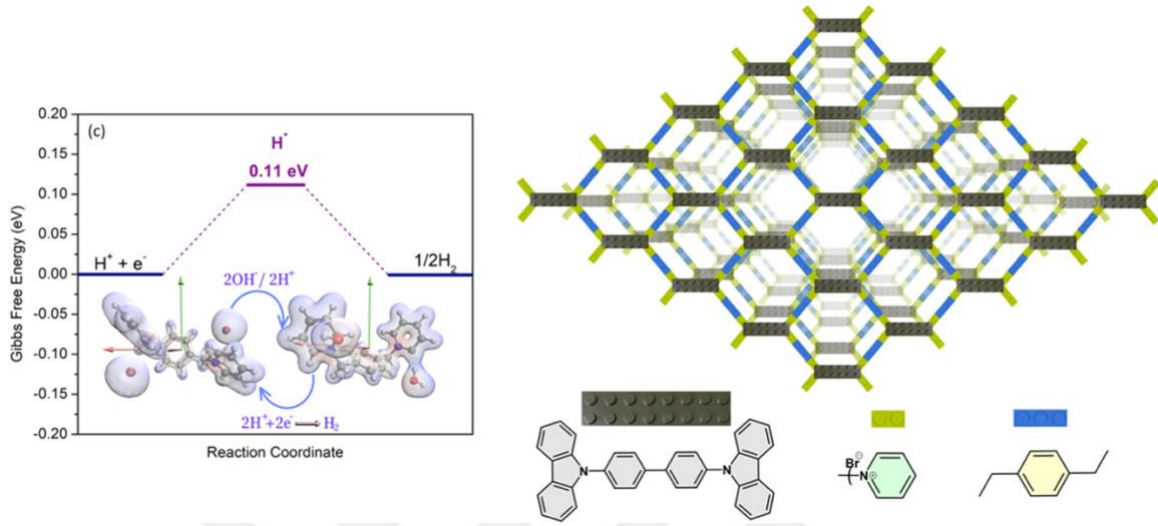
fotokatalitik süreçle etkili bir şekilde hidrojen üretebilir. Ayrıca, COF ile TiO₂'nin LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkının ideal bir değerde (0,15 eV) olması uyarılmış durumda etkili elektron transferini kolaylaştırabilir. Böylece, n-tipi bir yarı iletken olan TiO₂ üzerine COF adsorpsiyonu, katalizörün LUMO seviyesinden TiO₂'nin LUMO seviyesine transfer edilen foto-uyarılmış elektronları olumlu şekilde etkileyerek HER aktivitesini artırmıştır. Ayrıca, TEOA'nın oksidasyon kabiliyeti sayesinde, COF-MB-TP(CBP) yapısının HOMO seviyesindeki foto-uyarılmış boşlukların (h⁺) yenilenmesi için kullanılmıştır.



Şekil 74. Görünür ışık altında COF-MB-TP(CBP) için önerilen fotokatalitik HER mekanizması.

Fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyon adımları üçlü bir diyagram ile yorumlanmıştır (Şekil 75). Bu diyagram başlangıç durumu ($H^+ + e^-$), geçiş durumu (adsorplanmış H^*), ve nihai ürün olan H_2 'yi içermektedir. Viyolojenler etkili OH^- iletken malzemeler olarak bilinmektedir (Bird ve Kuhn, 1981). Bu bağlamda, multipiridinyum esaslı COF-MB-TP(CBP) yapısındaki Br^- karşı iyonları, OH^- iyonlarıyla yer değiştirerek serbest H^+ iyonlarının birleşmesine ve H_2 oluşumuna katkıda bulunur. Ara durumun Gibbs serbest enerjisi (ΔG_{H^*}) fotokatalitik H_2 üretim hızının önemli bir göstergesi olarak kabul edilir. Katalizörün aktive edilmiş Gibbs serbest enerjisi HER aktivitesinin belirleyici bir faktörü olarak görülmektedir. Bariyer enerjisinin ideal değeri sıfırdır. COF-MB-TP(CBP)'de hidrojen oluşumunda etkili olan piridinyum aktif bölgelerinin yalın ve adsorbe edilmiş

durumları için DFT enerji hesaplamaları yapılmıştır. Bu bağlamda, H₂ oluşumu için 0,11 eV'luk enerji bariyeri, HER aktivitesiyle tutarlıdır.

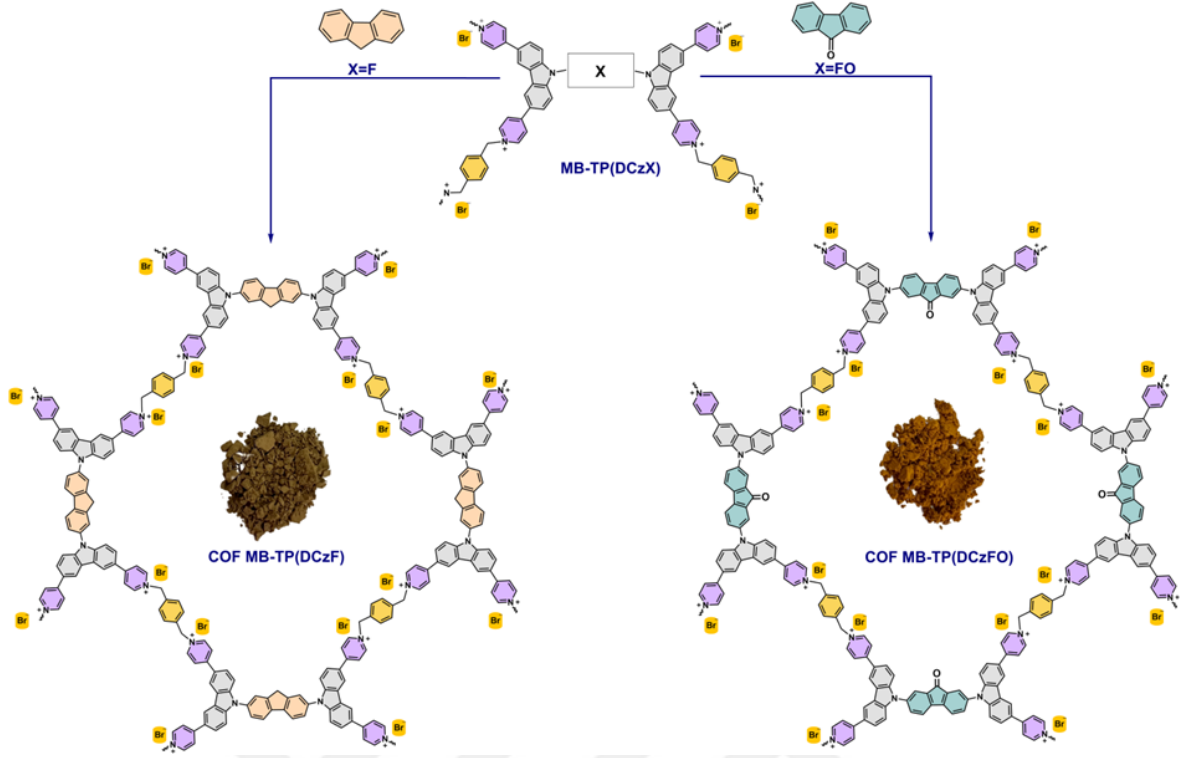


Şekil 75. COF-MB-TPCBP için serbest enerji diyagramı ve COF-MB-TPCBP'nin tekrarlayan yapısal birimleriyle şematik gösterimi.

Sonuç olarak, COF-X-TP(CBP) [X: Etil (E), Bütil (B), Hegzil (H) ve Metil benzen (MB)] serisiyle elde edilen tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında, rijit bir köprü yapısının (MB) COF iskeletine dahil edilmesi, alkil zincirli COF'lar arasında en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olan COF-B-TP(CBP)'den yaklaşık 4 kat daha yüksek bir HER performansı sergilemiştir. Bu nedenle, COF yapılarındaki merkez fotoaktif yapı değişiminin etkisi, MB köprü birim kullanılarak incelenmiştir.

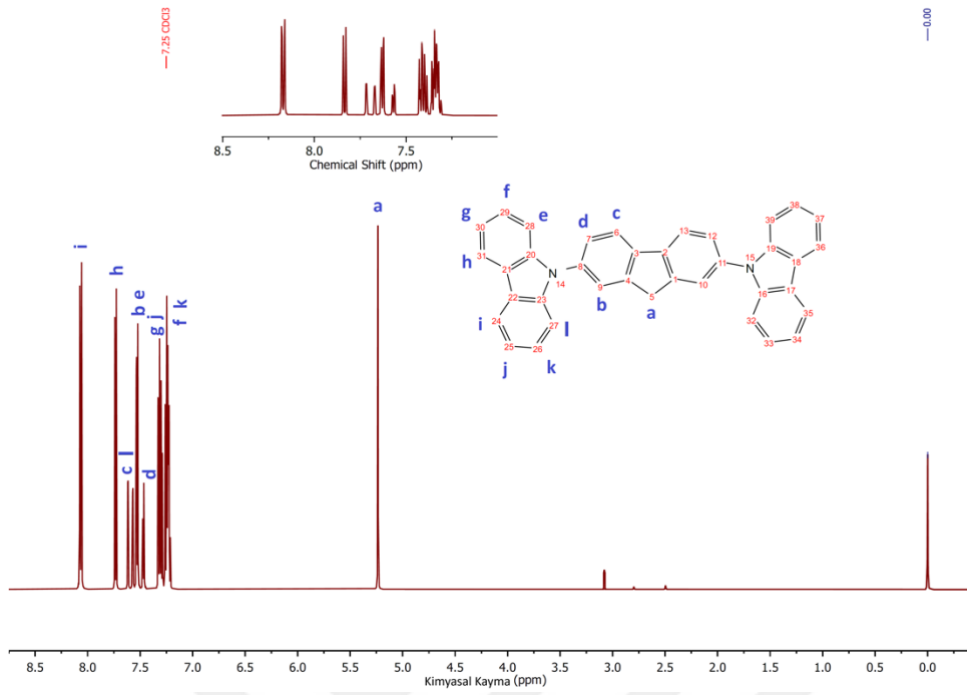
4.2. COF-MB-TP(DCzX) [X: FO, BT ve DBT-SS]

Bu grupta ilk olarak, merkezde su ile hidrojen bağı yapabilecek florenon birimleri içeren hidrofilik karakteri artırılmış bir kafes yapı olan COF-MB-TP(DCzFO)'nun HER aktivitesi incelenmiştir. Burada hidrofilik etkiyi incelemek adına model COF olarak merkezde floren birimi içeren COF-MB-TP(DCzF)'nin sentezi gerçekleştirilmiştir ve fotokatalitik hidrojen üretim performansı COF-MB-TP(DCzFO) ile kıyaslanmıştır (Şekil 76).

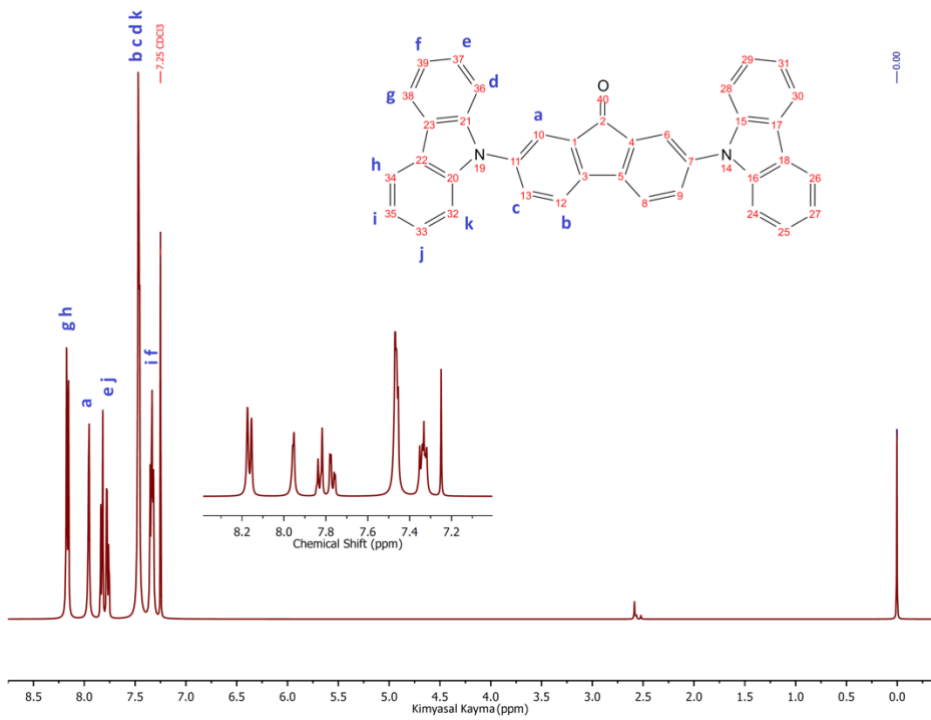


Şekil 76. COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun sentez şeması.

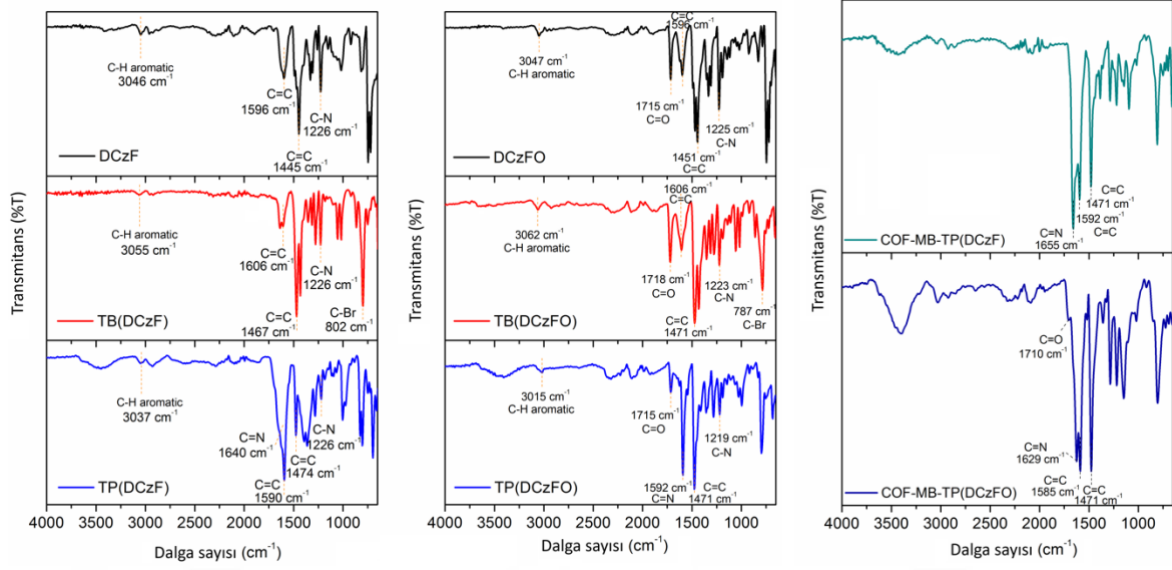
Viyolojen esaslı TP(DCzF) ve TP(DCzFO) monomerleri, 1,4-Bis(bromometil)benzen) ile muamele edilerek solvotermal reaksiyon koşulları altında COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) hazırlanmıştır. Çözünür öncüler DCzF ve DCzFO, hem $^1\text{H-NMR}$ hem de Fourier-dönüşüm infrared (FT-IR) teknikleri kullanılarak karakterize edilirken, sonraki adımlardan elde edilen ara ürünler yalnızca FT-IR ile analiz edilebilmiştir. Sonuçlar, tüm öncüllerin yanı sıra COF-MB-TP(DCzF) ile COF-MB-TP(DCzFO) yapıların başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamıştır (Şekil 77-79). 1600 cm^{-1} civarında gözlemlenen pikler, COF yapılarına özgü bir özellik olan piridinyum ($-\text{C}=\text{N}^+-$) grubuna atfedilmiştir (Şekil 79). Ayrıca, 1710 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, özellikle COF-MB-TP(DCzFO) yapısında bulunan keton grubunun $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi ile ilişkilendirilmiştir. Her iki COF da fiziksel olarak adsorbe edilmiş suya atfedilen 3400 cm^{-1} civarında geniş bir pik sergilemektedir. Bu pik, daha hidrofilik bir yapıya sahip olması nedeniyle COF-MB-TP(DCzFO)'da daha şiddetlidir (Z. Wang vd., 2018).



Şekil 77. Kloroform-D1’de (400 MHz, 298 K) kaydedilen 2,7-Bis(karbazol-9-il)fluorenin (DCzF) ¹H-NMR spektrumu.

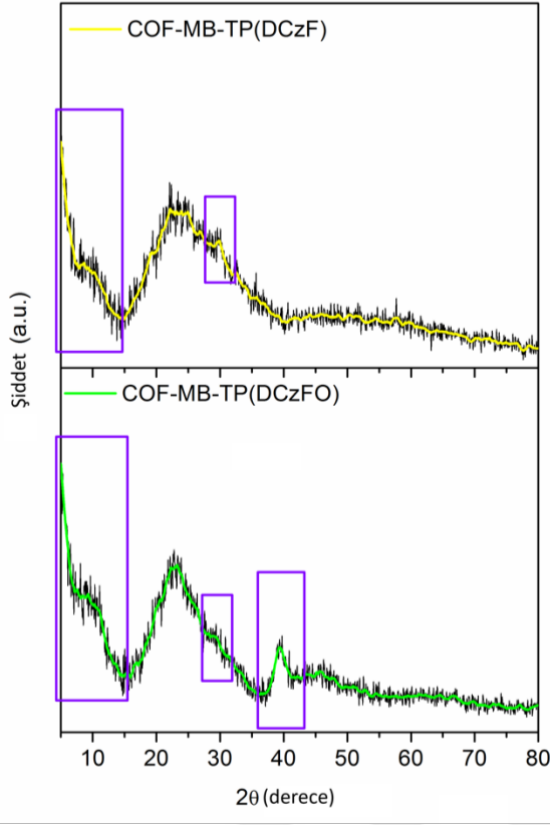


Şekil 78. Kloroform-D1’de (400 MHz, 298 K) kaydedilen 2,7-di(9H-karbazol-9-il)-9H-fluoren-9-onun (DCzFO) ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 79. (a) COF-MB-TP(DCzF)'nin öncül monomerlerinin FT-IR spektrumu, (b) COF-MB-TP(DCzFO)'nun öncül monomerlerinin FT-IR spektrumu ve (c) COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun FT-IR spektrumu.

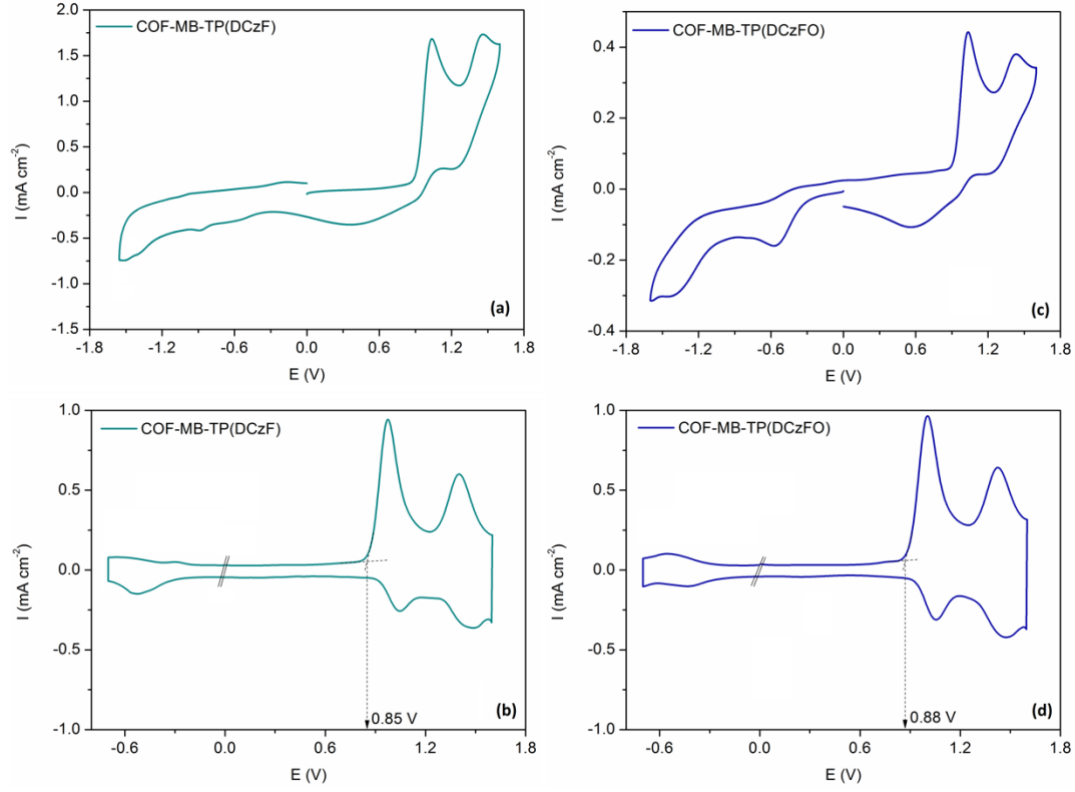
XRD desenlerinden, COF-MB-TP(DCzFO)'nun özellikle $2\theta = 10^\circ$ 'de gözlemlenen daha güçlü pik, COF-MB-TP(DCzF)'ye kıyasla daha yüksek kristalinitesi olduğunu göstermiştir (Şekil 80). Bu artan kristalinite özelliği, daha uzun düzenli yapı ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, COF-MB-TP(DCzFO)'daki ana tekrarlayan birim olan TP(DCzFO)'lar arasındaki daha güçlü π - π^* yığılması stabilitesine de katkıda bulunmuştur.



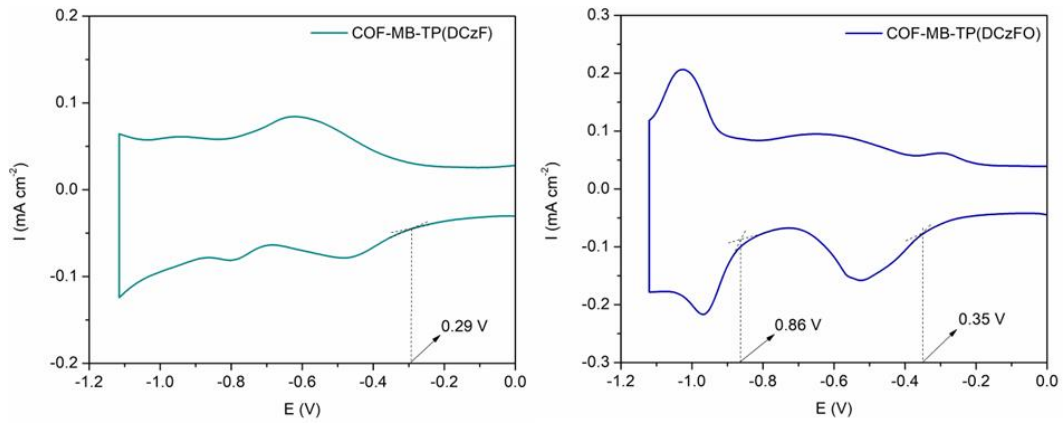
Şekil 80. COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) yapılarının PXRD desenleri.

COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) moleküllerinin sentezlenmesinin ardından, çözünebilir fraksiyonlar metanol ile Soxhlet ekstraksiyonu kullanılarak ayrıldı. Bu yapıların redoks potansiyel başlangıçlarını belirlemek için DPV ve CV teknikleri kullanıldı (Şekil 81). Anodik taramalarda yaklaşık 1,00 ile 1,45 V (Ag/AgCl'ye göre) arasında iki farklı oksidasyon piki gözlemlendi. Bu pikler daha önceki COF yapılarda da ortak olan, TP(DCzF) ve TP(DCzFO) yapı taşlarındaki karbazol radikal katyonu ve dikatyon gruplarına aittir. CV'nin katodik taramasında, COF'ların sınırlı çözünürlüğü nedeniyle viyolojen katyon pikleri tespit edilemezken, bu pikler 10 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilen DPV ölçümlerinde net bir şekilde gözlemlendi (Şekil 82). COF'ların asimetrik düzenlenmesinden kaynaklanan yüksek intramoleküler etkileşimler nedeniyle, viyolojenlerin indirgenmesi sırasında oluşan radikal katyon (V^+/V^{2+}) ve nötr türler (V^0/V^+), tek bir geniş pik olarak -0,60 V civarında gözlemlendi. Burada, COF-MB-TP(DCzFO) yapısında karbazol ve viyolojen gruplarına ilişkin indirgeyici ve yükseltgeyici potansiyellere ek olarak, fluorenondaki C=O grubuna ait olan ikinci bir indirgenme piki, uyarılmış durumdaki elektronların viyolojen

üzerine transferi için ara bir basamak sağladığı düşünülmektedir. Bu durum, uyarılmış durumdaki yük taşıma etkinliğini artırarak HER verimliliğine de katkı sağlayabilir.

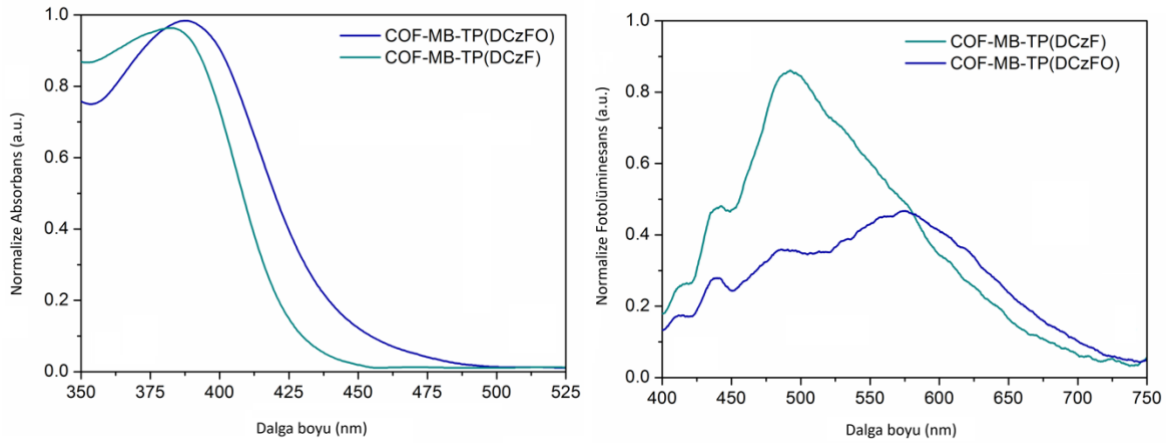


Şekil 81. (a-b) Ag/AgCl referans elektrota karşı, 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisindeki COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) tozlarının CV ve (d-e) DPV eğrileri.



Şekil 82. 10 mV s⁻¹ tarama hızı ve genişletilmiş potansiyel aralığında COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun DPV eğrileri.

Ayrıca, COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun optik karakterizasyonu UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 83). Çözünebilir fraksiyonların damlatma yöntemiyle cam alt tabakalar üzerine kaplanmasıyla elde edilen katı faz UV-Vis absorpsiyon spektrumları, COF-MB-TP(DCzFO)'nun COF-MB-TP(DCzF)'ye kıyasla yaklaşık 30 nm'lik bir batokromik kayma sergilediğini ortaya koymuştur. Bu kaymanın, C=O grubunun elektronik geçişler sırasında sağladığı artırılmış π - π^* etkileşimlerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. PL spektrumunda, COF-MB-TP(DCzF) nispeten daha yüksek fotoluminesans yoğunluğu sergilemiştir. Bu durum, uyarılmış durumdaki iyonik yapılar arasındaki daha güçlü etkileşimlere bağlanabilir ve bu fenomen ise rekombinasyonu tetiklemektedir. Molekül içindeki singlet eksitonların radyoatif bozunumundan kaynaklanan lüminesans nedeniyle, COF-MB-TP(DCzFO)'daki floresans söndürmesi, artan π - π^* yığılması nedeniyle gelişmiş elektronik bağlanmayı göstermektedir (Zhou vd., 2023). Bu durum, COF-MB-TP(DCzFO)'nun COF-MB-TP(DCzF)'ye göre üstün fotokatalitik hidrojen üretim performansını kısmen açıklamaktadır.



Şekil 83. Cam yüzeyindeki COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) filmlerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve fotoluminesans spektrumları.

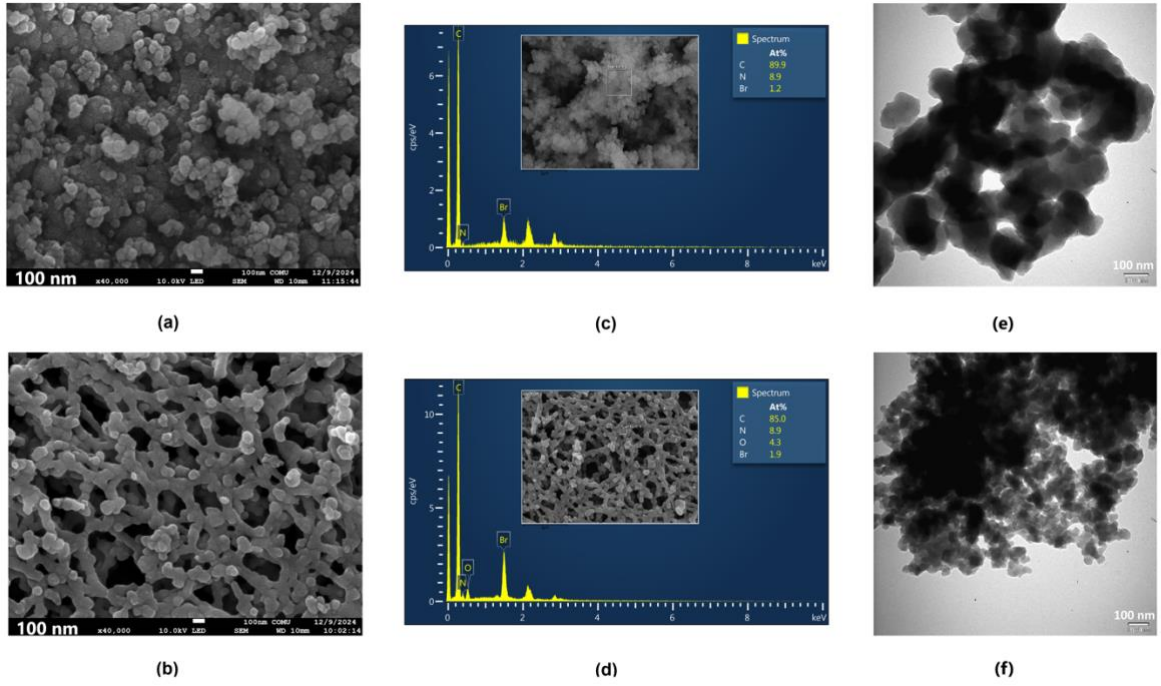
Son olarak, SHE'ye göre hesaplanan en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) değerleri, sentezlenen viyolojen esaslı COF katalizörlerinin fotokatalitik hidrojen üretimi için uygun olduğunu doğrulamaktadır (Tablo 6). Ayrıca, COF-MB-TP(DCzFO), ek bir C=O birimi oluşturarak aracı bir adım sayesinde fotokatalitik hidrojen üretim sürecinde daha etkili bir katalizördür.

Tablo 6

COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun elektrokimyasal ve optik değerleri.

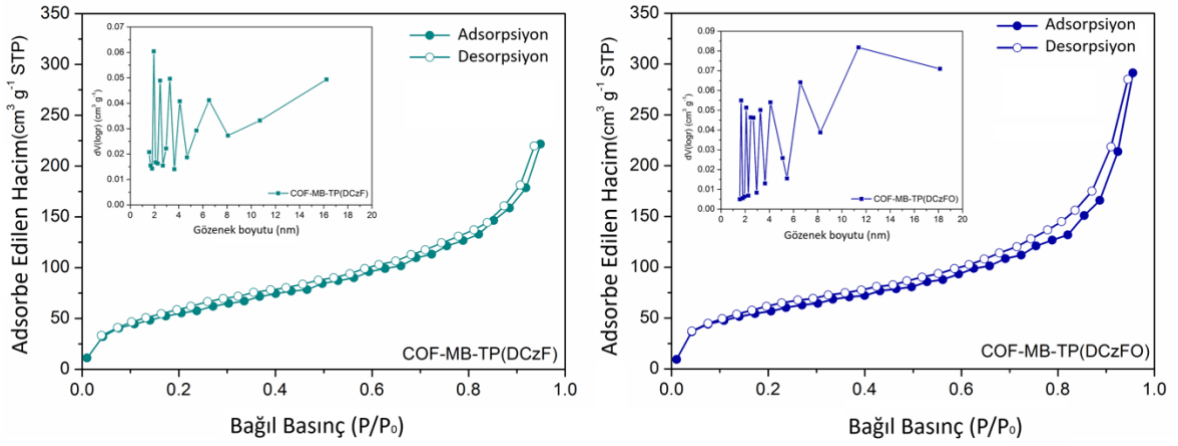
	Yükseltgenme Başlangıç Potansiyeli (V) vs Ag/AgCl	Yükseltgenme Başlangıç Potansiyeli (V) vs SHE	*HOMO (eV) vs Ag/AgCl	**HOMO (eV) vs SHE	İndirgenme Başlangıç Potansiyeli (V) vs Ag/AgCl	İndirgenme Başlangıç Potansiyeli (V) vs SHE	***LUMO (eV) vs Ag/AgCl	**LUMO (eV) vs SHE	E _{gdet} (eV)	E _{gopt} (eV)
COF-MB-TP(DCzF)	0,85	1,08	-5,24	-5,47	-0,29	-0,06	-4,04	-4,33	1,20	2,85
COF-MB-TP(DCzFO)	0,88	1,11	-5,27	-5,50	-0,35	-0,12	-4,10	-4,27	1,17	2,67

SEM ve TEM analizleri, COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) tozlarının morfolojik özelliklerini incelemek için kullanılmıştır (Şekil 84). Hidrofobik polimer katalizörlerin, genellikle bir mikron veya daha büyük boyutlarda parçacıklar oluşturarak bir araya gelme eğiliminde olduğu ve bunun fotokatalitik performansı olumsuz etkileyebileceği iyi bilinmektedir (Cao vd., 2023; Kunkel vd., 2020). SEM ve TEM görüntüleri, COF-MB-TP(DCzF)'nin farklı boyutlarda agregalar oluşturduğunu, COF-MB-TP(DCzFO)'nun ise homojen bir dağılıma sahip, iç içe geçmiş ağ benzeri bir morfoloji sergilediğini ortaya koymuştur. COF-MB-TP(DCzF)'de bu tür düzenli bölgelerin olmaması, COF-MB-TP(DCzFO)'da gözlemlenen geliştirilmiş fotokatalitik aktiviteyi açıklayan bir başka etkidir. Ayrıca, her iki katalizörde de belirlenen sünger benzeri mezogözenekli yapıların, hidrojen üretim sürecini kolaylaştırmada rol oynadığı düşünülmektedir. SEM-EDX sonuçları, COF-MB-TP(DCzFO) yapısında C=O'ya bağlı oksijenin varlığını doğrulamaktadır.



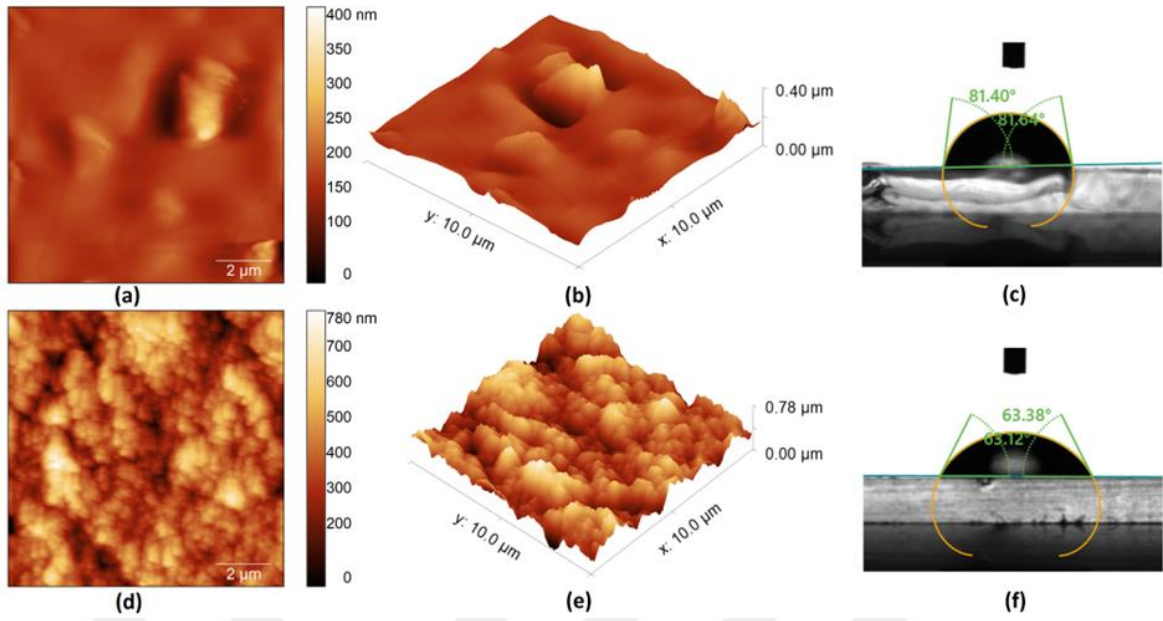
Şekil 84. (a-b) COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) tozlarının SEM görüntüleri, (c-d) EDX desenleri ve (e-f) TEM görüntüleri.

Ayrıca, COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun gözeneklilik ve yüzey alanı özellikleri, 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile incelenmiştir (Şekil 85). IUPAC sınıflandırmasına göre, izoterm, mezogözenekli malzemeler için beklendiği gibi adsorban ve adsorbat arasındaki kapiler yoğunlaşma mekanizmalarını gösteren tipik bir Tip II profili ve H3 tipi histerezis döngüsü sergilemiştir (Bhattacharjee vd., 2024; Thommes vd., 2015). Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları, COF-MB-TP(DCzF) için 155,8 m²/g ve COF-MB-TP(DCzFO) için 167,9 m²/g olarak belirlenmiştir. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemiyle yapılan gözenek boyut dağılımı analizi (Şekil 85 iç grafikler), COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) için 2-20 nm aralığında yoğunlaşan pikler ortaya koymuştur.



Şekil 85. COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) tozlarının N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları.

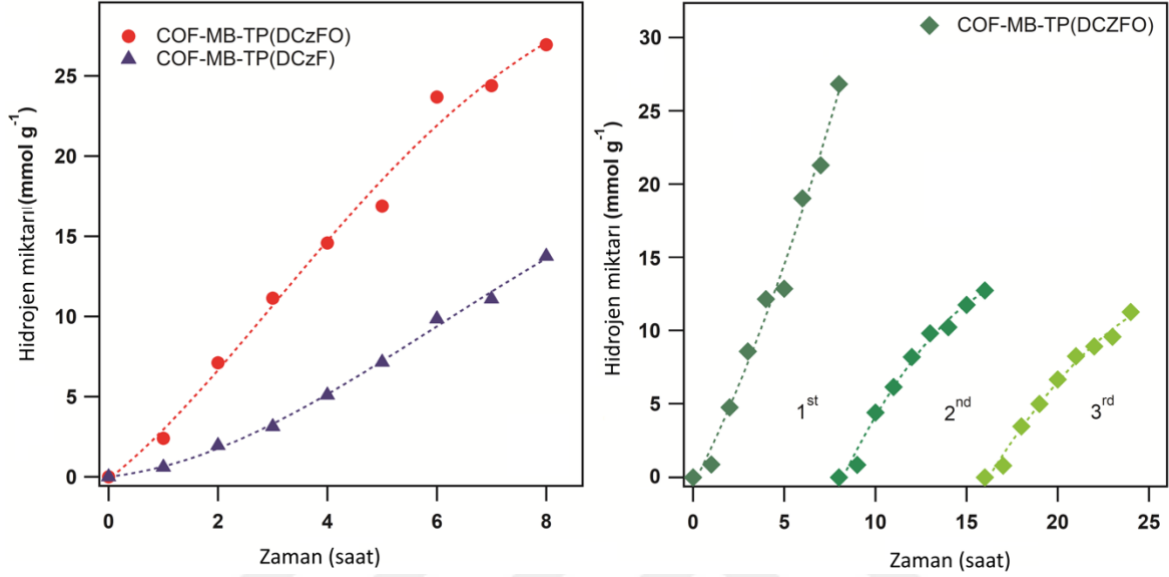
AFM tekniği, COF'ların çözünebilir fraksiyonları kullanılarak hazırlanan ince filmlerin yüzey morfolojisini ve pürüzlülüğünü analiz etmek için kullanılmıştır (Şekil 86). COF-MB-TP(DCzF) yüzeyi, yaklaşık 2 μm çapında partiküllere sahip ortalama pürüzlülük (R_a) değeri 4,2 nm olan düz bir yüzey sergilemiştir. Buna karşın, COF-MB-TP(DCzFO), karnabahar benzeri bir morfolojiye sahip oldukça gözenekli bir yüzey ve 10,2 nm R_a değeri göstermiştir. Bu sonuçlar, SEM görüntüleriyle uyumludur. Fotokatalitik hidrojen üretimi için HOMO-LUMO seviyelerinin uyumluluğu önemlidir, ancak optimum performansın sağlanabilmesi için başka parametreler de devreye girmektedir. Fotokatalitik verimliliği artırmak için katalizörlerin sulu ortamda dağılılırılığını iyileştirmek ve böylece su ile etkileşimlerini artırmak kritik öneme sahiptir (Ma vd., 2022; X. Wang vd., 2018). COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) yüzeylerinde su temas açıları, yaklaşık 81,5°'den 63,3°'ye düşmüştür. Bu durum, fluorenon merkezindeki C=O bağının su ile etkileşimi iyileştirdiğini ve hidrofilitliğini artırdığını göstermektedir. Daha az hidrofilik karaktere sahip COF-MB-TP(DCzF) partiküllerinin suda daha kolay bir araya gelme eğiliminde olması nedeniyle, COF-MB-TP(DCzF) esaslı fotokatalizörde katalizör partikülüyle etkileşime giren ışık miktarının daha düşük olması beklenmektedir (Dai vd., 2023). Bu bağlamda, karnabahar benzeri morfolojiye ve daha düşük temas açısına sahip, oldukça gözenekli COF-MB-TP(DCzFO), artan hidrofilitlik ve daha fazla yüzey erişilebilirliği göstermektedir. Bu artan yüzey alanı ve hidrofilitlik, su molekülleriyle daha verimli etkileşimleri kolaylaştırarak HER performansını artırmıştır.



Şekil 86. (a-d) COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun AFM görüntüleri, (b-e) COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun cam yüzeyindeki AFM 3D görüntüleri ve (c-f) COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) filmlerinin cam yüzeye damlatılarak elde edilen su temas açıları.

COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) fotokatalizörlerinin HER performansı, TEOA'nin kurban ajan olarak kullanıldığı ve 420 nm kesme filtresi bulunan 300 W Xe lamba altında görünür ışık ışınlaması ile değerlendirilmiştir. HER sonuçları, alkali TEOA sisteminin fotokatalitik su ayrışması için en uygun koşulları sağladığını, ancak diğer ortamlarda hidrojen üretiminin gözlenmediğini ortaya koymuştur. Bu bulgular, benzer fotokatalizör sistemleri üzerine yapılan önceki seriler ile tutarlıdır. COF-MB-TP(DCzFO), Pt ortak katalizör bulunmayan koşullarda görünür ışık ışınlaması altında maksimum $3,37 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ fotokatalitik aktivite sergilemiştir. COF-MB-TP(DCzF) ile ise tamamen metallsiz fotokatalitik sistemlerle karşılaştırılabilir şekilde $1,72 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ HER performansı göstermiştir (Şekil 87). Bunun yanında yüksek performanslı fotokatalitik sistemler için aktivitenin sürdürülebilirliği arzu edilen bir durumdur, ancak bu performansı sürekli olarak korumak zordur. COF-MB-TP(DCzFO)'nun HER performansı, belirtilen koşullar altında üç ardışık 24 saatlik döngüde değerlendirildi. 24 saat boyunca her sekiz saatte bir atmosfer koşullarına maruz bırakılarak kesintilerle gerçekleştirilen zamana bağlı fotokatalitik hidrojen üretimi sonuçları, COF-MB-TP(DCzFO)'nun başlangıçtaki fotokatalitik aktivitesinin yaklaşık %50'sini koruduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, COF-

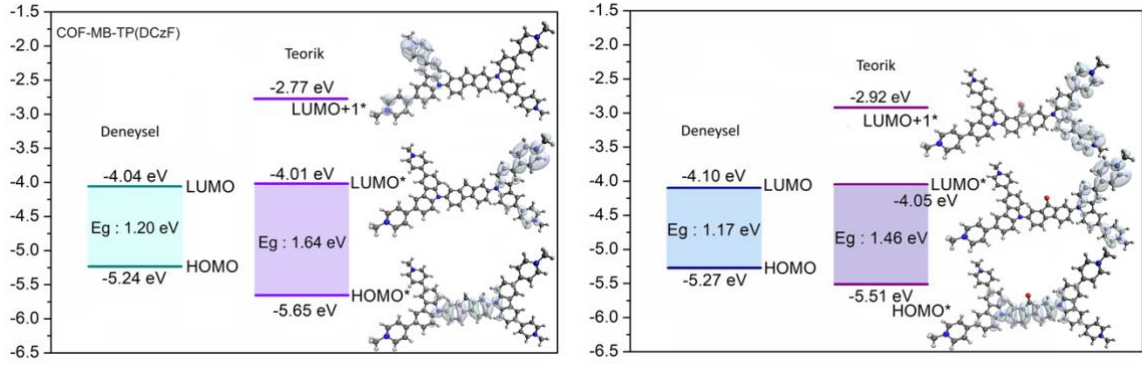
MB-TP(DCzFO)'nun görünür ışığa duyarlı bir hidrojen üretim fotokatalizörü olarak etkinliğini doğrulamaktadır. Ancak COF-MB-TP(CBP)'ye göre stabilitesi nispeten düşüktür.



