

**SUYUN KATALİTİK YÜKSELTGENMESİ İÇİN MANGAN
FERRİT DESTEKLİ-GEÇİŞ METALİ KATKILANMIŞ
BİRNESİT NANOKOMPOZİT KATALİZÖRLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERLENDİRİLMESİ**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
MANGANESE FERRITE SUPPORTED-TRANSITION METAL
DOPED BIRNESSITE NANOCOMPOSITES FOR CATALYTIC
WATER OXIDATION**

GÖKHAN ÖZGENÇ

PROF. DR. BİRGÜL ZÜMREOĞLU KARAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

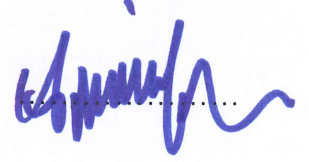
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

GÖKHAN ÖZGENÇ' in hazırladığı “Suyun Katalitik Yükseltgenmesi İçin Mangan Ferrit Destekli - Geçiş Metali Katkılanmış Birnesit Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterlendirilmesi” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN

Başkan



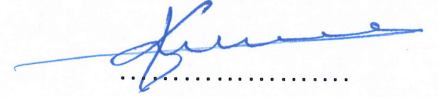
Prof. Dr. Birgül ZÜMREOĞLU KARAN

Üye (Danışman)



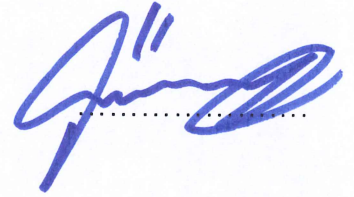
Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Üye



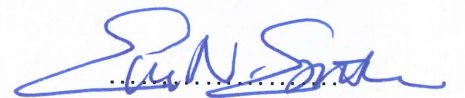
Doç. Dr. Önder METİN

Üye



Doç. Dr. Emren Nalbant ESENTÜRK

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ Tezimin/Raporumun 03/01/2021 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

- ☐ Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi

03/ 01 /2018

GÖKHAN ÖZGENÇ

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

03../01/2018

GÖKHAN ÖZGENÇ



ÖZET

SUYUN KATALİTİK YÜKSELTGENMESİ İÇİN MANGAN FERRİT DESTEKLİ-GEÇİŞ METALİ KATKILANMIŞ BİRNESİT NANOKOMPOZİT KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERLENDİRİLMESİ

GÖKHAN ÖZGENÇ

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü, İnorganik Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Birgül Zümreoğlu Karan

Ocak, 2018, 63 Sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışmasının ilk bölümünde; mangan ferrit (MnFe_2O_4) nanoparçacıkları üzerine geçiş metal iyonlarıyla katkılanmış birnesit tipi-tabakalı mangan oksit (MnO_x) kaplanarak suyun yükseltgenmesinde kullanılmak üzere manyetik özellikli, çekirdek-kabuk yapısında kompozit katalizörler hazırlandı. Çekirdek malzemesi olarak spinel formdaki mangan ferrit nanoparçacıkları hidrotermal yöntemle sentezlendi. Kabuk malzemesi olarak kullanılan birnesit, mangan ferrit çekirdekleri üzerinde *in situ* sentezlendi ve ilk sıra geçiş metalleri (Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+}) ile *in situ* ve iyon değişimi yöntemleriyle katkılandı.

Ürünler, X-Işını Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Enerji Dispersif X-Işını Spektroskopisi (EDS), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Termogravimetrik Analiz (TGA), Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ve manyetizasyon ölçümleri (VSM) ile karakterize edildi. Kompozitlerin; yaklaşık 100-150 nm büyüklüğünde ve çekirdek-kabuk yapısındaki parçacıklardan oluştuğu, yumuşak ferromanyetizma özelliği gösterdikleri, geçiş metali ile katkılamanın kompozit yapısında ve morfolojisinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı ancak ısısal kararlılıklarını etkilediği görüldü.

Son olarak; bu nanokompozitlerin tek elektronlu bir yükseltgeyici (Ce^{4+}) varlığında suyun kimyasal yükseltgenmesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Yükseltgenme ile açığa çıkan oksijen miktarları Clark elektrot ve GC-TCD sistemleri ile saptandı. Geçiş metalleri ile *in situ* ve iyon değişimi yöntemiyle katkılama yapılan kompozitler arasında Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonları içerenlerin diğerlerine göre ve katkılanmamış mangan ferrit-binesit katalizörlerine göre daha yüksek katalitik aktivite gösterdikleri gözlemlendi. En yüksek miktarda oksijen çıkışı Co^{2+} ile *in situ* katkılanmış kompozit katalizör ile elde edildi.

Bu çalışmada hazırlanan Co^{2+} ve Ni^{2+} ile katkılanmış mangan ferrit-birnesit nanokompozitleri; katkılanmamış benzerlerine göre suyun yükseltgenmesinde daha yüksek aktiflikleri olan yeni nesil katalizörler olarak değerlendirilebilir.

Anahtar Kelimeler: Suyun yükseltgenmesi, mangan oksitler, heterojen katalizörler, nanokompozit katalizörler, manyetik nanokompozitler.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MANGANESE FERRITE SUPPORTED - TRANSITION METAL DOPED BIRNESSITE NANOCOMPOSITES FOR CATALYTIC WATER OXIDATION

GÖKHAN ÖZGENÇ

Master, Chemistry, Department of Inorganic Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Birgül Zümreoğlu Karan

January, 2018, 63 pages

In the first part of this thesis study; core-shell magnetic composite catalysts were prepared for use in the oxidation of water by coating transition metal-doped layered manganese oxide (MnO_x) on manganese ferrite (MnFe_2O_4) nanoparticles. Spinel manganese ferrite nanoparticles, synthesized by a hydrothermal method, were used as the core material. The shell material “birnessite” was *in situ* deposited over the manganese ferrite nuclei and was doped *in situ* and by ion exchange with some first row transition metal ions (Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}).

The products were characterized and analyzed by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), magnetization measurements (VSM) and Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). It was found that the composites were in the form of core-shell structured, 100-150 nm sized, soft ferromagnetic particles and that the transition metal doping did not cause any structural or morphological change but influenced the thermal stability.

Finally; the catalytic activities of these nanocomposites in the chemical oxidation of water were investigated in the presence of a single electron oxidizer (Ce^{4+}). The

amount of oxygen evolved by oxidation was determined by Clark electrode and GC-TCD systems. Among the composites doped with transition metals, it was observed that those containing Co^{2+} and Ni^{2+} ions exhibited higher catalytic activity than the neat birnessite-manganese ferrite catalysts. The highest amount of oxygen evolution was recorded by *in situ* Co^{2+} -doped composite catalyst.

Co^{2+} and Ni^{2+} -doped birnessite-manganese ferrite nanocomposites prepared in this study displayed higher WOC activity than their neat analogues and can be considered as next generation catalysts for the oxidation of the water.

Keywords: Water oxidation, manganese oxides, heterogeneous catalysts, nanocomposite catalysts, magnetic nanocomposites.

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca eşsiz desteği, bilgi ve deneyimi ile hayat boyu bana örnek olacak sayın danışman hocam Prof. Dr. Birgül ZÜMREOĞLU KARAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Kıymetli desteği, bilgisi ve özverisi ile her zaman yanımda olan değerli hocam Dr. Gökhan ELMACI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca ilgi ve değerli görüşleri ile desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE, Doç. Dr. Ahmet Nedim AY ve Dr. Okan İÇTEN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamı "Bilimsel Araştırma Projesi" kapsamında (**FHD-2016-12771** proje numarası ile) destekleyen Hacettepe Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Almanya'daki deneysel çalışmalarım için bana imkân tanıyan Albert Ludwigs Freiburg Üniversitesi'nde Biyoinorganik Kimya Anabilimdalı'nda görev alan Prof. Dr. Philip KURZ'a ve Florian LESSING'e teşekkür ederim.

XRD ölçümleri için Gülay KILIÇ'a, VSM ölçümleri için İbrahim YAVUZ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca, yaptığım her iyi işin arkasında durarak, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem, babam ve çekirdek aileme çok teşekkür ederim.

Aile olmak için kan bağından fazlasına gerek olduğunu bana öğreten Recep ARI ve Elmas ARI'ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca manevi desteği ve özverisi ile yanımda olan sevgili hayat arkadaşım Esra'ya çok teşekkür ederim.

Gökhan ÖZGENÇ

Ocak,2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜRLER	xi
İÇİNDEKİLER	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Suyun Ayrışması.....	3
2.1.1. Doğal sistemlerde suyun ayrışması ve Fotosistem II.....	3
2.1.2. Yapay Sistemlerde Suyun Ayrışması.....	5
2.1.2.1. Suyun Işık ile Yapay Ayrışması	5
2.1.2.2. Isısal Ayrışma	7
2.2. Suyun Katalitik Yükseltgenmesi (WOC).....	7
2.2.1. Metal Oksit Katalizörleri	8
2.2.2. Mangan Bazlı Heterojen Katalizörler	9
2.2.3. Heterojen Katalizörlerde Manyetik Nanomalzeme Yaklaşımı	12
2.3. Tez Çalışmasının Amacı ve Kapsamı.....	15
2.3.1. Mangan Ferrit-Birnesit (B@MF) Nanokompozit Katalizörlerin Hazırlanması	16
2.3.2. B@MF nanokompozit katalizörüne geçiş metal iyonlarının katkılanması	17
2.3.3. Geçiş metali katkılanmış-B@MF nanokompozit katalizörlerin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinliklerinin incelenmesi	18
2.3.3.1. Clark Elektrot Sistemi	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
3.1. Kullanılan Malzemeler	21
3.2. Mangan Ferrit-Birnesit Katalizörünün Hazırlanması	21
3.2.1. MF Sentezi	21

3.2.2. B@MF Nanokompozit Katalizörünün Sentezi	22
3.3. Mangan Ferrit-Birnesit Katalizörüne Geçiş Metallerinin Katkılanması	22
3.3.1. Geçiş Metal Katkılı Birnesit Yapısının MF Üzerinde “ <i>In-situ</i> ” Oluşturulması ...	22
3.3.2. B@MF Yapısına İyon Değişimi Yöntemi ile Geçiş Metal İyonu Katkılanması .	22
3.4. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	23
3.4.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Analizleri	23
3.4.2. Isısal analizler	23
3.4.3. Toz X-Işını Kırınımı (PXRD) Analizleri	23
3.4.5. Mikroskopik Analizler	23
3.4.6. Manyetizasyon Ölçümleri.....	23
3.5. Katalitik Çalışmalar	24
3.5.1. Clark Elektrotu ile O ₂ Miktarı Tayini	24
3.5.2. GC ile O ₂ Miktarı Tayini	24
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	26
4.1.“ <i>In-situ</i> ” Oluşturulan Geçiş Metal Katkılı TMB@MF Kompozit Katalizörlerin Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri	26
4.1.1.Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi	26
4.1.2. Isısal Analiz	27
4.1.3. FT-IR Analizi	29
4.1.4. SEM, TEM ve EDS Analizleri.....	30
4.1.4.1. Co(II)B@MF	30
4.1.4.2. Ni(II)B@MF.....	32
4.1.4.3. Diğer TMB@MF örnekleri	33
4.1.5. Manyetizasyon Ölçümleri.....	34
4.1.6. Kimyasal Analiz Sonuçları ve Kompozitler için Önerilen Formülasyonlar	35
4.1.7. Katalitik Çalışmalar	36
4.2.İyon Değişimi (ID) Yöntemiyle Elde Edilen Geçiş Metal Katkılı ID-TMB@MF Kompozit Katalizörlerin Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri.....	40
4.2.1.Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi	40
4.2.2. Isısal Analiz	41
4.2.3. FT-IR Analizi	42

4.2.4. SEM Analizleri	43
4.2.5. Manyetizasyon Ölçümleri.....	44
4.2.6. Kimyasal Analiz Sonuçları ve Kompozitler için Önerilen Formülasyonlar	44
4.2.7. Katalitik Çalışmalar	45
4.3. Tartışma	48
4.3.1. Geçiş Metal İyonu ile Katkılamamanın Kompozitlerin Yapısal/Isısal Kararlılıklarına Etkisi	48
4.3.2. Geçiş Metal İyonu ile Katkılamamanın Kompozitlerin WOC Etkinliklerine Etkisi..	50
5. SONUÇLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	63

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Heterojen Mn-oksit katalizörlerinin WOC etkinliklerinin karşılaştırması [47].	12
Tablo 4.1. <i>In Situ</i> sentezlenmiş TMB@MD kompozitleri için AAS analizi sonuçları ve önerilen formülasyonlar*	36
Tablo 4.2. İyon değişimiyle hazırlanmış ID-TMB@MF kompozitleri için AAS sonuçları ve önerilen formülasyonlar*	45



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Fotosistem II'de suyun fotokimyasal yükseltgenmesini sağlayan tetramangan-kalsiyum küme biriminin yapısı [17].	4
Şekil 2.2. Oksijenik fotosentezde elektron transferi (Q: Plastokinon, Pc: Plastosiyanin, Fd: Ferredoksin-NADP ⁺ redüktaz enzimi) [18].	4
Şekil 2.3. Suyun yarıiletken bir fotokatalizör üzerinde gerçekleşen ayrışmasının şematik gösterimi. Değerlik bandı: D.B. , İletkenlik bandı: İ.B. [20].	6
Şekil 2.4. Suyun ayrıştırılmasında kullanılan n-tipi yarıiletken hücre (a), p-tipi yarıiletken hücre (b), Tandem tipi hücre (c) [20].	7
Şekil 2.5. a) OEC'in X-ışını Kırınımı metodu ile elde edilmiş üç boyutlu görseli [37]. b) Mangan (mor) ve Kalsiyum (yeşil) merkezleri, oksido-ligantları (kırmızı) ile interkoordine bir şekilde bulunmaktadır. b) "Bozulmuş Sandalye (Distorted Chair)" yapısı ile tanımlanmış asimetrik küban yapısındaki $\text{CaMn}_4\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesinin moleküler yapısı [38] ve c) "Bozulmuş Sandalye" yapısının illüstrasyonu. [https://www.flickr.com/photos/32869691@N05/3173474438/]	9
Şekil 2.6. "S" Çevrimi. "S0" , en indirgen adım, "S4" ise en yükseltgen adım olarak katalitik döngü içinde yer almıştır [42].	10
Şekil 2.7. Mn-ferrit (MF) çekirdeği ile kriptomelan (C) tipi MnO_x kabuğundan oluşan kompozit katalizör için önerilen WOC şematiği [64].	14
Şekil 2.8. Mangan Ferrit'in Kristal Yapısı [70].	15
Şekil 2.9. Tabakalı mangan oksit (birnesit) yapısı [76].	16
Şekil 2.10. Nanomalzeme sentez yöntemlerinin şematik gösterilişi [77].	17
Şekil 2.11. Clark Elektrot Sistemi ve Elektrodun bileşenleri	19
Şekil 3.1. Clark Elektrot Sistemi ile Oksijen Tayini. Katalitik aktif bir kompozit için $[\text{O}_2]$ 'nin zamana bağlı değişimi.	25
Şekil 3.2. GC-TCD kromotogramı ve zamana karşı ölçülen O_2 ve N_2 pik alanları* ...	25
Şekil 4.1. Mangan ferrit (MF), Birnesit (B) ve <i>in situ</i> hazırlanan geçiş metali katkılı TMB@MF kompozitlerinin toz X-ışını kırınım desenleri	26
Şekil 4.2. Birnesit (B) ve <i>in situ</i> hazırlanan geçiş metali katkılı TMB@MF kompozitlerinin TGA eğrileri	28

Şekil 4.3. <i>In situ</i> hazırlanan geçiş metali katkılı TMB@MF kompozitlerinin FT-IR spektrumları.....	29
Şekil 4.4. Co(II)B@MF kompoziti için a) SEM görüntüsü, b) genel EDS haritası, c) element bazında EDS haritaları.....	31
Şekil 4.5. Co(II)B@MF örneği için; a) TEM görüntüsü, b) büyütülmüş TEM görüntüsü.	32
Şekil 4.6. Co(II)B@MF nanokompoziti için TEM-elementel çizgi spektrumları.	32
Şekil 4.7. Ni(II)B@MF nanokompoziti için a) SEM görüntüsü, b) TEM görüntüsü. ...	33
Şekil 4.8. Ni(II)B@MF nanokompoziti için TEM- elementel çizgi spektrumları.....	33
Şekil 4.9. a) Cu(II)B@MF ve b) Zn(II)B@MF nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.	34
Şekil 4.10. Geçiş metali katkılı manyetik nanokompozitin sudaki süspansiyonunun bir dış mıknatısa karşı davranışı.....	34
Şekil 4.11. Co(II)B@MF nanokompoziti için oda sıcaklığı manyetizasyon eğrisi	35
Şekil 4.12. Cr(III)B@MF, Co(II)B@MF, Ni(II)B@MF, Cu(II)B@MF ve Zn(II)B@MF nanokompozitleri ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan ve Clark Elektrot Sistemi ile ölçülen oksijen miktarlarının zamanla değişimi (25°C, 1mg katalizör/1mL, 100µL 0.25 M CAN).....	37
Şekil 4.13. Cr(III)B@MF, Co(II)B@MF, Ni(II)B@MF, Cu(II)B@MF ve Zn(II)B@MF kompozitleri ile suyun yükseltgenmesinde mol Mn başına 1 saatte açığa çıkan ve GC sistemiyle ölçülen oksijen miktarlarının zamanla değişimi (40°C, 1mg katalizör/1mL, 100µL 0.25 M CAN).....	38
Şekil 4.14. Cr(III)B@MF, Co(II)B@MF, Ni(II)B@MF, Cu(II)B@MF ve Zn(II)B@MF kompozitleri ile suyun yükseltgenmesinde mol Mn başına 1 saatte açığa çıkan ve GC sistemiyle ölçülen oksijen miktarlarının çubuk diyagram ile gösterilişi (40°C, 1mg katalizör/1mL, 0.25 M CAN).....	39
Şekil 4.15. Cr(III)B@MF, Co(II)B@MF, Ni(II)B@MF, Cu(II)B@MF ve Zn(II)B@MF kompozitleri ile suyun yükseltgenmesinde 1g katalizör başına 1 saatte açığa çıkan ve GC sistemiyle ölçülen oksijen miktarları (40°C, 1mg katalizör/1mL, 0.25 M CAN).39	
Şekil 4.16. Mangan ferrit (MF), Birnesit (B) ve iyon değişimiyle hazırlanan geçiş metali katkılı ID-TMB@MF kompozitlerinin toz X-ışını kırınım desenleri.....	41

Şekil 4.17. Birnesit (B) ve iyon değişimiyle hazırlanan geçiş metali katkılı ID-TMB@MF kompozitlerinin TGA eğrileri.....	42
Şekil 4.18. İyon değişimiyle hazırlanan geçiş metali katkılı ID-TMB@MF kompozitlerinin FT-IR spektrumları.....	43
Şekil 4.19. a) ID-Co(II)B@MF ve b) ID-Ni(II)B@MF nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.20. ID-Co(II)B@MF nanokompoziti için oda sıcaklığı manyetizasyon eğrisi .	44
Şekil 4.22. ID-Cr(III)B@MF, ID-Co(II)B@MF, ID-Ni(II)B@MF, ID-Cu(II)B@MF ve ID-Zn(II)B@MF kompozitleri ile suyun yükseltgenmesinde 1g katalizör başına 1 saatte açığa çıkan ve GC sistemiyle ölçülen oksijen miktarları (40°C, 1mg katalizör/1mL, 0.25 M CAN).....	46
Şekil 4.23. ID-Cr(III)B@MF, ID-Co(II)B@MF, ID-Ni(II)B@MF, ID-Cu(II)B@MF ve ID-Zn(II)B@MF nanokompozitlerinin GC sistemiyle ölçülen mol Mn başına saatte açığa çıkardıkları oksijen miktarları. (40°C, 1mg katalizör/1mL, 0.25 M CAN)	47
Şekil 4.24. ID-Cr(III)B@MF, ID-Co(II)B@MF, ID-Ni(II)B@MF, ID-Cu(II)B@MF ve ID-Zn(II)B@MF nanokompozitlerinin GC sistemiyle ölçülen mol Mn başına açığa çıkardıkları oksijen miktarı (40°C, 1mg katalizör/1mL, 0.25 M CAN)	47
Şekil 4.25. Geçiş metal katyonları ile katkılanmış birnesit@mangan ferrit kompozitleri için önerilen yapısal düzenlemeler: 1. Katyonların tabakalardaki oktahedral merkezlere veya boşluklara yerleşmesi, 2. Tabakalar arasına yerleşmesi.....	49
Şekil 4.26. <i>In situ</i> ve iyon değişimi yöntemleri kullanılarak geçiş metalleri ile katkılanan birnesit-mangan ferrit katalizörlerinin WOC aktifliklerinin kendi aralarında ve manyetik olmayan: birnesit (B), Ca-birnesit (Ca _{0.21}), kalsine birnesit (T400) ve birnesit-mangan ferrit (B@MF, CaB@MF) katalizörleri ile karşılaştırılması.	51

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å	Angström (1×10^{-10} m)
nm	Nanometre (1×10^{-9} m)
g	Gram
mg	Mili Gram
µg	Mikro Gram
L	Litre
mL	Mililitre
kOe	Kilo Örsted
Oe	Örsted
PS-II	Fotosistem II
OEC	Oxygen Evolving Complex
WOC	Water Oxidation Catalyst
MF	Mangan Ferrit
TM	Geçiş Metali (Transition Metal)
B	Birnesit
TMB	Geçiş metali katkılanmış Birnesit
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	Geçirgenlik Elektron Mikroskopu
ID	İyon Değişimi
GC	Gaz Kromatografisi
TCD	Terman İletkenlik Dedektörü (Thermal Conductivity Electrot)
CAN	Seryum Amonyum Nitrat



1. GİRİŞ

İnsanoğlu yakın gelecekte fosil yakıt kullanımı sonucu ortaya çıkan, küresel ısınma, çevre kirliliği, sağlık sorunları gibi farklı problemleri çözmek zorundadır. Günümüzde temel enerji ihtiyacının hala fosil yakıtlardan sağlanması ve doğal kaynaklardaki azalma dikkate alındığında, toplumların yaşam kalitesinin artırılması ve gelecek nesillerin refahı için yeni ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının bulunması büyük önem arz etmektedir [1]. Güvenli, çevre dostu ve yeni teknolojilere zemin hazırlaması gibi özelliklerin hepsini tek bünyede toplayacak bir enerji kaynağına ulaşmak temel amaç olmuştur. Mevcut enerji kaynakları arasında Güneş enerjisi bu özellikleri taşıyan potansiyele sahiptir.

Hugo Gernsback, 1911 yılında kaleme aldığı ve 2660 yılını anlatan “Ralph 124C 41+” adlı romanında “Güneş gücü Jeneratörleri”nden bahseder [2]. Bu hayal, 1954 yılında Daryl Chapin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson adlı üç bilim insanı tarafından ilk fotovoltaik “güneş hücresi”nin yapılmasıyla gerçekleşmiştir [3]. Pasif güneş enerji teknolojilerinin, yüzyıllardır ısıtma/soğutma ve bölgesel aydınlatmada kullanıldığı bilinmektedir. Tüm bunlara ek olarak güneş enerjisinin çeşitli enerji türlerine dönüştürüldüğü birçok aktif tür de mevcuttur. Bunlar güneş ışığını:

- Doğrudan elektrik enerjisine çeviren “Fotovoltaikler”,
- Yoğunlaştırıcılar yardımıyla termal enerjiye çeviren “Solar Termal Teknolojiler”,
- Kimyasal bağlarda depolanmış enerjiyi açığa çıkaracak şekilde geliştirilen “Fotosentetik”, “Foto(elektro) kimyasal”, “Termal”, ve “Termokimyasal” teknolojiler olarak sınıflandırılabilir.

Doğada ise güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşmesi fotosentez ile gerçekleşmektedir. Milyarlarca yıl önce, yaşayan organizmalar güneş ışığını bünyesine alarak “fotosentez” ile bu gücü organik moleküllerin ve biyokütlenin sentezinde kullanmış, tüm canlı çeşitliliği iskeletini oluşturmuş ve Dünya’mızı yaşanabilir hale getirmiştir. Fotosentezin tam anlamıyla evrimine kadar geçen sürede elektron verici kaynaklar, okyanuslardaki suya kıyasla sınırlı yetkinlikteki H_2S ve NH_3 gibi inorganik yapılar iken fotosentezin evrimini tamamlaması ile suyun

oksidasyonu sonucu açığa çıkan O_2 , atmosferi canlılar için yaşanabilir hale getirmiştir [4] .

Doğal sistemlerde, “Fotosistem II” içerisinde fotosentezden sorumlu enzimdeki aktif merkezlerin mangan kümelerinden oluştuğunun bilinmesiyle birlikte son yıllarda suyun oksidasyonunda kullanılmak üzere sentetik mangan katalizörlerinin geliştirilmesi çalışmaları büyük önem kazanmıştır [5]. Bu noktadan hareketle “en iyi MnO_x katalizörleri”nin belirlenmesi adına Najafpour ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada mangan oksit ve kalsiyum mangan oksit yapıları sentezlenmiş [6], Kurz ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptığı çalışmada yığın haldeki Ca-Birnesit yapıları sentezlenmiş [7], ve Zümreoğlu-Karan ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan diğer bir çalışmada ise “mangan oksit-demir oksit” nanokompozitleri ve çeşitli polimorfları sentezlenerek suyun oksidasyonunda nanoyapıların kullanılmasıyla katalitik aktivitenin artırıldığı görülmüştür [8]. Mangan oksit tabakaları arasına katılan metal iyonları da katalitik aktiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir [9]. Ayrıca, Ni, Co, Cu, Ir, Mn, Ru bazlı sistemler de homojen ve heterojen katalizörler olarak suyun oksidasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır [10-14].