Şekil 87. COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) için görünür ışıkta ($\lambda > 420$ nm) fotokatalitik H₂ üretimi ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun üç döngü için tekrar kullanılabilirlik testi.

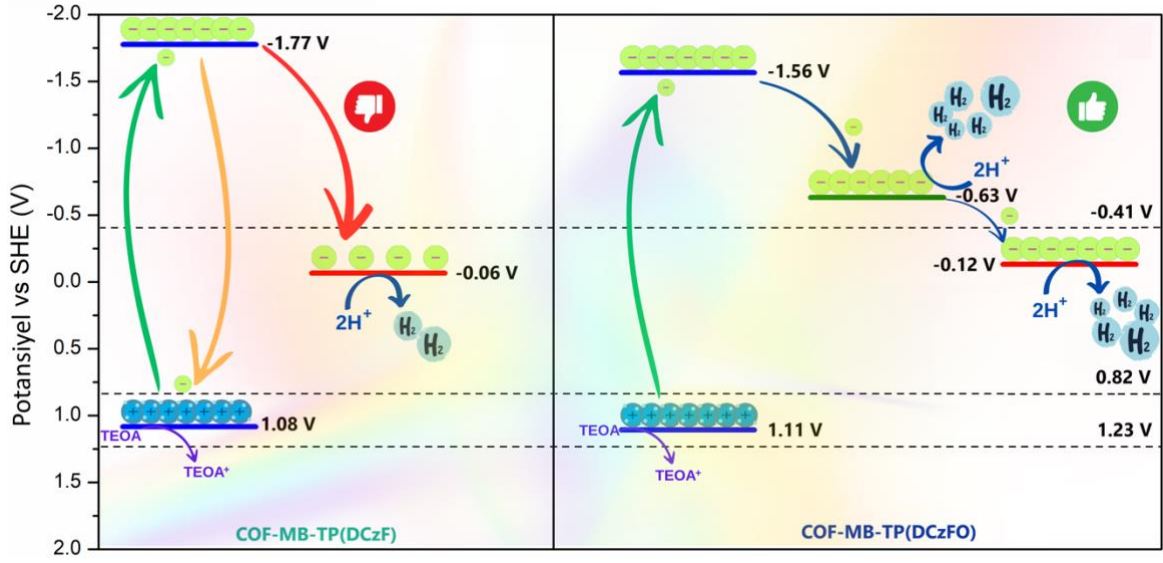
DFT hesaplamaları, COF'ları oluşturan tekrar eden TP(DCzF) ve TP(DCzFO) iskeletlerinin fotokatalitik performans üzerindeki etkisini ve HOMO-LUMO seviyeleri ile yük dağılımlarını araştırmak üzere gerçekleştirilmiştir (Şekil 88). Yapılar, yük dağılımının hem pozitif (boşluklar) hem de negatif (elektronlar) yüklerin transferi ile gerçekleşmesi nedeniyle bipolar davranış sergilemektedir. Ayrıca, HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki yüklerin polarizasyonu, yüklerin transfer yeteneğini artırarak COF'ların fotokatalitik etkisini geliştirmektedir. LUMO+1'deki yük dağılımına göre, yükler, fluorene merkezli COF-MB-TP(DCzF) yapısındaki piridinyum halkalarında yoğunlaşırken, COF-MB-TP(DCzFO) yapısında merkezi fluorenon yapısındaki akseptör C=O yapısına kısmen göç etmektedir. Bu durum, COF-MB-TP(DCzFO)'nun DPV eğrisinde görülen ikinci indirgenme piki ile uyumludur. Ayrıca, karbazol ve viyolojen yapılarını içeren donör-akseptör TP(DCzF) ve TP(DCzFO) elektroaktif yapılarının bağlanmasını sağlayan metilbenzen köprü birimleri, tekrar eden birimlerin yakın uzamsal düzenini sağlamak için kritik öneme sahiptir. Ek olarak

teorik hesaplamalardan elde edilen E_g değerleri, deneysel olarak elde edilen E_g değerleriyle örtüşmektedir. Bu düzenleme, sistem içinde etkili yük transferini teşvik etmektedir.



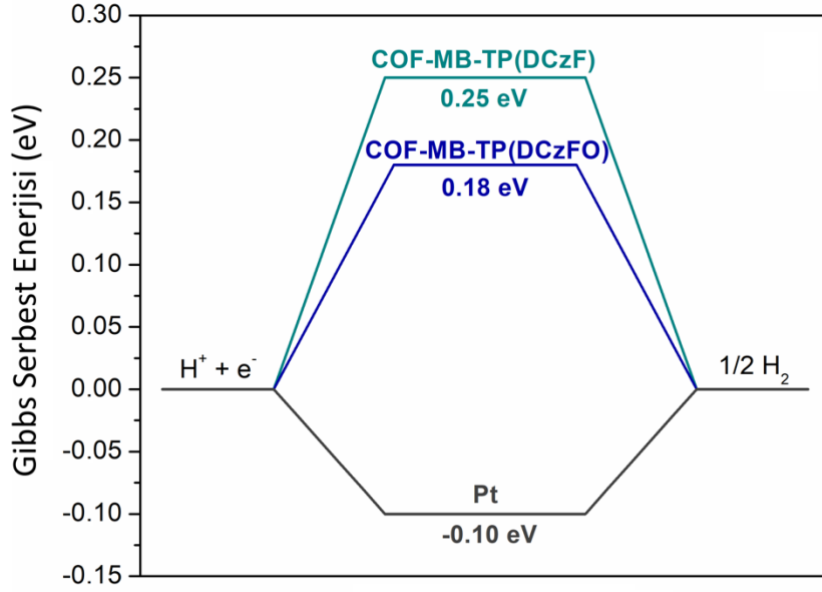
Şekil 88. COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzF) yük dağılımlarıyla birlikte deneysel HOMO-LUMO enerji seviyelerinin ve B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde hesaplanan teorik HOMO-LUMO enerji seviyeleriyle karşılaştırılması.

COF'ların fotokatalitik hidrojen üretimi mekanizması daha önce de bahsedildiği gibi, HOMO seviyesindeki elektronların ışık absorpsiyonu ile tetiklenerek HOMO'dan LUMO'ya geçmesi ve boşlukların ise HOMO'da kalması ile başlamaktadır (Şekil 89). COF-MB-TP(DCzFO)'daki ışık absorpsiyonunun kırmızı kayması, ışık absorpsiyonunu artırarak güneş enerjisinden daha fazla yararlanılmasını sağlamaktadır. Böylece, COF-MB-TP(DCzF)'e kıyasla daha fazla eksiton ayrılmakta ve daha fazla serbest yük taşıyıcısı üretilmektedir. Ayrıca, COF-MB-TP(DCzF)'in ilk uyarımı sırasında yüklerin taşındığı enerji seviyeleri ile viyolojen akseptörünün LUMO seviyesi arasındaki 1,71 eV'lik bant aralığı, etkili yük transferine elverişli olmayan bir eksiton difüzyon uzunluğudur. COF-MB-TP(DCzFO)'nun fluorenon akseptörünün indirgenmesi ile ortaya çıkan enerji seviyesi, eksiton difüzyon uzunluğunu azaltarak uyarılmış hal yük transferini artırabilir. Bu, COF-MB-TP(DCzFO)'nun gelişmiş HER aktivitesine açıklayan faktörlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca, TEOA'nın oksidatif özellikleri, COF yapılarının HOMO seviyesindeki foto-uyarılmış deliklerin (h^+) yeniden üretilmesi için kullanılmıştır.



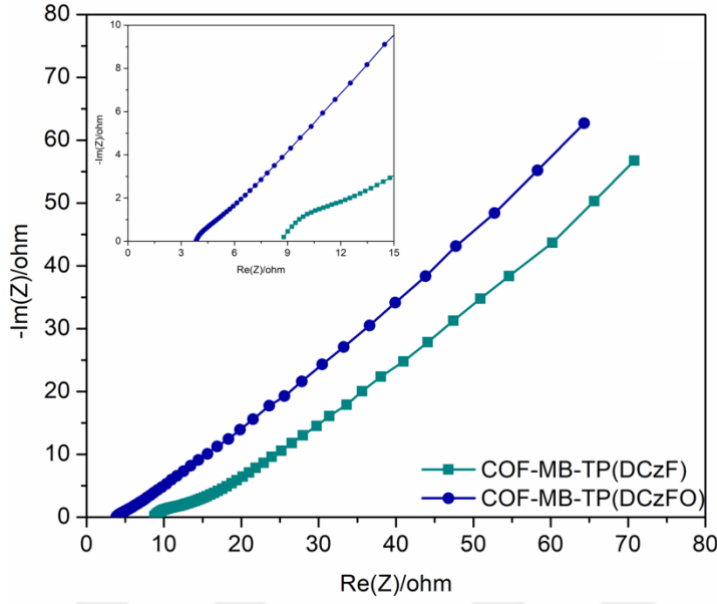
Şekil 89. Görünür ışık altında COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) yapıları için önerilen fotokatalitik HER mekanizması.

ΔG^* , yük transferi ve reaksiyon kinetiğinin verimliliğini doğrudan etkilediğinden, fotokatalitik aktivitenin temel bir göstergesidir. Daha düşük ΔG^* değerleri, hidrojen üretimi için daha elverişli yolları işaret etmektedir. Daha öncede bahsedildiği gibi viyolojenler, Br^- karşı iyonları OH^- iyonlarıyla değiştirilerek su ayrışma sürecini gerçekleştirir. Bu değişim, H^+ iyonlarının salınımına neden olmakta ve bu iyonlar moleküler hidrojen (H_2) oluşturmak üzere birleşmektedir. DFT hesaplamalarına göre COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'daki piridinyum aktif bölgelerin hidrojen üretimindeki enerji bariyerleri sırasıyla 0,25 eV ve 0,18 eV olarak belirlenmiştir ve bu, gözlemlenen HER aktiviteleriyle iyi bir uyum göstermektedir (Şekil 90). COF-MB-TP(DCzFO)'nun üstün HER aktivitesi, güçlü bir elektron alıcısı olarak hareket eden merkezi karbonil grubuna ($\text{C}=\text{O}$) bağlanabilir. Bu özellik, piridinyum biriminin OH^- iyonlarını çekme kabiliyetini artırarak hidrojen üretim mekanizmasını hızlandırmaktadır. Dolayısıyla, OH^- iyonlarının stabilize edilmesi için enerji bariyerinin azalması, geliştirilmiş HER performansını daha da doğrulamaktadır.



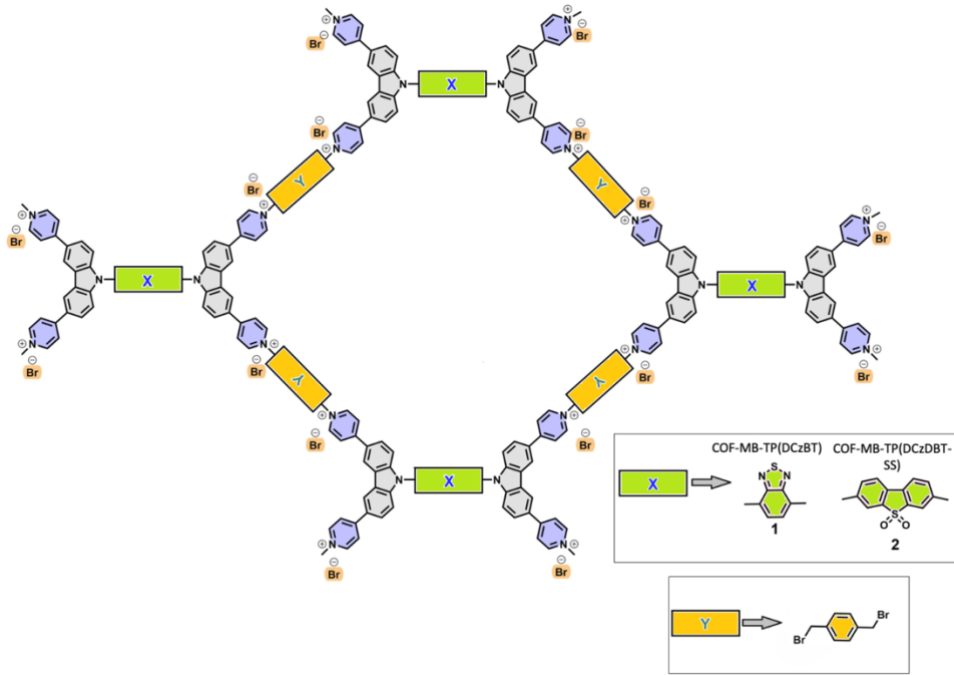
Şekil 90. COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO) için Gibbs serbest enerjisi diyagramları.

Bunlara ek olarak, COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun fotokatalitik mekanizmasını daha kapsamlı bir şekilde açıklamak için EIS ölçümleri, elektrot malzemelerindeki yük transfer süreçlerine ilişkin iç dirençleri değerlendirmek için kullanılmıştır. Şekil 91'de görüldüğü gibi, COF-MB-TP(DCzF)'de Nyquist eğrilerinde başlangıçta bir yarım daire gözlemlenirken, COF-MB-TP(DCzFO)'da yarım daire oluşumu gözlemlenmemiştir. Genel olarak, EIS spektrumundaki yarım dairenin çapının küçük olması ya da hiç olmaması, daha düşük bir elektron transfer direncine karşılık gelmektedir (Zhu vd., 2015). Dolayısıyla, sonuçlar COF yapısına C=O gruplarının eklenmesinin, ara yüzey yük transfer direncini azalttığını göstermiştir. Bu bulgular, COF-MB-TP(DCzFO)'daki C=O gruplarının su ile hidrojen bağları yoluyla daha güçlü bir etkileşim oluşturmasının, geliştirilmiş fotokatalitik hidrojen üretim reaksiyonu kinetiğine katkıda bulunduğunu göstermektedir.

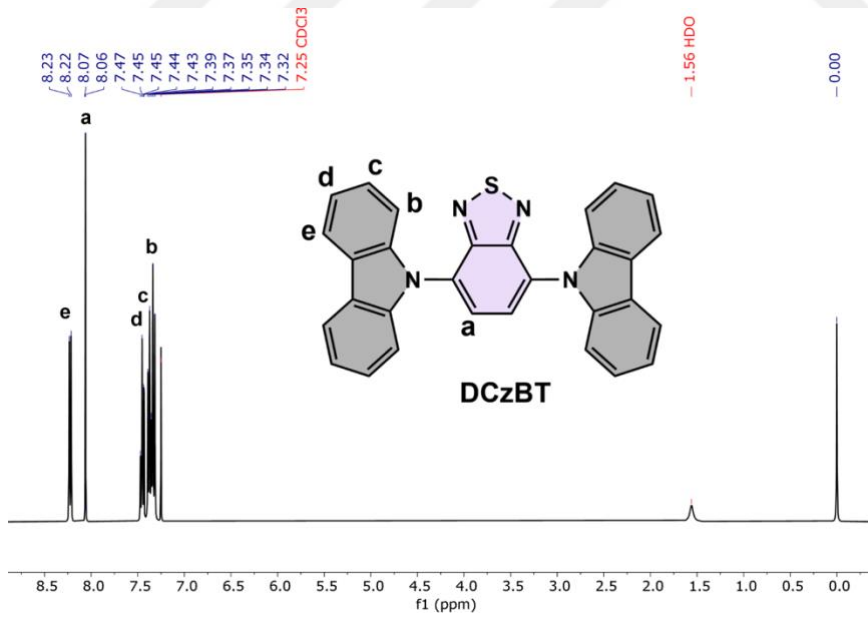


Şekil 91. COF-MB-TP(DCzF) ve COF-MB-TP(DCzFO)'nun Nyquist eğrileri.

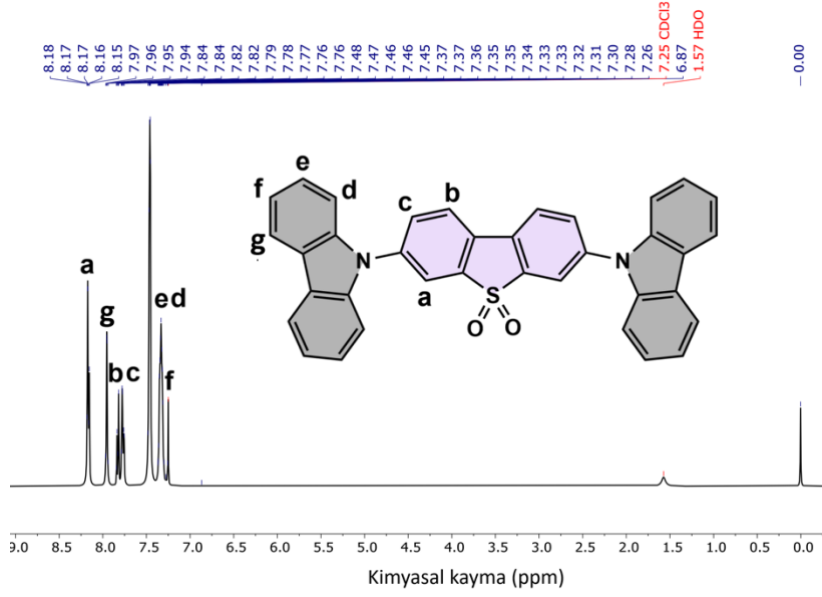
Sonuç olarak, yapıların hidrofilik özelliğini artıran ve ışık absorpsiyonunu yoğunlaştıran grupların eklenmesi, foto-uyarılmayla oluşan elektron transferini iyileştirerek fotokatalitik hidrojen üretimini geliştirdiği gözlenmiştir. Bunun yanında son olarak hidrofilik karakteri artıracak bir başka grup olan COF-MB-TP(DCzDBT-SS) ve absorpsiyon bandını kırmızıya kaydırabilecek benzotiyadiyazol merkez gruplara sahip COF-MB-TP(DCzBT)'nin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 92). Çözünür öncüler DCzBT ve DCzDBT-SS, $^1\text{H-NMR}$ tekniğinin yanı sıra FT-IR tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonraki adımlardan elde edilen ara ürünler yine diğer COF yapılarda olduğu gibi çözünmez olmaları sebebiyle yalnızca FT-IR tekniği ile analiz edilebilmiştir. Sonuçlar, tüm öncüllerin ve COF-MB-TP(DCzBT) ile COF-MB-TP(DCzDBT-SS) yapıların başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamıştır (Şekil 93-95). FT-IR spektrumları incelendiğinde, COF-MB-TP(DCzBT) yapısında N-S-N bağlarına ait titreşim pikinin yaklaşık 1350 cm^{-1} , N-S bağının 1120 cm^{-1} , ve C=N bağının 1610 cm^{-1} civarında gözlemlendiği tespit edilmiştir. COF-MB-TP(DCzDBT-SS) yapısında ise S=O bağının karakteristik titreşim bandı yaklaşık 1180 cm^{-1} bölgesinde belirgin şekilde ortaya çıkmıştır. Bu veriler, her iki COF yapısının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



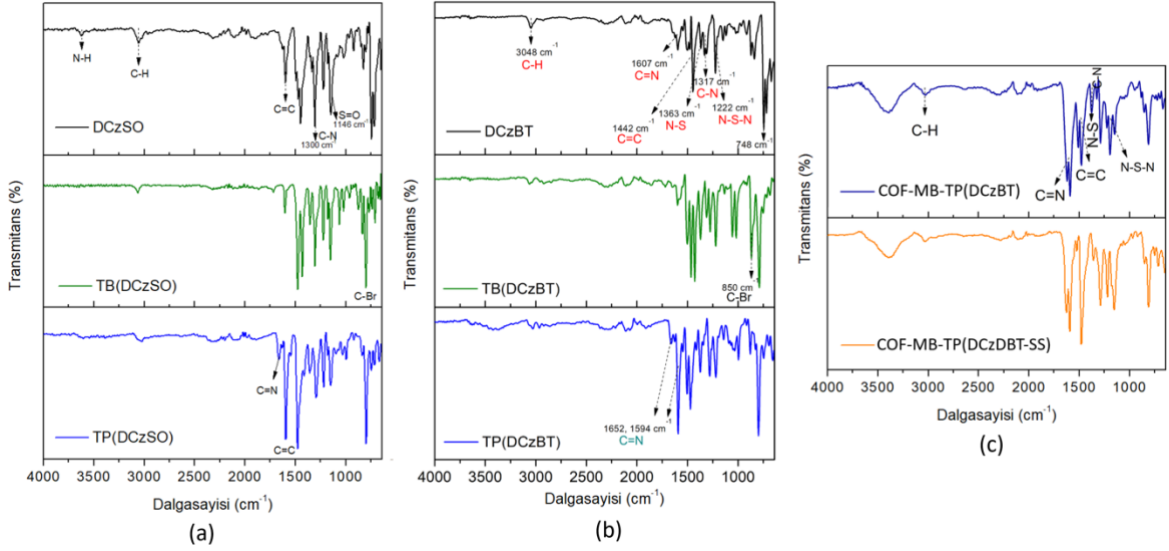
Şekil 92. COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS)'in sentez şeması.



Şekil 93. Kloroform-D1'de (400 MHz, 298 K) kaydedilen DCzBT'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



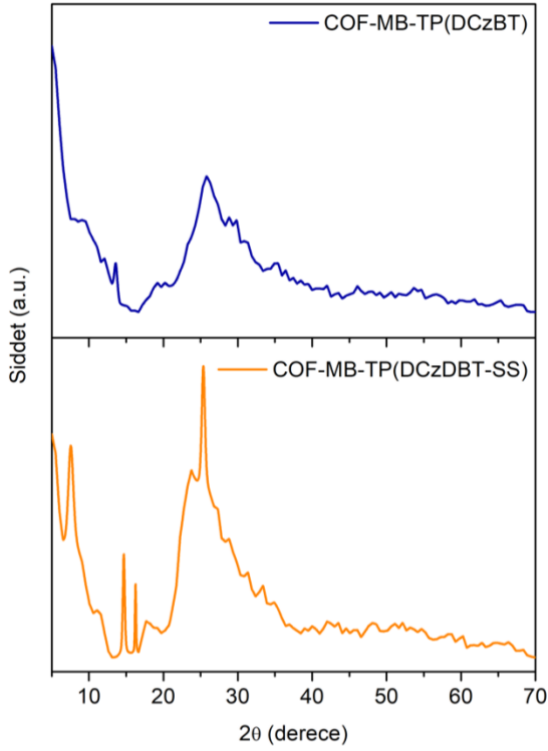
Şekil 94. Kloroform-D1’de (400 MHz, 298 K) kaydedilen DCzDBT-SS’in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 95. (a) COF-MB-TP(DCzSO)’nun öncül monomerlerinin FT-IR spektrumu, (b) COF-MB-TP(DCzBT)’nin öncül monomerlerinin FT-IR spektrumu ve (c) COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS)’in FT-IR spektrumu.

COF-MB-TP(DCzBT)’nin XRD paterninde geniş ve düşük yoğunluklu pikler, yapının amorf veya düşük kristalin olduğunu gösterirken, belirgin pikin olmaması düzensiz bir gözenekli yapıyı işaret eder (Şekil 96). COF-MB-TP(DCzDBT-SS) için 8° ’deki keskin pik

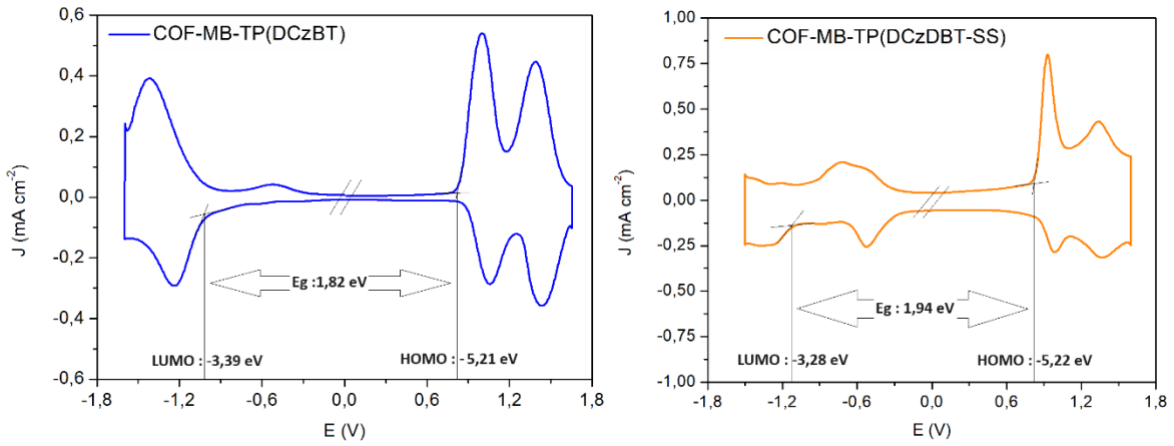
halkalı düzlemdeki COF oluşumunu doğrulamaktadır. Bununla birlikte 10-30° aralığında daha keskin ve yoğun pikler (örneğin, ~12°, ~25°) düzenli kristalin yapı oluşumunu ortaya koyar. Bu fark, COF-MB-TP(DCzDBT-SS)'nin kristalin yapıda daha üstün olduğunu ve modifikasyonların düzenli gözeneklerin oluşumuna katkı sağladığını kanıtlar.



Şekil 96. COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) yapılarının PXRD desenleri.

COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) moleküllerinin sentezlenmesinin ardından, çözünebilir fraksiyonlar metanol ile Soxhlet ekstraksiyonu kullanılarak ayrıldı. Bu yapıların çözünürlükleri oldukça düşük olduğundan redoks potansiyel başlangıçları yalnızca DPV tekniği ile karakterize edilebilmiştir (Şekil 97). Anodik taramalarda yaklaşık 0,90 ile 1,60 V (Ag/AgCl'ye göre) arasında iki farklı oksidasyon piki gözlemlenmiştir. Bu pikler daha önceki COF yapılarda da ortak olan, TP(DCzBT) ve TP(DCzDBT-SS) yapı taşlarındaki uygulanan potansiyelle meydana gelen iki basamaklı yükseltgenme sonucu oluşan karbazol radikal katyonu ve dikatyon türlerine aittir. DPV'nin katodik taramasında, COF'ların asimetric düzenlenmesinden kaynaklanan yüksek intramoleküler etkileşimler nedeniyle, viyolojenlerin indirgenmesi sırasında oluşan

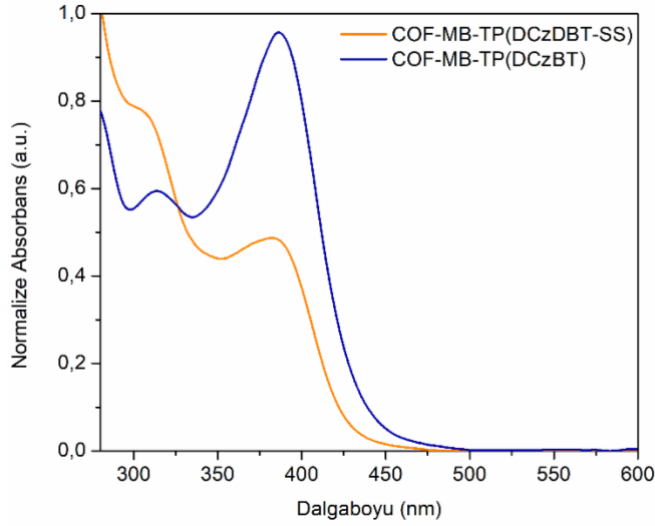
radikal katyon (V^+/V^{2+}) ve nötr türler (V^0/V^+), tek bir geniş pik olarak -0,60 V civarında gözlemlendi. Bunun yanında, COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) yapılarındaki merkez akseptör gruplara (benzotiyadiyazol ve SS-dioksit) ait indirgenmeler -1,2 V civarında tersinir redoks davranışı sergilemiştir. İlk uyarılmadan sonra bu ikinci indirgenmeler sayesinde meydana gelen enerji seviyelerinin foto-uyarılmış yüklerin viyolojen üzerine taşınmasına katkı sağlayabileceği düşünülmektedir (L. Liu vd., 2021).



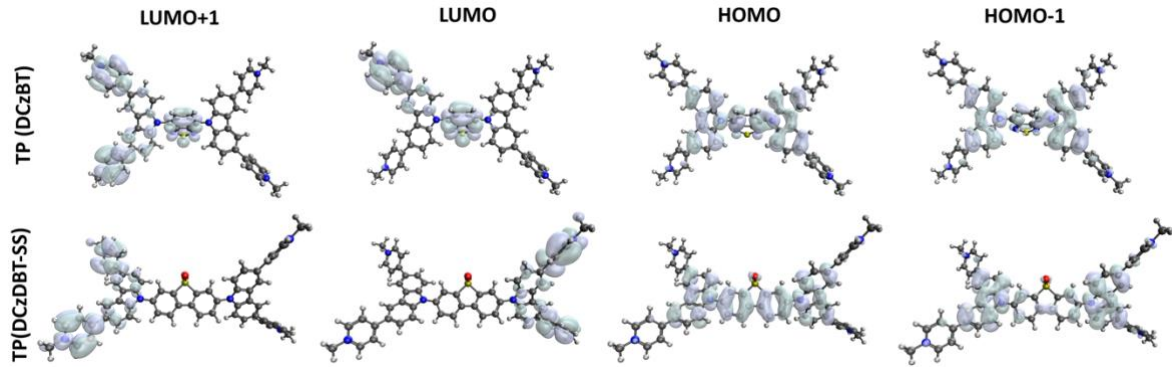
Şekil 97. Ag/AgCl referans elektrota karşı, 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit çözeltisindeki COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) tozlarının DPV eğrileri.

Bunlara ek olarak, COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS)'nin optik karakterizasyonu UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 98). Çözünebilir fraksiyonların damlatma yöntemiyle cam alt tabakalar üzerine kaplanmasıyla elde edilen katı faz UV-Vis absorpsiyon spektrumları, COF-MB-TP(DCzBT)'nin COF-MB-TP(DCzDBT-SS)'e kıyasla yaklaşık 30 nm'lik bir batokromik kayma sergilediğini ortaya koymuştur. Bu kaymanın, merkez benzotiyadiyazol grubunun kuvvetli akseptör özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, DFT hesaplamalarında LUMO'daki yük dağılımlarında da açıkça görülmektedir (Şekil 99). Elektron yoğunluğu TP(DCzBT) yapısında, merkezdeki aromatik halkalar ve yan gruplar üzerinde yoğunlaşmış durumdadır. HOMO seviyesindeki yük dağılımı ise, konjuge sistem boyunca daha geniş bir delokalizasyon göstermiştir. LUMO durumunda elektron yoğunluğu HOMO'ya kıyasla daha az delokalize bir şekilde gözlenmiştir. Buna karşın, TP(DCzDBT-SS) yapısında, kükürt atomunun etkisiyle HOMO ve LUMO orbitalleri daha lokalize bir yük

dağılımı göstermiştir. TP(DCzDBT-SS)'deki bu lokalizasyon, HOMO-LUMO enerji farkını düşürerek, elektron transferi ve optoelektronik uygulamalar için daha avantajlı bir yapı sunabileceği düşünülmüştür.



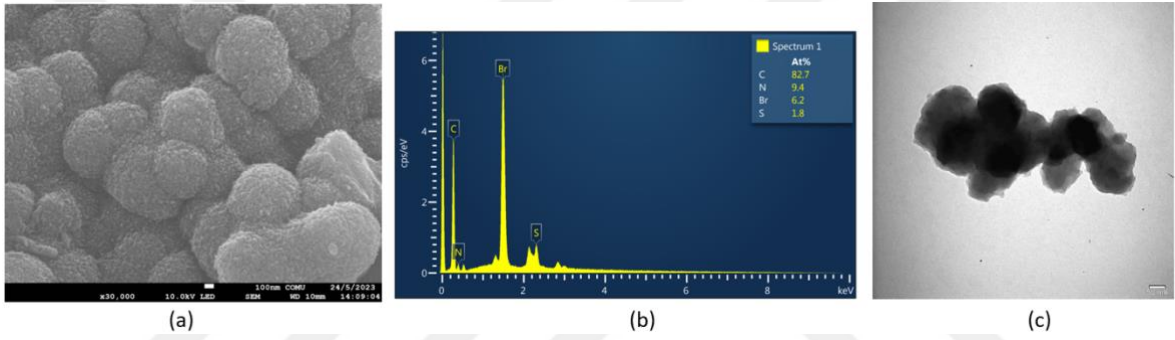
Şekil 98. Cam yüzeyindeki COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) filmlerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



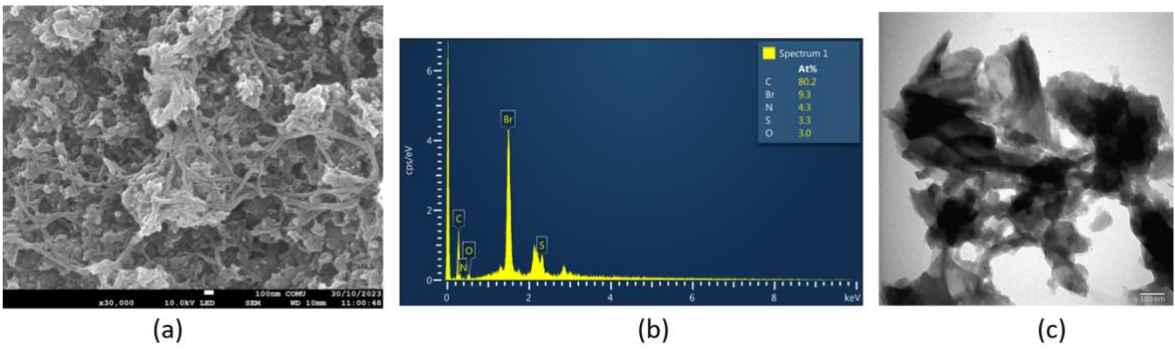
Şekil 99. TP(DCzBT) ve TP(DCzDBT-SS) yapı taşlarının HOMO-LUMO yük dağılımları.

COF-MB-TP(DCzBT) tozunun SEM görüntüleri, malzemenin yüzey morfolojisinin pürüzlü, küresel ve agregalar halinde olduğunu, COF-MB-TP(DCzDBT-SS) yapısında ise daha düzensiz ve poroz bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir; bu durum, malzemenin

yüksek gözenekliliğe ve geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu kanıtlamaktadır. SEM-EDX analizlerinde COF'ların, brom, azot, kükürt ve oksijenin varlığı, fonksiyonel grupların başarılı bir şekilde organik yapıya dahil edilebildiğini göstermiştir. TEM görüntülerinde ise COF-MB-TP(DCzBT) tozunun yoğun kümeler halinde ve gözenekli bir yapı sergilemesi, malzemenin amorf veya yarı kristal bir yapıya sahip olabileceğini göstermiş ve bu sonuç XRD deseni ile doğrulanmıştır. COF-MB-TP(DCzDBT-SS) tozunun TEM görüntüsü ise katalizörün kristalin doğasını desteklemiştir (Şekil 100 ve Şekil 101). Fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmiş, gözenekli ve kristalin yapıdaki COF-MB-TP(DCzDBT-SS)'nin, potansiyel olarak adsorpsiyon, kataliz gibi uygulamalarda kullanılabileceğini gösterilmiştir.



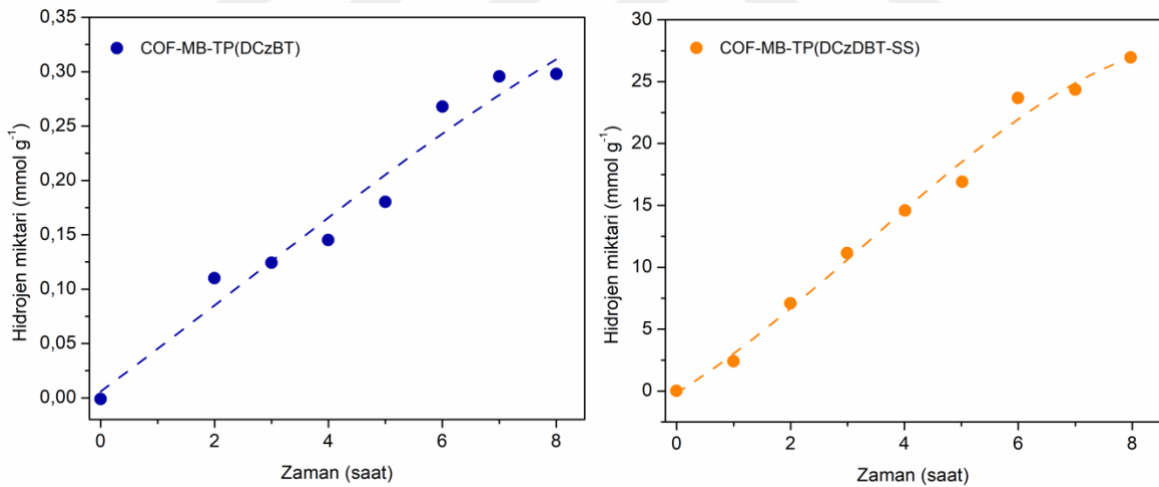
Şekil 100. COF-MB-TP(DCzBT) tozunun (a) SEM görüntüsü, (b) EDX deseni ve (c) TEM görüntüsü.



Şekil 101. COF-MB-TP(DCzDBT-SS) tozunun (a) SEM görüntüsü, (b) EDX deseni ve (c) TEM görüntüsü.

COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) fotokatalizörlerinin HER performansı, diğer COF yapılarla benzer şekilde TEOA'nın destekleyici ajan olarak

kullanıldığı ve 420 nm kesme filtresi bulunan 300 W Xe lamba altında görünür ışık ışınlaması ile değerlendirilmiştir. COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) fotokatalizörlerinin HER performans farklılıkları, büyük ölçüde yapılarındaki morfolojik özellikler ve kullanılan yapı taşlarının elektronik etkileriyle açıklanabilir. COF-MB-TP(DCzBT) yapısı, benzotiyadiazol ünitesinin güçlü elektron alıcı karakteri sayesinde ışık absorpsiyonunda belirli bir etkinlik gösterse de agregasyona bağlı olarak aktif yüzey alanının sınırlı olması COF-MB-TP(DCzBT) yüzeydeki yük taşıma dinamiklerine olası etkisi (rekombinasyonu tetiklemesi) nedeniyle hidrojen üretim kapasitesi görece düşük kalmıştır ($0,038 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Buna karşılık, COF-MB-TP(DCzDBT-SS) yapısında suyla etkileşimi yüksek olan SS-dioksit grubu, elektron yoğunluğunu artırarak daha verimli yük ayırımı sağlamış ve geniş bir aktif yüzey alanı sunarak fotokatalitik performansı önemli ölçüde iyileştirmiştir (Han vd., 2023). Ayrıca, SS-dioksit içeren yapıların iyileştirilmiş ışık hasadı ve yük taşıma kabiliyeti ile aktif bölgelerin daha uzun süre etkin kalması, $3,36 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ gibi yüksek bir hidrojen üretim hızına ulaşılmasını sağlamıştır (Şekil 102).



Şekil 102. COF-MB-TP(DCzBT) ve COF-MB-TP(DCzDBT-SS) için görünür ışık altında ($\lambda > 420 \text{ nm}$) fotokatalitik H_2 üretimi.

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımı ile fosil yakıtlara olan bağımlılığın ve bu yakıtların çevreye olan zararlarının minimuma indirilebilecek olması günümüzde yeşil bir gelecek için yenilenebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesinde çok sayıda gelişme yaşanmasını sağlamıştır. Ancak bu kaynakların kesikli kaynaklar olması ve tutarsız karakteristikleri, etkin depolama yöntemlerine olan gereksinimi dezavantajları olarak karşımıza çıkmaktadır. Buradan hareketle bir enerji taşıyıcısı olarak sahip olduğu olumlu özellikler nedeniyle hidrojene olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Hidrojen yakıt, enerji taşıyıcısı ve diğer kimyasallar ve alternatif yakıtlar (metanol, amonyak vb.) için hammadde olarak kullanılabilmesi ile üç temel işleve sahiptir. Günümüzde hidrojen üretimi, kullanılan yöntemlere göre yeşil, mavi veya gri hidrojen olarak sınıflandırılmaktadır. Gri ve mavi hidrojen üretiminde fosil yakıtlar kullanılırken, mavi hidrojen üretiminde farklı olarak süreç sırasında çıkan CO₂ gazı yeraltına depolanarak atmosfere salınmaz. Yeşil hidrojen üretimi ise yalnızca yenilenebilir enerjilerden elde edilen elektriğin kullanılmasıyla suyun elektrolizine dayanmaktadır. İlk su elektroliz çalışmaları 1789'da Jan Rudolph Deiman ve Adriaan Paets van Troostwijk tarafından yapılmıştır. Günümüzde ise, kullanılan elektrolit ve akışkan açısından elektroliz sistemleri alkali, polimer elektrolit membran (PEM), katı oksit elektrolizör (SOE) ve klor-alkali olarak özetlenebilir. Elektrolizörden hidrojen elde etmek için gerekli olan elektrik rüzgâr enerjisi, güneş enerjisinden vb. enerji kaynaklarından sağlanması en ideal durumdur. Bu yöntemlerle elektrik üretilirken emisyon yayılmamasından dolayı temiz ve yeşil hidrojen üretilebilir.

COF'lar, organik yapı birimlerinin güçlü kovalent bağlar yoluyla genişletilmesi stratejisini kullanan bir malzeme grubudur. Mükemmel termal/kimyasal kararlılıkları, gözenekli yapısı ve elektrokimyasal aktiviteleri sayesinde, COF'lar gaz depolama, enerji dönüşümü ve kimyasal katalizde büyük uygulama potansiyeline sahiptirler. Özellikle, donör-akseptör (D-A) COF'larda elektron eksikliği olan yapılara elektron açısından zengin bir yapı biriminin bağlanmasıyla, oldukça etkili yük ayırma ve yük taşıma sağlayan yeni türevlerin sentezi büyük ilgi görmektedir. COF kimyasının hızlı gelişimi ile fonksiyonel yapı taşlarına sahip, ışığa duyarlılaştırıcılar içeren, π -konjugasyonu ile genişletilen ve D-A

etkileşimini artıran omurgaların tasarımı için çeşitli stratejiler keşfedilmiş olsa da hala üzerinde birçok çalışma yapılması gereken bir alandır. Bu tez çalışması kapsamında hidrojen üretim reaksiyonunda kullanılabilecek viyolojen birimleri içeren yeni tür COF yapıların sentezi ve hidrojen üretiminde kullanımı amaçlanmıştır. Görünür bölgede absorpsiyon yapabilen, uygun enerji bant yapılarına sahip ve su ile etkileşimi artıracak hidrofilik özellik göstermesi beklenen bu malzemeler, yüklü yapıları sayesinde literatürden farklı olarak Pt gibi asil metal varlığı olmadan da yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Bu tez çalışmasında birinci grupta;

- Viyolojen esaslı COF-X-TPCBP (X = etil (E), bütül (B) ve hegzil (H)) yapılarında köprü pozisyonundaki alkil zincir uzunluğunun fotokatalitik performans üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. COF-B-TP(CBP), $1,03 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 'lik hidrojen üretim oranı ve 470 nm 'de %79,70 AQE değeri ile yüksek bir performans sergilemiştir. Bu sonuçlar, alkil zincir uzunluğunun sadece optik ve elektro-kimyasal özellikleri değil, aynı zamanda yüzey özelliklerini de etkileyerek elektron-boşluk ayrışmasını optimize ettiğini ortaya koymaktadır. Üstelik, COF-B-TP(CBP)'nin Pt gibi yardımcı katalizör kullanımını olmadan bu performansa ulaşması, malzemenin ekonomik açıdan da avantajlı olduğunu göstermektedir.
- COF-MB-TPCBP yapısında, rijit aromatik köprülerin entegre edilmesinin yapının düzenliliğini artırarak amorf karakterden daha düzenli kristal hale doğru eğilim gösterdiği saptanmıştır. Bu dönüşüm, hidrojen üretiminde elektron transfer etkinliğini artırmış, aynı zamanda π -istiflenmiş kararlı katyon radikallerinin oluşumunu baskılamıştır. Bu yaklaşıma göre, donör-akseptör (D–A) yapıya sahip viyolojen bağlantılı COF'ların, görünür ışık altında $4,0 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 'e kadar hidrojen üretim oranına ve 420 nm 'de %19,2, 470 nm 'de ise %51,9 AQE değerlerine ulaştığı gösterilmiştir. Ayrıca, TiO_2 'nin görünür ışık kullanımını genişletmek amacıyla, COF-MB-TPCBP'nin TiO_2 yarı iletkenine adsorpsiyonu entegre edilmiştir ve yaklaşık 1,35 katlık etkileyici bir verim artışı gözlemlenmiştir ($5,4 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Bu yaklaşım, güneş enerjisi dönüşümü yoluyla hidrojen üretiminde yeni COF yapıları geliştirmek için kullanılmış ve elde edilen sonuç, Pt gibi soy metal yardımcı katalizör içermeyen sistemler arasında literatürdeki en yüksek değerlerden biri olmuştur.