Birden fazla bileşenin tekil olarak sahip oldukları özelliklerine ek olarak; bir araya geldiklerinde sahip oldukları fiziksel özellikleri, yüzey alanları ve katalitik etkinlikleri nedeniyle nanokompozitler, ideal katalizör sistemlerine ulaşmak için alternatif bir yol oluşturmuştur.

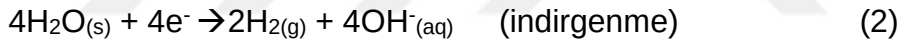
Bu çalışmada, mangan-ferrit destekli ve çeşitli geçiş metali iyonları ile katılanmış birnesit nanokompozitler hidrotermal yöntem ile sentezlenerek, bu nanokompozitlerin suyun $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$ kurban ajanı ile yükseltgenmesindeki katalitik performanslarının incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Suyun Ayrışması

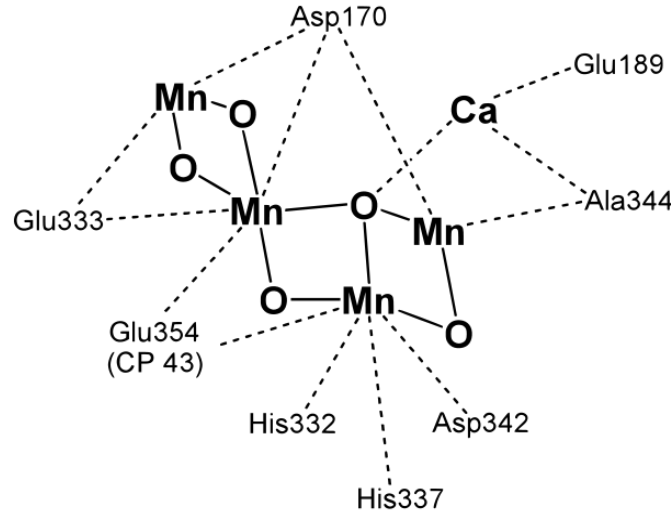
Işık enerjisinin biyolojik olarak kimyasal bağlardaki enerjiye dönüştürülmesi dünyamızı yaşanabilir kılmaktadır. Bugün, fotosentez ile üretilen biyokütlenin yıllık olarak 100 milyar tonun üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Bu değer, Dünya üzerindeki toplam insan nüfusu ağırlığının 100 katına karşılık gelmektedir; dünya çapında depolanan enerji miktarı olarak karşılığı ise 100 TW'tır [15].

Fotosentetik organizmalar için en temel ihtiyaç elektron kaynağıdır. Doğa, zaman içinde bu kaynak ihtiyacını, H₂S ve NH₃ gibi sınırlı miktarlarda bulunan elektron/hidrojen verici moleküllere kıyasla okyanuslardaki sınırsız miktardaki suyu kullanarak sağlamıştır [16]. Bitkiler, algler ve siyanobakteriler tarafından gerçekleştirilen fotosentez sırasında elektron kaynağı sudur. Fotosentezin kalbinde suyun yükseltgenme (1) ve indirgenme (2) adımları üzerinden suyun oksijen ve hidrojene ayrışması (3) gerçekleşir:



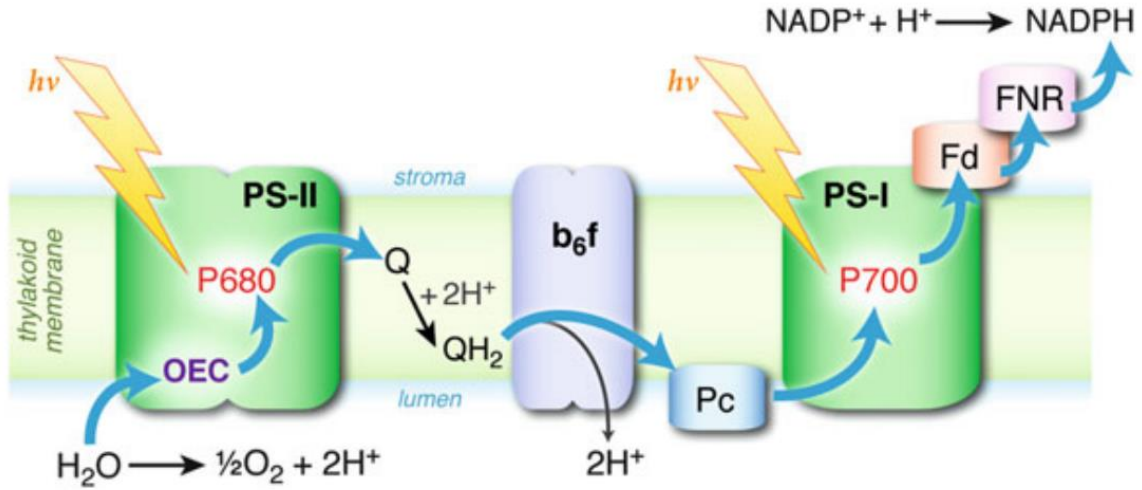
2.1.1. Doğal sistemlerde suyun ayrışması ve Fotosistem II

Suyun ışık ile başlatılan yükseltgenmesi, tüm bitkiler, algler ve siyanobakterilerin tilakoid membranında bulunan ve Fotosistem II (PS-II) içerisindeki “oksijen-evolving complex (OEC)” adı verilen okso-köprülenmiş tetramangan-kalsiyum kümelerinden (Mn₄CaO₅) meydana gelen aktif bölgelerde gerçekleşmektedir (Şekil 2.1) [5]. Moleküler oksijen (O₂) burada gerçekleşen tepkimenin bir yan ürünü olup fotosentetik organizma tarafından dışarı verilir.



Şekil 2.1. Fotosistem II'de suyun fotokimyasal yükseltgenmesini sağlayan tetramangan-kalsiyum küme biriminin yapısı [17].

Fotosentezde ilk adım, fotosentetik pigmentler yardımıyla ışığın soğurulması ile başlar (Şekil 2.2). Ardından bu enerji, “Klorofil a” proteininin özel bir türü olan P_{680} reaksiyon merkezine aktarılarak yapıyı P_{680}^{+} ya yükseltir. OEC içinde yer alan Mn_4Ca kümesi içinden ayrılan bir elektron P_{680}^{+} ı indirir. Dört ardışık elektron transferi ardından, Mn_4Ca kümesi iki molekül H_2O 'dan O_2 üretir.



Şekil 2.2. Oksijenik fotosentezde elektron transferi (Q: Plastokinon, Pc: Plastosiyanin, Fd: Ferredoksin-NADP⁺ redüktaz enzimi) [18].

2.1.2. Yapay Sistemlerde Suyun Ayrışması

2.1.2.1. Suyun Işık ile Yapay Ayrışması

İdeal bir yapay su ayrıştırma sistemi, günışığının tüm görünür bölge ışımalarını absorplayabilecek, ardından elektron transferini birbiri ardına etkili bir biçimde gerçekleştirebilecek malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Böylece enerji, etkili bir biçimde tutulabilecektir.

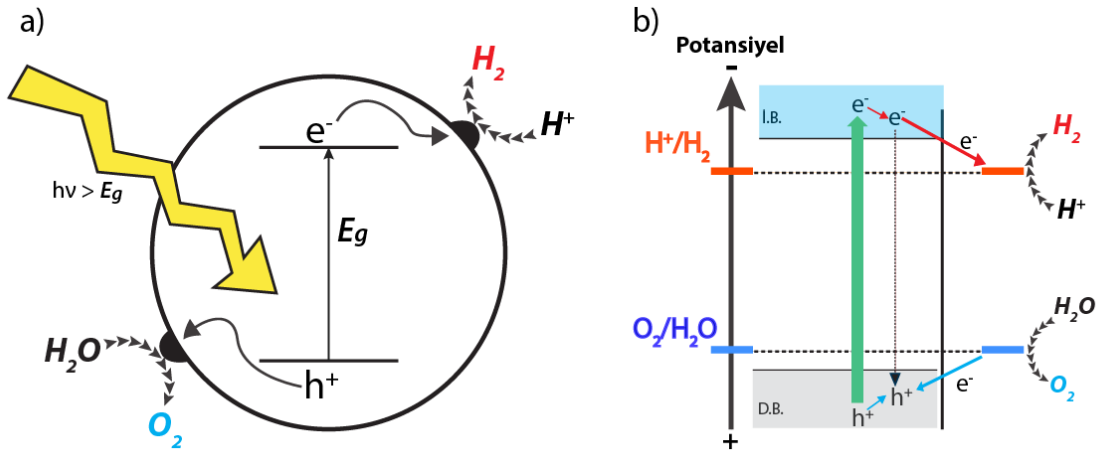
Temel olarak biyomimetik bir su ayrıştırma sisteminin yapılmasında:

- i. Klorofilin anten işlevini taklit edebilecek uygun bir alttaş (substrat) mimarisi seçilmesi,
- ii. Uygun yükseltgen ve indirgenler varlığında, H_2 ve O_2 'nin oluşumuna izin verebilecek etkili bir redoks katalizörü kullanılması,
- iii. Güneş ışığı kullanılarak suyun O_2 ve H_2 'e ayrışması,
- iv. Güneş ışığının doğrudan elektrik sinyaline dönüştürülerek, tepkimenin tamamlanması için gerekli kimyasal dönüşümlerin sağlanabilmesi
- v. Son olarak, bitmiş ürünün yakıt olarak kullanılabilecek bir hammaddeye dönüştürülmesi

amaçlanmaktadır.

Bir yarı iletkenin, görünür bölge ışması yardımıyla suyu katalitik olarak H_2 ve O_2 'e ayrıştırarak kimyasal enerji olarak depolanması genel olarak fotokatalitik ayrışmayı özetlemektedir. İlk fotoelektrokimyasal su ayrıştırıcı sistem Fujishima ve Honda tarafından 1972'de önerilmiştir [19]. Bu sistemde, TiO_2 kaplı bir yüzey UV ışığına maruz bırakılarak anotta oksijen, platin katotta ise hidrojen gazı birikmiştir. Bu çalışma bir milat kabul edilmiş ve her ne kadar günümüze kadar birçok grup bu sistemi geliştirse de temel olarak Şekil 2.3'de verilen şemayı kabul etmiştir.

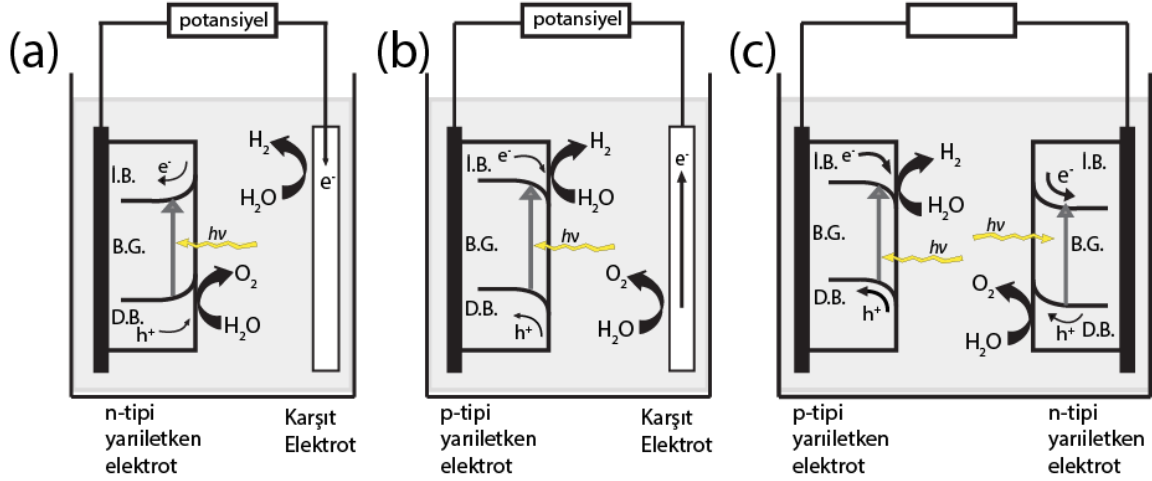
Bir yarıiletken üzerindeki fotokatalizörler şöyle çalışır; yarı iletkenin bant aralığından daha yüksek enerjili fotonlar absorplanarak yapı üzerinde elektron (e^-) / boşluk (h^+) çiftleri oluşturulur. Ardından, bu yük taşıyıcıların yarı iletken boyunca hareketi sırasında yük ayrışması gerçekleşir ve ara yüzeyde bu taşıyıcılar ile H_2O tepkime verir (Şekil 2.3.a).



Şekil 2.3. Suyun yarıiletken bir fotokatalizör üzerinde gerçekleşen ayrışmasının şematik gösterimi. Değerlik bandı: D.B. , İletkenlik bandı: İ.B. [20]

Suyun ayrıştırılmasında kullanılan heterojen fotokatalizörlerde, iletkenlik bandı, suyun indirgenme potansiyelinden (SHE- Standart Hidrojen elektrotu) daha negatif ve değerlik bandı ise suyun yükseltgenme potansiyelinden daha pozitif olmalıdır (Şekil 2.3.b).

TiO₂'in su ayrıştıran sistemlerde foto katalizör olarak kullanılmaya başlanmasından sonra yeni nesil katalizör sistemleri ve yarıiletkenlerin geliştirilmesi yıllar içinde hız kazanmıştır [21-23]. Tüm bunlar içinde yarıiletkenin n ve p tipi olarak ayrı ayrı kullanılması Schottky tipi hücreleri oluştururken; bu iki sistemin sıralı bağlanması halinde Tandem (birleşik) tip hücreler oluşturulmuştur (Şekil 2.4). n-tipi hücrelerde suyun oksidasyonu yarıiletken yüzeyinde olurken; p-tipi hücrelerde ise suyun oksidasyonu karşıt elektrotta gerçekleşir. Ancak, günümüzde en yüksek verimle çalışan hücre tipleri, görünür bölgede geniş bir dalga boyu aralığında ışımı yakalayabilmesi ve daha dar bant açıklığına sahip olmalarından dolayı Tandem tipi hücrelerdir.



Şekil 2.4. Suyun ayrıştırılmasında kullanılan n-tipi yarıiletken hücre (a), p-tipi yarıiletken hücre (b), Tandem tipi hücre (c) [20].

2.1.2.2. Isısal Ayrışma

Termokimyasal su ayrıştırıcı sistemlerde yüksek sıcaklıklarda (500°-2000°C) bir dizi kimyasal tepkime yürütülerek hidrojen gazı elde edilir. Güneş ışığının bir noktaya odaklanmasıyla elde edilen ısı, içinden su geçen hücreye aktarıldıktan sonra buhar fazındaki karışım poröz bir seramik membrandan geçirilerek hidrojen gazı elde edilir [24, 25]. İki adımda gerçekleşen bu tepkimelerde M, metal iyonunu ifade edecek şekilde metal oksitler kullanılır:



Özet olarak, sıcaklık, malzeme ve ayrıştırma teknolojilerinin hepsi bir bütün olarak düşünüldüğünde, suyun termokimyasal olarak doğrudan ayrışması pratik uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır.

2.2. Suyun Katalitik Yükseltgenmesi (WOC)

Suyun oksidasyonu, suyun elektrolizinde bir yarı reaksiyon olup moleküler oksijen çıkması ile sonlanır. Tepkimenin en zor adımı, termodinamik ve kinetik sınırlar dahilinde, dört elektron ve proton oluşturan adımdır. Katalizörler ile tepkimenin aktivasyon bariyerinin düşürülmesi sağlanabilir. Bu amaçla çeşitli homojen ve heterojen katalizörler geliştirilmektedir.



Günümüzde, suyun yükseltgenmesi için homojen katalizörler olarak kullanılan moleküler metal komplekslerinin kararsızlıkları heterojen katalizörlere olan ihtiyacı artırmaktadır. Genellikle bir metal oksit veya hidroksitinden meydana gelen heterojen katalizörler, filtrasyon ya da basit fiziksel işlemlerle ortamdan kolayca ayrılabilen ve bu sayede pratik uygulamalarda tekrar tekrar kullanılabilen katalizörlerdir [26].

Suyun ayrışması için heterojen katalizörler sentezlenirken; uygun yük transferinin gerçekleştirilmesini mümkün kılacak ara yüzeylerin oluşturulması dikkat edilmesi gereken en önemli nokta olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca kullanılacak metal iyonu ve destek ligantı yanında ortam koşulları (pH ve yükseltgeyici tipi gibi) da katalizörün etkinliğinin belirlenmesinde önemli faktörlerdir.

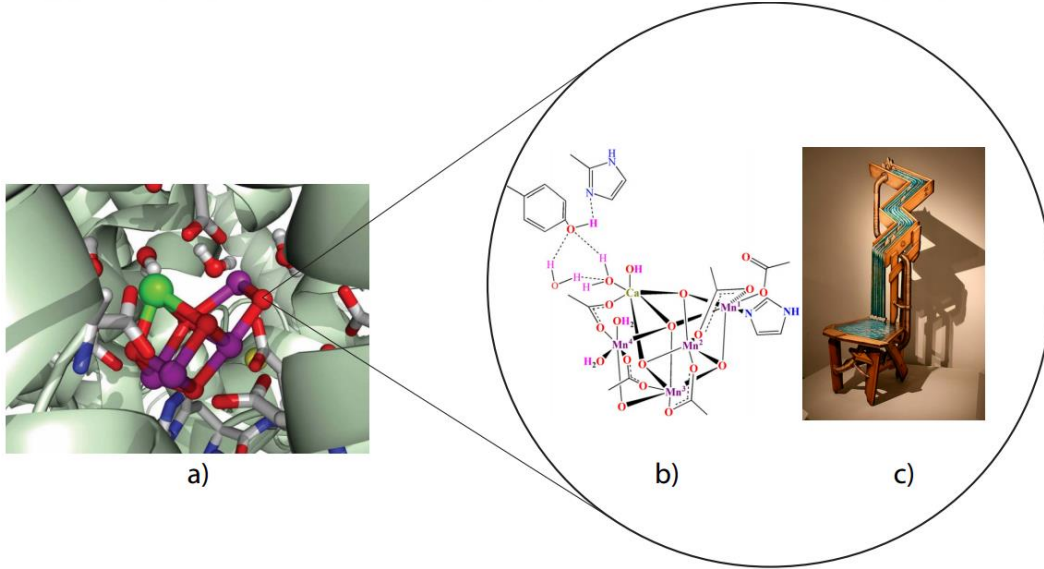
2.2.1. Metal Oksit Katalizörleri

Suyun oksidasyonu kinetiğinde, toplam oksidasyon işleminin çok yavaş ilerlemesi tepkime hızını oldukça düşürmektedir [27-29]. Tüm tepkime basamakları incelendiğinde, O-O bağının oluştuğu, yani 4 elektron ve 4 protonun açığa çıktığı adım (6), termodinamik olarak sınırlayıcıdır. Doğada, fotosistem II (PSII) içindeki “oksijeni açığa çıkaran enzim” bu görevi üstlenirken; yapay sistemlerde bu adımı etkin olarak taklit edecek Ir, Ru, Pt, Pd, Os gibi değerli metallerin kullanıldığı katalizörler kullanılmaktadırlar. Bu metallerin doğal bolluklarının az, geniş uygulamalar için pahalı, zehirli ve yüksek sıcaklıktaki kararlılıklarının düşük olmasından dolayı yeni katalizör tasarımlarına olan ihtiyaç artmaktadır.

Metal oksitler ise ucuz ve bol bulunmaları, yüksek sıcaklıklardaki aktivitelerinin yüksek olması nedeniyle WOC katalizörleri olarak literatürdeki yerlerini hızla almaktadırlar [30]. Ayrıca, metal oksitlerin, (Ni-Fe) [31], (Fe-Co-Ni) [32], (Pt-Ti) [33], (Co-Fe) [34], (Ca-Mn) [35] gibi kombinasyonlarının, tek kullanıldıklarındaki kararlılıklarına ve katalitik performanslarına göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

2.2.2. Mangan Bazlı Heterojen Katalizörler

Tabakalı Ca-birnesit yapısı (Mn_4CaO_5), doğal sistemlerde suyun yükseltgenmesinin önemini anlamada bizlere yardımcı olmakla birlikte yapay fotosentetik sistemlerin oluşturulmasına da zemin hazırlamamıza olanak sağlar. Yapılan araştırmalar sonucunda [36, 37], sudan oksijen çıkaran kompleksin (OEC) yapısında dört tane yüksek değerlikli mangan iyonu “Mn(III) ve Mn(IV)”, yük dengeleyici olarak bir kalsiyum iyonu ve bu beş metal iyonunun (dört mangan ve bir kalsiyum iyonu) okso-köprüleri ile bağlanmasından sorumlu beş tane oksijen atomundan oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 2.1 ve Şekil 2.5).

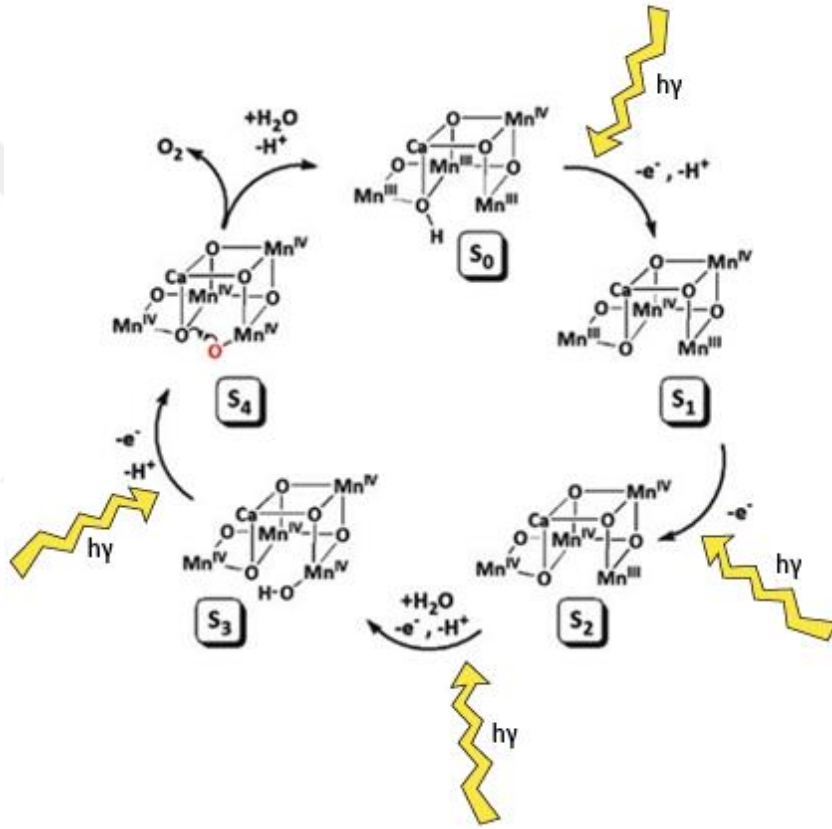


Şekil 2.5. a) OEC'in X-ışını Kırınımı metodu ile elde edilmiş üç boyutlu görseli [37]. b) Mangan (mor) ve Kalsiyum (yeşil) merkezleri, oksido-ligantları (kırmızı) ile interkoordine bir şekilde bulunmaktadır. b) "Bozulmuş Sandalye (Distorted Chair)" yapısı ile tanımlanmış asimetrik küban yapısındaki $\text{CaMn}_4\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesinin moleküler yapısı [38] ve c) "Bozulmuş Sandalye" yapısının illüstrasyonu. [<https://www.flickr.com/photos/32869691@N05/3173474438/>]

1970 yılında Kok ve arkadaşları tarafından öne sürülen, daha sonra Krewald ve arkadaşları tarafından güncellenen ve oksijen oluşumunu tek bir çatı altında toplayan bir şablon önerilmiştir [39]. "S Çevrimi" (Şekil 2.6) adı verilen bu çalışmada öne sürülen temel düşünce; suyun yükseltgenmesi döngüsünde, her bir yükseltgenme öncülünün, tek ve bağımsız olarak birer WOC olduğunu ve bunlardan

dördünün aynı anda yüklenmesi sonucunda oksijenin kendiliğinden çıktığı yönündedir [40].

Su ayrıştırıcı geçiş metal oksit katalizörleri arasında Mn oksitlerinin aktifliği bir hayli fazladır. Mangan oksitler; geniş bir aralıkta basit ve karmaşık kompozisyonlarda, Mn atomlarının farklı yükseltgenme basamaklarında (örneğin γ - MnO_2 , Mn_5O_8 , α - Mn_2O_3 , γ - Mn_2O_3 , β - MnO_2 ve α - Mn_3O_4 gibi) bulunduklarından yüzey-aktif redoks katalizörleri için elektron hareketliliği yüksek bir ortam oluşturmaktadırlar [41].



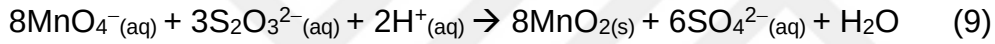
Şekil 2.6. “S” Çevrimi. “S0”, en indirgen adım, “S4” ise en yükseltgen adım olarak katalitik döngü içinde yer almıştır [42].

Fotosistem II'deki metaloenzimin aktif bölgesinin yapısal ve fonksiyonel modellenmesi noktasında amaç, aynı katalitik aktiviteyi protein yapısı dışında da sağlayabilmektir. Bu protein yapısının sahip olduğu yüksek seçicilikteki geometrisi aynı zamanda fotosentezdeki maksimum katalitik aktivitenin cevabıdır. Ayrıca bu protein iskeleti, metal merkezi etrafındaki yapıyı onararak, protein katlanması ile birlikte redoks aktivitesini artırmaktadır. Buradan hareketle, aynı şekilde hem metal

merkezini benzer şekilde tutacak hem de redoks değişimlerine izin verecek bir destek yapının tasarımı büyük önem taşımaktadır. PS-II'deki aktif merkezin sentezi yerine çeşitli değerlik ve geometrideki metal kompleksleri ve malzemeleri kullanılarak PS-II'nin çalışma prensibi anlaşılmaya çalışılmaktadır. Bu amaçla, farklı geometride ve değerlikteki mangan bileşikleri önerilmiştir [42].