- Merkez grupta suyla etkileşimi artırabilecek florenon grubu ihtiva eden COF-MB-TP(DCzFO) yapısı ile model molekül olan COF-MB-TP(DCzF) yapılarının hidrojen üretimi için etkili fotokatalizörler olarak önemli bir potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir. COF-MB-TP(DCzFO), görünür ışık (> 420 nm) altında $3,37$ mmol $g^{-1} h^{-1}$ gibi yüksek bir hidrojen üretim oranına ulaşarak, COF-MB-TP(DCzF)'ye kıyasla yaklaşık 1,96 katlık bir iyileşme göstermiştir. Bu verim artışının sebebi, COF-MB-TP(DCzFO)'nun C=O grubu ile ilişkili ek bir ara basamak sunmasıyla proton indirgenmesini kolaylaştırması ile ilişkili olduğu teorik hesaplamalar ve deneysel sonuçlarla kanıtlanmıştır.

- Son aşamada ise viyolojen esaslı COF yapılarının hidrofilik karakteri artırmak amacıyla SS-dioksit merkez grup içeren COF-MB-TP(DCzDBT-SS) ve absorpsiyon bandını kırmızıya kaydırma potansiyeline sahip benzotiyadiyazol merkez grup içeren COF-MB-TP(DCzBT) yapıların sentezi gerçekleştirilmiştir. COF-MB-TP(DCzBT) yapısı, benzotiyadiazol ünitesinin güçlü elektron alıcı özelliği sayesinde ışık absorpsiyonunda belirli bir etkinlik göstermiştir. Ancak, agregasyona bağlı olarak aktif yüzey alanının sınırlı olması ve bu durumun yüzeydeki yük taşıma dinamiklerini olumsuz etkileyerek rekombinasyonu tetiklemesi, COF-MB-TP(DCzBT)'nin hidrojen üretim kapasitesini nispeten düşük seviyede bırakmıştır ($0,038$ mmol $g^{-1} h^{-1}$). Diğer taraftan, COF-MB-TP(DCzDBT-SS) yapısında suyla güçlü bir etkileşim sağlayan SS-dioksit grubu, daha yüksek elektron yoğunluğu ve etkili yük ayrımı ile fotokatalitik performansı önemli ölçüde artırmıştır. Geniş aktif yüzey alanı sayesinde, ışık hasadı ve yük taşıma kapasitesindeki iyileşme, fotokatalizörün aktif bölgelerinin uzun süre etkili kalmasını sağlamış ve sonuç olarak $3,36$ mmol $g^{-1} h^{-1}$ gibi yüksek bir hidrojen üretim hızına ulaşılmıştır. Bu bulgular, COF-MB-TP(DCzDBT-SS) yapısının üstün performansını açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, viyolojen esaslı tüm bu COF yapıların Pt kullanılmadan bile etkili bir fotokatalizör olabileceği ve böylece fotokatalitik hidrojen üretim maliyetini önemli ölçüde

azaltabileceği sonucuna varılmıştır. Önemli ölçüde artan fotokatalitik performansının ötesinde, COF'lar düşük maliyetleri, kimyasal kararlılıkları, toksik olmamaları ve sürdürülebilir sentez için ölçeklenebilir olmaları gibi avantajlara sahiptirler. Bu özellikler, viyolojen içeren COF'ları temiz enerji ve çevresel iyileştirme için geniş bir uygulama yelpazesinde umut verici bir platform haline getirmektedir. Elde edilen sonuçların literatür ile kıyaslandığında Pt içeren sistemlere göre bile fotokatalitik hidrojen üretimi için oldukça umut verici olduğu görülmektedir (Tablo 7).

Tablo 7

Literatürdeki COF esaslı fotokatalizörler ile hidrojen üretim sonuçlarının kıyaslanması.

Fotokatalizör	Yardımcı katalizör	Işık kaynağı	Elektron verici ajan	Hidrojen miktarı (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Ref.
TFPT-COF	Pt	Görünür ışık, $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	1,97	(Stegbauer vd., 2014)
g-C ₅₄ N ₆ -COF g-C ₅₂ N ₆ -COF	Pt	Görünür ışık, $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	2,52 1,17	(J. Xu vd., 2020)
PyTz-COF	Pt	Görünür ışık	AA	2,07	(Li vd., 2021)
COF/CdS	Pt	Görünür ışık	Na ₂ S/ Na ₂ SO ₃	8,67	(Sun vd., 2022)
Tta-TP Ttba-Tp	Pt	300 W Xe lamba, $\lambda \geq 420\text{nm}$	AA	0,03 0,02	(Zhang vd., 2022)
BtCOF150	Pt	Görünür ışık, $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	0,75	(Ghosh vd., 2020)
TpPa-COF(CH ₃) ₂	Pt	$\lambda \geq 420\text{nm}$	C ₆ H ₇ NaO ₆	8,33	(Sheng vd., 2019)
N ₃ COF	H ₂ PtCl ₆	$\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	1,70	(Vyas vd., 2015)
ODA-COF H-COF	Pt	300 W Xe lamba, $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	2,62 0,61	(Yang vd., 2022)

Tablo 7'nin devamı					
TpPa-1-COF	Ni ₁₂ P ₅	300 W Xe lamba, $\lambda \geq 420\text{nm}$	AA	3,16	(Yan vd., 2022)
Tp-BPy-COF	Pt	Görünür ışık, $\lambda \geq 420\text{nm}$	AA	0,18	(Mi vd., 2021)
Tp-2C/BPy ²⁺ -COF				0,35	
TP-COF	Pt	Görünür ışık, $\lambda \geq 420\text{nm}$	AA	1,60	(X. Wang vd., 2018)
S-COF				4,44	
FS-COF				10,10	
COF-E-TPCBP	-	300 W Xe lamba, $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	0,49	(Altınışık vd., 2023)
COF-B-TPCBP				1,03	
COF-H-TPCBP				0,30	
COF-MB-TPCBP	-	300 W Xe lamba, $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	4,00	(Altınışık vd., 2024)
COF-MB-TPCBP_TiO₂	-	300 W Xe lamba, $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	5,50	Tez sonucu
COF-MB-TP(DCzFO)	-	300 W Xe lamba, $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	3,37	Tez sonucu
COF-MB-TP(DCzBT)	-	300 W Xe lamba, $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	0,04	Tez sonucu
COF-MB-TP(DCzDBT-SS)	-	300 W Xe lamba, $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	3,36	Tez sonucu

Sonuç olarak özellikle viyolojen içeren COF'lar, ışıkla etkileşime giren ve hidrojen üretimini optimize eden potansiyel taşıyan yapı taşları olarak öne çıkmaktadır. Yeni tür köprü grupların ve merkez grupların viyolojen içeren COF'lara ilavesiyle, elektron transferi ve fotokimyasal reaksiyonlar için uygun özellikler sunarak, görünür ışık altında etkili bir fotokatalizör olarak işlev görebilir. Bu tür COF'lar, yüksek yüzey alanları ve modüler yapıları sayesinde güneş ışığının daha verimli kullanılmasını sağlayabilir, bu da fotokatalitik hidrojen üretim verimliliğini artırabilir. Gelecekteki araştırmalar, viyolojen içeren COF'ların

fotokatalitik performansını optimize etmek için, ışık yoğunluğu, sıcaklık ve pH gibi çevresel faktörlerin yanı sıra, COF'ların yapısal modifikasyonları üzerinde yoğunlaşabilir. Ayrıca, bu malzemelerin fotokatalizör paneli olarak entegrasyonu, daha büyük ölçekli ve düşük maliyetli güneş hidrojen üretim sistemlerinin geliştirilmesine olanak tanıyacaktır. Bunun yanı sıra, viyolojen içeren COF'ların güneş hidrojen üretimindeki kararlılık ve gaz ayırma verimliliği üzerindeki etkilerinin de detaylı bir şekilde incelenmesi, endüstriyel uygulamalar için daha sürdürülebilir çözümler sunabilir.



KAYNAKÇA

- Acar, C., ve Dincer, I. (2019). "Review and evaluation of hydrogen production options for better environment". *Journal of cleaner production*, 218, 835-849.
- Agyekum, E. B., Nutakor, C., Agwa, A. M., ve Kamel, S. (2022). "A critical review of renewable hydrogen production methods: factors affecting their scale-up and its role in future energy generation". *Membranes*, 12(2), 173.
- Altınışık, S., Yanalak, G., Hatay Patır, İ., ve Koyuncu, S. (2023). "Viologen-based covalent organic frameworks toward metal-free highly efficient photocatalytic hydrogen evolution". *ACS applied materials & interfaces*, 15(15), 18836-18844.
- Altınışık, S., Yıldız, G., Hatay Patır, I. m., ve Koyuncu, S. (2024). "Boosting Photocatalytic Metal-Free Hydrogen Production of Viologen-Based Covalent Organic Frameworks". *ACS Applied Engineering Materials*.
- An, S., Li, X., Shang, S., Xu, T., Yang, S., Cui, C. X., Peng, C., Liu, H., Xu, Q., ve Jiang, Z. (2023). "One-Dimensional Covalent Organic Frameworks for the 2e⁻ Oxygen Reduction Reaction". *Angewandte Chemie International Edition*, 62(14), e202218742.
- Banerjee, T., Haase, F., Savasci, G. k., Gottschling, K., Ochsenfeld, C., ve Lotsch, B. V. (2017). "Single-site photocatalytic H₂ evolution from covalent organic frameworks with molecular cobaloxime co-catalysts". *Journal of the American Chemical Society*, 139(45), 16228-16234.
- Banerjee, T., Podjaski, F., Kröger, J., Biswal, B. P., ve Lotsch, B. V. (2021). "Polymer photocatalysts for solar-to-chemical energy conversion". *Nature Reviews Materials*, 6(2), 168-190.
- Becke, A. D. (1988). "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Physical review A*, 38(6), 3098.
- Bhattacharjee, S., Tripathi, A., Chatterjee, R., Thapa, R., Mueller, T. E., ve Bhaumik, A. (2024). "N-Heterocyclic Carbene Moiety in Highly Porous Organic Hollow Nanofibers for Efficient CO₂ Conversions: A Comparative Experimental and Theoretical Study". *Acs Catalysis*, 14(2), 718-727.
- Bird, C., ve Kuhn, A. (1981). "Electrochemistry of the viologens". *Chemical Society Reviews*, 10(1), 49-82.

- Biswal, B. P., Chandra, S., Kandambeth, S., Lukose, B., Heine, T., ve Banerjee, R. (2013). “Mechanochemical synthesis of chemically stable isoreticular covalent organic frameworks”. *Journal of the American Chemical Society*, 135(14), 5328-5331.
- Bojdys, M. J., Jeromenok, J., Thomas, A., ve Antonietti, M. (2010). “Rational extension of the family of layered, covalent, triazine-based frameworks with regular porosity”. *Advanced Materials*, 22(19), 2202-2205.
- Campbell, N. L., Clowes, R., Ritchie, L. K., ve Cooper, A. I. (2009). “Rapid microwave synthesis and purification of porous covalent organic frameworks”. *Chemistry of Materials*, 21(2), 204-206.
- Cao, F.-Y., Huang, C.-L., Cheng, T.-Y., Cheng, H.-J., Wu, T.-K., ve Cheng, Y.-J. (2023). “Solution-Processable Donor–Acceptor Copolymer Thin Films for Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution”. *Acs Macro Letters*, 12(4), 468-474.
- Chandra, S., Kandambeth, S., Biswal, B. P., Lukose, B., Kunjir, S. M., Chaudhary, M., Babarao, R., Heine, T., ve Banerjee, R. (2013). “Chemically stable multilayered covalent organic nanosheets from covalent organic frameworks via mechanical delamination”. *Journal of the American Chemical Society*, 135(47), 17853-17861.
- Chen, H., Jena, H. S., Feng, X., Leus, K., ve Van Der Voort, P. (2022). “Engineering covalent organic frameworks as heterogeneous photocatalysts for organic transformations”. *Angewandte Chemie International Edition*, 61(47), e202204938.
- Chen, X., Addicoat, M., Jin, E., Zhai, L., Xu, H., Huang, N., Guo, Z., Liu, L., Irle, S., ve Jiang, D. (2015). “Locking covalent organic frameworks with hydrogen bonds: general and remarkable effects on crystalline structure, physical properties, and photochemical activity”. *Journal of the American Chemical Society*, 137(9), 3241-3247.
- Cheng, S., Su, N., Zhang, P., Fang, Y., Wang, J., Zhou, X., Dong, H., ve Li, C. (2023). “Coupling effect of (SCN) x nanoribbons on PCN nanosheets in the metal-free 2D/1D Van der Waals heterojunction for boosting photocatalytic hydrogen evolution from water splitting”. *Separation and Purification Technology*, 307, 122796.
- Chiang, C. K., Fincher Jr, C., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., ve MacDiarmid, A. G. (1977). “Electrical conductivity in doped polyacetylene”. *Physical review letters*, 39(17), 1098.

- Clarke, T. M., ve Durrant, J. R. (2010). “Charge photogeneration in organic solar cells”. *Chemical reviews*, 110(11), 6736-6767.
- Colson, J. W., Woll, A. R., Mukherjee, A., Levendorf, M. P., Spitler, E. L., Shields, V. B., Spencer, M. G., Park, J., ve Dichtel, W. R. (2011). “Oriented 2D covalent organic framework thin films on single-layer graphene”. *Science*, 332(6026), 228-231.
- Dai, C., Panahandeh-Fard, M., Gong, X., Xue, C., ve Liu, B. (2019). “Water-Dispersed Conjugated Polyelectrolyte for Visible-Light Hydrogen Production”. *Solar RRL*, 3(3), 1800255.
- Dai, L., Dong, A., Meng, X., Liu, H., Li, Y., Li, P., ve Wang, B. (2023). “Enhancement of Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution Activity of 2D π -Conjugated Bipyridine-Based Covalent Organic Frameworks via Post-Protonation”. *Angewandte Chemie International Edition*, 62(15), e202300224.
- Dalapati, S., Jin, S., Gao, J., Xu, Y., Nagai, A., ve Jiang, D. (2013). “An azine-linked covalent organic framework”. *Journal of the American Chemical Society*, 135(46), 17310-17313.
- Das, G., Shinde, D. B., Kandambeth, S., Biswal, B. P., ve Banerjee, R. (2014). “Mechanosynthesis of imine, β -ketoenamine, and hydrogen-bonded imine-linked covalent organic frameworks using liquid-assisted grinding”. *Chemical communications*, 50(84), 12615-12618.
- Das, S., Heasman, P., Ben, T., ve Qiu, S. (2017). “Porous organic materials: strategic design and structure–function correlation”. *Chemical reviews*, 117(3), 1515-1563.
- Dawood, F., Anda, M., ve Shafiullah, G. (2020). “Hydrogen production for energy: An overview”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847-3869.
- de la Peña Ruigómez, A., Rodríguez-San-Miguel, D., Stylianou, K. C., Cavallini, M., Gentili, D., Liscio, F., Milita, S., Roscioni, O. M., Ruiz-González, M. L., ve Carbonell, C. (2015). “Direct on-surface patterning of a crystalline laminar covalent organic framework synthesized at room temperature”. *Chemistry–A European Journal*, 21(30), 10666-10670.
- DeBlase, C. R., Silberstein, K. E., Truong, T.-T., Abruña, H. D., ve Dichtel, W. R. (2013). “ β -Ketoenamine-linked covalent organic frameworks capable of pseudocapacitive energy storage”. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16821-16824.
- Dennington, R., Keith, T. A., ve Millam, J. M. (2016). “GaussView, version 6.0. 16”. *Semichem Inc Shawnee Mission KS*.

- Dey, K., Pal, M., Rout, K. C., Kunjattu H, S., Das, A., Mukherjee, R., Kharul, U. K., ve Banerjee, R. (2017). “Selective molecular separation by interfacially crystallized covalent organic framework thin films”. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(37), 13083-13091.
- Dienstmaier, J. r. F., Gigler, A. M., Goetz, A. J., Knochel, P., Bein, T., Lyapin, A., Reichlmaier, S., Heckl, W. M., ve Lackinger, M. (2011). “Synthesis of well-ordered COF monolayers: surface growth of nanocrystalline precursors versus direct on-surface polycondensation”. *ACS nano*, *5*(12), 9737-9745.
- Ding, S.-Y., Gao, J., Wang, Q., Zhang, Y., Song, W.-G., Su, C.-Y., ve Wang, W. (2011). “Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki–Miyaura coupling reaction”. *Journal of the American Chemical Society*, *133*(49), 19816-19822.
- DiTullio, B. T., Savagian, L. R., Bardagot, O., De Keersmaecker, M., Österholm, A. M., Banerji, N., ve Reynolds, J. R. (2022). “Effects of side-chain length and functionality on polar poly (dioxothiophene) s for saline-based organic electrochemical transistors”. *Journal of the American Chemical Society*, *145*(1), 122-134.
- Dong, P., Wang, Y., Zhang, A., Cheng, T., Xi, X., ve Zhang, J. (2021). “Platinum single atoms anchored on a covalent organic framework: boosting active sites for photocatalytic hydrogen evolution”. *Acs Catalysis*, *11*(21), 13266-13279.
- Doremus, J. G., Lotsi, B., Sharma, A., ve McGrier, P. L. (2024). “Photocatalytic applications of covalent organic frameworks: synthesis, characterization, and utility”. *Nanoscale*.
- Du, Y., Yang, H., Whiteley, J. M., Wan, S., Jin, Y., Lee, S. H., ve Zhang, W. (2016). “Ionic covalent organic frameworks with spiroborate linkage”. *Angewandte Chemie International Edition*, *55*(5), 1737-1741.
- Fang, Q., Zhuang, Z., Gu, S., Kaspar, R. B., Zheng, J., Wang, J., Qiu, S., ve Yan, Y. (2014). “Designed synthesis of large-pore crystalline polyimide covalent organic frameworks”. *Nature communications*, *5*(1), 4503.
- Feng, X., Ding, X., ve Jiang, D. (2012). “Covalent organic frameworks”. *Chemical Society Reviews*, *41*(18), 6010-6022.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., . . . Fox, D. J. (2016). *Gaussian 16 Rev. C.01*. In

- Fujishima, A., ve Honda, K. (1972). "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, 238(5358), 37-38.
- Gan, Y., Wei, Y., Xiong, J., ve Cheng, G. (2018). "Impact of post-processing modes of precursor on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous TiO₂ nanocrystallite aggregates towards ciprofloxacin removal". *Chemical Engineering Journal*, 349, 1-16.
- Geng, K., He, T., Liu, R., Dalapati, S., Tan, K. T., Li, Z., Tao, S., Gong, Y., Jiang, Q., ve Jiang, D. (2020). "Covalent organic frameworks: design, synthesis, and functions". *Chemical reviews*, 120(16), 8814-8933.
- Ghosh, S., Nakada, A., Springer, M. A., Kawaguchi, T., Suzuki, K., Kaji, H., Baburin, I., Kuc, A., Heine, T., ve Suzuki, H. (2020). "Identification of prime factors to maximize the photocatalytic hydrogen evolution of covalent organic frameworks". *Journal of the American Chemical Society*, 142(21), 9752-9762.
- Guan, Q., Zhou, L.-L., ve Dong, Y.-B. (2022). "Metalated covalent organic frameworks: from synthetic strategies to diverse applications". *Chemical Society Reviews*, 51(15), 6307-6416.
- Guan, X., Ma, Y., Li, H., Yusran, Y., Xue, M., Fang, Q., Yan, Y., Valtchev, V., ve Qiu, S. (2018). "Fast, ambient temperature and pressure ionothermal synthesis of three-dimensional covalent organic frameworks". *Journal of the American Chemical Society*, 140(13), 4494-4498.
- Guiglian, P., Butchosa, C., ve Zwijnenburg, M. A. (2016). "Polymer photocatalysts for water splitting: insights from computational modeling". *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217(3), 344-353.
- Guo, J., Xu, Y., Jin, S., Chen, L., Kaji, T., Honsho, Y., Addicoat, M. A., Kim, J., Saeki, A., ve Ihee, H. (2013). "Conjugated organic framework with three-dimensionally ordered stable structure and delocalized π clouds". *Nature communications*, 4(1), 2736.
- Guo, S., Li, X., Li, J., ve Wei, B. (2021). "Boosting photocatalytic hydrogen production from water by photothermally induced biphasic systems". *Nature communications*, 12(1), 1343.
- Han, C., Hu, L., Jin, S., Ma, J., Jiang, J.-X., ve Zhang, C. (2023). "Molecular engineering in D- π -AA-type conjugated microporous polymers for boosting photocatalytic hydrogen evolution". *ACS applied materials & interfaces*, 15(30), 36404-36411.

- Hao, Q., Zhao, C., Sun, B., Lu, C., Liu, J., Liu, M., Wan, L.-J., ve Wang, D. (2018). “Confined synthesis of two-dimensional covalent organic framework thin films within superspreading water layer”. *Journal of the American Chemical Society*, *140*(38), 12152-12158.
- Hedley, G. J., Ruseckas, A., ve Samuel, I. D. (2017). “Light harvesting for organic photovoltaics”. *Chemical reviews*, *117*(2), 796-837.
- Heinze, J., Frontana-Urbe, B. A., ve Ludwigs, S. (2010). “Electrochemistry of Conducting Polymers □ Persistent Models and New Concepts”. *Chemical reviews*, *110*(8), 4724-4771.
- Hong, L. f., Guo, R. t., Yuan, Y., Ji, X. y., Lin, Z. d., Li, Z. s., ve Pan, W. g. (2021). “Recent progress of transition metal phosphides for photocatalytic hydrogen evolution”. *ChemSusChem*, *14*(2), 539-557.
- Jeon, J. P., Kim, Y. J., Joo, S. H., Noh, H. J., Kwak, S. K., ve Baek, J. B. (2023). “Benzotrithiophene-based Covalent Organic Framework Photocatalysts with Controlled Conjugation of Building Blocks for Charge Stabilization”. *Angewandte Chemie*, *135*(12), e202217416.
- Jovan, D. J., ve Dolanc, G. (2020). “Can green hydrogen production be economically viable under current market conditions”. *Energies*, *13*(24), 6599.
- Karaca, A. E., ve Dincer, I. (2023). “Development of a new photoelectrochemical system for clean hydrogen production and a comparative environmental impact assessment with other production methods”. *Chemosphere*, *337*, 139367.
- Kisch, H., ve Bahnemann, D. (2015). Best practice in photocatalysis: comparing rates or apparent quantum yields? In (Vol. 6, pp. 1907-1910): ACS Publications.
- Kohn, W., ve Sham, L. J. (1965). “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. *Physical review*, *140*(4A), A1133.
- Koyuncu, S., Gultekin, B., Zafer, C., Bilgili, H., Can, M., Demic, S., Kaya, I., ve Icli, S. (2009). “Electrochemical and optical properties of biphenyl bridged-dicarbazole oligomer films: Electropolymerization and electrochromism”. *Electrochimica Acta*, *54*(24), 5694-5702.
- Kudo, A., ve Miseki, Y. (2009). “Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting”. *Chemical Society Reviews*, *38*(1), 253-278.

- Kuhn, P., Antonietti, M., ve Thomas, A. (2008). “Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis”. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(18), 3450-3453.
- Kunkel, M., Bitter, S., Sailer, F., Winter, R. F., ve Polarz, S. (2020). “Aggregation-Induced Improvement of Catalytic Activity by Inner-Aggregate Electronic Communication of Metal-Fullerene-Based Surfactants”. *ChemCatChem*, 12(10), 2726-2731.
- Le, T. T., Sharma, P., Bora, B. J., Tran, V. D., Truong, T. H., Le, H. C., ve Nguyen, P. Q. P. (2024). “Fueling the future: A comprehensive review of hydrogen energy systems and their challenges”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 54, 791-816.
- Li, C., Liu, J., Li, H., Wu, K., Wang, J., ve Yang, Q. (2022). “Covalent organic frameworks with high quantum efficiency in sacrificial photocatalytic hydrogen evolution”. *Nature communications*, 13(1), 2357.
- Li, G., Xu, L., Zhang, W., Zhou, K., Ding, Y., Liu, F., He, X., ve He, G. (2018). “Narrow-Bandgap Chalcogenoviologens for Electrochromism and Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution”. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(18), 4897-4901.
- Li, J., Yuan, H., Zhang, W., Jin, B., Feng, Q., Huang, J., ve Jiao, Z. (2022). “Advances in Z-scheme semiconductor photocatalysts for the photoelectrochemical applications: a review”. *Carbon Energy*, 4(3), 294-331.
- Li, P., Ge, F., Yang, Y., Wang, T., Zhang, X., Zhang, K., ve Shen, J. (2024). “1D Covalent Organic Frameworks Triggering Highly Efficient Photosynthesis of H₂O₂ via Controllable Modular Design”. *Angewandte Chemie International Edition*, 63(12), e202319885.
- Li, W., Huang, X., Zeng, T., Liu, Y. A., Hu, W., Yang, H., Zhang, Y. B., ve Wen, K. (2021). “Thiazolo [5, 4-d] thiazole-based donor–acceptor covalent organic framework for sunlight-driven hydrogen evolution”. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(4), 1869-1874.
- Li, X., Yang, C., Sun, B., Cai, S., Chen, Z., Lv, Y., Zhang, J., ve Liu, Y. (2020). “Expeditious synthesis of covalent organic frameworks: a review”. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(32), 16045-16060.
- Li, Y., Liu, Y., Zheng, T., Li, A., Levchenko, G. G., Han, W., Pashchenko, A. V., Sasaki, S.-i., Tamiaki, H., ve Wang, X.-F. (2024). “Efficient photocatalytic hydrogen

- production by organic–inorganic heterojunction structure in $\text{Chl@Cu}_2\text{O/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ". *Green Chemistry*, 26(3), 1511-1522.
- Li, Y., Yang, L., He, H., Sun, L., Wang, H., Fang, X., Zhao, Y., Zheng, D., Qi, Y., ve Li, Z. (2022). "In situ photodeposition of platinum clusters on a covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production". *Nature communications*, 13(1), 1355.
- Lin, K., Wang, Z., Hu, Z., Luo, P., Yang, X., Zhang, X., Rafiq, M., Huang, F., ve Cao, Y. (2019). "Amino-functionalised conjugated porous polymers for improved photocatalytic hydrogen evolution". *Journal of Materials Chemistry A*, 7(32), 19087-19093.
- Lin, Z., ve Guo, J. (2023). "Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Evolution: Design, Strategy, and Structure-to-Performance Relationship". *Macromolecular Rapid Communications*, 44(11), 2200719.
- Liu, C., Ma, D.-L., Tian, P.-J., Jia, C., Qi, Q.-Y., Jiang, G.-F., ve Zhao, X. (2024). "Lateral functionalization of a one-dimensional covalent organic framework for efficient photocatalytic hydrogen evolution from water". *Journal of Materials Chemistry A*.
- Liu, G., Wang, T., Zhang, H., Meng, X., Hao, D., Chang, K., Li, P., Kako, T., ve Ye, J. (2015). "Nature-inspired environmental "phosphorylation" boosts photocatalytic H₂ production over carbon nitride nanosheets under visible-light irradiation". *Angewandte Chemie International Edition*, 54(46), 13561-13565.
- Liu, L., Liu, Q., Li, R., Wang, M.-S., ve Guo, G.-C. (2021). "Controlled photoinduced generation of "visual" partially and fully charge separated states in viologen analogues". *Journal of the American Chemical Society*, 143(5), 2232-2238.
- Liu, Y., Li, B., ve Xiang, Z. (2021). "Pathways towards Boosting Solar-Driven Hydrogen Evolution of Conjugated Polymers". *Small*, 17(34), 2007576.
- Liu, Y., Zheng, X., Yang, Y., Li, J., Liu, W., Shen, Y., ve Tian, X. (2022). "Photocatalytic hydrogen evolution using ternary-metal-sulfide/TiO₂ heterojunction photocatalysts". *ChemCatChem*, 14(5), e202101439.
- Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., ve Al-Ghamdi, A. A. (2017). "Heterojunction photocatalysts". *Advanced Materials*, 29(20), 1601694.
- Luhman, W. A., ve Holmes, R. J. (2011). "Investigation of energy transfer in organic photovoltaic cells and impact on exciton diffusion length measurements". *Advanced Functional Materials*, 21(4), 764-771.

- Ma, S., Deng, T., Li, Z., Zhang, Z., Jia, J., Li, Q., Wu, G., Xia, H., Yang, S. W., ve Liu, X. (2022). “Photocatalytic Hydrogen Production on a sp²-Carbon-Linked Covalent Organic Framework”. *Angewandte Chemie*, 134(42), e202208919.
- Ma, T., Liu, Z., Deng, J., Han, E., Liang, J., ve Wang, R. (2024). “II-Scheme Heterojunction Frameworks Based on Covalent Organic Frameworks and HKUST-1 for Boosting Photocatalytic Hydrogen Evolution”. *ChemSusChem*, e202400987.
- Matsumoto, M., Dasari, R. R., Ji, W., Feriante, C. H., Parker, T. C., Marder, S. R., ve Dichtel, W. R. (2017). “Rapid, low temperature formation of imine-linked covalent organic frameworks catalyzed by metal triflates”. *Journal of the American Chemical Society*, 139(14), 4999-5002.
- Medina, D. D., Rotter, J. M., Hu, Y., Dogru, M., Werner, V., Auras, F., Markiewicz, J. T., Knochel, P., ve Bein, T. (2015). “Room temperature synthesis of covalent–organic framework films through vapor-assisted conversion”. *Journal of the American Chemical Society*, 137(3), 1016-1019.
- Medina, D. D., Werner, V., Auras, F., Tautz, R., Dogru, M., Schuster, J., Linke, S., Doblinger, M., Feldmann, J., ve Knochel, P. (2014). “Oriented thin films of a benzodithiophene covalent organic framework”. *ACS nano*, 8(4), 4042-4052.
- Meng, Y., Luo, Y., Shi, J. L., Ding, H., Lang, X., Chen, W., Zheng, A., Sun, J., ve Wang, C. (2020). “2D and 3D porphyrinic covalent organic frameworks: the influence of dimensionality on functionality”. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(9), 3624-3629.
- Mi, Z., Zhou, T., Weng, W., Unruangsri, J., Hu, K., Yang, W., Wang, C., Zhang, K. A., ve Guo, J. (2021). “Covalent organic frameworks enabling site isolation of viologen-derived electron-transfer mediators for stable photocatalytic hydrogen evolution”. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(17), 9642-9649.
- Misra, R., Gautam, P., ve Mobin, S. M. (2013). “Aryl-substituted unsymmetrical benzothiadiazoles: synthesis, structure, and properties”. *The Journal of Organic Chemistry*, 78(24), 12440-12452.
- Moss, K. C., Bourdakos, K. N., Bhalla, V., Kamtekar, K. T., Bryce, M. R., Fox, M. A., Vaughan, H. L., Dias, F. B., ve Monkman, A. P. (2010). “Tuning the intramolecular charge transfer emission from deep blue to green in ambipolar systems based on dibenzothiophene S, S-dioxide by manipulation of conjugation and strength of the electron donor units”. *The Journal of Organic Chemistry*, 75(20), 6771-6781.

- Möller, K., Yilmaz, B., Jacubinas, R. M., Müller, U., ve Bein, T. (2011). "One-step synthesis of hierarchical zeolite beta via network formation of uniform nanocrystals". *Journal of the American Chemical Society*, 133(14), 5284-5295.
- Mundaca, L., Neij, L., Markandya, A., Hennicke, P., ve Yan, J. (2016). Towards a Green Energy Economy? Assessing policy choices, strategies and transitional pathways. In (Vol. 179, pp. 1283-1292): Elsevier.
- Nagai, A., Chen, X., Feng, X., Ding, X., Guo, Z., ve Jiang, D. (2013). "A squaraine-linked mesoporous covalent organic framework". *Angewandte Chemie International Edition*, 52(13), 3770-3774.
- Nishiyama, H., Yamada, T., Nakabayashi, M., Maehara, Y., Yamaguchi, M., Kuromiya, Y., Nagatsuma, Y., Tokudome, H., Akiyama, S., ve Watanabe, T. (2021). "Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m² scale". *Nature*, 598(7880), 304-307.
- Ochterski, J. W. (2000). "Thermochemistry in gaussian". *Gaussian Inc*, 1(1).
- Patil, A., Heeger, A., ve Wudl, F. (1988). "Optical properties of conducting polymers". *Chemical reviews*, 88(1), 183-200.
- Peng, Y., Xu, G., Hu, Z., Cheng, Y., Chi, C., Yuan, D., Cheng, H., ve Zhao, D. (2016). "Mechanoassisted synthesis of sulfonated covalent organic frameworks with high intrinsic proton conductivity". *ACS applied materials & interfaces*, 8(28), 18505-18512.
- Pitre, S. P., McTiernan, C. D., ve Scaiano, J. C. (2016). "Understanding the kinetics and spectroscopy of photoredox catalysis and transition-metal-free alternatives". *Accounts of Chemical Research*, 49(6), 1320-1330.
- Preis, E., Widling, C., Brunklaus, G., Schmidt, J., Thomas, A., ve Scherf, U. (2013). "Microporous polymer networks (MPNs) made in metal-free regimes: systematic optimization of a synthetic protocol toward N-arylcarbazole-based MPNs". *Acs Macro Letters*, 2(5), 380-383.
- Puga, A. (2023). "*Photocatalytic Hydrogen Production for Sustainable Energy*". John Wiley & Sons.
- Qi, R., Zhao, H., Zhou, X., Liu, J., Dai, N., Zeng, Y., Zhang, E., Lv, F., Huang, Y., ve Liu, L. (2021). "In Situ Synthesis of Photoactive Polymers on a Living Cell Surface via Bio-Palladium Catalysis for Modulating Biological Functions". *Angewandte Chemie*, 133(11), 5823-5829.

- Raizada, P., Kumar, A., ve Singh, P. (2020). "Increment in Photocatalytic Activity of g-C₃N₄ Coupled Sulphides and Oxides for Environmental Remediation". *Layered 2D Advanced Materials and Their Allied Applications*, 159-192.
- Ranjeesh, K. C., Illathvalappil, R., Veer, S. D., Peter, J., Wakchaure, V. C., Goudappagouda, Raj, K. V., Kurungot, S., ve Babu, S. S. (2019). "Imidazole-linked crystalline two-dimensional polymer with ultrahigh proton-conductivity". *Journal of the American Chemical Society*, *141*(38), 14950-14954.
- Rashidi, S., Caringula, A., Nguyen, A., Obi, I., Obi, C., ve Wei, W. (2019). "Recent progress in MoS₂ for solar energy conversion applications". *Frontiers in Energy*, *13*, 251-268.
- Ren, S., Bojdys, M. J., Dawson, R., Laybourn, A., Khimyak, Y. Z., Adams, D. J., ve Cooper, A. I. (2012). "Porous, fluorescent, covalent triazine-based frameworks via room-temperature and microwave-assisted synthesis". *Adv. Mater*, *24*(17), 2357-2361.
- Rodríguez-San-Miguel, D., Abrishamkar, A., Navarro, J. A., Rodriguez-Trujillo, R., Amabilino, D. B., Mas-Ballesté, R., Zamora, F., ve Puigmartí-Luis, J. (2016). "Crystalline fibres of a covalent organic framework through bottom-up microfluidic synthesis". *Chemical communications*, *52*(59), 9212-9215.
- Roncali, J. (1997). "Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems". *Chemical reviews*, *97*(1), 173-206.
- Rosman, N., Salleh, W. N. W., ve Razali, N. A. M. (2021). Heterojunction-based photocatalyst. In *Photocatalytic Systems by Design* (pp. 85-130). Elsevier.
- Samsudin, M. F. R. (2023). "Photovoltaic-Assisted Photo (electro) catalytic Hydrogen Production: A Review". *Energies*, *16*(15), 5743.
- Saraswat, S. K., Rodene, D. D., ve Gupta, R. B. (2018). "Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *89*, 228-248.
- Schwab, M. G., Hamburger, M., Feng, X., Shu, J., Spiess, H. W., Wang, X., Antonietti, M., ve Müllen, K. (2010). "Photocatalytic hydrogen evolution through fully conjugated poly (azomethine) networks". *Chemical communications*, *46*(47), 8932-8934.
- Serpone, N., ve Emeline, A. (2012). Semiconductor Photocatalysis □ Past, Present, and Future Outlook. In (Vol. 3, pp. 673-677): ACS Publications.

- Shankar, V., Dharani, S., Ravi, A., ve SaravanaVadivu, A. (2023). “A concise review: MXene-based photo catalytic and photo electrochemical water splitting reactions for the production of hydrogen”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(57), 21654-21673.
- Sheng, J. L., Dong, H., Meng, X. B., Tang, H. L., Yao, Y. H., Liu, D. Q., Bai, L. L., Zhang, F. M., Wei, J. Z., ve Sun, X. J. (2019). “Effect of different functional groups on photocatalytic hydrogen evolution in covalent-organic frameworks”. *ChemCatChem*, 11(9), 2313-2319.
- Shibata, T., Kabumoto, A., Shiragami, T., Ishitani, O., Pac, C., ve Yanagida, S. (1990). “Novel visible-light-driven photocatalyst. Poly (p-phenylene)-catalyzed photoreductions of water, carbonyl compounds, and olefins”. *Journal of Physical Chemistry*, 94(5), 2068-2076.
- Shinde, D. B., Aiyappa, H. B., Bhadra, M., Biswal, B. P., Wadge, P., Kandambeth, S., Garai, B., Kundu, T., Kurungot, S., ve Banerjee, R. (2016). “A mechanochemically synthesized covalent organic framework as a proton-conducting solid electrolyte”. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(7), 2682-2690.
- Sikiru, S., Oladosu, T. L., Aмоса, T. I., Olutoki, J. O., Ansari, M., Abioye, K. J., Rehman, Z. U., ve Soleimani, H. (2024). “Hydrogen-powered horizons: Transformative technologies in clean energy generation, distribution, and storage for sustainable innovation”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 56, 1152-1182.
- Solar Irradiance (2018, 26 Temmuz). Erişim Adresi: <https://sunclimate.gsfc.nasa.gov/article/solar-irradiance>
- Song, Y., Sun, Q., Aguila, B., ve Ma, S. (2019). “Opportunities of covalent organic frameworks for advanced applications”. *Advanced Science*, 6(2), 1801410.
- Song, Y., Zheng, X., Yang, Y., Liu, Y., Li, J., Wu, D., Liu, W., Shen, Y., ve Tian, X. (2024). “Heterojunction Engineering of Multinary Metal Sulfide-Based Photocatalysts for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution”. *Advanced Materials*, 36(11), 2305835.
- Souto, M., Strutyński, K., Melle-Franco, M., ve Rocha, J. (2020). “Electroactive organic building blocks for the chemical design of functional porous frameworks (MOFs and COFs) in electronics”. *Chemistry—A European Journal*, 26(48), 10912-10935.

- Spitler, E. L., Colson, J. W., Uribe-Romo, F. J., Woll, A. R., Giovino, M. R., Saldivar, A., ve Dichtel, W. R. (2012). "Lattice expansion of highly oriented 2D phthalocyanine covalent organic framework films". *Angewandte Chemie*, 124(11), 2677-2681.
- Sprick, R. S., Aitchison, C. M., Berardo, E., Turcani, L., Wilbraham, L., Alston, B. M., Jelfs, K. E., Zwijnenburg, M. A., ve Cooper, A. I. (2018). "Maximising the hydrogen evolution activity in organic photocatalysts by co-polymerisation". *Journal of Materials Chemistry A*, 6(25), 11994-12003.
- Sprick, R. S., Bonillo, B., Clowes, R., Guiglion, P., Brownbill, N. J., Slater, B. J., Blanc, F., Zwijnenburg, M. A., Adams, D. J., ve Cooper, A. I. (2016). "Visible-light-driven hydrogen evolution using planarized conjugated polymer photocatalysts". *Angewandte Chemie International Edition*, 55(5), 1792-1796.
- Sprick, R. S., Jiang, J.-X., Bonillo, B., Ren, S., Ratvijitvech, T., Guiglion, P., Zwijnenburg, M. A., Adams, D. J., ve Cooper, A. I. (2015). "Tunable organic photocatalysts for visible-light-driven hydrogen evolution". *Journal of the American Chemical Society*, 137(9), 3265-3270.
- Sprick, R. S., Wilbraham, L., Bai, Y., Guiglion, P., Monti, A., Clowes, R., Cooper, A. I., ve Zwijnenburg, M. A. (2018). "Nitrogen containing linear poly (phenylene) derivatives for photo-catalytic hydrogen evolution from water". *Chemistry of Materials*, 30(16), 5733-5742.
- Stegbauer, L., Schwinghammer, K., ve Lotsch, B. V. (2014). "A hydrazone-based covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production". *Chemical Science*, 5(7), 2789-2793.
- Stewart, D., Antypov, D., Dyer, M. S., Pitcher, M. J., Katsoulidis, A. P., Chater, P. A., Blanc, F., ve Rosseinsky, M. J. (2017). "Stable and ordered amide frameworks synthesised under reversible conditions which facilitate error checking". *Nature communications*, 8(1), 1102.
- Stoock, U., Krause, S., Bon, V., Senkovska, I., ve Kaskel, S. (2012). "A highly porous metal-organic framework, constructed from a cuboctahedral super-molecular building block, with exceptionally high methane uptake". *Chemical communications*, 48(88), 10841-10843.
- Sun, L., Li, L., Yang, J., Fan, J., ve Xu, Q. (2022). "Fabricating covalent organic framework/CdS S-scheme heterojunctions for improved solar hydrogen generation". *Chinese Journal of Catalysis*, 43(2), 350-358.