1987'de Harriman ve arkadaşları tarafından N_2O 'ca zengin $Mn(ClO_4)_2$ ' in sulu çözeltisinin gama ışınmasına maruz bırakılmasıyla kolloidal mangan oksit yapılarının elde edildiği rapor edilmiştir [43]. Bu yapıların $3 < pH < 12$ aralığında OEC davranışının gözlenmesi ile oksijen çalışmaları için bir temel hazırlanmıştır.

Nano boyutta kolloidal MnO_x formlarının hazırlanmasının basit bir eşitlikle (9) açıklandığı diğer bir çalışmada [44], kolloidal yapının; 50nm çapında $Mn(IV)$ iyonlarından meydana geldiği ve negatif yük taşıyıcılarca çözelti içindeki dengenin korunduğu gözlenmiştir.

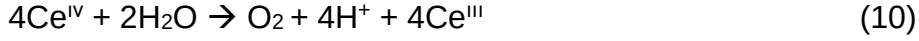


Katalizörlerin aktivite takibinin ve iyileştirilmelerinin gerçekleştirilmesi için kurban ajanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Kolloidal $Mn(IV)$ oksit yapısının, H_2O_2 , seryum(IV) amonyum nitrat (CAN) ve $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ gibi kurban ajanların varlığında OEC olarak davrandığı gözlenmiştir. Bir diğer önemli nokta da, kolloidal MnO_2 'nin katalitik aktivitesinin yığın haldeki MnO_2 veya $\alpha-Mn_2O_3$ 'ten daha fazla olduğunun gösterilmesi olmuştur [45].

Doğada, suyun oksidasyonundan sorumlu enzimin aktif bölgelerindeki Ca^{2+} iyonunun bir Lewis asiti gibi davranarak, Mn^{III}/Mn^{IV} geçişi için gerekli redox potansiyeline etki ettiği ve suyun oksidasyonuna yardımcı olduğu bilinmektedir [6]. Fotosistem II içerisinde bulunan tabakalı Mn_4CaO_5 yapısının katalitik aktivitesinin taklit edilmesi aşamasında, Elmacı ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan bir çalışmada laboratuvar ortamında sentezlenen çeşitli mangan oksit polimorfların tabakaları arasına katılan kalsiyum iyonunun, katalitik aktiviteyi artırdığı görülmüştür [8] .

Nano boyutta sentezlenen amorf mangan oksit yapılarının, PS-II içerisindeki aktif yapıya olan benzerliklerinin (elementel kompozisyonları, mangan iyonlarının yükseltgenme basamakları benzerliği gibi) yanı sıra katalitik parçacık büyüklüğünün

de Ce(IV) varlığındaki katalitik aktiviteyi artırıcı etkileri olduğu gösterilmiştir [8, 46]. Seryum (IV), genellikle seryum amonyum nitrat “[(NH₄)₂Ce(NO₃)₆]” (CAN) olarak kullanılan, güçlü ve tek elektronlu bir yükseltgeyicidir (Eşitlik 10). Suyun yükseltgenmesindeki katalitik süreç boyunca düzenli elektron kaynağı olarak davranması CAN'ı tercih edilen kurban ajanlardan biri haline getirmiştir. Tablo 2.1’de farklı formlarda sentezlenmiş MnO_x yapılarının Ce ortamındaki katalitik performansları verilmiştir.



Tablo 2.1. Heterojen Mn-oksit katalizörlerinin WOC etkinliklerinin karşılaştırması [47].

Katalizör	Yükseltgeyici	TOF* (mol Mn başına saniyede açığa çıkan mmol O ₂)
Tabakalı Mangan Oksit-Mg	Ce(IV)	2.2
Tabakalı Mangan Oksit-K	Ce(IV)	1.3
Tabakalı Mangan Oksit-Cd	Ce(IV)	0.8
Tabakalı Mangan Oksit@ Zeolit	Ce(IV)	2.62
Tabakalı Mangan Oksit-Al- veya Zn-Oksit	Ce(IV)	1.1
CaMn ₂ O ₄ .H ₂ O	Ce(IV)	0.54
Amorf Mangan Oksit	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	0.06
CaMn ₂ O ₄ .4H ₂ O	Ce(IV)	0.32
MnO ₂ (koloid)	Ce(IV)	0.09
α-MnO ₂ nano çubuk	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	0.059
CaMn ₃ O ₆	Ce(IV)	0.046
CaMn ₄ O ₈	Ce(IV)	0.035
α-MnO ₂ nanotüp	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	0.035
Mn ₂ O ₃	Ce(IV)	0.027
β-MnO ₂ nano çubuk	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	0.02
Ca ₂ Mn ₃ O ₈	Ce(IV)	0.016
CaMnO ₃	Ce(IV)	0.012
Nano λ-MnO ₂	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	0.03
Yığın α-MnO ₂	[Ru(bpy) ₃] ³⁺	0.01
Mn kompleksleri	Ce(IV)	0.01-0.6
PSII	Güneş ışığı	100-400 x 10 ³

*TOF (Turn Over Frequency): Birim zamanda katalitik merkez başına oluşan ürün miktarı.
(TOF= Tepkimenin hacimsel hızı/tepkime merkezi sayısı/hacim = mol hacim/mol hacim.zaman⁻¹)

2.2.3. Heterojen Katalizörlerde Manyetik Nanomalzeme Yaklaşımı

Manyetik nanomalzemeler, bir manyetik alan varlığında yönlendirilebilen ve genellikle iki bileşenli malzemelerdir. Bu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

yalnızca boyutlarına bağılı değildir; şekilleri de önemlidir. Örneğin manyetik nano kristallerin manyetik duygunculuk (magnetic susceptibility) ve doyum manyetizasyonu (saturation magnetization) gibi özellikleri parçacık büyüklüğüne bağılı iken mıknatıslanma gidergenliği (coercivity) anizotropik etkilerden dolayı tamamen parçacık morfolojisine bağılıdır [48]. Manyetik nanoparçacıklar, sahip oldukları kuantum boyut etkileri ve geniş yüzey alanları gibi özellikleri, her bir parçacığın tekil manyetik alanlar (single magnetic domain) olarak davranmasından dolayı süperparamanyetik özellik göstermektedir [49]. Bu sayede, dış bir manyetik alan yardımıyla ortamdaki kolayca ayrılabilmelerinin yanısıra; atıkların bertaraf edilmesi [50], termal kanser tedavi ajanı uygulamaları [51, 52], biomedikal uygulamalarda [53], veri depolama ve pil teknolojilerinde [54, 55], self-assembly sistemlerinde [56] ve suyun oksidasyonu çalışmalarında heterojen katalizörler olarak [8, 57, 58] geniş bir alanda kullanım bulunmaktadır. Fe, Ni, Co gibi bileşenler nano-katalizöre manyetik özelliği kazandırırken; enzim, katalizör, ilaç taşıyıcı gibi diğer kimyasal bileşenler ise işlevsellik kazandırmaktadır [59].

Heterojen katalizörler olarak kullanılmakta olan manyetik nanomalzemeler, yığın haldeki örneklerine kıyasla, yüksek yüzey alanları sayesinde tepkime hızını üstel olarak artırmaktadır. Tepkime ortamında iyi dağılan nano parçacık süspansiyon sistemi, tepkime hızını artırmada önemli bir etkidir, tepkime sonunda bir dış manyetik alan etkisiyle ortamdaki uzaklaştırılabilir olmaları ise önemli bir avantajdır.

İnorganik/organik, inorganik/inorganik, organik/organik veya inorganik/biyolojik çekirdek-kabuk kombinasyonlarından oluşan manyetik nanomalzemeler, genellikle yüksek yüzey alanına sahip manyetik bir alt taş (substrate) üzerine fonksiyonel bir kabuk kaplanmasıyla hazırlanmaktadır [60-62].

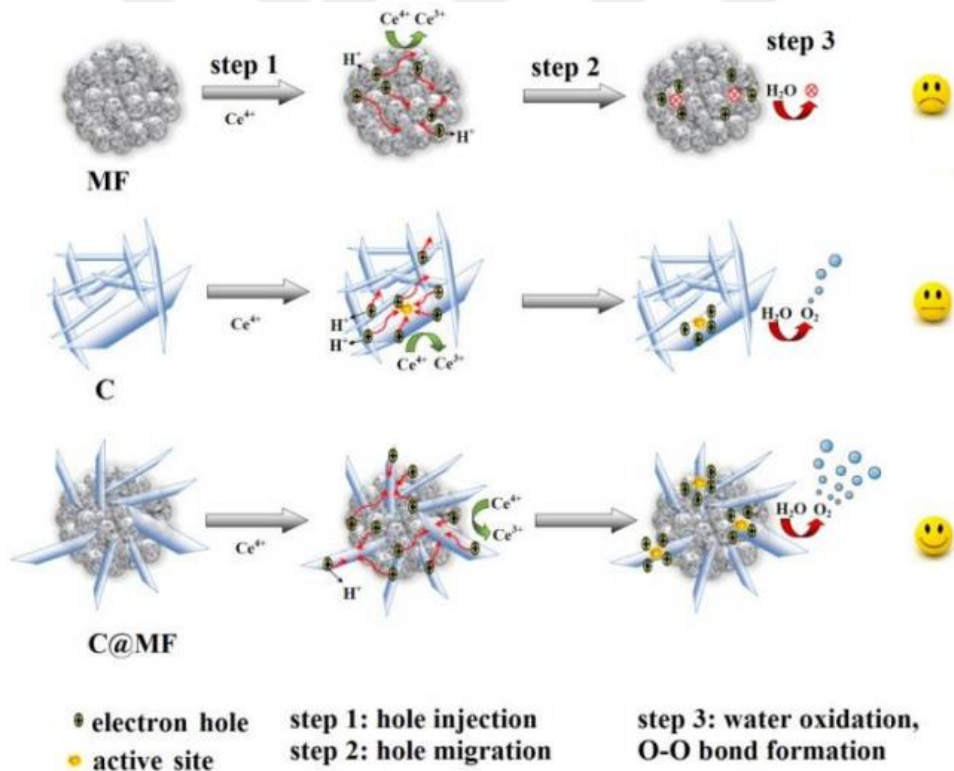
Suyun, manyetik özellikli Mn-bazlı nanokatalizörler ve Ce^{4+} ile yükseltgenmesi hakkında ilk çalışma 2015 yılında yayımlanmıştır [63]. Bu çalışmada; magnetit, maghemit ve Mn-ferrit nanoparçacıkları üzerine birnesit tipi- MnO_x kaplanarak hazırlanan kompozit katalizörler ile saf demir oksit veya saf mangan oksit katalizörlerine göre daha yüksek verim elde edilmiş ve manyetik çekirdek ile MnO_x kabuğunun sinerjik bir WOC aktivitesi gösterdiği bulunmuştur.

Daha sonra, Mn-ferrit nanoçekirdekleri üzerine polimorfik [1D- (tünel), 2D- (tabakalı) ve 3D- (spinel)] mangan oksit kabukları kaplanarak bir dizi kompozit katalizör

hazırlanmıştır [64]. 2D-MnO_x yapıları ile hazırlanan kompozitlerin, suyun Ce⁴⁺ ile oksidasyonunu katalizlemede daha etkin olduğu görülmüştür.

Özellikle, 2D-MnO_x yapısı Ca²⁺ ile desteklendiğinde en yüksek miktarda oksijen üretildiği [3900mmolO₂/mol(Mn).saat] gözlenmiştir. Bu katalizörlerin hazırlanmasında mineral asitler (HCl) yerine organik asitler (örn. propiyonik asit) kullanılması durumunda katalizör aktifliğinin arttığı, buna karşılık nanokompozitlerin yüzey alanı ile katalitik aktivite arasında önemli bir ilişki olmadığı görülmüştür.

Çekirdek-kabuk yapısındaki bu manyetik nanokatalizörler kullanılarak suyun Ce⁴⁺ ile oksidasyonunda, demir oksit çekirdekleri ile mangan oksit kabukları arasındaki sinerjik etkileşim sonucunda aktif merkezlere “boşluk” (hole) transferinin arttığı ileri sürülmüştür (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Mn-ferrit (MF) çekirdeği ile kriptomelan (C) tipi MnO_x kabuğundan oluşan kompozit katalizör için önerilen WOC şematiği [64].

2.3. Tez Çalışmasının Amacı ve Kapsamı

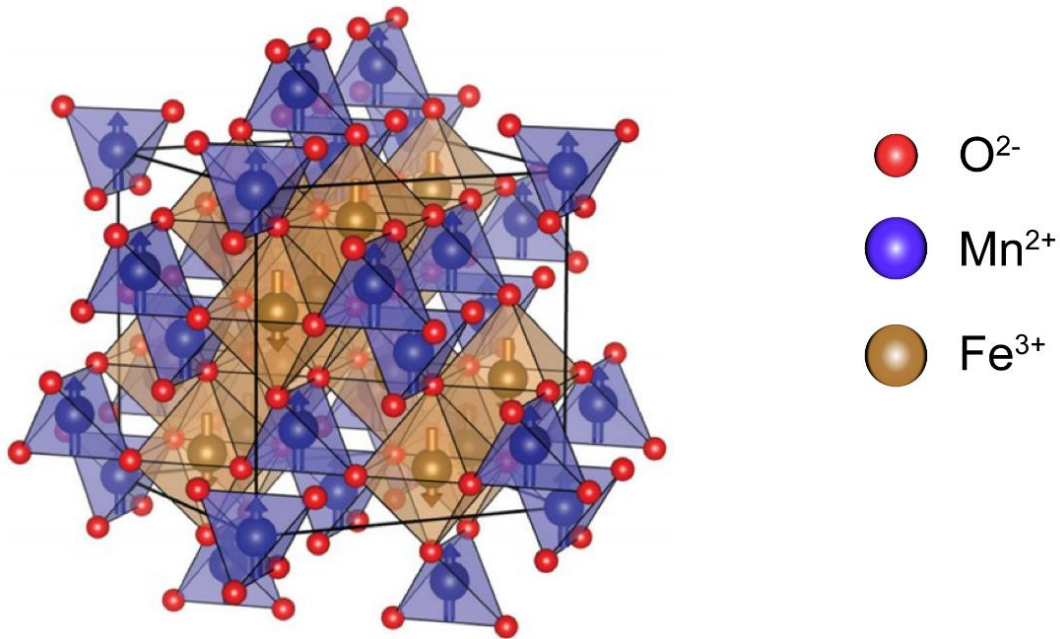
Bu tez çalışmasının amacı; suyun Ce^{4+} ile kimyasal oksidasyonu için;

1. nano-mangan ferrit üzerine desteklenmiş ve 3d geçiş metal iyonları ile katkılanmış birnesit tipi mangan oksitten oluşan çekirdek-kabuk yapısında kompozit katalizörler hazırlamak, ve

2. katkılanan geçiş metal iyonlarının katalizörün aktifliğine etkisini incelemektir.

Demir oksit çekirdeği olarak seçilen “mangan ferrit” ve mangan oksit kabuğu için seçilen tabakalı “birnesit” ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

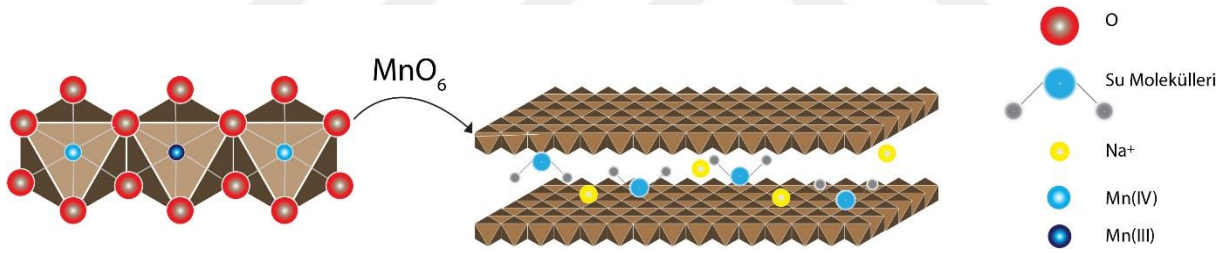
Mangan Ferrit ($MnFe_2O_4$, MF): Mangan ferrit, AB_2O_4 kristal yapısında bir spinel oksit formu olup; A: tetrahedral ve B: oktahedral katyon sitelerini gösterirken O: anyonik oksijeni temsil etmektedir (Şekil 2.8). MF nanoparçacıkları sahip oldukları süper paramanyetik özelliklerinden dolayı, veri depolamada [65], ilaç taşıyıcı sistemlerde [66], ferro akışkan sistemlerde [67], biyosensör uygulamalarında [68], MRI kontrast ajanı ve termal kanser tedavi ajanı uygulamalarında gösterdikleri üstün performanstan dolayı diğer spinel oksit yapılarından ayrılmaktadır [69]. Mangan ferrit nanoparçacıklarının şekil ve parçacık büyüklüğü gibi özellikleri, sentez yöntemi ile doğrudan ilişkilidir.



Şekil 2.8. Mangan Ferrit'in Kristal Yapısı [70].

Birnesit: Birnesit, köşe paylaşımlı MnO_6 birimlerinin oktahedral geometride bir araya gelerek oluşturduğu tabakalı bir mangan oksit formudur (Şekil 2.9). MnO_6 tabakaları düzensiz yerleşmiştir yani tabakalar içerisindeki Mn boşluklarının sayısı fazladır. Birnesit yapısı içinde Mn atomları karışık değerlikler alabilir (tabakalar içinde Mn^{3+} ve Mn^{4+} tabakalar arasında ise Mn^{2+}). Bu yapıda Mn iyonlarının ortalama yükseltgenme basamağı +3.8 civarındadır [9]. Tabakalar arasında su molekülleri ile birlikte bulunan katyonlar (H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ,...) ile yük dengliği sağlanmaktadır [71, 72].

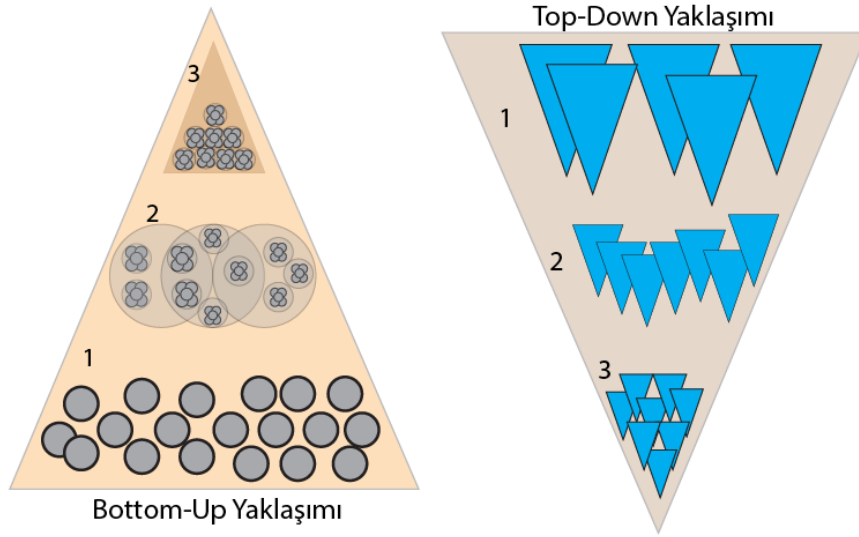
Mangan oksitler (özellikle birnesit), sahip oldukları yük özellikleri ve elektronik yük transfer tepkimelerindeki performanslarından dolayı 1990'lı yıllardan bu yana enerji depolama ve yeni nesil heterojen katalizör malzemesi olarak kullanılmaktadırlar [73, 74]. Doğal birnesit, okyanus tabanlarında, toprak ve kayalarda bol miktarda bulunur ve geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik ve yarıiletken özelliklere sahiptir. Yüksek adsorpsiyon özellikleri ile mangan oksitler aynı zamanda “oktahedral moleküler elekler” olarak da bilinmektedirler [75].



Şekil 2.9. Tabakalı mangan oksit (birnesit) yapısı [76].

2.3.1. Mangan Ferrit-Birnesit (B@MF) Nanokompozit Katalizörlerin Hazırlanması

Nanomalzemelerin sentezinde genel olarak iki temel yaklaşım esas alınmaktadır: 1. “Bottom-Up” (aşağıdan yukarıya) yaklaşımında “kimyasal çöktürme, kimyasal biriktirme, aerosol teknikleri, self-assembly...” gibi yöntemlerle adeta bir duvar işçisinin tuğlaları birbiri ardına ekleyerek tamamlamasına benzer şekilde yapıtaşlarının üst üste yığılması ile ürün elde edilir. 2. “Top-Down (yukarıdan aşağıya) yaklaşımında ise yığın haldeki (bulk) bir yapıdan “mekanik öğütme, litografi, moleküler baskılama...” gibi yöntemlerle ürün edilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Nanomalzeme sentez yöntemlerinin şematik gösterilişi [77].

Bu tez çalışmasında ilk olarak “Bottom-Up” yaklaşımı ile literatürde verildiği şekilde [8, 64] mangan ferrit nanoparçacıkları tabakalı bir nesit ile kaplanacaktır. Hedef, nanoboyuttaki mangan oksit tabakası ile yüzey alanını artırarak katalitik aktif merkez sayısını ve manyetik MF çekirdeğinin sinerjik etkisiyle de katalitik aktifliği artırmaktır.

2.3.2. B@MF nanokompozit katalizörüne geçiş metal iyonlarının katkılanması

Çalışmanın ikinci bölümünde, hazırlanan nanokompozit katalizöre geçiş metal iyonları katkılanacaktır. Geçiş metalleri ile katkılanmış oksit nanokristallerinin WOC aktifliklerinin arttığı bildirilmiştir [78]. Özellikle, Mn-, Fe-, Co-, ve Ni-katkılanmış oksit nanoyapıları ile oksijen çıkışının arttığı görülmüştür. Katkılanan metal iyonlarının “M–OH, M–OOH gibi” ara ürünlerin oluşumunu kolaylaştırdığı ve bu sırada oksit matriksinin yüksek oksidasyon basamağındaki katalitik aktif metal merkezlerini koruduğu ileri sürülmüştür.

Bir manyetik desteğe tutturulmuş bir nesit katalizörlerine geçiş metali katkılanarak suyun yükseltgenmesinde katalizör olarak kullanılması ise ilk olarak bu tez çalışması kapsamında incelenecektir. Bu amaçla, ilk sıra geçiş metal iyonlarından, mangan gibi oktahedral metal oksitler oluşturabilen Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} ile katalizörün katkılanması ve etkileri çalışılacaktır.

2.3.3. Geçiş metali katkılanmış-B@MF nanokompozit katalizörlerin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinliklerinin incelenmesi

Tez çalışmasının üçüncü bölümünde, geçiş metali (TM) katkılanmış-B@MF nanokompozit katalizörlerinin (TMB@MF) katalitik etkinlikleri, suyun yükseltgenmesiyle açığa çıkan oksijenin ölçülmesiyle belirlenecektir.

Yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri sırasında açığa çıkan H_2 ve O_2 gazlarını analiz etmek için en çok kullanılan yöntemler Clark tipi elektrot, GC-TCD ve GC-MS sistemleridir. Katalizörün aktivitesi; “ $mmol(O_2-H_2)/mol(\text{metal iyonu})$, $mmol(O_2-H_2)/katalizör \text{ kütlesi}$, $mmol(O_2-H_2)/katalizör \text{ yüzey alanı}$ ” cinsinden hesaplanır ve değerlendirilir.

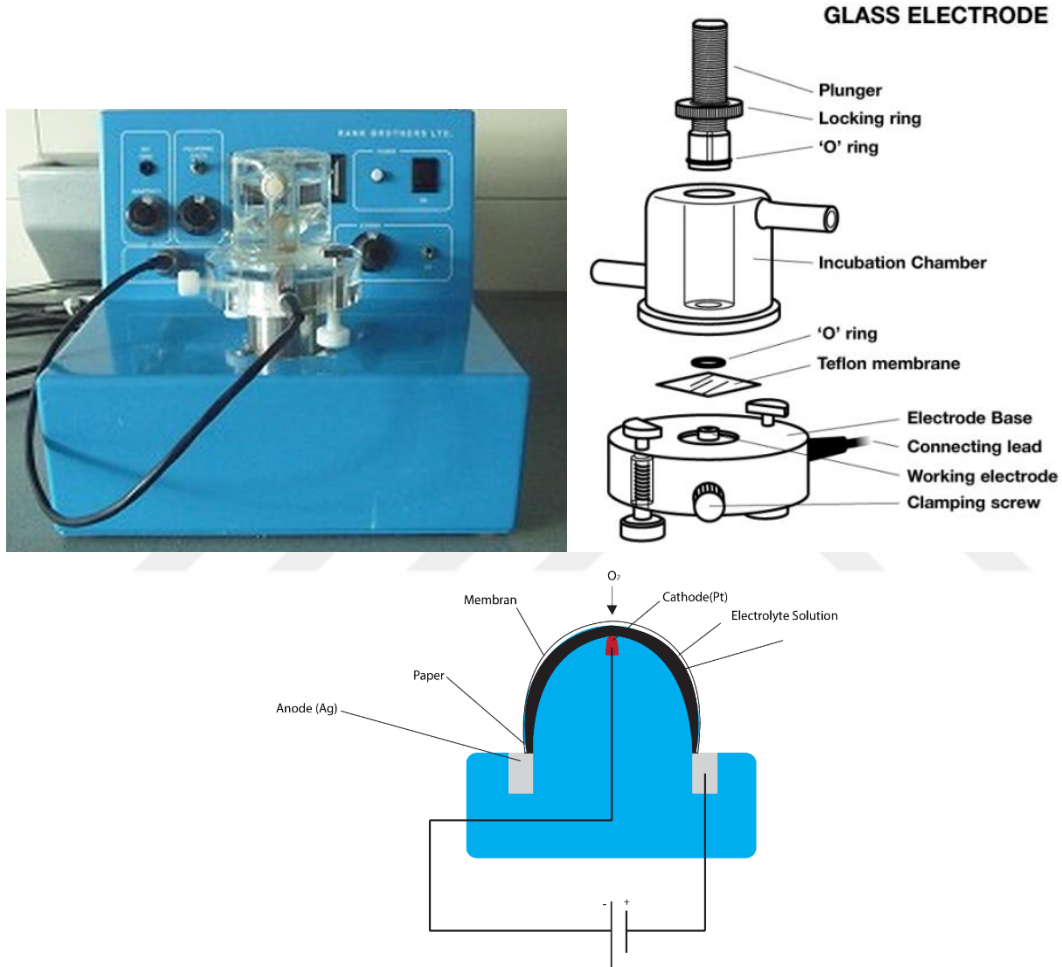
Clark tipi elektrot sistemi, polarografik bir kantitatif ölçüm cihazıdır, suda çözünmüş oksijenin miktarını μM seviyesinde ölçmek için kullanılır. Katot ve anottan oluşan bir sistemdir. Katotta oksijen indirgenir ve elektrik akımı oluşur, bu akım oksijen konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artar. Moleküler oksijenin (O_2) elektrokimyasal indirgenmesi ve difüzyon kısıtlanmış akımın (diffusion limited current) görüntülenmesi esasına dayanan bu yöntem, suyun oksidasyonu çalışmalarında ve yapay fotosentetik uygulamalarda en çok kullanılan yöntemdir.