- Sun, Z., Wang, W., Chen, Q., Pu, Y., He, H., Zhuang, W., He, J., ve Huang, L. (2020). “A hierarchical carbon nitride tube with oxygen doping and carbon defects promotes solar-to-hydrogen conversion”. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(6), 3160-3167.
- Tao, M., Azzolini, J. A., Stechel, E. B., Ayers, K. E., ve Valdez, T. I. (2022). “Engineering Challenges in Green Hydrogen Production Systems”. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(5), 054503.
- Thangamuthu, M., Ruan, Q., Ohemeng, P. O., Luo, B., Jing, D., Godin, R., ve Tang, J. (2022). “Polymer photoelectrodes for solar fuel production: progress and challenges”. *Chemical reviews*, 122(13), 11778-11829.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., ve Sing, K. S. (2015). “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”. *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- Tomkins, P., ve Müller, T. (2019). “Evaluating the carbon inventory, carbon fluxes and carbon cycles for a long-term sustainable world”. *Green Chemistry*, 21(15), 3994-4013.
- Uribe-Romo, F. J., Doonan, C. J., Furukawa, H., Oisaki, K., ve Yaghi, O. M. (2011). “Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages”. *Journal of the American Chemical Society*, 133(30), 11478-11481.
- Uribe-Romo, F. J., Hunt, J. R., Furukawa, H., Klock, C., O’Keeffe, M., ve Yaghi, O. M. (2009). “A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework”. *Journal of the American Chemical Society*, 131(13), 4570-4571.
- Vega, C. A., ve Delgado, S. (1986). “Standard potential of the silver/silver chloride electrode in 50 wt.% 2-methoxyethanol-water solvent from 5 to 45. degree. C”. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 31(1), 74-76.
- Vilanova, A., Dias, P., Lopes, T., ve Mendes, A. (2024). “The route for commercial photoelectrochemical water splitting: a review of large-area devices and key upscaling challenges”. *Chemical Society Reviews*.
- Vyas, V. S., Haase, F., Stegbauer, L., Savasci, G., Podjaski, F., Ochsenfeld, C., ve Lotsch, B. V. (2015). “A tunable azine covalent organic framework platform for visible light-induced hydrogen generation”. *Nature communications*, 6(1), 8508.
- Wadhai, S., Jadhav, Y., ve Thakur, P. (2021). “Synthesis of metal-free phosphorus doped graphitic carbon nitride-P25 (TiO₂) composite: Characterization, cyclic voltammetry

- and photocatalytic hydrogen evolution”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 223, 110958.
- Wadsworth, A., Hamid, Z., Kosco, J., Gasparini, N., ve McCulloch, I. (2020). “The bulk heterojunction in organic photovoltaic, photodetector, and photocatalytic applications”. *Advanced Materials*, 32(38), 2001763.
- Wang, C., Liu, G., Song, K., Wang, X., Wang, H., Zhao, N., ve He, F. (2019). “Three-dimensional hierarchical porous carbon/graphitic carbon nitride composites for efficient photocatalytic hydrogen production”. *ChemCatChem*, 11(24), 6364-6371.
- Wang, F., Harindintwali, J. D., Yuan, Z., Wang, M., Wang, F., Li, S., Yin, Z., Huang, L., Fu, Y., ve Li, L. (2021). “Technologies and perspectives for achieving carbon neutrality”. *The Innovation*, 2(4).
- Wang, K., Jia, Z., Bai, Y., Wang, X., Hodgkiss, S. E., Chen, L., Chong, S. Y., Wang, X., Yang, H., ve Xu, Y. (2020). “Synthesis of stable thiazole-linked covalent organic frameworks via a multicomponent reaction”. *Journal of the American Chemical Society*, 142(25), 11131-11138.
- Wang, X., Chen, L., Chong, S. Y., Little, M. A., Wu, Y., Zhu, W.-H., Clowes, R., Yan, Y., Zwiijnenburg, M. A., ve Sprick, R. S. (2018). “Sulfone-containing covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from water”. *Nature chemistry*, 10(12), 1180-1189.
- Wang, X., Maeda, K., Chen, X., Takanabe, K., Domen, K., Hou, Y., Fu, X., ve Antonietti, M. (2009). “Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light”. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5), 1680-1681.
- Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J. M., Domen, K., ve Antonietti, M. (2009). “A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light”. *Nature materials*, 8(1), 76-80.
- Wang, Y., Qiao, Z., Li, H., Zhang, R., Xiang, Z., Cao, D., ve Wang, S. (2024). “Molecular Engineering for Modulating Photocatalytic Hydrogen Evolution of Fully Conjugated 3D Covalent Organic Frameworks”. *Angewandte Chemie International Edition*, e202404726.
- Wang, Y., Vogel, A., Sachs, M., Sprick, R. S., Wilbraham, L., Moniz, S. J., Godin, R., Zwiijnenburg, M. A., Durrant, J. R., ve Cooper, A. I. (2019). “Current understanding

- and challenges of solar-driven hydrogen generation using polymeric photocatalysts”. *Nature Energy*, 4(9), 746-760.
- Wang, Y., Wang, X., ve Antonietti, M. (2012). “Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry”. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(1), 68-89.
- Wang, Z., Yang, X., Yang, T., Zhao, Y., Wang, F., Chen, Y., Zeng, J. H., Yan, C., Huang, F., ve Jiang, J.-X. (2018). “Dibenzothiophene dioxide based conjugated microporous polymers for visible-light-driven hydrogen production”. *Acs Catalysis*, 8(9), 8590-8596.
- Wei, H., Chai, S., Hu, N., Yang, Z., Wei, L., ve Wang, L. (2015). “The microwave-assisted solvothermal synthesis of a crystalline two-dimensional covalent organic framework with high CO₂ capacity”. *Chemical communications*, 51(61), 12178-12181.
- Wei, P.-F., Qi, M.-Z., Wang, Z.-P., Ding, S.-Y., Yu, W., Liu, Q., Wang, L.-K., Wang, H.-Z., An, W.-K., ve Wang, W. (2018). “Benzoxazole-linked ultrastable covalent organic frameworks for photocatalysis”. *Journal of the American Chemical Society*, 140(13), 4623-4631.
- Wu, Y., Zhang, X., Xing, Y., Hu, Z., Tang, H., Luo, W., Huang, F., ve Cao, Y. (2019). “Substituent regulation improves photocatalytic hydrogen evolution of conjugated polyelectrolytes”. *ACS Materials Letters*, 1(6), 620-627.
- Xie, S., Zhang, Q., Liu, G., ve Wang, Y. (2016). “Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures”. *Chemical communications*, 52(1), 35-59.
- Xie, W., Tian, L., Wu, K., Guo, B., ve Gong, J. R. (2021). “Understanding and modulating exciton dynamics of organic and low-dimensional inorganic materials in photo (electro) catalysis”. *Journal of Catalysis*, 395, 91-104.
- Xu, J., Yang, C., Bi, S., Wang, W., He, Y., Wu, D., Liang, Q., Wang, X., ve Zhang, F. (2020). “Vinylene-linked covalent organic frameworks (COFs) with symmetry-tuned polarity and photocatalytic activity”. *Angewandte Chemie*, 132(52), 24053-24061.
- Xu, L., Ding, S.-Y., Liu, J., Sun, J., Wang, W., ve Zheng, Q.-Y. (2016). “Highly crystalline covalent organic frameworks from flexible building blocks”. *Chemical communications*, 52(25), 4706-4709.

- Xu, Y., Yao, H., Ma, L., Wang, J., ve Hou, J. (2020). “Efficient charge generation at low energy losses in organic solar cells: a key issues review”. *Reports on Progress in Physics*, 83(8), 082601.
- Xue, P., Pan, X., Tian, T., Tang, M., Guo, W., Li, J., Wang, Z., ve Tang, H. (2022). “Boosting photocatalytic hydrogen evolution of covalent organic frameworks by introducing 2D conductive metal–organic frameworks as noble metal-free co-catalysts”. *Catalysis Science & Technology*, 12(10), 3158-3164.
- Yan, G., Sun, X., Zhang, K., Zhang, Y., Li, H., Dou, Y., Yuan, D., Huang, H., Jia, B., ve Li, H. (2022). “Integrating Covalent Organic Framework with Transition Metal Phosphide for Noble-Metal-Free Visible-Light-Driven Photocatalytic H₂ Evolution”. *Small*, 18(25), 2201340.
- Yanagida, S., Kabumoto, A., Mizumoto, K., Pac, C., ve Yoshino, K. (1985). “Poly (p-phenylene)-catalysed photoreduction of water to hydrogen”. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(8), 474-475.
- Yang, S., Lv, H., Zhong, H., Yuan, D., Wang, X., ve Wang, R. (2022). “Transformation of covalent organic frameworks from N-acylhydrazone to oxadiazole linkages for smooth electron transfer in photocatalysis”. *Angewandte Chemie*, 134(10), e202115655.
- Yao, Y., Han, Y., Qi, S., Sun, D., Lang, J., Hu, B., Ma, Y., ve Liu, C. (2024). “Metal-free thiophene-based covalent organic frameworks achieve efficient photocatalytic hydrogen evolution by accelerating interfacial charge transfer”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 63, 184-192.
- Yao, Y.-H., Li, J., Zhang, H., Tang, H.-L., Fang, L., Niu, G.-D., Sun, X.-J., ve Zhang, F.-M. (2020). “Facile synthesis of a covalently connected rGO–COF hybrid material by in situ reaction for enhanced visible-light induced photocatalytic H₂ evolution”. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(18), 8949-8956.
- Yu, J., Zhang, T., ve Wu, N. (2021). Emerging Solar Photocatalysis. In (Vol. 5, pp. 2100252): Wiley Online Library.
- Zang, Y., Wang, R., Shao, P.-P., Feng, X., Wang, S., Zang, S.-Q., ve Mak, T. C. (2020). “Prefabricated covalent organic framework nanosheets with double vacancies: anchoring Cu for highly efficient photocatalytic H₂ evolution”. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(47), 25094-25100.

- Zhang, B., Wei, M., Mao, H., Pei, X., Alshimri, S. A., Reimer, J. A., ve Yaghi, O. M. (2018). "Crystalline dioxin-linked covalent organic frameworks from irreversible reactions". *Journal of the American Chemical Society*, *140*(40), 12715-12719.
- Zhang, F., Zhang, J., Zhang, B., Tan, X., Shao, D., Shi, J., Tan, D., Liu, L., Feng, J., ve Han, B. (2018). "Room-Temperature Synthesis of Covalent Organic Framework (COF-LZU1) Nanobars in CO₂/Water Solvent". *ChemSusChem*, *11*(20), 3576-3580.
- Zhang, H., Lin, Z., Kidkhunthod, P., ve Guo, J. (2023). "Stable immobilization of nickel ions on covalent organic frameworks for panchromatic photocatalytic hydrogen evolution". *Angewandte Chemie*, *135*(21), e202217527.
- Zhang, J., Cao, Y., Liu, W., Cao, T., Qian, J., Wang, J., Yao, X., Iqbal, A., ve Qin, W. (2022). "Structural engineering of covalent organic frameworks comprising two electron acceptors improves photocatalytic performance". *ChemSusChem*, *15*(2), e202101510.
- Zhang, M., Li, L., Lin, Q., Tang, M., Wu, Y., ve Ke, C. (2019). "Hierarchical-coassembly-enabled 3D-printing of homogeneous and heterogeneous covalent organic frameworks". *Journal of the American Chemical Society*, *141*(13), 5154-5158.
- Zhang, M., ve Wang, X. (2014). "Two dimensional conjugated polymers with enhanced optical absorption and charge separation for photocatalytic hydrogen evolution". *Energy & Environmental Science*, *7*(6), 1902-1906.
- Zhao, W., Chen, Z., Yang, X., Qian, X., Liu, C., Zhou, D., Sun, T., Zhang, M., Wei, G., ve Dissanayake, P. D. (2020). "Recent advances in photocatalytic hydrogen evolution with high-performance catalysts without precious metals". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *132*, 110040.
- Zhou, D., Tan, X., Wu, H., Tian, L., ve Li, M. (2019). "Synthesis of C–C Bonded Two-Dimensional Conjugated Covalent Organic Framework Films by Suzuki Polymerization on a Liquid–Liquid Interface". *Angewandte Chemie*, *131*(5), 1390-1395.
- Zhou, Q., Guo, Y., ve Zhu, Y. (2023). "Photocatalytic sacrificial H₂ evolution dominated by micropore-confined exciton transfer in hydrogen-bonded organic frameworks". *Nature Catalysis*, *6*(7), 574-584.
- Zhou, Z.-B., Han, X.-H., Qi, Q.-Y., Gan, S.-X., Ma, D.-L., ve Zhao, X. (2022). "A facile, efficient, and general synthetic method to amide-linked covalent organic frameworks". *Journal of the American Chemical Society*, *144*(3), 1138-1143.

- Zhu, B., Sun, J., Zhao, Y., Zhang, L., ve Yu, J. (2024). "Construction of 2D S-scheme heterojunction photocatalyst". *Advanced Materials*, 36(8), 2310600.
- Zhu, Q., Xu, Z., Qiu, B., Xing, M., ve Zhang, J. (2021). "Emerging cocatalysts on g-C₃N₄ for photocatalytic hydrogen evolution". *Small*, 17(40), 2101070.
- Zhu, Y.-P., Ren, T.-Z., ve Yuan, Z.-Y. (2015). "Mesoporous phosphorus-doped g-C₃N₄ nanostructured flowers with superior photocatalytic hydrogen evolution performance". *ACS applied materials & interfaces*, 7(30), 16850-16856.
- Zhuang, Z., Li, Y., Li, Z., Lv, F., Lang, Z., Zhao, K., Zhou, L., Moskaleva, L., Guo, S., ve Mai, L. (2018). "MoB/g-C₃N₄ interface materials as a schottky catalyst to boost hydrogen evolution". *Angewandte Chemie*, 130(2), 505-509.



EKLER

Tablo Ek 1

COF-MB-TP(CBP)'nin atomlarının listesi ve çeşitli özellikleri.

No	Atom	Bond	Angle	X	Y	Z
1	C			5.024526	17.50374	-1.75267
2	C	1.403751		4.284018	17.59106	-2.94202
3	C	1.394077	119.0455	2.919611	17.30653	-2.91224
4	C	1.407277	120.6763	2.290627	16.93063	-1.71078
5	C	1.407772	119.3506	3.051346	16.85222	-0.5288438
6	C	1.39365	120.6612	4.414916	17.13995	-0.5408711
7	C	1.472475	120.4109	0.8521567	16.61677	-1.68899
8	C	1.404669	120.5418	0.0828706	17.51591	-2.22786
9	C	1.39027	120.7592	-1.44196	17.22361	-2.21077
10	C	1.415	120.1226	-1.89984	16.00782	-1.65002
11	C	1.417222	119.0743	-0.9557081	15.1016	-1.10607
12	C	1.387732	120.1421	-0.3975614	15.40811	-1.1287
13	N	1.40838	120.7038	-3.27315	15.69597	-1.63293
14	N	1.442249	119.4307	6.43824	17.78829	-1.77555
15	C	1.450584	125.8938	-3.84566	14.36932	-1.76112
16	C	1.432131	108.9318	-5.26932	14.46369	-1.63753
17	C	1.46283	106.9833	-5.58716	15.8758	-1.42583
18	C	1.420772	126.4523	-4.34358	16.60846	-1.4326
19	C	1.427193	125.6632	7.03408	19.01057	-2.20901
20	C	1.435716	108.7173	8.45878	18.90449	-2.06668
21	C	1.452077	107.0732	8.736532	17.58375	-1.53093
22	C	1.399463	125.9733	7.458011	16.92129	-1.36706
23	C	1.39791	130.7602	-3.24422	13.13888	-2.04122
24	C	1.384052	118.396	-4.05131	12.01874	-2.13855
25	C	1.439056	123.191	-5.48141	12.06237	-1.98431
26	C	1.377966	121.1684	-6.06962	13.34656	-1.7392
27	C	1.384752	132.263	-6.78544	16.54134	-1.2291
28	C	1.409263	119.0358	-6.76857	17.9367	-1.03235
29	C	1.406077	120.3552	-5.55013	18.6384	-1.0237
30	C	1.39671	121.709	-4.32795	17.98958	-1.21373
31	C	1.385348	133.3755	9.904534	16.92257	-1.18771
32	C	1.410226	119.2676	9.830849	15.60244	-0.6972291

33	C	1.423571	120.0834	8.566928	14.96231	-0.5583442
34	C	1.382805	121.9443	7.383554	15.60253	-0.8775591
35	C	1.400359	129.5845	6.427953	20.17546	-2.69548
36	C	1.390465	117.4998	7.259633	21.23144	-3.05129
37	C	1.415018	121.4695	8.665694	21.14071	-2.92077
38	C	1.395584	119.6721	9.271005	19.98112	-2.42558
39	C	1.455418	120.1741	11.04566	14.88869	-0.3324802
40	C	1.480242	119.2676	9.505013	22.29458	-3.31479
41	C	1.411307	121.5347	-6.26889	10.89423	-2.0686
42	C	1.475065	119.7817	-8.03564	18.66261	-0.8240534
43	C	1.442354	122.4803	-7.70708	10.9203	-1.96221
44	C	1.353875	122.4021	-8.45285	9.790761	-1.93126
45	N	1.45705	123.4442	-7.88408	8.450926	-1.99714
46	C	1.458163	112.6628	-6.4561	8.460625	-2.29211
47	C	1.354069	123.42	-5.70854	9.589216	-2.32269
48	C	1.405606	120.7511	-8.97075	18.21803	0.1265447
49	C	1.401646	118.9787	-10.1597	18.9401	0.2988116
50	N	1.359943	123.0016	-10.4574	20.05819	-0.4157942
51	C	1.359585	117.6116	-9.54928	20.47806	-1.33639
52	C	1.40184	123.016	-8.33539	19.8165	-1.56873
53	C	1.402707	120.5031	9.489035	22.76883	-4.6348
54	C	1.403855	118.6582	10.30519	23.86152	-4.96754
55	N	1.358575	122.8515	11.11021	24.48167	-4.06582
56	C	1.358597	117.9374	11.11336	24.01615	-2.78948
57	C	1.40304	120.4583	10.33028	22.92811	-2.37347
58	C	1.412551	121.8992	11.18491	13.49824	-0.5387409
59	C	1.389631	121.2939	12.3455	12.82698	-0.1733359
60	N	1.377568	120.614	13.39569	13.50534	0.4051243
61	C	1.385788	119.5426	13.29421	14.87144	0.6145657
62	C	1.383394	120.8446	12.14965	15.56087	0.2561493
63	C	1.510835	122.0205	14.66488	12.80464	0.8303495
64	C	1.51806	109.5239	-8.1193	7.734566	-0.6795686
65	C	1.497447	112.2804	14.64899	11.34611	0.4915357
66	C	1.505302	110.1256	-8.28793	6.257539	-0.9159715
67	C	1.406922	119.9936	15.15087	10.90627	-0.7470515
68	C	1.389906	120.0142	15.15143	9.550977	-1.05529
69	C	1.409149	120.5948	14.6579	8.605738	-0.1340615
70	C	1.406272	119.0647	14.16555	9.052177	1.105247

71	C	1.394317	120.508	14.16279	10.41099	1.417859
72	C	1.40923	121.6033	-8.64393	5.747985	-2.18071
73	C	1.390272	120.6556	-8.8414	4.384279	-2.36555
74	C	1.40649	120.0525	-8.69346	3.498098	-1.28342
75	C	1.401235	119.7237	-8.32529	3.993173	-0.0253179
76	C	1.395214	120.0639	-8.12379	5.361855	0.1556012
77	C	1.504233	120.8417	14.62631	7.140859	-0.4744259
78	C	1.501657	119.9882	-8.92589	2.027658	-1.48028
79	C	16.32971	124.6293	25.10528	-3.96086	5.322348
80	C	1.406188	84.91461	24.53056	-4.81851	4.36762
81	C	1.394417	119.3426	23.55892	-4.32154	3.499664
82	C	1.404503	120.498	23.15195	-2.97961	3.578457
83	C	1.404704	119.6415	23.73173	-2.13298	4.537763
84	C	1.394261	120.4967	24.70808	-2.61461	5.408824
85	C	1.477777	120.2288	22.11899	-2.46016	2.658133
86	C	1.404935	120.1253	22.41314	-1.3855	1.802311
87	C	1.393873	120.4279	21.44374	-0.8908060	0.9314413
88	C	1.406314	119.3659	20.16371	-1.47316	0.9216968
89	C	1.405848	120.6974	19.8566	-2.54558	1.777273
90	C	1.394647	119.3435	20.83826	-3.03588	2.638073
91	N	1.436588	119.3887	19.16237	-0.9596825	0.0286997
92	N	1.433652	155.2485	26.10614	-4.46404	6.217023
93	C	1.374692	126.3206	18.39487	-1.6948	-0.8432661
94	C	1.464509	109.0913	17.51322	-0.7905497	-1.58476
95	C	1.46449	106.6568	17.78984	0.5613108	-1.09416
96	C	1.437349	124.5707	18.81736	0.4299321	-0.0974571
97	C	1.422796	125.9436	27.26136	-5.20675	5.845272
98	C	1.438039	108.7112	28.00938	-5.52126	7.032499
99	C	1.45263	107.2209	27.28695	-4.9553	8.158516
100	C	1.422794	125.921	26.11691	-4.30667	7.631046
101	C	1.422061	130.9601	18.36474	-3.09151	-1.1089
102	C	1.372651	118.1874	17.48577	-3.55235	-2.05717
103	C	1.436562	123.0825	16.60684	-2.6897	-2.79678
104	C	1.366194	120.3165	16.65444	-1.28302	-2.52628
105	C	1.371829	132.2842	17.25609	1.784975	-1.40987
106	C	1.440928	119.7984	17.72152	2.966461	-0.7288854
107	C	1.449254	117.0556	18.75224	2.786403	0.2738819
108	C	1.375568	123.2073	19.28703	1.559814	0.5927265

109	C	1.393297	132.9847	27.52222	-4.949	9.531791
110	C	1.400773	118.7569	26.60398	-4.30354	10.36987
111	C	1.413088	120.813	25.45355	-3.67868	9.837994
112	C	1.391733	121.6052	25.19153	-3.67514	8.471153
113	C	1.400332	129.8745	27.70763	-5.59753	4.576782
114	C	1.391748	117.6228	28.89432	-6.32109	4.504827
115	C	1.413047	121.5989	29.63507	-6.64557	5.663581
116	C	1.39329	119.7938	29.19756	-6.24187	6.93153
117	C	1.478463	119.7777	26.83491	-4.27732	11.82995
118	C	1.478569	119.4082	30.88962	-7.41672	5.530999
119	C	1.420809	121.1626	15.71743	-3.21016	-3.77492
120	C	1.399102	121.4684	17.18576	4.228621	-1.00709
121	C	1.433669	122.1609	14.88125	-2.36291	-4.57391
122	C	1.374893	121.9227	14.03701	-2.87045	-5.53308
123	N	1.387894	120.7582	13.97237	-4.23629	-5.77089
124	C	1.387994	119.4127	14.7357	-5.09974	-4.99738
125	C	1.376029	120.7475	15.59262	-4.61284	-4.03713
126	C	1.448713	122.6272	16.15363	4.437039	-2.0021
127	C	1.351444	122.2777	15.52015	5.621916	-2.14758
128	N	1.456137	123.4189	15.82195	6.796877	-1.34215
129	C	1.457399	112.8917	16.99941	6.6208	-0.5015630
130	C	1.351349	123.4594	17.63517	5.438264	-0.3480363
131	C	1.403723	120.5916	30.89537	-8.66755	4.893947
132	C	1.403123	118.7606	32.1074	-9.36683	4.790299
133	N	1.358952	122.913	33.28092	-8.88696	5.279517
134	C	1.358944	117.8292	33.26381	-7.67504	5.89407
135	C	1.403143	122.8998	32.09595	-6.91118	6.040509
136	C	1.403717	120.5975	27.00627	-5.47138	12.54778
137	C	1.403155	118.7804	27.22351	-5.40205	13.93228
138	N	1.358953	122.9018	27.27615	-4.22725	14.61333
139	C	1.35897	117.8231	27.10927	-3.07743	13.90845
140	C	1.403087	122.9154	26.88729	-3.05775	12.52317
141	C	11.02588	107.8024	-18.9909	-0.3368071	2.350544
142	C	1.405911	92.37512	-19.1549	0.9536517	2.88384
143	C	1.394758	119.3457	-20.4365	1.495168	2.981345
144	C	1.404547	120.4658	-21.5551	0.7578953	2.55953
145	C	1.405278	119.6674	-21.379	-0.5327219	2.032188
146	C	1.393958	120.4658	-20.103	-1.08314	1.922035

147	C	1.477712	120.1861	-22.911	1.334418	2.673305
148	C	1.404822	120.2684	-23.2102	2.565395	2.066135
149	C	1.394495	120.5284	-24.487	3.115965	2.17274
150	C	1.406217	119.3466	-25.4781	2.424012	2.891309
151	C	1.406367	120.6598	-25.1916	1.189655	3.501338
152	C	1.394344	119.3529	-23.909	0.6539687	3.390721
153	N	1.433704	119.6832	-26.7939	2.982293	3.003487
154	N	1.436794	39.06519	-17.6758	-0.9056976	2.243667
155	C	1.422897	125.9181	-27.5349	3.137357	4.208261
156	C	1.438184	108.71	-28.8059	3.732936	3.894734
157	C	1.452749	107.2208	-28.8393	3.943659	2.457738
158	C	1.423003	125.9442	-27.5868	3.474519	1.929264
159	C	1.374564	126.3438	-16.5776	-0.3156064	1.664843
160	C	1.464952	109.1539	-15.4403	-1.23573	1.743166
161	C	1.465261	106.6215	-15.9249	-2.44482	2.414206
162	C	1.43724	106.3919	-17.3108	-2.21323	2.716375
163	C	1.40048	129.8729	-27.1801	2.82638	5.526884
164	C	1.391807	117.6253	-28.1109	3.095174	6.526137
165	C	1.413211	121.5919	-29.3675	3.670934	6.231907
166	C	1.393373	119.7917	-29.7172	3.99703	4.915128
167	C	1.393412	132.9815	-29.8006	4.469438	1.596823
168	C	1.400863	118.7495	-29.5176	4.527932	0.2260811
169	C	1.41321	120.8276	-28.2859	4.054659	-0.2799911
170	C	1.391838	121.5925	-27.311	3.519736	0.5569856
171	C	1.373452	132.458	-15.3098	-3.62337	2.759308
172	C	1.440252	119.7951	-16.0573	-4.6474	3.442639
173	C	1.44878	117.087	-17.4439	-4.3592	3.748182
174	C	1.375541	123.236	-18.0626	-3.18008	3.40321
175	C	1.421229	130.7566	-16.4273	1.2825527	1.037797
176	C	1.372455	118.1325	-15.1934	1.282553	0.5366133
177	C	1.43633	123.0692	-14.0549	0.4105471	0.6164496
178	C	1.367273	120.1775	-14.2246	-0.8706717	1.235034
179	C	1.401033	121.7312	-15.472	-5.86628	3.809447
180	C	1.422138	120.814	-12.7935	0.8097450	0.0948182
181	C	1.478733	119.3997	-30.3203	3.935098	7.331481
182	C	1.478795	119.7648	-30.5196	5.086429	-0.7071796
183	C	1.403882	120.5788	-30.7275	2.899833	8.18781
184	C	1.403105	118.7603	-31.634	3.19295	9.217907

185	N	1.359077	122.9166	-32.1376	4.437938	9.426481
186	C	1.359004	117.8231	-31.7362	5.432533	8.591857
187	C	1.403216	122.9065	-30.8342	5.225133	7.537177
188	C	1.40376	120.5673	-31.8197	4.559421	-0.7579397
189	C	1.403191	118.7631	-32.7401	5.118318	-1.65755
190	N	1.35899	122.9102	-32.4301	6.150842	-2.48498
191	C	1.358983	117.8257	-31.1688	6.653487	-2.42705
192	C	1.403214	122.9101	-30.1879	6.152983	-1.55746
193	C	1.433927	122.3718	-11.6288	-0.0221399	0.1815065
194	C	1.37534	121.8408	-10.412	0.3786172	-0.3189598
195	N	1.38879	120.9149	-10.267	1.612893	-0.9388587
196	C	1.387332	119.28	-11.3666	2.452159	-1.04512
197	C	1.376565	120.7348	-12.5934	2.070383	-0.5509797
198	C	1.44758	122.8309	-14.1	-6.20419	3.494762
199	C	1.352473	122.4865	-13.5155	-7.34485	3.926497
200	N	1.454435	123.3558	-14.2102	-8.35089	4.714291
201	C	1.455145	113.4045	-15.6152	-8.04324	4.935324
202	C	1.351695	123.3397	-16.2036	-6.90586	4.502645
203	C	1.500967	120.5914	13.03471	-4.78807	-6.80492
204	C	1.51294	110.5511	-13.4998	-8.57861	6.030513
205	C	1.503048	110.4595	11.95643	-5.60722	-6.15265
206	C	1.507243	108.9982	-13.0229	-10.0072	6.089978
207	C	1.405726	119.8734	10.88218	-4.9668	-5.51084
208	C	1.39057	119.9995	9.874479	-5.72206	-4.92108
209	C	1.409233	120.5676	9.91548	-7.13003	-4.96428
210	C	1.405083	119.0501	10.99253	-7.76178	-5.60856
211	C	1.395996	120.5158	12.00778	-7.00636	-6.19798
212	C	1.409295	121.35	-13.6985	-11.0349	5.401918
213	C	1.39003	120.6193	-13.2533	-12.3495	5.478152
214	C	1.40712	120.0502	-12.1118	-12.6639	6.238568
215	C	1.402635	119.741	-11.4389	-11.6495	6.935391
216	C	1.394445	120.0202	-11.8929	-10.333	6.861707
217	C	1.504117	120.4821	8.830171	-7.94519	-4.31622
218	C	10.40357	144.4681	0.0185886	-13.2021	-6.03539
219	C	1.415094	153.5277	-1.25966	-13.3761	-6.617
220	C	1.390136	120.0794	-2.26741	-14.0171	-5.90556
221	C	1.405206	120.7909	-2.03533	-14.5003	-4.60665
222	C	1.407514	119.13	-0.7594951	-14.3409	-4.03402

223	C	1.387978	120.741	0.2568597	-13.7035	-4.73212
224	C	1.47206	120.5939	-3.11545	-15.1472	-3.84382
225	C	1.407374	120.5236	-2.89982	-16.3841	-3.20798
226	C	1.393994	120.7002	-3.90902	-16.9831	-2.45568
227	C	1.403844	119.0488	-5.15132	-16.3385	-2.34594
228	C	1.404365	121.1985	-5.39475	-15.1138	-2.98866
229	C	1.393588	119.0518	-4.37303	-14.5241	-3.73051
230	N	1.442033	119.4486	-6.19299	-16.9378	-1.5489
231	N	1.408926	39.29557	1.046041	-12.5379	-6.73418
232	C	1.427535	125.6992	-6.73647	-18.2447	-1.73469
233	C	1.435485	108.7022	-7.74813	-18.468	-0.7410608
234	C	1.452238	107.0843	-7.82008	-17.2669	0.0720029
235	C	1.399347	125.9287	-6.84211	-16.3405	-0.4625986
236	C	1.450464	125.7392	2.03424	-11.6526	-6.14798
237	C	1.432277	108.9008	2.867839	-11.1328	-7.19025
238	C	1.462764	107.0016	2.392668	-11.7117	-8.44675
239	C	1.420201	126.5754	1.26873	-12.5627	-8.13659
240	C	1.400206	129.5835	-6.41964	-19.2147	-2.69345
241	C	1.390627	117.4854	-7.11641	-20.4172	-2.64439
242	C	1.414898	121.4849	-8.11449	-20.6537	-1.66979
243	C	1.395417	119.6689	-8.43779	-19.6809	-0.7179667
244	C	1.384833	133.3607	-8.58929	-16.9029	1.164528
245	C	1.410884	119.3701	-8.4164	-15.6254	1.737764
246	C	1.424089	119.9233	-7.45063	-14.7291	1.197425
247	C	1.382711	122.0236	-6.65905	-15.0691	0.1158955
248	C	1.38476	132.3165	2.829771	-11.587	-9.75479
249	C	1.4092	119.0279	2.164718	-12.3042	-10.7693
250	C	1.406189	120.3926	1.082573	-13.1449	-10.4538
251	C	1.396587	121.6882	0.6266353	-13.2928	-9.14203
252	C	1.397751	130.8257	2.220852	-11.2392	-4.82588
253	C	1.383852	118.405	3.249359	-10.3549	-4.55163
254	C	1.439002	123.1969	4.123466	-9.82453	-5.56424
255	C	1.378164	121.1592	3.8866	-10.2469	-6.91353
256	C	1.47542	119.747	2.614744	-12.1801	-12.1689
257	C	1.411259	121.4777	5.167309	-8.93096	-5.24238
258	C	1.479937	119.3057	-8.82626	-21.9512	-1.66193
259	C	1.454387	120.1778	-9.22165	-15.2213	2.87949
260	C	1.402893	120.4987	-8.11832	-23.1506	-1.49367

261	C	1.403728	118.6692	-8.83291	-24.3588	-1.48475
262	N	1.358657	122.8564	-10.1822	-24.4183	-1.63285
263	C	1.358584	117.9323	-10.8561	-23.2506	-1.80021
264	C	1.403016	120.4877	-10.2196	-21.9997	-1.81914
265	C	1.420717	121.396	-9.65211	-16.1632	3.852065
266	C	1.382939	121.0633	-10.4166	-15.7712	4.935777
267	N	1.385374	120.8508	-10.7862	-14.4465	5.102407
268	C	1.378466	119.5286	-10.384	-13.5073	4.176946
269	C	1.38945	120.5838	-9.61348	-13.8787	3.081966
270	C	1.441982	122.8283	5.452163	-8.51579	-3.89116
271	C	1.354486	122.3884	6.524914	-7.75034	-3.57823
272	N	1.457268	123.5081	7.486908	-7.27238	-4.56298
273	C	1.458332	112.4856	7.06374	-7.54154	-5.93237
274	C	1.353438	123.5619	5.998301	-8.31417	-6.24809
275	C	1.405656	120.7276	3.97067	-12.3382	-12.5041
276	C	1.401583	118.9636	4.356667	-12.2173	-13.846
277	N	1.359987	123.0023	3.477171	-11.9515	-14.8487
278	C	1.359632	117.6201	2.168322	-11.7969	-14.5146
279	C	1.401821	123.0128	1.698344	-11.9035	-13.1983
280	C	1.497857	119.9492	-11.6237	-14.0784	6.304863
281	H	1.089889	120.6215	4.768515	17.86629	-3.87869
282	H	1.091933	119.8599	2.332746	17.36088	-3.83146
283	H	1.091707	119.4295	2.562011	16.57396	0.4065451
284	H	1.089199	120.2947	4.994501	17.09305	0.3801263
285	H	1.089904	119.8071	0.2575654	18.45497	-2.66393
286	H	1.089788	119.942	-2.15361	17.91943	-2.65463
287	H	1.091854	119.5693	-1.3017	14.17002	-0.6537456
288	H	1.089909	119.5275	1.115119	14.70297	-0.7094336
289	H	1.08593	121.173	-2.17147	13.05839	-2.1895
290	H	1.087889	119.1601	-3.59574	11.05402	-2.35133
291	H	1.08475	120.668	-7.14717	13.42739	-1.6442
292	H	1.089598	120.2125	-7.72564	15.99067	-1.23353
293	H	1.089902	119.3056	-5.55556	19.71469	-0.8520840
294	H	1.085088	120.356	-3.39866	18.5485	-1.17584
295	H	1.0901	119.7674	10.86613	17.41878	-1.3197
296	H	1.092261	119.1156	8.527766	13.94174	-0.1711461
297	H	1.090418	121.6199	6.41802	15.10825	-0.7659948
298	H	1.089467	121.0591	5.344727	20.25025	-2.78474

299	H	1.09254	119.5739	6.822599	22.15656	-3.43443
300	H	1.08823	120.5936	10.35281	19.91571	-2.32722
301	H	1.091445	117.7074	-8.197	11.89544	-1.94394
302	H	1.082794	123.4449	-9.53556	9.790688	-1.91794
303	H	1.082584	112.908	-6.06782	7.477952	-2.52786
304	H	1.091444	119.9166	-4.6491	9.533612	-2.57911
305	H	1.087676	120.4212	-8.77057	17.33065	0.7228154
306	H	1.095654	121.1121	-10.9112	18.62674	1.031944
307	H	1.095443	115.8761	-9.82092	21.37699	-1.90042
308	H	1.086678	120.5878	-7.64215	20.1813	-2.32186
309	H	1.087604	120.7759	8.862234	22.29706	-5.38808
310	H	1.097181	121.187	10.32558	24.26569	-5.98736
311	H	1.096735	115.927	11.77042	24.5444	-2.08801
312	H	1.086836	120.7362	10.35349	22.59249	-1.34001
313	H	1.097751	119.8769	10.37269	12.93163	-1.01237
314	H	1.108321	121.1761	12.45505	11.73701	-0.3416448
315	H	1.10066	117.8839	14.1494	15.38601	1.078592
316	H	1.09654	119.3607	12.08932	16.63892	0.4473401
317	H	1.118427	107.9884	14.78979	12.95448	1.931631
318	H	1.118531	108.0871	15.52688	13.31572	0.3335028
319	H	1.113549	109.2921	-9.05035	8.124884	-0.2096908
320	H	1.111709	112.0136	-7.30399	7.927695	0.0510894
321	H	1.089251	120.3668	15.54988	11.62174	-1.46494
322	H	1.098358	120.8845	15.56109	9.189671	-2.00819
323	H	1.09074	119.7575	13.79801	8.328747	1.834135
324	H	1.089062	119.486	13.79086	10.73707	2.388115
325	H	1.099085	118.4502	-8.74701	6.451713	-3.01864
326	H	1.088649	119.56	-9.10207	4.008396	-3.35343
327	H	1.088194	120.3396	-8.19528	3.314996	0.8157167
328	H	1.089355	119.6588	-7.83145	5.738863	1.134935
329	H	1.114231	108.8047	13.69322	6.924421	-1.04364
330	H	1.112292	111.4163	14.58107	6.511885	0.4418377
331	H	1.11529	110.4303	-8.12697	1.436104	-0.9746526
332	H	1.117511	111.3568	-8.88932	1.751148	-2.56242
333	H	1.090295	120.366	24.83222	-5.86488	4.314202
334	H	1.090754	119.6917	23.11184	-4.98091	2.754619
335	H	1.091094	119.7922	23.41632	-1.09046	4.602135
336	H	1.090369	120.2805	25.16737	-1.95028	6.141371

337	H	1.090751	119.8872	23.40835	0.9391996	1.81255
338	H	1.092556	120.5588	21.67307	-0.0614366	0.2582148
339	H	1.090736	120.3406	18.85572	-2.9791	1.779957
340	H	1.090543	119.6838	20.60448	-3.86409	3.307924
341	H	1.086004	120.0947	19.03266	-3.76173	-0.5758973
342	H	1.094089	118.9324	17.45003	-4.62517	-2.26885
343	H	1.092986	119.9313	15.99865	-0.6025430	-3.07539
344	H	1.08372	121.1367	16.48224	1.8815	-2.16239
345	H	1.088369	117.321	19.10464	3.675557	0.7932692
346	H	1.086777	121.2231	20.04759	1.459751	1.362551
347	H	1.089306	120.3607	28.40763	-5.43401	9.940935
348	H	1.091451	119.0177	24.75037	-3.19618	10.51917
349	H	1.087139	121.0998	24.29413	-3.20852	8.072626
350	H	1.08709	121.2698	27.15424	-5.33562	3.678487
351	H	1.091444	119.3898	29.26955	-6.63905	3.530478
352	H	1.089292	120.3745	29.76985	-6.48841	7.824989
353	H	1.095927	118.8207	14.91714	-1.27977	-4.4109
354	H	1.098402	121.7527	13.39526	-2.21897	-6.14153
355	H	1.100169	117.1316	14.61836	-6.17753	-5.18441
356	H	1.094763	119.2134	16.18913	-5.31614	-3.44717
357	H	1.091161	117.5617	15.91715	3.604268	-2.66632
358	H	1.084637	123.4667	14.78112	5.814442	-2.91778
359	H	1.084351	112.8768	17.33948	7.547565	-0.0529256
360	H	1.091494	120.228	18.53676	5.374472	0.2638591
361	H	1.087068	120.6697	29.97666	-9.0918	4.496827
362	H	1.09633	121.158	32.15678	-10.347	4.301676
363	H	1.096487	115.9283	34.22734	-7.31774	6.276458
364	H	1.087204	120.5573	32.12762	-5.94148	6.531099
365	H	1.087231	120.6718	26.9618	-6.43326	12.04293
366	H	1.096478	121.1675	27.36167	-6.31007	14.53119
367	H	1.096295	115.9286	27.15836	-2.14831	14.48826
368	H	1.08706	120.5582	26.76829	-2.11463	11.99586
369	H	1.090727	120.3521	-18.2904	1.519626	3.233161
370	H	1.090827	119.656	-20.5704	2.492829	3.40165
371	H	1.090873	119.8779	-22.2446	-1.10531	1.696288
372	H	1.092555	120.56	-19.9634	-2.08242	1.502973
373	H	1.090984	119.821	-22.4392	3.09511	1.504756
374	H	1.090474	120.2782	-24.7104	4.079349	1.713287

375	H	1.090375	120.3742	-25.9673	0.6505413	4.045893
376	H	1.091259	119.6771	-23.6791	-0.3002879	3.867549
377	H	1.087257	121.2727	-26.2082	2.400983	5.764492
378	H	1.091558	119.4001	-27.8639	2.865647	7.564313
379	H	1.089372	120.3829	-30.684	4.444728	4.68813
380	H	1.08936	120.3874	-30.751	4.83126	1.987163
381	H	1.091587	118.9996	-28.1018	4.102991	-1.35485
382	H	1.087209	121.0971	-26.3738	3.140789	0.1568853
383	H	1.083452	121.1272	-14.2657	-3.79853	2.529213
384	H	1.088885	117.3501	-18.0088	-5.12428	4.278519
385	H	1.086897	121.2668	-19.1023	-2.99272	3.65881
386	H	1.086346	120.1381	-17.2771	1.62259	0.9545107
387	H	1.094622	118.8987	-15.0631	2.255736	0.0527407
388	H	1.092719	119.9398	-13.3779	-1.55835	1.299389
389	H	1.087149	120.6539	-30.3553	1.887746	8.049953
390	H	1.096413	121.1602	-31.9792	2.414408	9.908449
391	H	1.096576	115.9337	-32.1608	6.424236	8.788584
392	H	1.087417	120.5761	-30.5318	6.050847	6.897449
393	H	1.087299	120.6508	-32.1059	3.727468	-0.1190694
394	H	1.09648	121.1634	-33.7655	4.73678	-1.73047
395	H	1.096531	115.9266	-30.9529	7.486224	-3.10698
396	H	1.087202	120.5695	-29.1927	6.590148	-1.53629
397	H	1.095455	118.8424	-11.7138	-1.00184	0.6641738
398	H	1.098048	121.5743	-9.52211	-0.2606137	-0.2472445
399	H	1.103636	117.4354	-11.2142	3.430683	-1.53224
400	H	1.095821	118.9732	-13.4427	2.755514	-0.6514565
401	H	1.091209	117.5064	-13.5435	-5.51271	2.859993
402	H	1.084171	123.3409	-12.5037	-7.63239	3.663657
403	H	1.084336	113.31	-16.1574	-8.84319	5.427135
404	H	1.092454	119.9493	-17.2757	-6.75641	4.64979
405	H	1.116204	108.5554	13.62592	-5.39105	-7.53486
406	H	1.115483	109.5038	12.59054	-3.94896	-7.39051
407	H	1.114849	111.721	-14.1706	-8.38659	6.900036
408	H	1.111827	111.4122	-12.6489	-7.87466	6.159633
409	H	1.087743	120.3085	10.8306	-3.88076	-5.47854
410	H	1.096496	120.9463	9.015041	-5.23886	-4.44129
411	H	1.08949	119.7292	11.02661	-8.84935	-5.66345
412	H	1.087732	119.3867	12.8243	-7.51415	-6.70652

413	H	1.098064	118.8068	-14.5723	-10.776	4.789405
414	H	1.089147	119.6049	-13.7929	-13.1321	4.946485
415	H	1.089124	120.4789	-10.5632	-11.8817	7.539814
416	H	1.090365	119.6231	-11.3651	-9.54964	7.406318
417	H	1.112233	109.1309	9.00861	-7.98309	-3.21904
418	H	1.110738	111.5318	8.842419	-8.9971	-4.67269
419	H	1.089782	119.9606	-1.46359	-12.98	-7.61154
420	H	1.090101	119.396	-3.2485	-14.1434	-6.36361
421	H	1.090074	119.786	-0.5663555	-14.7159	-3.02887
422	H	1.091844	120.293	1.24787	-13.5964	-4.28654
423	H	1.09182	119.4879	-1.93133	-16.8782	-3.30795
424	H	1.089789	120.3254	-3.73124	-17.9348	-1.95534
425	H	1.089455	120.6498	-6.3685	-14.6311	-2.91347
426	H	1.091728	119.8172	-4.54393	-13.5649	-4.22309
427	H	1.089489	121.0882	-5.66075	-19.0285	-3.45266
428	H	1.092549	119.5278	-6.89729	-21.1968	-3.37779
429	H	1.088258	120.5625	-9.20818	-19.8652	0.0282365
430	H	1.090339	119.6843	-9.33228	-17.5976	1.557254
431	H	1.092411	119.0813	-7.31534	-13.7503	1.663369
432	H	1.09048	121.6184	-5.90736	-14.3853	-0.2797829
433	H	1.089555	120.2512	3.672769	-10.9389	-9.99241
434	H	1.089956	119.2781	0.5934689	-13.7058	-11.2501
435	H	1.08504	120.4044	-0.1912099	-13.9698	-8.91798
436	H	1.085879	121.1951	1.572667	-11.5922	-4.02939
437	H	1.087895	119.1733	3.408883	-10.0286	-3.52615
438	H	1.084722	120.6538	4.512932	-9.85824	-7.70932
439	H	1.087507	120.8009	-7.03826	-23.1467	-1.36672
440	H	1.097094	121.1804	-8.32099	-25.3206	-1.3559
441	H	1.096878	115.9491	-11.9427	-23.3369	-1.92295
442	H	1.087133	120.773	-10.7947	-21.0891	-1.96665
443	H	1.096474	119.6615	-9.36037	-17.2157	3.754557
444	H	1.100502	121.2574	-10.747	-16.4971	5.694024
445	H	1.108938	118.2407	-10.6986	-12.4546	4.326916
446	H	1.097754	118.6832	-9.3256	-13.1084	2.354733
447	H	1.091457	117.6991	4.749126	-8.81189	-3.11056
448	H	1.082816	123.4051	6.721999	-7.37971	-2.58009
449	H	1.082969	112.8253	7.665595	-7.02222	-6.66783
450	H	1.091261	119.9339	5.718722	-8.45536	-7.29344

451	H	1.087713	120.378	4.705955	-12.5572	-11.733
452	H	1.095621	121.1201	5.403464	-12.3357	-14.147
453	H	1.095506	115.8686	1.486038	-11.5785	-15.3435
454	H	1.086741	120.6359	0.6445672	-11.7622	-12.9733
455	H	1.118464	110.3666	-12.488	-14.7863	6.358037
456	H	1.118023	111.1356	-11.0056	-14.2491	7.220677