GC ve GC-MS sistemleri ile ölçümde ise katalitik tepkime düzeneği doğrudan cihaza bağlanarak veya kapalı sistemden enjektör yardımıyla çekilen oksijen GC' ye verilerek ölçülebilir. GC-TCD sisteminde, gaz halinde örnek sisteme enjekte edilir. Taşıyıcı kolonlar (5 Å moleküler elek kolon) tarafından bir taşıyıcı gaz yardımıyla (Argon, Helyum gibi) termal iletkenlik dedektörüne ulaşan örnek, taşıyıcı gaz (referans) ile örnek gaz akışları arasındaki termal iletkenlik farklarını alarak veri toplar. GC ve MS yöntemleri, tepkime ortamında oluşan gaz türlerin belirlenmesi aşamasında çok güçlü sonuçlar veren analiz yöntemleridir. Elde edilen sonuçların yüksek hassasiyette olmalarının yanısıra birçok farklı sistemle birlikte kullanılmaları kullanım alanını genişletmektedir.

Clark tipi elektrot kısa süreli (2-10 dk) ve hassas ölçüm alabilirken, GC sistemlerinde uzun süreli (1-24 saat) ve daha hassas sonuçlar elde edilebilmektedir.

2.3.3.1. Clark Elektrot Sistemi

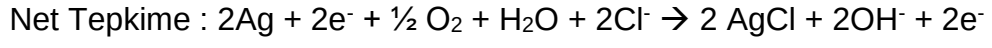
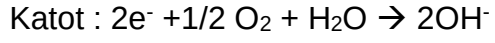
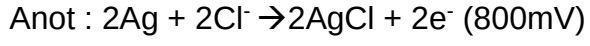
“Oksijen Elektrodu” tanımı, genel olarak oksijen için özelleşmiş birçok elektrokimyasal sensörü tanımlamak için kullanılmaktadır. Başka ifadelerle; mucidinin ismiyle anılarak (Leyland C. Clark) “Clark Hücresi” olarak veya “Polarografik Oksijen Membran Elektrodu” (kısaca O₂-MPD) olarak da bilinmektedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Clark Elektrot Sistemi ve Elektrodun bileşenleri

Oksijen elektrodu gaz fazında veya çözelti ortamında çözünmüş halde bulunan moleküler oksijenin (O₂), kısmi basıncından hareketle miktarının hesaplanabildiği bir sistemdir. 800 mV civarında polarizlenen amperometrik bir hücre olup; oksijenin indirgenmesi 400-1200 mV arasında gözlenir. Elektrot sistemi, epoksi reçine bir disk üzerinde, Pt katot ve Ag anot bulunmaktadır [79]. Elektrodun karakteristik O₂ tayin limiti 10⁻⁴ atm (0.01%) ile 1 atm (100%) arasındadır [80]. Ayrıca bu elektrot sistemini özel kılan diğer bir husus ise iyon geçişini engelleyen ve gaz geçişine izin veren

seçici geçirgen bir teflon membran kullanılmasıdır. Bu membran tepkime ortamı ile Pt katot arasında yer alarak katotun etkinliğini yitirmesini de engellemektedir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Malzemeler

KMnO₄ (AnalaR NORMAPUR), Polivinipirrolidon (PVP, Sigma Aldrich, MW 40000 Da), Fe(NO₃)₃.9H₂O (Merck), NaOAc (Merck), Etilen Glikol (Merck), MnSO₄.H₂O, Propiyonik Asit (Carl ROTH), Ni(OAc)₂.4H₂O (Acros Organics), Cu(OAc)₂.H₂O (Merck), Co(OAc)₂.4H₂O (Alfa Aesar), Ni(OAc)₂.4H₂O (Acros Organics), Mn(OAc)₂.4H₂O (Chempur), Cr(NO₃)₃.9H₂O (Acros Organics), Zn(NO₃)₂.4H₂O (Merck) alındığı gibi kullanıldı.

Bütün deneysel çalışmalar deiyonize su ortamında yapıldı.

3.2. Mangan Ferrit-Birnesit Katalizörünün Hazırlanması

Bu amaçla, öncelikle MnFe₂O₄ (MF) nano çekirdekleri hazırlandı. Bu çekirdekler üzerine K-Birnesit tipi mangan oksit (K-MnO_x) *in situ* sentezlenerek kaplandı ve manyetik nanokompozitler (B@MF) oluşturuldu.

Deneysel çalışmalarda; 1. manyetik çekirdeğin topaklanmasının önüne geçmek için sonikatör ile ayrışması gerektiği, tekrar topaklanmanın oluşmaması için de manyetik balık yerine mekanik karıştırıcı kullanmanın gerekliliği ve 2. çekirdek-kabuk yapısının düzgün bir şekilde oluşması için manyetik çekirdekler üzerine KMnO₄'ün organik asit ortamında yavaş gerçekleşen bir indirgenme ile kaplanabileceği bilinmektedir [81]. Bu koşullar dikkate alınarak çalışılmıştır.

3.2.1. MF Sentezi

Laboratuvarda MF sentezi hidrotermal yöntemle yapıldı: 3.13g Fe(NO₃)₃.9H₂O, 0.90g PVP, 5.97g NaOAc ve 0.70g MnSO₄.H₂O, 60 mL etilen glikol içerisinde homojenize olana kadar yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Ardından bu karışım PARR-5500 teflon otoklav reaktöründe 200°C'de 5 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen ürün, koyu kahverengi-siyah renkli süspansiyondan mıknatıs yardımıyla ayrıldı, etil alkol-su karışımında birkaç kez yıkandı ve 70°C'de etüvde kurutuldu. [82].

3.2.2. B@MF Nanokompozit Katalizörünün Sentezi

1.00g MF, 100mL deiyonize su içerisinde 30 dk boyunca sonikatörde tutuldu. Ardından, 1.00g KMnO_4 çözeltiye eklendi ve 10 dak daha sonikatörde karıştırıldı. 2mL propiyonik asit 1mL/dak hızında damla damla bu çözeltiye eklendi ve 90 dakika boyunca 100°C sıcaklıkta mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen ürün mıknatıs yardımıyla ayrıldıktan sonra deiyonize su ile yıkanarak 70°C’de etüvde kurutuldu.

3.3. Mangan Ferrit-Birnesit Katalizörüne Geçiş Metallerinin Katkılanması

Kompozit katalizördeki birnesit tabakaları arasına ilk sıra geçiş metal iyonlarından Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} katkılanması için iki farklı yöntem uygulandı.

3.3.1. Geçiş Metal Katkılı Birnesit Yapısının MF Üzerinde “*In-situ*” Oluşturulması

1.00g MF, 3.2.2.’de anlatıldığı gibi sonikatörde tutulduktan sonra, tutuklanması istenen geçiş metal iyonu tuzu ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 2.89g, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1.80g, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1.80g, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1.44g, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1.90g) ile 1.00g KMnO_4 , 100mL deiyonize su içerisinde homojenize olana kadar karıştırıldı. Ardından 2mL propiyonik asit 1mL/dak hızında damla damla bu çözeltiye eklendi ve 90 dakika boyunca 100°C sıcaklıkta mekanik karıştırıcı altında karıştırıldı. Elde edilen ürün mıknatıs yardımıyla ayrıldıktan sonra bir kez su ile yıkandı ve 70°C’de etüvde kurutuldu.

Ürünler, “TM” katkılanan metal iyonu olmak üzere “TMB@MF” olarak adlandırıldı.

3.3.2. B@MF Yapısına İyon Değişimi Yöntemi ile Geçiş Metal İyonu Katkılanması

Bu yöntemde, B@MF yapısı oluşturulduktan sonra geçiş metal iyonlarını içeren çözeltiler ile muamele edildi ve iyon değişimi yöntemiyle birnesit yapısında tabakalar arasında/içinde bulunan iyonlar ile yer değiştirme yapıldı.

1.00g B@MF, yer değiştirmesi istenen geçiş metal iyonu tuzu ile ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 2.89g, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1.80g, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1.80g, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1.44g, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1.89g) ile mekanik karıştırıcı altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Oluşan ürün mıknatıs yardımıyla ayrıldı ve 1 kez deiyonize su ile tekrar yıkandı. Ardından 70°C’de etüvde kurutuldu.

Ürünler, “TM” katkılanan metal iyonu olmak üzere “ID-TMB@MF” olarak adlandırıldı.

3.4. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

3.4.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Analizleri

AAS Analizleri, Analitik Jena, AAS Vario 6 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre ile yapıldı. Analizden önce örnekler yaklaşık ~ 10 mg tartıldı. Kompozitler, yapıyı tamamen çözmek ve tüm mangani Mn^{2+} formuna dönüştürmek için 1 mL konsantre HNO_3 ve %30 H_2O_2 (1:10) karışımı ile muamele edildi. Çözünen örnekler yaklaşık 5-10 ppm aralığına seyreltildi ve analiz edildi.

3.4.2. Isısal analizler

Termogravimetrik analizler (TGA), Shimadzu DTG- 60 H cihazı ile 10°C/dk ısıtma hızında ve azot atmosferinde (100 mL min⁻¹) yapıldı.

3.4.3. Toz X-Işını Kırınımı (PXRD) Analizleri

Toz XRD kırınım desenleri Rigaku D/MAX-2200 model difraktometre ile grafit filtre, Cu-K α ışın kaynağı ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), 2°-70° (2 θ) arası 2° dk⁻¹ hız ile kaydedildi.

3.4.5. Mikroskopik Analizler

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizleri; FEI Quanta 200 FEG, Carl Zeiss EVO 50 EP, FEG-SEM SU8220 (Hitachi) ve Jeol JSM -5610LV cihazları ile örnekler altın kaplanarak yapıldı.

Geçirgenlik Elektron mikroskopu (TEM) Analizleri, yüksek çözünürlükteki FEI Tecnai G2 F40 (300 kV) ve Jem Jeol 2100F (200 kV) cihazları kullanılarak yapıldı.

3.4.6. Manyetizasyon Ölçümleri

Nano kompozitlerin oda sıcaklığındaki manyetizasyonları $\pm 30 \text{ kOe}$ aralığında VSM (vibrating sample magnetometer, Quantum Designed Physical Property Measurement System) ile ölçüldü.

3.5. Katalitik Çalışmalar

3.5.1. Clark Elektrotu ile O₂ Miktarı Tayini

O₂ ölçümü için; Rank Brothers Digital Model 10 Clark tipi elektrot sistemi (Şekil 2.11) kullanıldı.

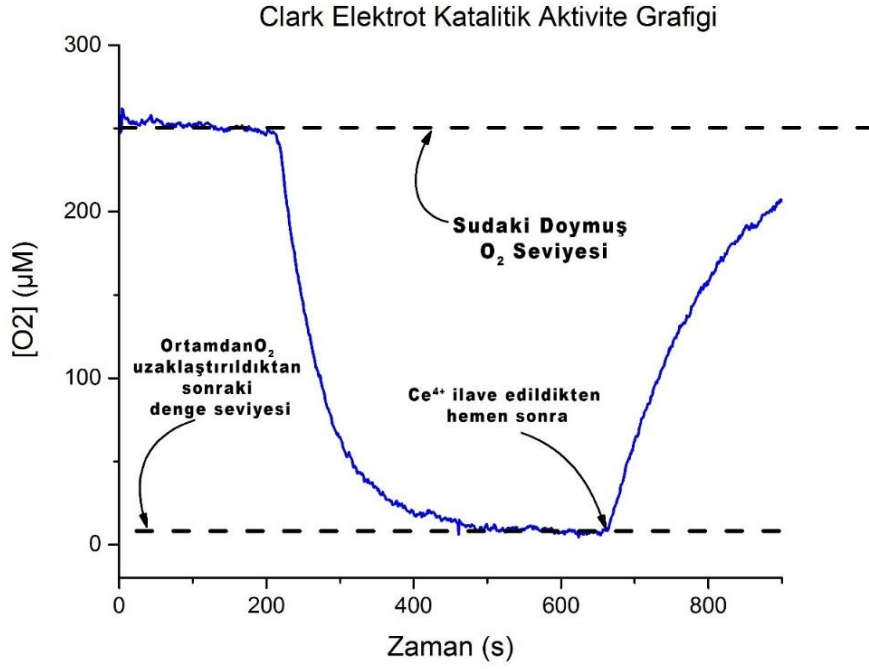
5mg katalizör, 5mL deiyonize su içerisinde; 2dk boyunca sonikatörde tutularak süspansiyon haline getirildi. Bu süspansiyondan alınan 1mL örnek Clark elektrot haznesine eklendi ve sistem dengeye gelene dek beklendi (Şekil 3.1). Sistem dengeye geldikten sonra ortamdaki tüm O₂'i uzaklaştırmak için sistemden N₂ gazı geçirildi. Diğer bir taraftan oksidant olarak hazırlanan 100 µL Ce⁴⁺ çözeltisi (137mg/mL) içerisindeki çözünmüş O₂'in uzaklaştırılması adına önce çözelti ortamından N₂ gazı geçirildi ve sonra Clark elektrot haznesine eklendi. Ortamdan gaz çıkışı Clark elektrotta voltaj değişimi şeklinde izlendi. Elde edilen veriler Origin 2015 programı ile çözünmüş O₂ miktarına çevrildi.

Şekil 3.1'deki grafikte; deiyonize su içerisinde dengeye gelen sistem, içinden N₂ gazı geçirildiğinde ortamdan uzaklaşan O₂ ile orantılı olarak ani düşüş gösterir ve bir değerden sonra dengeye gelerek sabit bir şekilde seyreder. Ardından ortama oksidant (Ce⁴⁺) eklenmesi ile birlikte O₂ seviyesindeki ani artış, an itibarı ile katalitik tepkimenin başladığına bir işarettir.

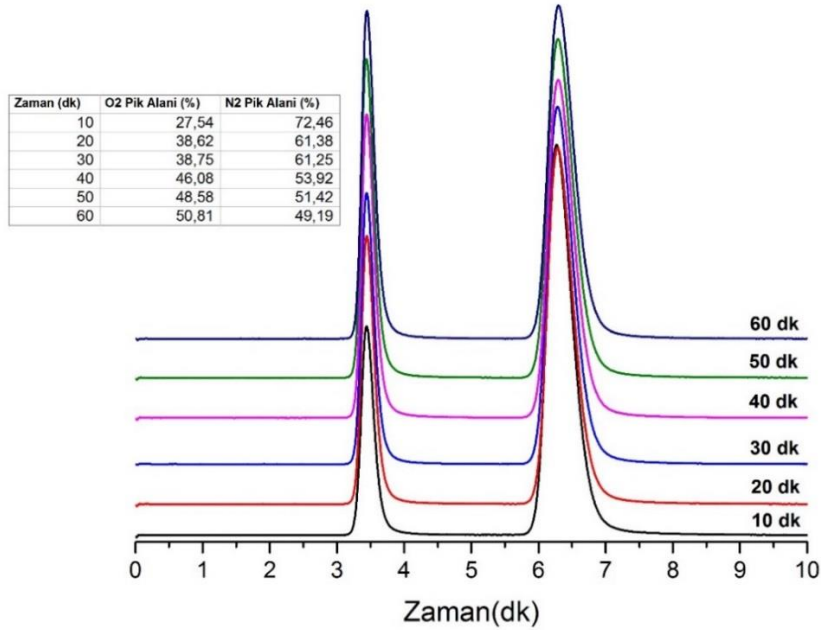
3.5.2. GC ile O₂ Miktarı Tayini

O₂ ölçümü için, Perkin-Elmer HP 6890 Series GC System (8ft. 1/8 in. 5 Å moleküler elek kolon, TCD ve taşıyıcı gaz olarak helyum) kullanıldı.

5mg katalizör ve 685 mg (1,25 mmol) (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, 20 mL'lik viral cam tüp içine eklendi. 5 mL deiyonize su cam kaba eklenerek şişenin ağzı viral septum ile kapatıldı ve 20 saniye sonikatörde tutulan şişe, 40 °C'lik su banyosunda karıştırıldı. Şişe içerisindeki boşluktan çekilen 100 µL gaz örneği GC cihazına enjekte edildi ve 10 dakika aralıklarla bu işlem tekrarlandı. Toplamda 1 saat süren ölçüm boyunca veriler, O₂ ve N₂ pik alanları şeklinde kaydedildi. Bu veriler kullanılarak çözünmüş O₂ miktarı hesaplandı (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. Clark Elektrot Sistemi ile Oksijen Tayini. Katalitik aktif bir kompozit için $[O_2]$ 'nin zamana bağlı değişimi.



Şekil 3.2. GC-TCD kromatogramı ve zamana karşı ölçülen O₂ ve N₂ pik alanları*

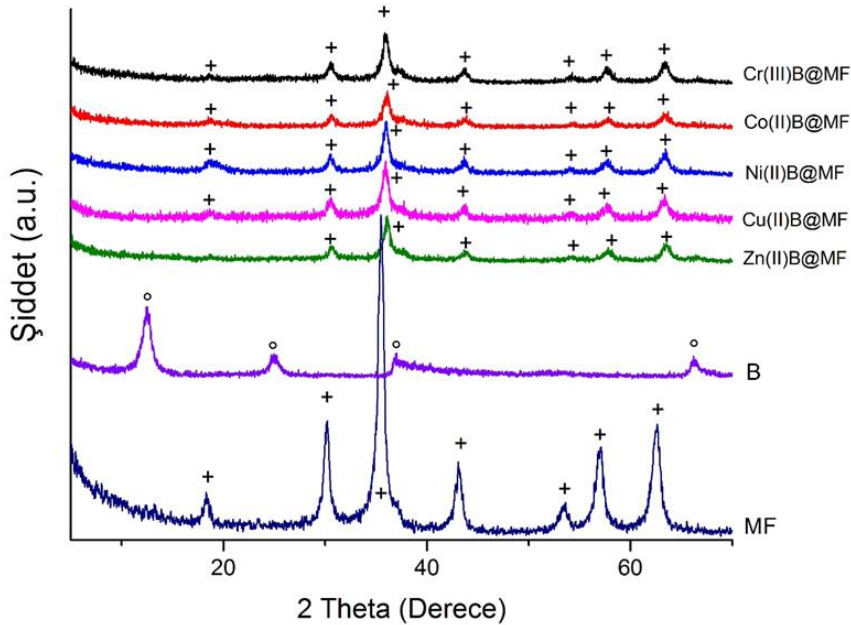
*GC-TCD ölçümleri, Freiburg Albert-Ludwigs Üniversitesi'nde Prof. Dr. Philipp Kurz'un laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. “In-situ” Oluşturulan Geçiş Metal Katkılı TMB@MF Kompozit Katalizörlerin Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri

4.1.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi

Şekil 4.1’de, *in situ* yöntemle geçiş metal katkılanmış TMB-MF nanokompozit katalizörlerinin toz XRD desenleri, saf B ve saf MF’in desenleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. JCPDS 17-465 kartıyla tanımlanan MF fazına ait $2\theta = 18.3^\circ$ (111), 30.2° (220), 35.5° (311), 36.9° (222), 43.1° (400), 53.5° (422), 57.0° (511) ve 62.6° (440) yansımaları, kompozitlerin desenlerinde de görülmektedir. Ancak kompozitlerde çekirdeğin bağıl miktarının az olmasından dolayı (+) ile işaretlenen MF yansımaları zayıflamıştır. K-birnesite (B) ait $2\theta = 12.54^\circ$ (001), 24.98° (002), 36.94° (100), 66.18° (110) yansımaları da literatürde birnesit tipi MnO_2 için verilen JCPDS 80-1098 kartındaki değerler ile örtüşmektedir. MF üzerine kaplanan TMB tabakasının saf birnesite kıyasla amorf yapıda olmasından dolayı kompozitlerde B fazına ait herhangi bir yansıma gözlenememiştir.



Şekil 4.1. Mangan ferrit (MF), Birnesit (B) ve *in situ* hazırlanan geçiş metali katkılı TMB@MF kompozitlerinin toz X-ışını kırınım desenleri

K-birnesit yapısında tabakalar arası mesafenin 7Å civarında olduğu dikkate alınırsa [75], potasyum iyonlarından daha küçük olan geçiş metallerinin tabakalar arasına girmesinin yapısal bir değişikliğe neden olmaması beklenen bir durumdur. Geçiş metallerinin tabakalar içerisindeki oktahedral merkezlere girmesiyle yapıda meydana gelebilecek değişiklikler ise birnesit kabuğunun amorf yapısı nedeniyle XRD ile izlenememiştir.

4.1.2. Isısal Analiz

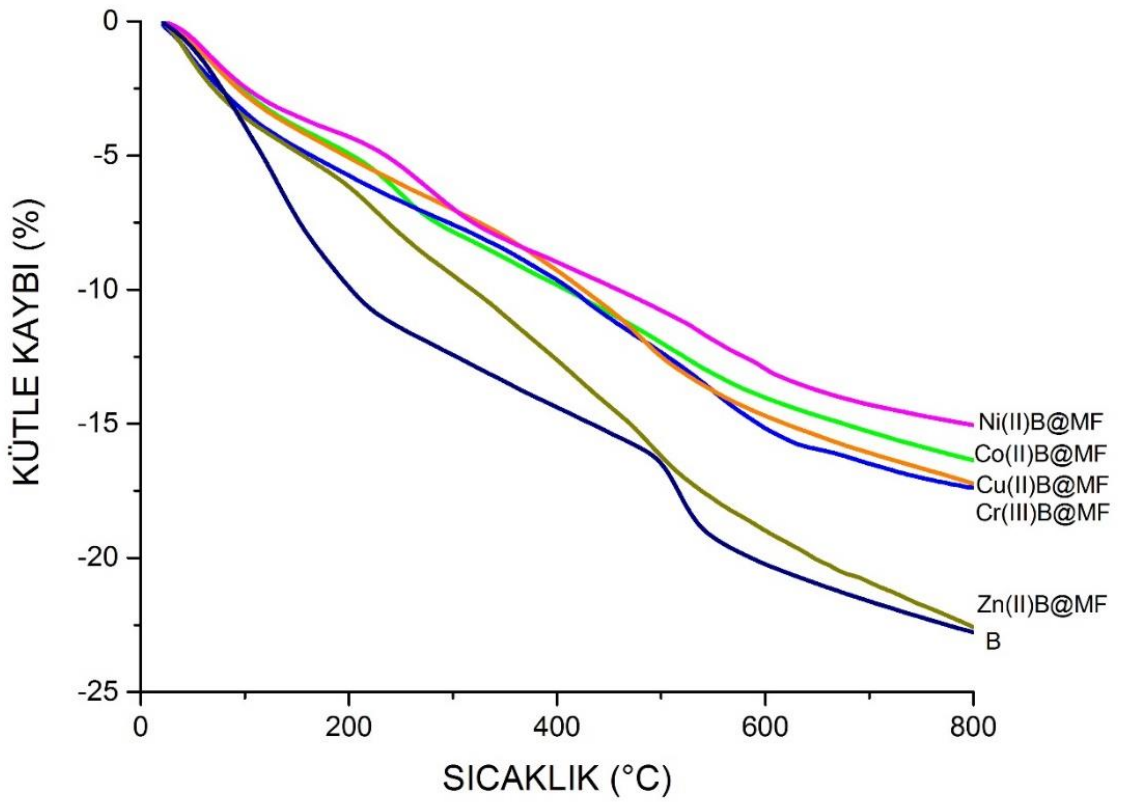
Şekil 4.2; saf B ve *in situ* yöntemle geçiş metali katkılanmış TMB-MF nanokompozit katalizörlerinin TGA eğrilerini toplu olarak göstermektedir. Saf B için gözlenen kütle kaybı adımları şöyle değerlendirilebilir: 1. 500°C'ye kadar önce fiziksel olarak adsorplanmış suyun ve daha sonra tabakalar arasındaki suyun uzaklaşması ve 2. 500°C'nin üzerinde mangan oksit fazlarının dönüşümü gerçekleşir. MnO₂, 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksijen kaybederek mangan atomunun yükseltgenme basamağının <+IV olduğu oksit formlarına dönüşür [83].



TMB@MF kompozitlerinin TGA eğrilerine bakıldığında hem saf birnesite ve hem de birbirlerine benzer bir davranış sergiledikleri görülmektedir. Kompozitlerde bulunan MF çekirdeği nedeniyle toplam kütle kayıpları saf birnesite göre daha azdır.

Katkılama ile TM iyonlarının B yapısı içerisine yerleşmesi için dört olasılık vardır: 1. TM iyonlarının tabakalar arasına su molekülleri ile birlikte yük dengeleyici katyon olarak yerleşmesi (interlayer occupation/intercalation), 2. Tabakalardaki bazı MnO₆ oktahedralarında bulunan Mn atomları ile yer değiştirmesi (layer occupation). 3. Tabakalardaki katyon boşluklarına yerleşmesi (vacancy occupation) 4. Hem tabakalar arasına ve hem de tabaka içerisine yerleşmesi. Şekil 4.2'deki TGA eğrilerine bakıldığında, Zn(II) dışındaki TM iyonlarının tabakalar arasına/içine girmeleri durumunda birnesit yapısının ısısal kararlılığına önemli bir etkileri olmadığı görülmektedir. Zn(II)B@MF örneği ise, birbiriyle örtüşen basamaklar üzerinden diğerlerine göre daha fazla bir kütle kaybı göstermiştir. Zn(II)-katkılanmış birnesitlerin hala tam olarak açıklanamayan anormal davranışlar gösterdiği bilinmektedir. Zn(II), birnesit yapısında hem tetrahedral hem de oktahedral koordinasyonda bulunur. Tetrahedral Zn(II), farklı hidrasyon özelliğinden dolayı hem tabakalar-arası H-bağları ve hem de tabakalardaki oksijen atomlarının katıldığı H-

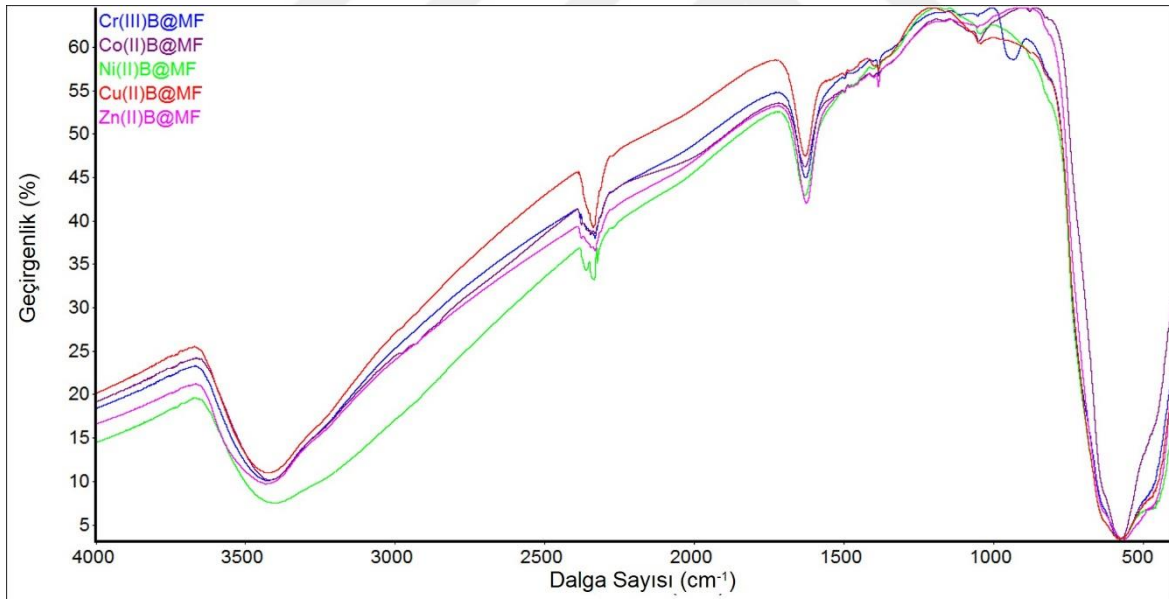
bağları üzerinde etkili olur ve birnesitin yapısal kararlılığını değiştirir. DFT (Density Functional Theory) hesaplamalarına göre Mn(IV) boşluklarına yerleşen tetrahedral Zn(II) bu boşlukları çevreleyen oksijen atomlarıyla daha güçlü bağlar yapar ve distorsiyona neden olur [84]. Böylece (11) tepkimesiyle birlikte daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi beklenen (12) tepkimesi gerçekleşir ve toplam kütle kaybı daha fazla olur.



Şekil 4.2. Birnesit (B) ve *in situ* hazırlanan geçiş metali katkılı TMB@MF kompozitlerinin TGA eğrileri

4.1.3. FT-IR Analizi

Şekil 4.3'de *in situ* yöntemle sentezlenmiş, geçiş metal katkılı TBM-MF nanokompozit katalizörlerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Spektrumlarda: 3400-3600 cm^{-1} aralığında görülen yayvan pik, birnesit tabakaları arasında bulunan su moleküllerine ait gerilme bandı; 1650 cm^{-1} de görülen suyun bükülme bandı; 420-650 cm^{-1} bölgesindeki bantlar ise birnesit kabuğu ile MF çekirdeğindeki metal oksit örgülerindeki M–O–M gerilme ve örgü titreşimlerine aittir. Geçiş metali katkılanması ile 420-650 cm^{-1} bölgesindeki oksit örgüsüne ait bantlardaki ufak değişiklikler dışında spektrumlarda önemli bir fark yoktur. Ayrıca tüm örnekler için 2350 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar, örneklerin havadan CO_2 adsorpladığını göstermektedir. Nanomalzemeler üzerine adsorplanan karbon dioksit, 2300-2400 cm^{-1} aralığında ν_3 asimetrik gerilme bandını vermektedir [85]. Suib ve arkadaşları da 2002 yılında, geçiş metal katkılanmış mangan oksit yüzeylerine benzer şekilde CO_2 adsorbsiyonundan bahsetmişlerdir [71].



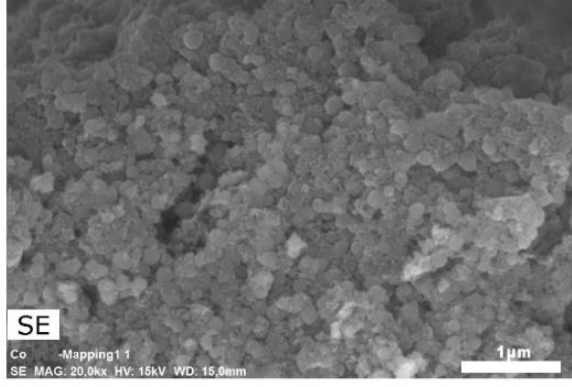
Şekil 4.3. *In situ* hazırlanan geçiş metali katkılı TMB@MF kompozitlerinin FT-IR spektrumları.

4.1.4. SEM, TEM ve EDS Analizleri

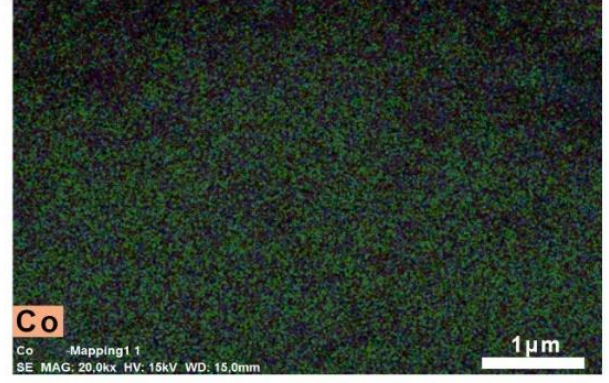
4.1.4.1. Co(II)B@MF

Şekil 4.4.'de Co(II)B@MF örneğinin SEM görüntüsü ve EDS haritası verilmiştir. SEM görüntüsüne göre nanokompozit, küresel sayılabilecek parçacıklardan oluşmaktadır. EDS haritası, kompozitin temel elementleri olan Mn, Fe ve K'ın yanısıra katkılanan Co(II) iyonlarının da yapıda homojen olarak dağıldığını göstermektedir.

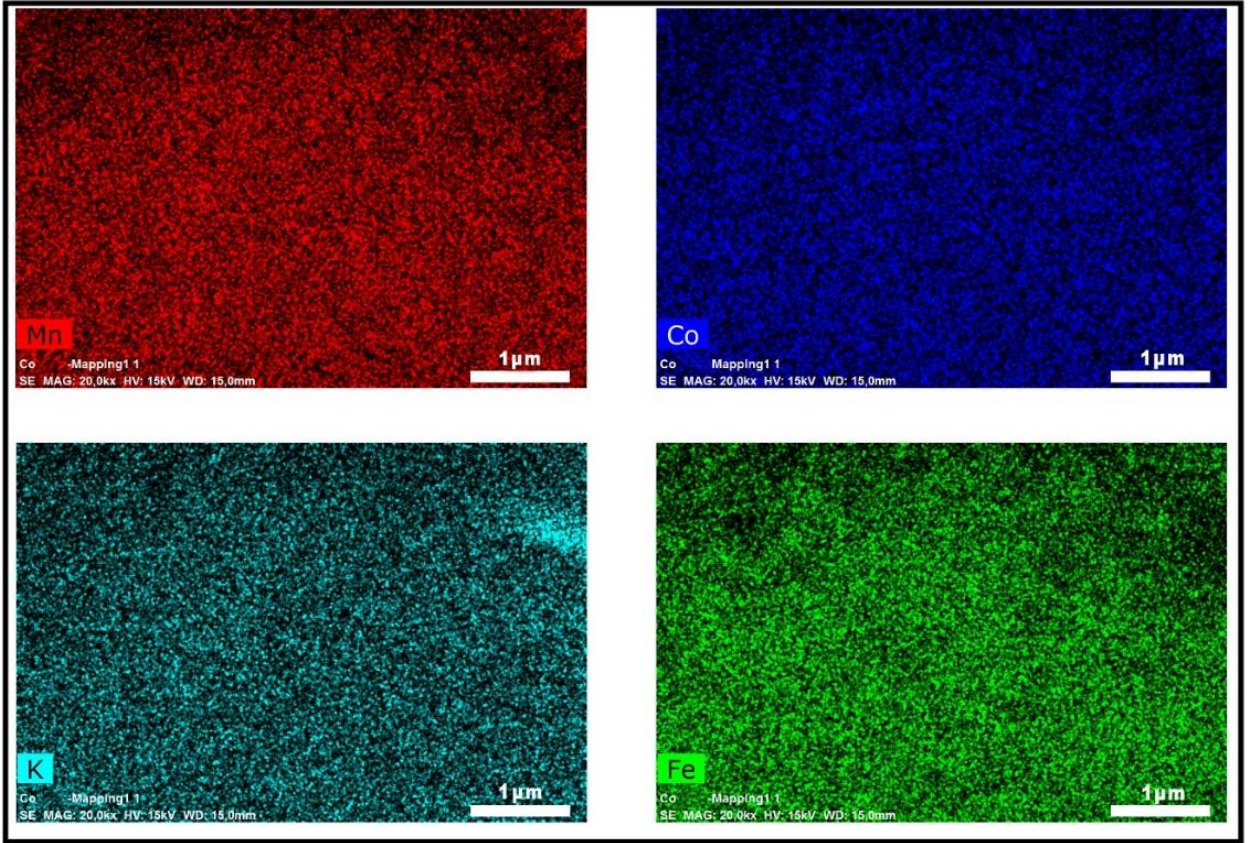
TEM görüntülerine göre kompozitin 100-150 nm çapındaki küresel parçacıklardan meydana geldiği söylenebilir (Şekil 4.5). Büyütülmüş TEM görüntüsü kompozitin çekirdek-kabuk yapısında olduğunu desteklemektedir. Merkezdeki koyu renkli bölgeler MF çekirdeğine aittir ve etrafında yaklaşık 4-7 nanometre kalınlığındaki tül perde şeklindeki tabakaların oluşturduğu yaklaşık 30 nanometre kalınlığındaki tabakalardan oluşan bulutumsu bir nesit kabuğunun varlığı görülmektedir. Kompozitin çekirdek-kabuk yapısında olduğuna en önemli destek, TEM çizgi analizlerinden gelmiştir. ~150 nm çapındaki bir kompozit parçacığına çapı boyunca uygulanan çizgi analizinde, Fe atomlarının konsantrasyonunun merkeze doğru arttığı görülmüştür (Şekil 4.6). Mn atomları hem kabuk ve hem de çekirdekte bulunduğu için yanlardan başlayarak merkeze doğru hafif artan bir eğilim göstermiştir. Birnesit kabuğuna yerleşen Co atomlarının sayısı Mn atomlarından azdır ancak tamamen kabuk bölgesinde yer aldıkları için 150 nm'lik bir hat boyunca kobalt konsantrasyonunda önemli bir değişiklik görülmemiştir.



(a)

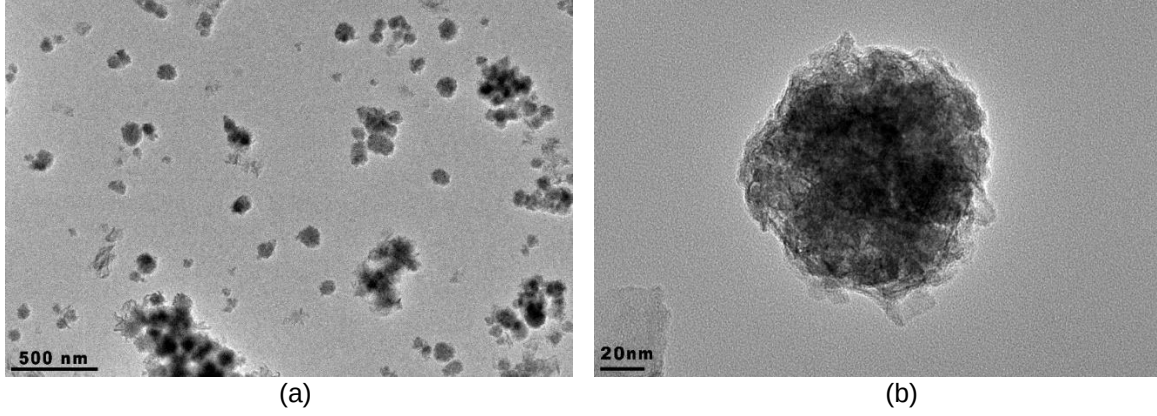


(b)

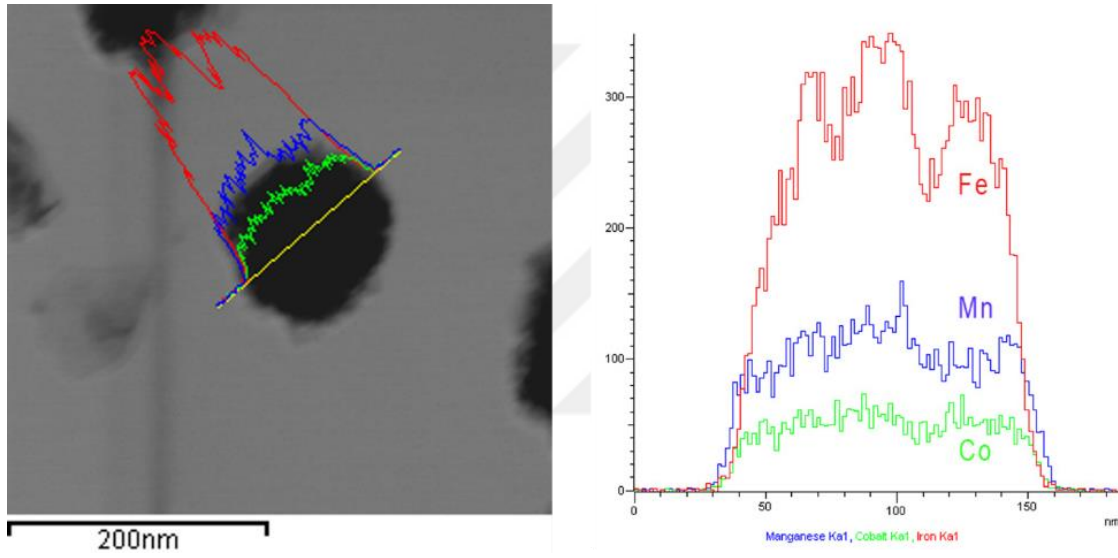


(c)

Şekil 4.4. Co(II)B@MF kompoziti için a) SEM görüntüsü, b) genel EDS haritası, c) element bazında EDS haritaları.



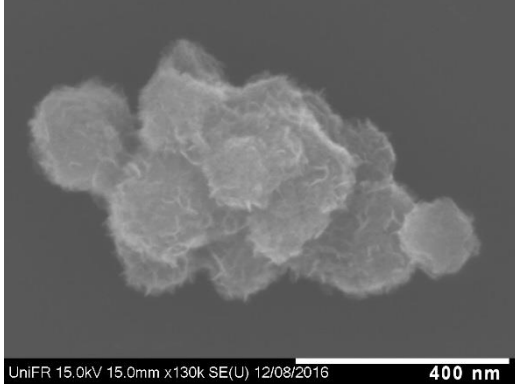
Şekil 4.5. Co(II)B@MF örneği için; a) TEM görüntüsü, b) büyütülmüş TEM görüntüsü.



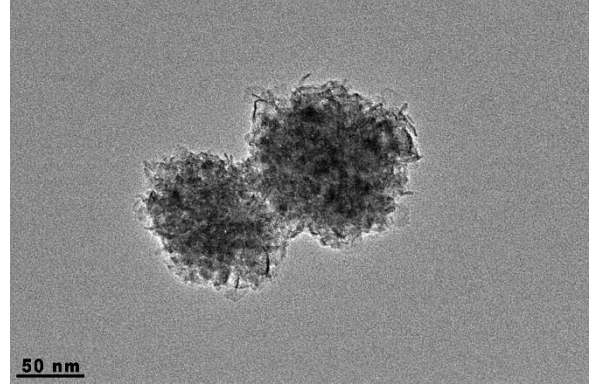
Şekil 4.6. Co(II)B@MF nanokompoziti için TEM-elementel çizgi spektrumları.

4.1.4.2. Ni(II)B@MF

Ni(II)B@MF nanokompoziti için kaydedilen SEM ve TEM görüntülerinde, nanokompozitin yaklaşık 100-150 nm çapındaki küresel parçacıklardan meydana geldiği ve tül perde gibi kıvrılan 4-5 nanometre kalınlıktaki birnesit tabakalarından oluşan 20-30 nanometre kalınlığındaki kabuk açıkça görülmektedir (Şekil 4.7). Şekil 4.7-b 'de verilen büyütülmüş TEM görüntüsünde kompozitin çekirdek (koyu renkli bölge)- kabuk yapısı (açık renkli bölge) belli olmaktadır. Bu görüntü üzerinde yapılan çizgi analizi de Co(II) katkılanmış örnekteki benzer şekilde çekirdek-kabuk yapısını ve Ni atomlarının kabuğa yerleştiğini doğrulamaktadır (Şekil 4.8). Kenarlardan merkeze doğru Fe ve Mn konsantrasyonları artmaktadır.

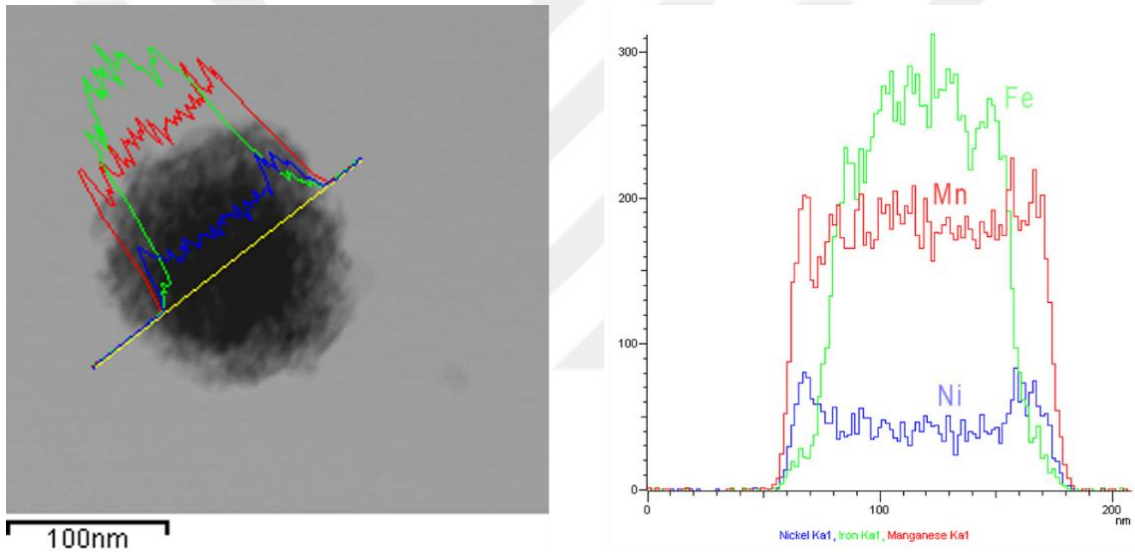


(a)



(b)

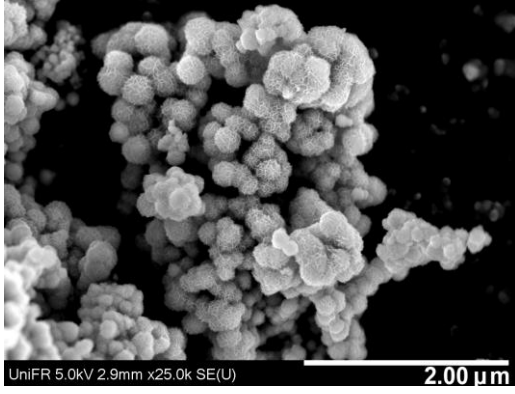
Şekil 4.7. Ni(II)B@MF nanokompoziti için a) SEM görüntüsü, b) TEM görüntüsü.



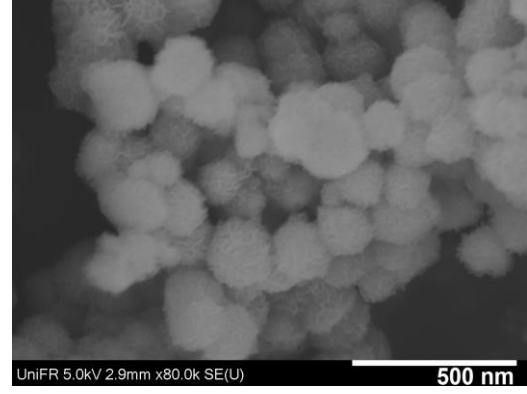
Şekil 4.8. Ni(II)B@MF nanokompoziti için TEM- elementel çizgi spektrumları.

4.1.4.3. Diğer TMB@MF örnekleri

Ni(II)B@MF ve Co(II)B@MF örnekleri üzerinde yapılan detaylı görüntüleme çalışmaları ile Şekil 4.9'da gösterilen Cu(II)B@MF ve Zn(II)B@MF nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri toplu olarak değerlendirildiğinde; TMB@MF kompozitlerinin hepsinin benzer büyüklük ve morfolojide oldukları, 100-150 nm çapında kürelerden oluştukları sonucuna varılmış ve bu nedenle diğer örnekler için daha detaylı analizlerin yapılmasına gerek duyulmamıştır.



(a)

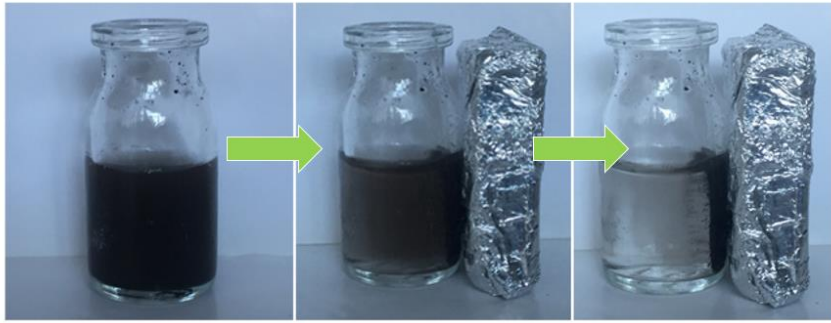


(b)

Şekil 4.9. a) Cu(II)B@MF ve b) Zn(II)B@MF nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.

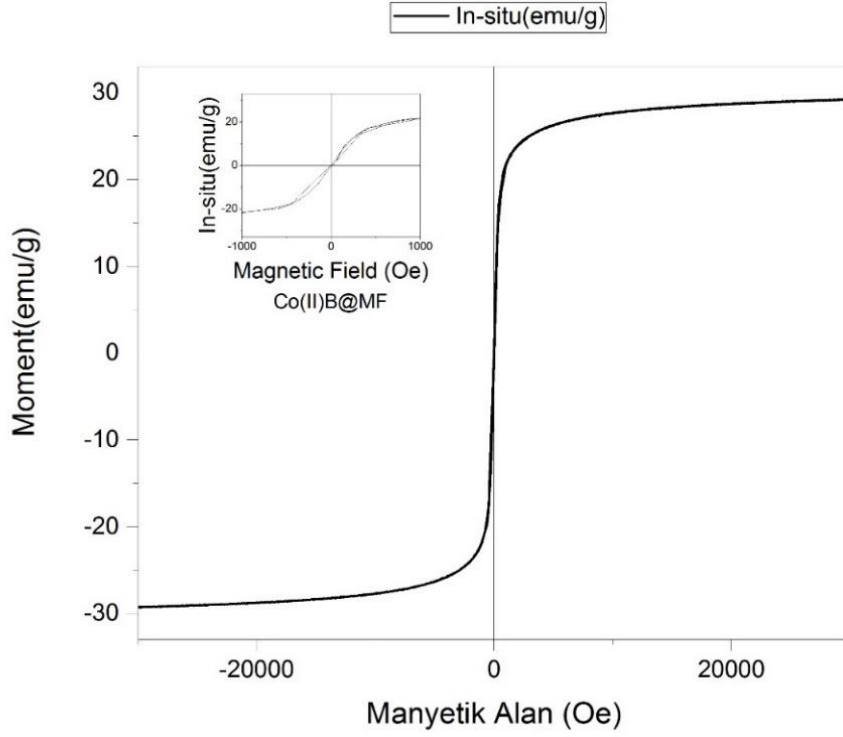
4.1.5. Manyetizasyon Ölçümleri

Şekil 4.10.'da temsilen gösterildiği gibi, hazırlanan manyetik nanokompozitlerin bir dış manyetik alan varlığında ortamdan uzaklaştırılabildiği görüldü.



Şekil 4.10. Geçiş metali katkıli manyetik nanokompozitin sudaki süspansiyonunun bir dış mıknatısa karşı davranışı.

Kompozitlerin manyetik özellikleri hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için Titreşen Örnek Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer- VSM) ile oda sıcaklığı manyetizasyon ölçümleri yapıldı. Şekil 4.11'de, Co(II)B@MF örneğinin oda koşullarındaki manyetizasyon eğrisi gösterilmiştir. Doyum manyetizasyonu (σ_s) değeri 29,1 emu/g olarak ölçülmüştür. Nano-MF için aynı koşullardaki doyum manyetizasyonu değeri 50 emu/g' dır [81]. Mangan oksit kabuğunun katkısıyla nanokompozitteki MF çekirdeğinin mol kesri azalmakta ve bu da doyum manyetizasyonunun azalmasına yol açmaktadır. Düşük doyum manyetizasyonu ve dar bir histeresis, yumuşak ferromanyetizma özelliği gösteren nanoparçacıklar için karakteristik özelliklerdir [86].



Şekil 4.11. Co(II)B@MF nanokompoziti için oda sıcaklığı manyetizasyon eğrisi

4.1.6. Kimyasal Analiz Sonuçları ve Kompozitler için Önerilen Formülasyonlar

Elde edilen nanokompozitler için AAS analizleriyle belirlenen Mn, Fe, K ve TM içerikleri dikkate alınarak ve bir nesit tabakalarındaki mangan için ortalama +3.7 yükseltgenme basamağı kabul edilerek yapılan hesaplamalar sonucunda Tablo 4.1'deki kimyasal bileşimler önerilmiştir.

Tablo 4.1. *In Situ* sentezlenmiş TMB@MD kompozitleri için AAS analizi sonuçları ve önerilen formülasyonlar*

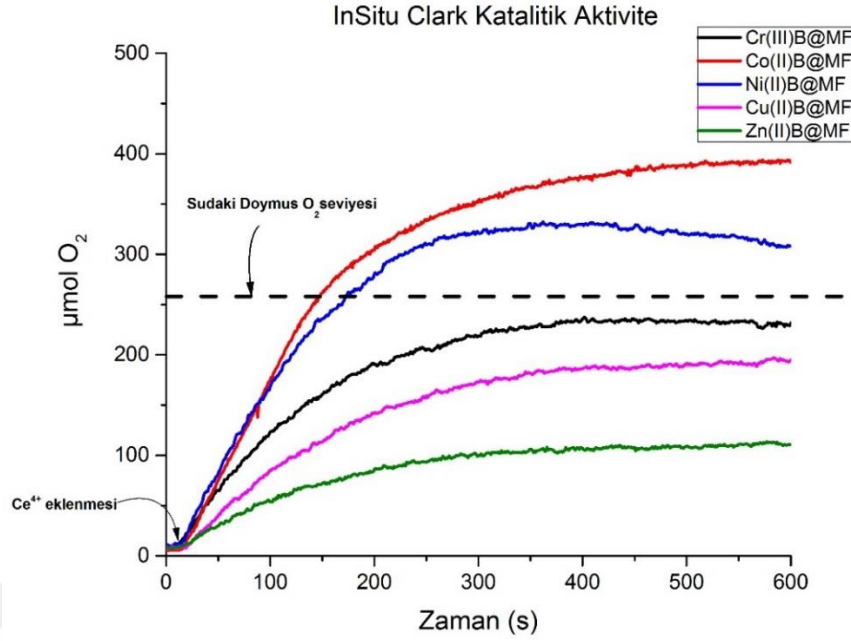
Örnek Adı	Mn (%)	Fe(%)	K(%)	TM (%)	Nanokompozit Formülasyonu
Cr(III)B@MF	36,3 (37,1)	25,4 (24,9)	1,18 (1,33)	2,09 (1,84)	2.03[K _{0.075} Cr _{0.09} MnO ₂ ·0.85H ₂ O]@MnFe ₂ O ₄
Co(II)B@MF	34,6 (35,4)	27,8 (25,3)	0,96 (0,95)	4,81 (4,95)	1.84[K _{0.06} Co _{0.2} MnO ₂ ·0.87H ₂ O]@MnFe ₂ O ₄
Ni(II)B@MF	34,8 (35,6)	25,0 (25,5)	1,09 (1,13)	4,33 (4,41)	1.83[K _{0.068} Ni _{0.18} MnO ₂ ·0.83H ₂ O]@MnFe ₂ O ₄
Cu(II)B@MF	38,0 (39,1)	23,40 (23,9)	1,90 (1,90)	1,85 (1,99)	2.32[K _{0.1} Cu _{0.06} MnO ₂ ·0.53H ₂ O]@MnFe ₂ O ₄
Zn(II)B@MF	37,3 (38,2)	22,6 (23,1)	2,05 (2,02)	1,56 (1,74)	2.36[K _{0.11} Zn _{0.05} MnO ₂ ·0.84H ₂ O]@MnFe ₂ O ₄

*Önerilen formüllere göre hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

AAS sonuçlarına göre en yüksek oranda katkılama Co(II) ve Ni(II) ile elde edilmiştir. Önerilen formülasyonlara bakılırsa; Zn(II)B@MF nanokompozitinde kabuk miktarının diğer örneklerle göre daha fazla (veya çekirdek miktarının daha az) olduğu görülmektedir. TGA eğrilerinde Zn(II)B@MF örneğinde görülen fazla kütle kaybına bir neden de bu olabilir.

4.1.7. Katalitik Çalışmalar

Geçiş metalleriyle *in situ* katkılanmış nanokompozitlerin CAN yükseltgeyici ajanıyla Clark Elektrot sisteminde açığa çıkardıkları oksijen miktarları ve zamanla değişimini gösteren eğriler Şekil 4.12'de verilmiştir. Tüm kompozitler ile ortama yükseltgeyici ajan eklendikten hemen sonra suyun yükseltgenmesi tepkimesinin başladığı gözlenmiştir. CAN, suyun yükseltgenme tepkimelerinde sık kullanılan bir kurban ajandır. Tepkime boyunca düzenli ve güçlü bir tek elektron alıcısı olarak davranır. Ce⁴⁺ sulu çözeltide Ce³⁺ e indirgenirken suyu katalizör üzerinden O₂' ye yükseltger. Açığa çıkan O₂ miktarları karşılaştırıldığında, Co- ve Ni- katkılanmış kompozitlerin Clark elektrot sistemindeki katalitik aktifliklerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



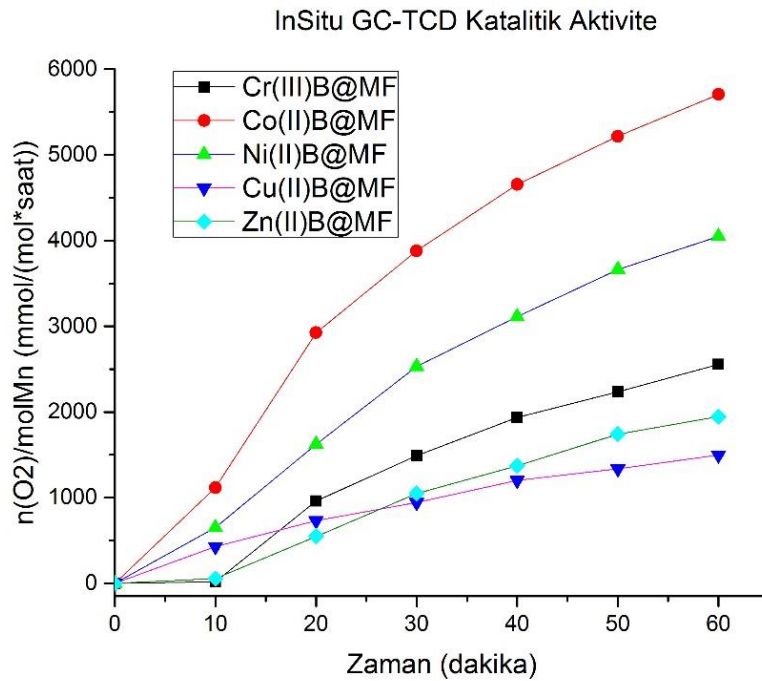
Şekil 4.12. Cr(III)B@MF, Co(II)B@MF, Ni(II)B@MF, Cu(II)B@MF ve Zn(II)B@MF nanokompozitleri ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan ve Clark Elektrot Sistemi ile ölçülen oksijen miktarlarının zamanla değişimi (25°C, 1mg katalizör/1mL, 100µL 0.25 M CAN).

Clark elektrot sistemi polarografik bir yöntemdir ve eğer katalitik tepkime sonrası suda çözünmüş oksijen miktarı 253 µM seviyesini (25°C de oksijenin suda çözünürlüğü) geçerse, bu miktardan sonrası cihazın ölçüm aralığının dışına çıkmaktadır. Bu nedenle hesaplamalar, katalitik tepkime başladıktan sonra ilk 120 s'lik zaman dilimi içerisindeki eğim ile yapılmıştır.

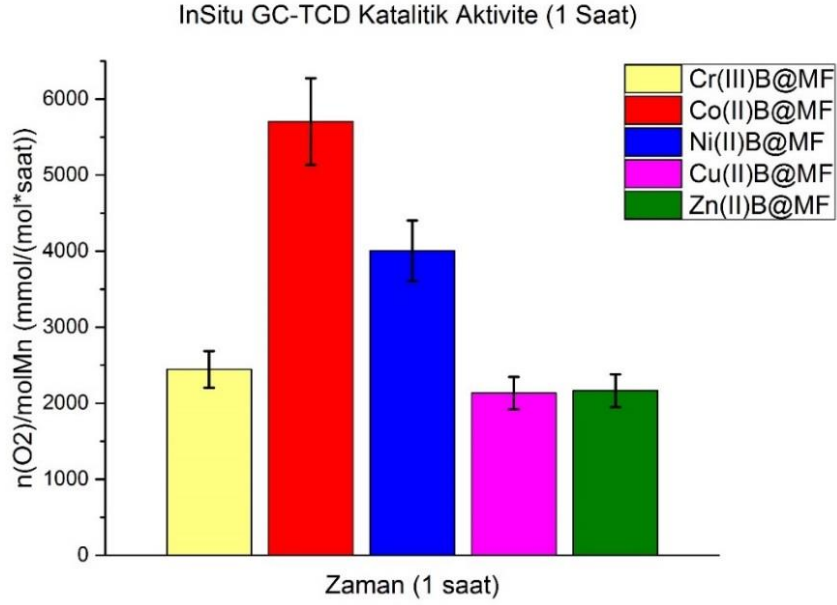
TMB@MF nanokompozitleri ile açığa çıkan oksijen miktarları GC-TCD sisteminde de kaydedilmiştir. GC sisteminde, katalitik etkinlik sırasında kapalı vial'deki boşlukta biriken gaz halindeki oksijen miktarı GC kromatogramları üzerinden hesaplanmıştır. Bu deneyler 10 dk aralıklar ile 60 dk (toplam 6 ölçüm) ve 1 saatlik (tek ölçüm) paralel ölçümler ile yapılmıştır. Her iki paralel ölçümde son değerler arası hata payı %10 içinde kalmışsa veriler doğru olarak kabul edilmiştir. Bu değerler arasında hata payını aşan farklar var ise deney tekrarlanmıştır. Uzun süreli GC testleri örneklerin katalitik aktivitelerinin kıyaslanması için Clark Oksijen Elektrot sistemine göre daha elverişlidir. Her iki yöntemin sonuçları yukarıdaki bahsedilen sebeplerden dolayı birbiri ile tamamen örtüşmeyebilir. Ancak genel eğilim ve aktif örneklerin belirlenmesinde her iki yöntem benzer sonuçlar vermektedir.

Burada GC ile ölçülen oksijen değerleri Clark elektrot sonuçlarına paraleldir, en yüksek aktiviteyi Co(II)- ve Ni(II)-katkılanmış kompozit katalizörler göstermiştir. Şekil 4.13'de dikey eksen kabuktaki Mn atomlarının mol sayısı başına bir saatte açığa çıkan oksijen miktarını göstermektedir (kabuktaki Mn atomlarının mol sayısı, Tablo 4.1'deki element analiz sonuçları kullanılarak önerilen formülasyonlardan hesaplanmıştır: $Mn_{(kabuk)} = Mn_{(toplamlam)} - Mn_{(çekirdek)}$). Şekil 4.13'deki GC verileri çubuk diyagramla da gösterilmiştir (Şekil 4.14).

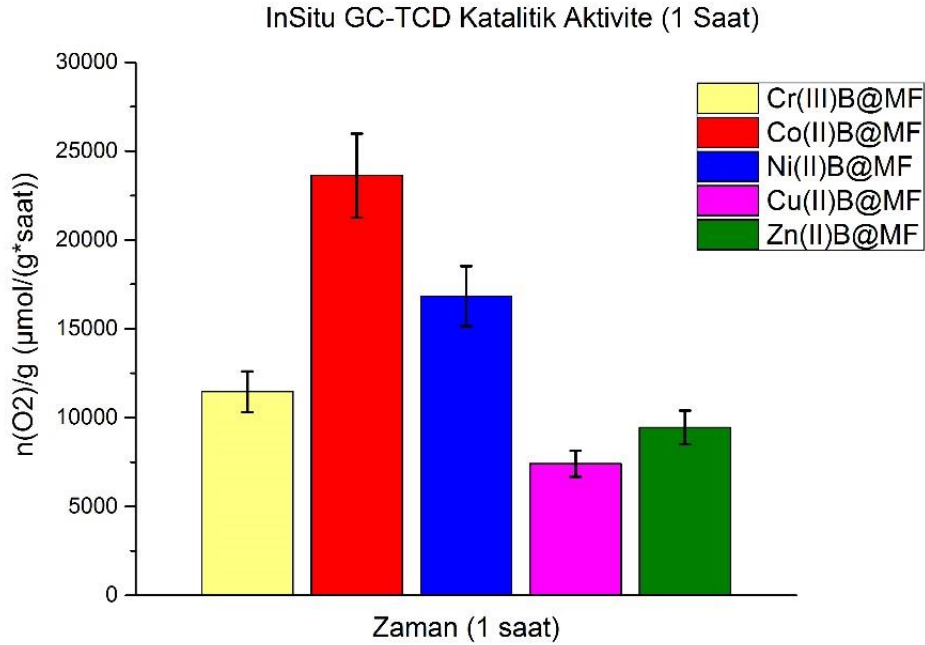
Şekil 4.15 ise 1g katalizör ile bir saatte açığa çıkan oksijen miktarlarını çubuk diyagramla da göstermektedir. Co(II) katkılanmış kompozit katalizör ile bir saatte açığa çıkan oksijen miktarı en fazladır (23625 $\mu\text{mol O}_2$).



Şekil 4.13. Cr(III)B@MF, Co(II)B@MF, Ni(II)B@MF, Cu(II)B@MF ve Zn(II)B@MF kompozitleri ile suyun yükseltgenmesinde mol Mn başına 1 saatte açığa çıkan ve GC sistemiyle ölçülen oksijen miktarlarının zamanla değişimi (40°C, 1mg katalizör/1mL, 100 μL 0.25 M CAN).



Şekil 4.14. Cr(III)B@MF, Co(II)B@MF, Ni(II)B@MF, Cu(II)B@MF ve Zn(II)B@MF kompozitleri ile suyun yükseltgenmesinde mol Mn başına 1 saatte açığa çıkan ve GC sistemiyle ölçülen oksijen miktarlarının çubuk diyagram ile gösterilişi (40°C, 1mg katalizör/1mL, 0.25 M CAN).

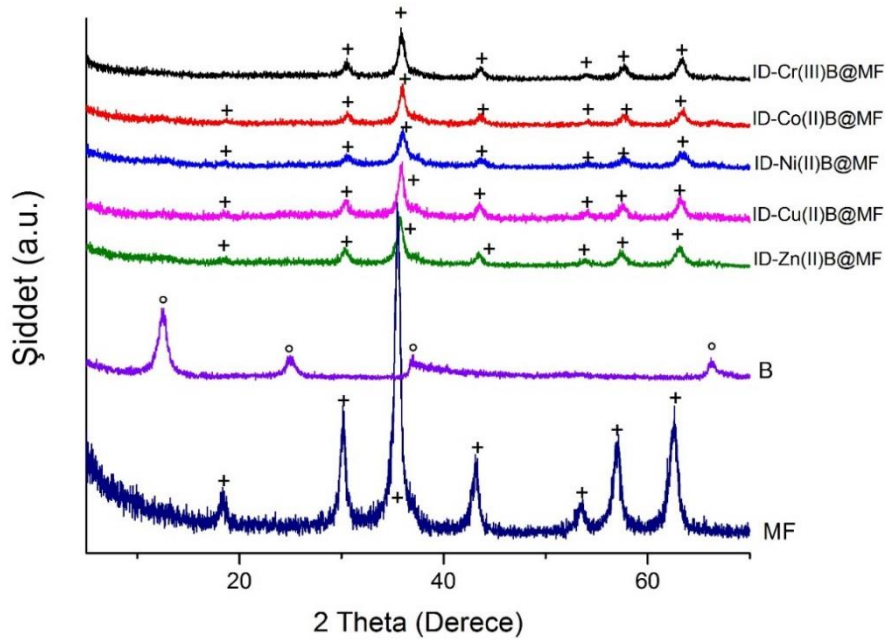


Şekil 4.15. Cr(III)B@MF, Co(II)B@MF, Ni(II)B@MF, Cu(II)B@MF ve Zn(II)B@MF kompozitleri ile suyun yükseltgenmesinde 1g katalizör başına 1 saatte açığa çıkan ve GC sistemiyle ölçülen oksijen miktarları (40°C, 1mg katalizör/1mL, 0.25 M CAN).

4.2. İyon Değişimi (ID) Yöntemiyle Elde Edilen Geçiş Metal Katkılı ID-TMB@MF Kompozit Katalizörlerin Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri

4.2.1.Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi

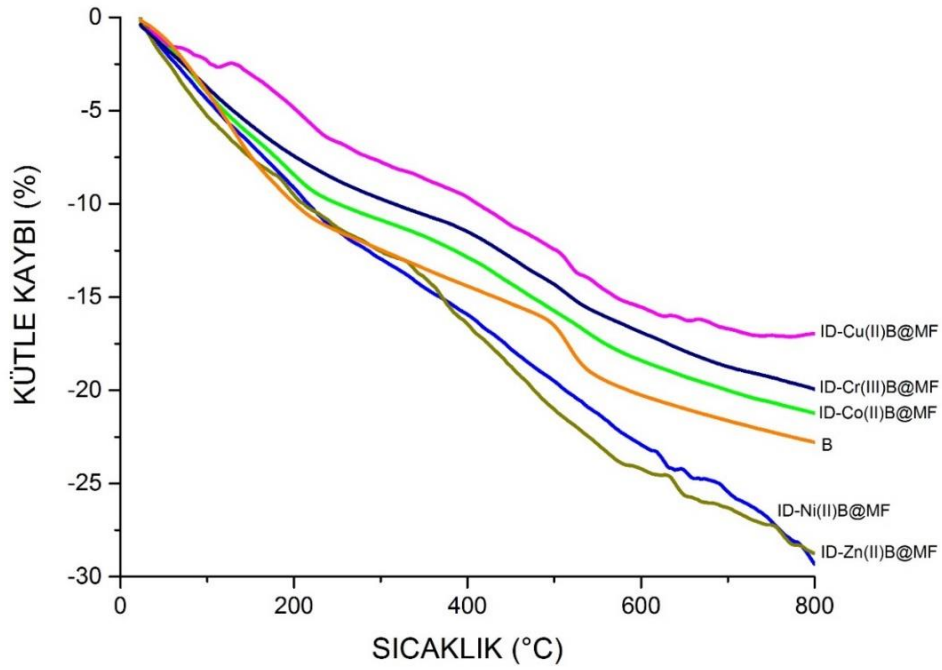
Şekil 4.16'da, iyon değişimi yöntemiyle hazırlanmış, geçiş metal katkılı ID-TMB-MF nanokompozit katalizörlerinin toz XRD desenleri verilmiştir. MF fazına ait JCPDS 17-465 kartıyla tanımlanan $2\theta = 18.3^\circ$ (111), 30.2° (220), 35.5° (311), 36.9° (222), 43.1° (400), 53.5° (422), 57.0° (511) ve 62.6° (440) yansımaları, kompozitlerin desenlerinde de görülmektedir. Ancak kompozitlerde çekirdeğin bağlı miktarının az olmasından dolayı (+) ile işaretlenen MF yansımaları zayıflamıştır. K-birnesite (B) ait $2\theta = 12.54^\circ$ (001), 24.98° (002), 36.94° (100), 66.18° (110) yansımaları da literatürde birnesit tipi MnO_2 için verilen JCPDS 80-1098 kartındaki değerler ile örtüşmektedir. MF üzerine kaplanan B tabakasının saf birnesite kıyasla amorf yapıda olmasından dolayı kompozitlerde B fazına ait herhangi bir yansıma gözlenememiştir. ID-TMB@MF kompozitlerinin XRD desenleri, *in situ* hazırlanan örneklerin Şekil 4.1'de verilen desenleriyle genel olarak aynıdır. Geçiş metali katkılamaının kompozit sentezi sırasında *in situ* yapılması veya kompozit üzerinden iyon değişimi yoluyla gerçekleştirilmesi örneklerin XRD ile incelenebilen yapılarında önemli bir farklılık yaratmamıştır.



Şekil 4.16. Mangan ferrit (MF), Birnesit (B) ve iyon değişimiyle hazırlanan geçiş metali katkılı ID-TMB@MF kompozitlerinin toz X-ışını kırınım desenleri.

4.2.2. Isısal Analiz

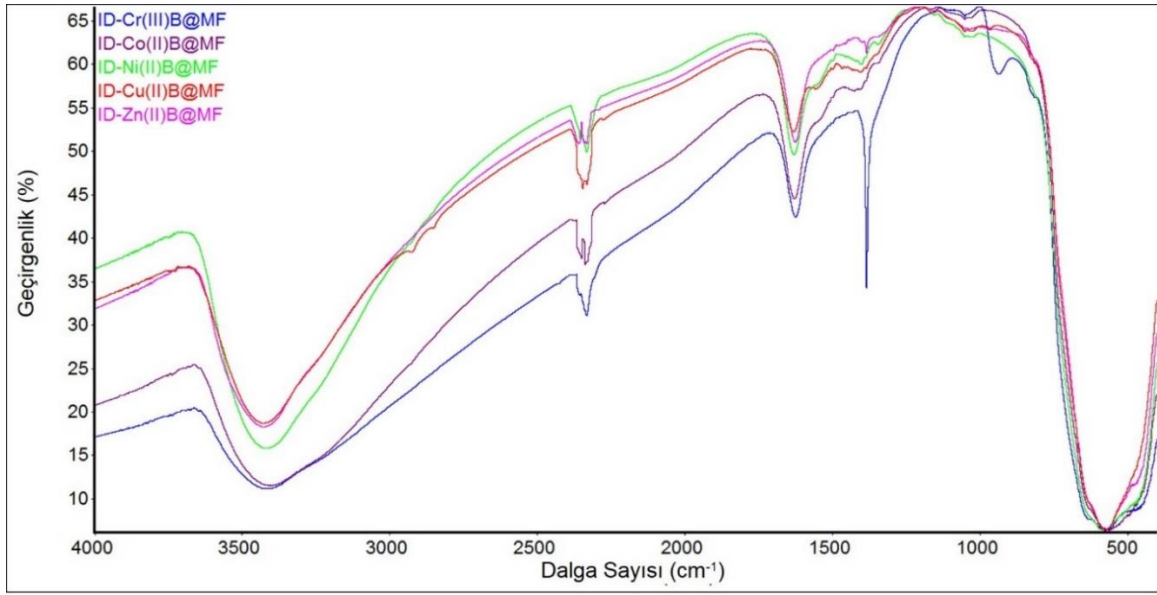
ID-TMB@MF kompozitlerinin TGA eğrilerine bakıldığında oldukça benzer bir davranış sergiledikleri ve aynı zamanda Şekil 4.17'de *in situ* hazırlanan örnekler için verilen eğrilere de benzer oldukları görülmektedir. Her iki yöntemle hazırlanan kompozitler için 800°C'deki toplam kütle kayıpları %15-30 arasındadır. Bölüm 4.1.2.'de verilmiş olan *in situ* hazırlanan TMB@MF kompozitlerinin TGA verileri ile karşılaştırıldığında burada Ni(II) katkılanmış örneğin Zn(II)B@MF ile birlikte en fazla kütle kaybına uğradığı görülmektedir.



Şekil 4.17. Birnesit (B) ve iyon değişimiyle hazırlanan geçiş metali katkılı ID-TMB@MF kompozitlerinin TGA eğrileri

4.2.3. FT-IR Analizi

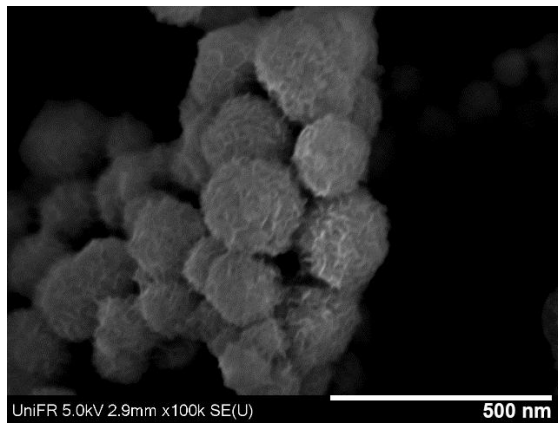
Bölüm 4.1.3'de TMB@MF kompozitlerinin FT-IR spektrumları ile ilgili olarak için yapılan değerlendirmeler burada ID-TMB@MF için de geçerlidir. ID-Cr(III)B@MF örneğinin spektrumunda 1380 cm^{-1} 'de görülen keskin pik, bu örnek hazırlanırken kullanılan nitrat tuzunun ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) fazlasının, yıkama sırasında yapıdan tam olarak uzaklaştırılamadığını göstermektedir (Şekil 4.18).



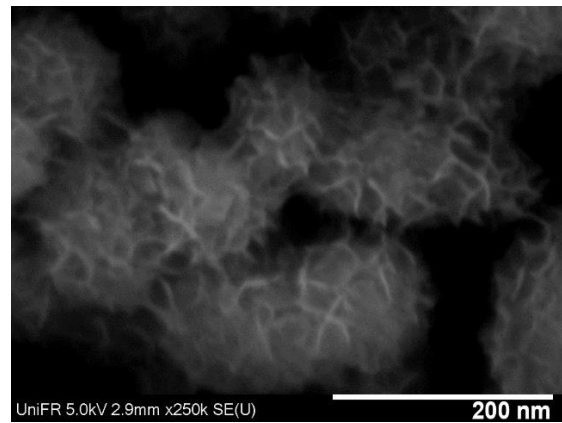
Şekil 4.18. İyon değişimiyle hazırlanan geçiş metali katkılı ID-TMB@MF kompozitlerinin FT-IR spektrumları.

4.2.4. SEM Analizleri

Şekil 4.19’da ID-Co(II)B@MF ve ID-Ni(II)B@MF örnekleri için kaydedilen SEM görüntüleri verilmiştir. İyon değişimi ile hazırlanan örneklerin, *in situ* hazırlanan örneklere benzer büyüklükte ve morfolojide olduğu görüldü. ID-TMB@MF örneklerini temsilen verilen bu görüntülerde “deniz kestanesi” morfolojisindeki, yaklaşık 100-150 nm çapındaki küresel nanokompozit parçacıkları açıkça görülmektedir.



(a)

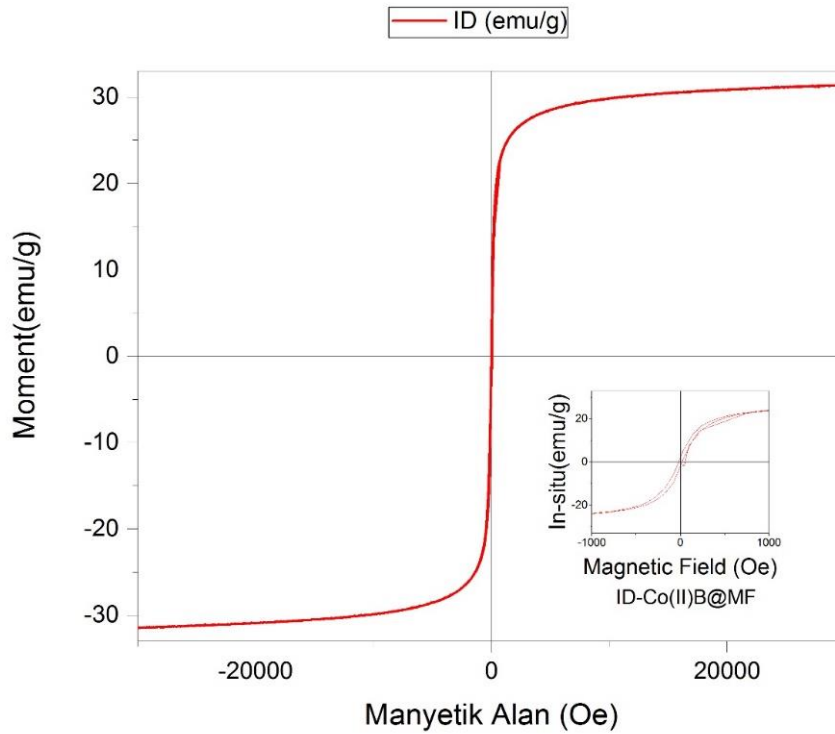


(b)

Şekil 4.19. a) ID-Co(II)B@MF ve b) ID-Ni(II)B@MF nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.

4.2.5. Manyetizasyon Ölçümleri

Şekil 4.20’de, ID-Co(II)B@MF örneğinin oda sıcaklığındaki manyetizasyon eğrisi gösterilmiştir. Bu örnek için doyum manyetizasyonu (σ_s) değeri 31,2 emu/g olarak ölçülmüştür. Nano-MF için aynı koşullardaki σ_s değeri 50 emu/g’dır [81]. Manyetik MF çekirdeği üzerine kaplanan birnesit kabuğu nedeniyle doyum manyetizasyonu azalmıştır. Gözlenen dar histeresis ve düşük doyum manyetizasyonu, nanokompozitlerin yumuşak ferromanyetizma özellikte olduğunu göstermektedir [86].



Şekil 4.20. ID-Co(II)B@MF nanokompoziti için oda sıcaklığı manyetizasyon eğrisi

4.2.6. Kimyasal Analiz Sonuçları ve Kompozitler için Önerilen Formülasyonlar

ID-TMB@MF nanokompozitleri için AAS analizleriyle belirlenen Mn, Fe, K ve TM içerikleri dikkate alınarak ve birnesit tabakalarındaki mangan için ortalama +3.7 yükseltgenme basamağı kabul edilerek yapılan hesaplamalar sonucunda Tablo 4.2’deki kimyasal bileşimler önerilmiştir. Tablo 4.1 ve 4.2’deki sonuçlar dikkate

alındığında, her iki yöntem ile hazırlanan kompozitlerde en yüksek katkılamanın Co(II) ve Ni(II) ile gerçekleştiği görülmüştür.

Tablo 4.2. İyon değişimiyle hazırlanmış ID-TMB@MF kompozitleri için AAS sonuçları ve önerilen formülasyonlar*

Örnek Adı	Mn (%)	Fe (%)	K (%)	TM (%)	Nanokompozit Formülasyonu
ID-Cr(III)B@MF	37,3 (38,3)	23,2 (23,8)	2,02 (2,01)	1,96 (1,70)	2.27[K _{0.11} Cr _{0.08} MnO ₂ ·0.69H ₂ O]@MnFe ₂ O ₄
ID-Co(II)B@MF	33,17 (37,3)	21,89 (24,6)	0,80 (0,87)	2,40 (2,80)	2.08[K _{0.05} Co _{0.1} MnO ₂ ·0.82H ₂ O]@MnFe ₂ O ₄
ID-Ni(II)B@MF	35,2 (36,1)	24,8 (25,1)	1,47 (1,45)	3,93 (4,00)	1.89[K _{0.09} Ni _{0.16} MnO ₂ ·0.79H ₂ O]@MnFe ₂ O ₄
ID-Cu(II)B@MF	37,4 (38,1)	25,4 (25,9)	2,12 (2,23)	1,44 (1,79)	1.99[K _{0.12} Cu _{0.05} MnO ₂ ·0.43H ₂ O]@MnFe ₂ O ₄
ID-Zn(II)B@MF	38,5 (39,2)	23,0 (23,6)	2,32 (2,41)	1,29 (1,61)	2.4[K _{0.12} Zn _{0.04} MnO ₂ ·0.55H ₂ O]@MnFe ₂ O ₄

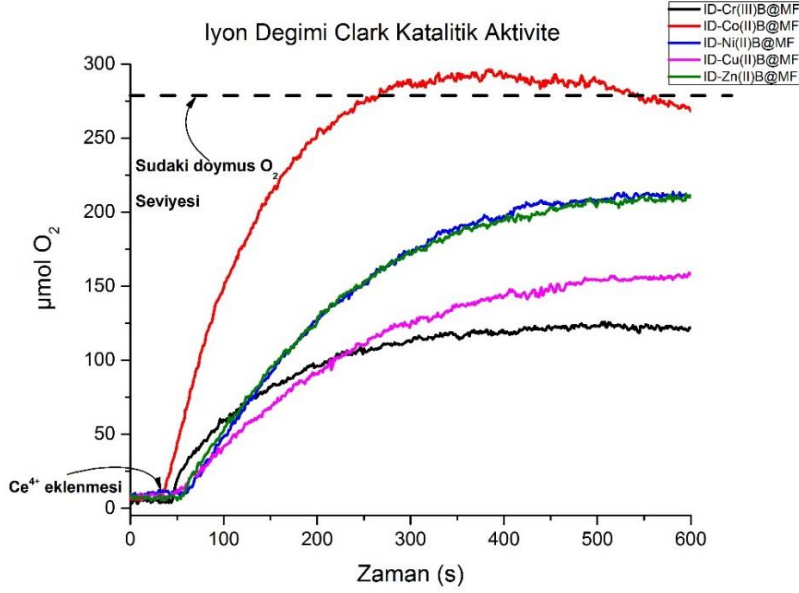
*Önerilen formüle göre hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

4.2.7. Katalitik Çalışmalar

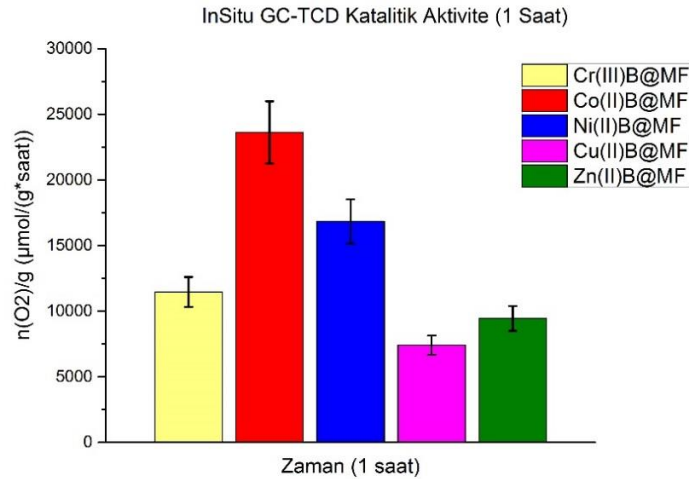
İyon değişimi yöntemiyle hazırlanan ID-Cr(III)B@MF, ID-Co(II)B@MF, ID-Ni(II)B@MF, ID-Cu(II)B@MF ve ID-Zn(II)B@MF kompozitlerinin Clark Elektrot sisteminde Ce(IV) ile açığa çıkardıkları oksijen miktarları ve zamanla değişimini gösteren eğriler Şekil 4.21'de verilmiştir. Tüm kompozitler ile ortama yükseltgeyici ajan eklendikten hemen sonra suyun yükseltgenmesi tepkimesinin başladığı gözlenmiştir. Ancak, açığa çıkan O₂ miktarları karşılaştırıldığında, Co(II)-katkılanmış kompozitlerin katalitik aktivitelerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. *In situ* hazırlanmış kompozitler için Şekil 4.12'de verilen grafik ile karşılaştırıldığında, burada sadece Co(II) katkılanmış kompozitin dikkate değer bir WOC aktivitesi gösterdiği anlaşılmaktadır.

ID-TMB@MF nanokompozitleri ile açığa çıkan oksijen miktarları GC-TCD sisteminde de kaydedildi (Şekil 4.22., Şekil 4.23. ve Şekil 4.24). En yüksek aktiviteyi Co(II)- katkılanmış kompozit katalizör gösterdi.

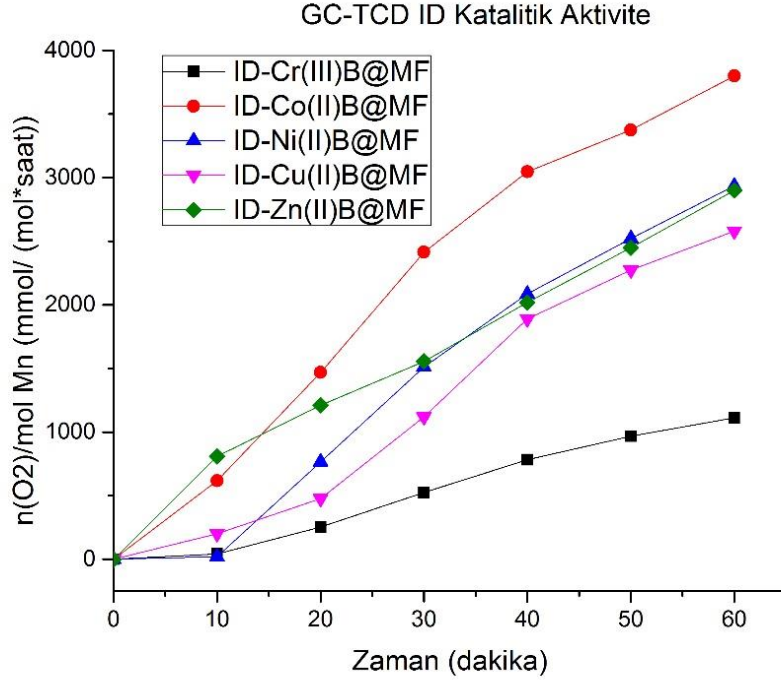
1g katalizör ile bir saatte açığa çıkan oksijen miktarları çubuk diyagramla da gösterilmiştir (Şekil 4.22). Co(II) katkılanmış kompozit katalizör ile bir saatte açığa çıkan oksijen miktarı 18244 μmol 'dür.



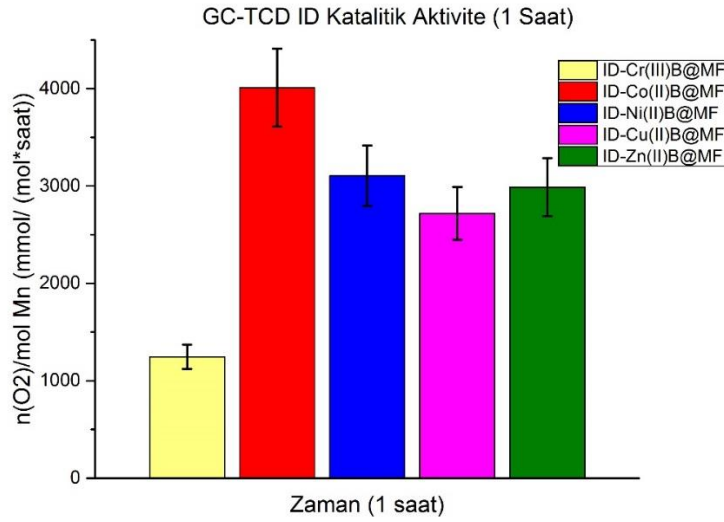
Şekil 4.21- ID-Cr(III)B@MF, ID-Co(II)B@MF, ID-Ni(II)B@MF, ID-Cu(II)B@MF, ID-Zn(II)B@MF nanokompozitleri ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan ve Clark Elektrot Sistemi ile ölçülen oksijen miktarlarının zamanla değişimi (25°C, 1mg katalizör/1mL, 100 μL 0.25 M CAN).



Şekil 4.22. ID-Cr(III)B@MF, ID-Co(II)B@MF, ID-Ni(II)B@MF, ID-Cu(II)B@MF ve ID-Zn(II)B@MF kompozitleri ile suyun yükseltgenmesinde 1g katalizör başına 1 saatte açığa çıkan ve GC sistemiyle ölçülen oksijen miktarları (40°C, 1mg katalizör/1mL, 0.25 M CAN).



Şekil 4.23. ID-Cr(III)B@MF, ID-Co(II)B@MF, ID-Ni(II)B@MF, ID-Cu(II)B@MF ve ID-Zn(II)B@MF nanokompozitlerinin GC sistemiyle ölçülen mol Mn başına saatte açığa çıkardıkları oksijen miktarları. (40°C, 1mg katalizör/1mL, 0.25 M CAN)



Şekil 4.24. ID-Cr(III)B@MF, ID-Co(II)B@MF, ID-Ni(II)B@MF, ID-Cu(II)B@MF ve ID-Zn(II)B@MF nanokompozitlerinin GC sistemiyle ölçülen mol Mn başına açığa çıkardıkları oksijen miktarı (40°C, 1mg katalizör/1mL, 0.25 M CAN)

4.3. Tartışma

4.3.1. Geçiş Metal İyonu ile Katkılamanın Kompozitlerin Yapısal/Isısal Kararlılıklarına Etkisi

Birnesit, çeşitli geçiş metal katyonlarıyla katkılanarak modifiye edilebilir. Katkılama, bu iyonların yükleri, yarıçapları ve elektronik yapılarına bağlı olarak birnesit tabakaları içine girmeleri ya da tabakalar arasına yerleşmeleriyle gerçekleşir ve tabakalı birnesitin “yapısal ve katalitik özellikleri ile ısısal kararlılığını” etkiler.

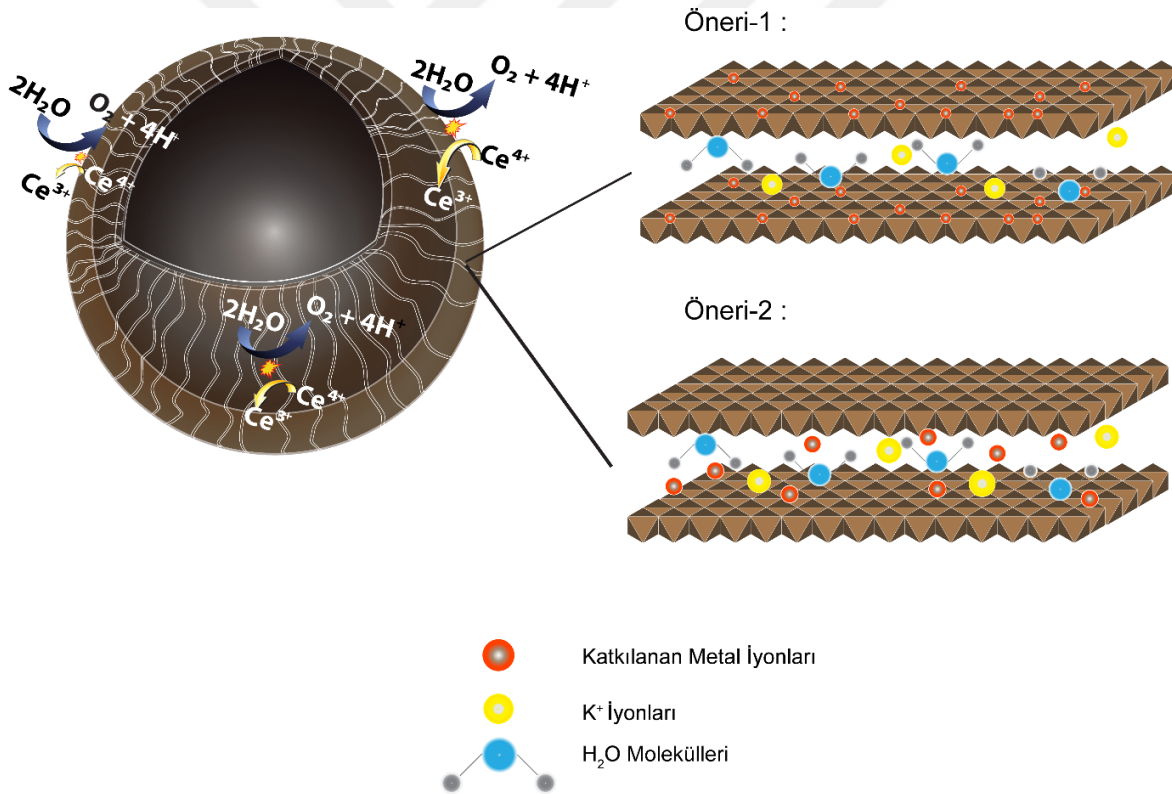
Bu tez çalışmasında yapılan XRD analizleri ile katkılamanın yapısal etkileri tam olarak saptanamamış olsa da TGA çalışmaları ile ısısal kararlılığa etkileri incelenmiş ve katalitik testlerle de katkılamanın B@MF kompozitlerinin WOC aktifliklerine etkileri gösterilmiştir.

Geçiş metal katyonlarının tabakalar içine yerleşmesi için iki olasılık vardır: 1. Tabakalardaki katyon boşluklarına (cation vacancy) yerleşme ve 2. Tabakalardaki oktahedral $Mn^{III/IV}$ iyonlarının yerine geçme (Şekil 4.25). Yapılan AAS analizleri sonunda *in situ* yöntem (yani TM iyonlarıyla birnesit yapısının birlikte çöktürülmesi) ile yapıya en fazla Co(II) ve Ni(II) iyonlarının girdiği anlaşılmıştır. Ancak, XRD ve ısısal analiz sonuçları Co(II) ve Ni(II) katkılanması ile kompozitin yapısal ve ısısal kararlılığında önemli bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Buna göre, *in situ* yöntemle katkılamada bu iyonların Mn-O tabakalarındaki katyon boşluklarına yerleştiği anlaşılmaktadır. Aksi durumda XRD pik şiddetlerinin düşmesi, pik genişlemesi ve düşük sıcaklıklardan başlayan yüksek kütle kaybı beklenirdi. *In situ* katkılamada Zn(II) iyonlarının neden olduğu kararsızlık ise, bu iyonların hala tam olarak açıklanamayan tetrahedral/oktahedral koordinasyon davranışı ile Bölüm 4.1.2’de tartışılmıştır.

Diğer taraftan; iyon değişimi ile yapılan katkılamalarda en yüksek katkılama oranı yine Ni(II) ve Co(III) iyonlarıyla gerçekleşmiş olmasına rağmen Ni(II) iyonları, Zn(II) ile birlikte en fazla ısısal kararsızlığa neden olmuştur. İyon değişimi yöntemiyle yapılan katkılamalarda katyonların süreç içerisinde oktahedralardaki Mn iyonlarıyla yer değiştirdikleri düşünülebilir. Mangan minerallerinin doğada kobalt ile birlikte bulunduğu ve mangan oksitlerin adsorpladıkları Co^{II} ’yi yüksek değerlikli Mn iyonları ile Co^{III} ’e yükselttiği bilinmektedir [87]. Yükleri ve iyonik yarıçapları [$r_{Co(III)} = 0.61 \text{ \AA}$

ve $r_{\text{Mn(III)}} = 0.64 \text{ \AA}$ benzer olan Co(III) ve Mn(III) iyonları, tabakalardaki oktahedral merkezlerde yapısal veya ısısal kararlılığı azaltıcı önemli bir etki yapmadan birlikte yer alabilir. Oysa, birnesit yapısında bir oktahedral merkezdeki Mn(III/IV) iyonunun yerine yerleşen Ni(II) iyonunun elektrostatik açıdan neden olduğu yapısal gerginlik tabakaların daha düşük sıcaklıklarda yıkıma uğraması ile sonuçlanır. İyon değişimi yöntemiyle Ni(II) ile katkılanan hekzagonal birnesit ile yapılan TGA çalışmalarında, benzer şekilde kütle kaybının düşük sıcaklıklarda başladığı ve hızla ilerlediği gösterilmiştir [71, 88].

AAS sonuçlarına göre hem “*in situ*” ve hem de “iyon değişimi” yöntemleri uygulandığında en az katkılama Cr^{3+} ve Cu^{2+} iyonları ile gerçekleşmiştir ve bu iyonların katalitik aktifliğe dikkate değer bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.25. Geçiş metal katyonları ile katkılanmış birnesit@mangan ferrit kompozitleri için önerilen yapısal düzenlemeler: 1. Katyonların tabakalardaki oktahedral merkezlerde veya boşluklara yerleşmesi, 2. Tabakalar arasına yerleşmesi.

4.3.2. Geçiş Metal İyonu ile Katkılamanın Kompozitlerin WOC Etkinliklerine Etkisi

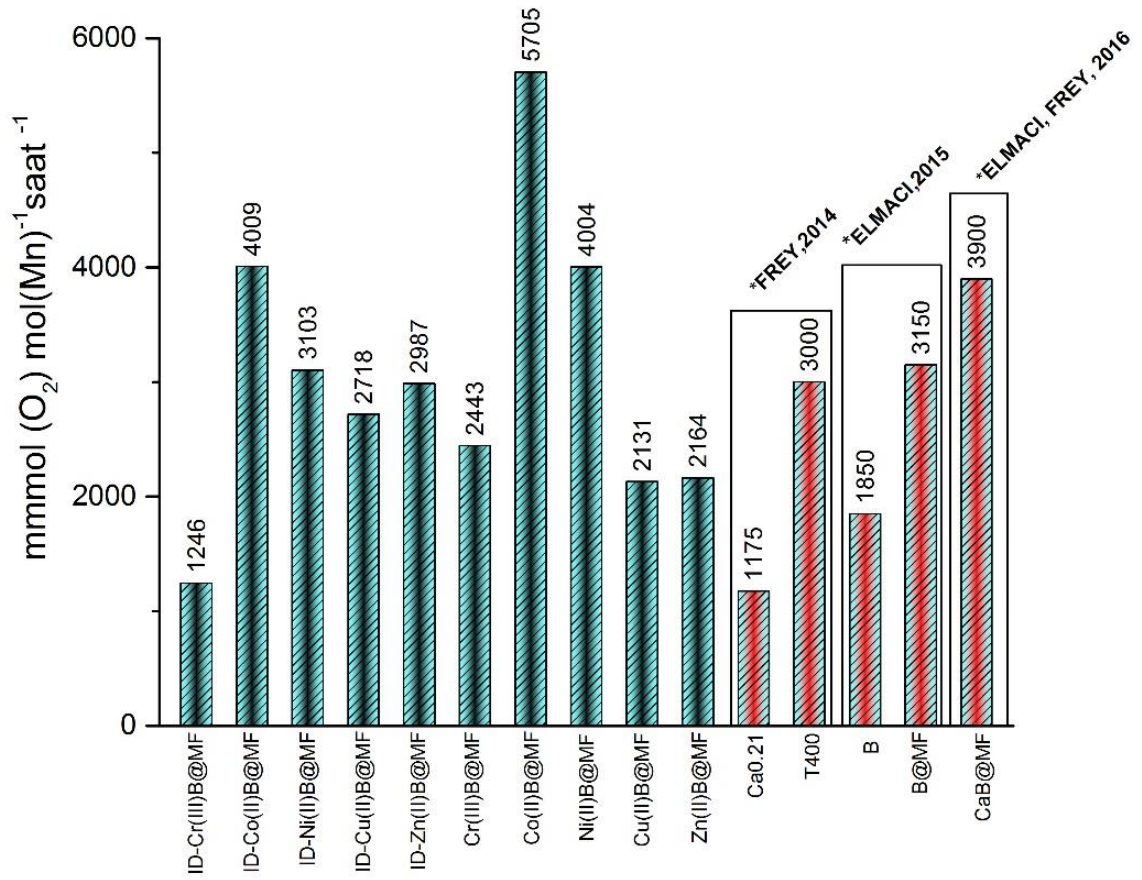
Metal iyonu katkılanmış kompozitlerin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri Clark Oksijen Elektrodu ve GC-TCD sistemi ile ölçüldü. Katalitik tepkimenin başlaması ve devam etmesi için ortama $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (CAN) yükseltgeyici kurban ajan olarak eklendi.

Katalizörlerin etkinliklerinin karşılaştırılmasında en önemli problemlerden biri uygun bir normalizasyon yönteminin seçimidir. Kimyasal yapıları farklı katalizörlerin kıyaslanması için iki normalizasyon yöntemi seçildi. Birincisinde katalizörün birim kütlesi başına açığa çıkardığı O_2 miktarı, diğerinde ise aktif merkez olarak kabul ettiğimiz Mn atomlarının mol sayısı başına açığa çıkan O_2 miktarı hesaplandı. Kütle miktarına göre yapılan değerlendirmelerde, örneklerdeki manyetik çekirdeğin katalizörün toplam kütlesine katkısı nedeniyle literatürde verilen yığın (bulk) örnekler ile kıyaslama zordur. Bu nedenle, Mn atomlarının mol sayısı başına açığa çıkan O_2 miktarını dikkate almak daha doğru bir yaklaşımdır.

Şekil 4.26'da hazırlanan geçiş metal iyonu katkılanmış manyetik birnesit nanokompozitlerinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri, literatürdeki manyetik ve manyetik olmayan birnesit katalizörleri ile karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

Görüldüğü gibi; manyetik bir desteğe tutturulmuş katalizörlerin WOC aktiflikleri, manyetik olmayan birnesit katalizörlerine göre daha fazladır [8, 89]. Burada MF çekirdeğinin birnesit kabuğunun katalitik aktivitesine sinerjik bir etki yaptığı anlaşılmış olmakla beraber bu aktivite artışının nasıl bir mekanizma ile sağlandığı henüz bilinmemektedir. Çekirdek-kabuk arayüzeyinde gerçekleşebilecek boşluk oluşumunun (hole formation) kabuğun performansını etkilediği düşünülmektedir. Çekirdek kabuk formundaki kompozitlerin saf hallere göre genel olarak daha aktif olmasının sebeplerinden biri de daha hızlı gerçekleşen kütle transferi olabilir. Ortama eklenen Ce^{4+} iyonunun kabuktaki aktif bölgelere daha hızlı ilerleyebilmesi ve katalitik aktivite sonrası açığa çıkan O_2 gazının daha hızlı bir şekilde sistemden uzaklaşması diğer bir olasılıktır.

Geçiş metalleri ile katkılanmış birnesit-mangan ferrit katalizörlerinin aktiflikleri kendi aralarında karşılaştırıldığında hem *in situ* ve hem de iyon değişimi yoluyla Co(II) ile katkılanmış katalizörlerin en yüksek aktivite gösterdiği ve bunları Ni(II) ile katkılanmış örneklerin takip ettiği görülmektedir. Hatta *in situ* yöntemle Co(II) ile katkılanmış B@MF katalizörünün “5705 mmol O₂/ (mol Mn. saat)” verimiyle en fazla miktarda oksijen çıkaran katalizör olduğu görülmektedir.



Şekil 4.26. *In situ* ve iyon değişimi yöntemleri kullanılarak geçiş metalleri ile katkılanan birnesit-mangan ferrit katalizörlerinin WOC aktifliklerinin kendi aralarında ve manyetik olmayan: birnesit (B), Ca-birnesit (Ca0.21), kalsine birnesit (T400) ve birnesit-mangan ferrit (B@MF, CaB@MF) katalizörleri ile karşılaştırılması.

Metal iyonu katkılanması ile yeni katalitik aktif merkezler ortaya çıkabilir. Özellikle kobalt ile katkılanmanın Mn-oksitlerin WOC aktifliklerini artırdığı daha önce de belirtilmiştir [78]. Co³⁺, Mn³⁺ ve Mn⁴⁺ iyonları benzer iyonik yarıçap/yük değerlerine sahip olmalarına rağmen kobaltın elektronegatifliği daha farklıdır ve ayrıca

$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ redoks çiftinin standart indirgenme potansiyeli ($E^0=+1.92$ V), $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}$ sisteminin potansiyelinden ($E^0=+0.95$ V) büyüktür. Ancak bir nesit matriksinin kompleks yapısı (tabakalar içindeki ve arasındaki çeşitli etkileşimler ve katyon boşluklarının Lewis asit davranışları) indirgenme potansiyellerini değiştirir ve Co^{2+} katkılanması sırasında kararlı Mn^{4+} (d^3) iyonları, Co^{2+} iyonlarından elektron alarak kararsız Mn^{3+} (yüksek spin d^4) iyonlarına dönüşür. Sonuç olarak, Co^{2+} katkılanması ile Mn iyonlarının ortalama yükseltgenme basamağı (AON) değişir. Mn^{3+} iyonları Jahn-Teller etkisi gösterir, Mn^{3+} -O bağları uzar, tabakalar genişler ve tabakalardaki Mn iyonları için AON düşer. Optik absorpsiyon çalışmaları yüzeydeki Mn^{3+} iyonları sayısının oksijen çıkışını hızlandıran önemli bir faktör olduğunu göstermiştir. XAS and EXAFS çalışmalarına dayanılarak şu mekanizma ileri sürülmüştür: Mn^{3+} iyonlarınca zengin mangan oksit yapılarındaki Mn-O bağlarının uzamasıyla, giderek üzerlerinde oksijen radikalleri bulunan hidrokso/oksido köprülü kümeler oluşur. Fotosistem II'deki mangan yapısına (Şekil 2.1) benzeyen bu kümelere nükleofilik atak yapan su moleküllerinden O-O bağ oluşumu ile O_2 açığa çıkışı gerçekleşir [90, 91]. Bu mekanizma; Co- ve Ni-oksitler için de aynı şekilde ileri sürülmüştür [92, 93]. Aktif merkezlerin köprülü Co(III) ve Ni(III) olduğu ileri sürülmüş olmakla beraber hala tartışmalıdır.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada; Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile katkılanmış birnesit@mangan ferrit nanokompozitleri hazırlandı. Katkılama işlemi, iyon değişimi ve *in-situ* olarak iki farklı yöntem ile gerçekleştirildi. Hazırlanan kompozitlerin suyun katalitik yükseltgenmesindeki performansları karşılaştırmalı olarak incelendi.

Manyetik çekirdek olarak kullanılan, 5-10 nm boyutlu küreciklerden oluşan yaklaşık 50-60 nm büyüklüğündeki MnFe_2O_4 kümelerinin pürüzlü yüzeyleri sayesinde, TM katkılı birnesit kabuğu ile düzgün kaplama işlemi gerçekleşti.

Tabakalı birnesit yapısı KMnO_4 'ün bir organik asit (propiyonik asit) ile kontrollü indirgenmesi ile oluşturuldu. Bu sırada ortama eklenen katyonlarla birlikte *in situ* kaplama yapıldı, ya da MF çekirdeği üzerinde birnesit kabuğu oluşturulduktan sonra iyon değişimi ile metal iyonları katkılандı. Her iki yöntemle yapılan katkılamalar sonunda elde edilen kompozitlerin morfolojilerinde herhangi bir farklılık gözlenmedi. MF çekirdeği etrafında kıvrımlı tabakalardan oluşan birnesit kabuğunun yer aldığı, çekirdek@kabuk yapısında, yaklaşık 150 nm büyüklüğünde nanokompozit parçacıkları oluştu.

Sentezlenen kompozitler XRD, FT-IR, TGA, TEM, SEM teknikleri ve manyetizasyon ölçümleri ile karakterize edildi. XRD analizleri, örneklerde hem MnFe_2O_4 hem de MnO_2 fazlarının bulunduğunu ve malzemelerin kompozit yapıda olduğunu gösterdi. SEM, SEM-EDX, TEM-EDX ve AAS analizleri kompozit yapıya katkılanan geçiş metallerinin varlığını kanıtladı. Manyetizasyon ölçümleri kompozitlerin bir dış mıknatıs ile ortamdan ayrılabilirdiğini ve yumuşak ferromanyetizma özelliğinde olduğunu gösterdi. AAS sonuçlarına göre kompozitlerin kimyasal bileşimleri için formüller önerildi. En yüksek katkılama oranı her iki yöntem için de Co(II) ve Ni(II) iyonları ile elde edildi.

Katkılamamanın kompozitlerin ısısal kararlılıklarını ve WOC etkinliklerini değiştirdiği görüldü. TGA verilerine göre Zn(II) ile her iki yöntemle yapılan katkılama sonucunda kompozitlerin ısısal kararlılığı azalmıştır. Zn(II) iyonlarının bu davranışı, tetrahedral/oktahedral koordinasyonlarının ve bunlara bağlı olarak değişen hidrasyon davranışlarının birnesit yapısını zayıflatması olarak değerlendirildi. İyon değişimi ile katkılanan Ni(II) iyonlarının da ısısal kararlılığı azalttığı görüldü. Buna

göre Ni(II) iyonlarının *in situ* katkılamada tabakalardaki katyon boşluklarına girdiği; iyon değişimi yönteminde ise oktahedral Mn^{III/IV} iyonları ile yer değiştirdiği ve düşük katyon yükleri nedeniyle yük dengesini bozarak distorsiyona neden olduğu düşünüldü. Diğer geçiş metalleri ile yapılan katkılamalar sonucunda kompozitlerin XRD, FTIR, SEM ve TEM analizlerinde ve WOC etkinliklerinde önemli bir değişim gözlenmedi.

Metal iyonlarının tabakalar arasına veya içine yerleşmesi katalitik aktiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir. Co(II) ve Ni(II) iyonlarının kompozitlerin WOC aktifliklerini artırdığı gözlemlendi. Özellikle *in situ* yöntemle Co(II) katkılanması ile yüksek WOC etkinliği olan bir katalizör elde edildi. Co(II) ve Ni(II) iyonlarının tabakalara yerleşmesi ile katalizörün açığa çıkardığı oksijen miktarındaki artış, literatürdeki olası mekanizmalar dikkate alınarak tartışıldı.

Tez çalışmasının en önemli sonuçları şöyle özetlenebilir:

1. “Tabakalı mangan oksit” ve “mangan ferrit” gibi ucuz oksit malzemeler kullanılarak çekirdek@kabuk yapısında manyetik nanokompozit katalizörler geliştirilebilir ve bu kompozit katalizörlere geçiş metal iyonları katkılanabilir.
2. Özellikle *in situ* yöntemle Co(II) iyonları ile katkılama sonucunda yüksek WOC etkinliği gösteren katalizörler elde edilebilir ve bunun için herhangi bir ısısal işlem uygulanmasına gerek yoktur.
3. Kompozitlerin manyetik özellikte olmaları ortamdaki manyetik olarak uzaklaştırılabilirmelerini sağlar. Ancak, genel olarak bu katalizörlerin katalitik çevrim sırasında yıkıma uğraması nedeniyle yeniden kullanılabilirmeleri zordur. Buna karşılık manyetik çekirdeğin henüz tam olarak açıklanamayan bir sinerjik etki ile kabuğun katalitik aktifliğini artırdığı ve manyetik nanokompozitlerin manyetik olmayan benzerlerine göre daha aktif oldukları bu çalışmada da gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1.] Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, E.v.T.K. *Dünya ve Ülkemiz Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü*. **2016**; Available from http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2f1%2fDocuments%2fEnerji%20ve%20Tabii%20Kaynaklar%20G%C3%B6r%C3%BCn%C3%BCm%C3%BCn%2fSayi_14.pdf:**[Access Date: Ocak 2017]**
- [2.] Gernsback, H., *Ralph 124C 41+ : A romance of the year 2660*. Bison Books Edition ed, J. Williamson. *United States of America: University of Nebraska Press*. **2000**
- [3.] Chapin, D., Fuller C., and Pearson G., *Solar energy converting apparatus*, *Google Patents*. **1957**
- [4.] Beatty, J., Gest H., and Allen J., *Discoveries in photosynthesis*. Vol. 20. *Springer Science & Business Media*. **2006**
- [5.] Krewald, V., Retegan M., and Pantazis D., *Principles of Natural Photosynthesis*, in *Solar Energy for Fuels*, Tüysüz H. and Chan C.K., Editors., *Springer International Publishing: Cham*. p. 23-48. **2016**
- [6.] Najafpour, M.M., Ehrenberg T., Wiechen M., and Kurz P., *Calcium Manganese(III) Oxides (CaMn₂O₄·xH₂O) as Biomimetic Oxygen-Evolving Catalysts*. *Angewandte Chemie International Edition*. 49(12): p. 2233-2237. **2010**
- [7.] Frey, C., M. Wiechen, and P. Kurz, *Water-oxidation catalysis by synthetic manganese oxides - systematic variations of the calcium birnessite theme*. *Dalton Transactions*. 43(11): p. 4370-4379. **2014**
- [8.] Elmaci, G., Frey C., P. Kurz, and Zümreoğlu-Karan B., *Water Oxidation Catalysis by Birnessite@ Iron Oxide Core–Shell Nanocomposites*. *Inorganic chemistry*. 54(6): p. 2734-2741. **2015**
- [9.] Wiechen, M., I. Zaharieva, H. Dau, and P. Kurz, *Layered manganese oxides for water-oxidation: alkaline earth cations influence catalytic activity in a photosystem II-like fashion*. *Chemical Science*. 3(7): p. 2330-2339. **2012**
- [10.] Menezes, P.W., A. Indra, O. Levy, K. Kailasam, V. Gutkin, J. Pfrommer, and M. Driess, *Using nickel manganese oxide catalysts for efficient water oxidation*. *Chemical Communications*. 51(24): p. 5005-5008. **2015**
- [11.] Thenuwara, A.C., S.L. Shumlas, N.H. Attanayake, E.B. Cerkez, I.G. McKendry, L. Frazer, et al.J. Sun, *Copper-Intercalated Birnessite as a Water Oxidation Catalyst*. *Langmuir*. 31(46): p. 12807-12813. **2015**

- [12.] Tsuda, M., H. Arai, and Y. Sakurai, *Improved cyclability of Na-birnessite partially substituted by cobalt*. Journal of power sources. 110(1): p. 52-56. **2002**
- [13.] Magnuson, A., M. Anderlund, O. Johansson, P. Lindblad, R. Lomoth, T. Polivka, et al. L. Hammarström, *Biomimetic and Microbial Approaches to Solar Fuel Generation*. Accounts of chemical research. 42(12): p. 1899-1909. **2009**
- [14.] Maeda, K. and K. Domen, *Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges*. The Journal of Physical Chemistry Letters. 1(18): p. 2655-2661. **2010**
- [15.] Allakhverdiev, S.I., *Photosynthetic and biomimetic hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy. 37(10): p. 8744-8752. **2012**
- [16.] Barber, J. *Photosystem II: the water-splitting enzyme of photosynthesis*. in *Cold Spring Harbor symposia on quantitative biology*. Cold Spring Harbor Laboratory Press. **2012**
- [17.] Kawakami, K., Y. Umena, N. Kamiya, and J.-R. Shen, *Structure of the catalytic, inorganic core of oxygen-evolving photosystem II at 1.9 Å resolution*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 104(1): p. 9-18. **2011**
- [18.] Krewald, V., M. Retegan, and D.A. Pantazis, *Principles of natural photosynthesis*, in *Solar Energy for Fuels*. Springer. p. 23-48. **2015**
- [19.] Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature. 238(5358): p. 37-38. **1972**
- [20.] Abe, R., *Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 11(4): p. 179-209. **2010**
- [21.] Khaselev, O. and J.A. Turner, *A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting*. Science. 280(5362): p. 425-427. **1998**
- [22.] Santato, C., M. Ulmann, and J. Augustynski, *Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Tungsten Trioxide Films*. The Journal of Physical Chemistry B. 105(5): p. 936-940. **2001**
- [23.] Ng, Y.H., A. Iwase, A. Kudo, and R. Amal, *Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO₄ Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting*. The Journal of Physical Chemistry Letters. 1(17): p. 2607-2612. **2010**
- [24.] Kogan, A., *Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products—II. Experimental feasibility study*. International Journal of Hydrogen Energy. 23(2): p. 89-98. **1998**

- [25.] Perkins, C. and A.W. Weimer, *Likely near-term solar-thermal water splitting technologies*. International Journal of Hydrogen Energy. 29(15): p. 1587-1599. **2004**
- [26.] Hunter, B.M., H.B. Gray, and A.M. Müller, *Earth-abundant heterogeneous water oxidation catalysts*. Chem. Rev. 116(22): p. 14120-14136. **2016**
- [27.] Man, I.C., H.Y. Su, F. Calle-Vallejo, H.A. Hansen, J.I. Martínez, N.G. Inoglu, et al.J. Rossmeisl, *Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces*. ChemCatChem. 3(7): p. 1159-1165. **2011**
- [28.] Dau, H., C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, and P. Strasser, *The mechanism of water oxidation: from electrolysis via homogeneous to biological catalysis*. ChemCatChem. 2(7): p. 724-761. **2010**
- [29.] McCrory, C.C.L., S. Jung, J.C. Peters, and T.F. Jaramillo, *Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction*. Journal of the American Chemical Society. 135(45): p. 16977-16987. **2013**
- [30.] Tachibana, Y., L. Vayssieres, and J.R. Durrant, *Artificial photosynthesis for solar water-splitting*. Nat Photon. 6(8): p. 511-518. **2012**
- [31.] Hunter, B.M., J.D. Blakemore, M. Deimund, H.B. Gray, J.R. Winkler, and A.M. Müller, *Highly Active Mixed-Metal Nanosheet Water Oxidation Catalysts Made by Pulsed-Laser Ablation in Liquids*. Journal of the American Chemical Society. 136(38): p. 13118-13121. **2014**
- [32.] Smith, R.D.L., M.S. Prévot, R.D. Fagan, Z. Zhang, P.A. Sedach, M.K.J. Siu, et al.C.P. Berlinguette, *Photochemical Route for Accessing Amorphous Metal Oxide Materials for Water Oxidation Catalysis*. Science. 340(6128): p. 60-63. **2013**
- [33.] Osterloh, F.E. and B.A. Parkinson, *Recent developments in solar water-splitting photocatalysis*. MRS Bulletin. 36(1): p. 17-22. **2011**
- [34.] Yadav, R., M. Yadav, and N. Singh, *Electrocatalytic Properties of Sol-Gel Derived Spinel $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.5$) Electrodes for Oxygen Evolution in Alkaline Solution*. Int. J. Electrochem. Sci. 8: p. 6321-6331. **2013**
- [35.] Hocking, R.K., R. Brimblecombe, L.-Y. Chang, A. Singh, M.H. Cheah, C. Glover, et al.L. Spiccia, *Water-oxidation catalysis by manganese in a geochemical-like cycle*. Nat Chem. 3(6): p. 461-466. **2011**
- [36.] Siegbahn, P.E.M., *Structures and Energetics for O_2 Formation in Photosystem II*. Accounts of chemical research. 42(12): p. 1871-1880. **2009**
- [37.] Umena, Y., K. Kawakami, J.-R. Shen, and N. Kamiya, *Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9[thinsp]Å*. Nature. 473(7345): p. 55-60. **2011**

- [38.] Najafpour, M.M. and Govindjee, *Oxygen evolving complex in Photosystem II: Better than excellent*. Dalton Transactions. 40(36): p. 9076-9084. **2011**
- [39.] Bessel Kok, Bliss Forbush, and M. McGloin, *<cooperation of charges in photosynthetic o2 evolution.pdf>*. 11(6): p. 18.**1970**.
- [40.] Krewald, V., M. Retegan, N. Cox, J. Messinger, W. Lubitz, S. DeBeer, et al.D.A. Pantazis, *Metal oxidation states in biological water splitting*. Chemical Science. 6(3): p. 1676-1695. **2015**
- [41.] Zener, C., *Interaction Between the d Shells in the Transition Metals*. Physical Review. 81(3): p. 440-444. **1951**
- [42.] Manchanda, R., G.W. Brudvig, and R.H. Crabtree, *High-valent oxomanganese clusters: structural and mechanistic work relevant to the oxygen-evolving center in photosystem II*. Coordination Chemistry Reviews. 144(Supplement C): p. 1-38. **1995**
- [43.] Harriman, A., M.-C. Richoux, P.A. Christensen, S. Mosseri, and P. Neta, *Redox reactions with colloidal metal oxides. Comparison of radiation-generated and chemically generated $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 83(9): p. 3001-3014. **1987**
- [44.] Perez-Benito, J.F., *Reduction of Colloidal Manganese Dioxide by Manganese(II)*. Journal of Colloid and Interface Science. 248(1): p. 130-135. **2002**
- [45.] Najafpour, M.M., *A soluble form of nano-sized colloidal manganese(IV) oxide as an efficient catalyst for water oxidation*. Dalton Transactions. 40(15): p. 3805-3807. **2011**
- [46.] Najafpour, M.M., S. Nayeri, and B. Pashaei, *Nano-size amorphous calcium-manganese oxide as an efficient and biomimetic water oxidizing catalyst for artificial photosynthesis: back to manganese*. Dalton Transactions. 40(37): p. 9374-9378. **2011**
- [47.] Najafpour, M.M., D.J. Sedigh, B. Pashaei, and S. Nayeri, *Water oxidation by nano-layered manganese oxides in the presence of cerium(IV) ammonium nitrate: important factors and a proposed self-repair mechanism*. New Journal of Chemistry. 37(8): p. 2448-2459. **2013**
- [48.] Gubin, S.P., Y.A. Koksharov, G. Khomutov, and G.Y.e. Yurkov, *Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties*. Russian Chemical Reviews. 74(6): p. 489-520. **2005**
- [49.] Lu, A.H., E.e.L. Salabas, and F. Schüth, *Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application*. Angewandte Chemie International Edition. 46(8): p. 1222-1244. **2007**
- [50.] Wang, Y., H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tadé, and S. Wang, *Synthesis of magnetic core/shell carbon nanosphere supported manganese catalysts*

- for oxidation of organics in water by peroxymonosulfate*. Journal of Colloid and Interface Science. 433(Supplement C): p. 68-75. **2014**
- [51.] Pradhan, P., J. Giri, R. Banerjee, J. Bellare, and D. Bahadur, *Preparation and characterization of manganese ferrite-based magnetic liposomes for hyperthermia treatment of cancer*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 311(1): p. 208-215. **2007**
- [52.] Hergt, R., R. Hiergeist, M. Zeisberger, G. Glöckl, W. Weitschies, L.P. Ramirez, et al.W.A. Kaiser, *Enhancement of AC-losses of magnetic nanoparticles for heating applications*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 280(2): p. 358-368. **2004**
- [53.] Liu, H.-L., S.P. Ko, J.-H. Wu, M.-H. Jung, J.H. Min, J.H. Lee, et al.Y.K. Kim, *One-pot polyol synthesis of monosize PVP-coated sub-5nm Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 310(2, Part 3): p. e815-e817. **2007**
- [54.] Cui, Z.-M., L.-Y. Jiang, W.-G. Song, and Y.-G. Guo, *High-Yield Gas-Liquid Interfacial Synthesis of Highly Dispersed Fe₃O₄ Nanocrystals and Their Application in Lithium-Ion Batteries*. Chemistry of Materials. 21(6): p. 1162-1166. **2009**
- [55.] Chappert, C., A. Fert, and F.N. Van Dau, *The emergence of spin electronics in data storage*. 6: p. 813. **2007**
- [56.] Terris, B.D. and T. Thomson, *Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media*. Journal of Physics D: Applied Physics. 38(12): p. R199. **2005**
- [57.] Jeong, D., K. Jin, S.E. Jerng, H. Seo, D. Kim, S.H. Nahm, et al.K.T. Nam, *Mn₅O₈ Nanoparticles as Efficient Water Oxidation Catalysts at Neutral pH*. ACS Catalysis. 5(8): p. 4624-4628. **2015**
- [58.] Deng, X. and H. Tüysüz, *Cobalt-Oxide-Based Materials as Water Oxidation Catalyst: Recent Progress and Challenges*. ACS Catalysis. 4(10): p. 3701-3714. **2014**
- [59.] Xu, Z., Y. Hou, and S. Sun, *Magnetic Core/Shell Fe₃O₄/Au and Fe₃O₄/Au/Ag Nanoparticles with Tunable Plasmonic Properties*. Journal of the American Chemical Society. 129(28): p. 8698-8699. **2007**
- [60.] Templeton, A.C., W.P. Wuelfing, and R.W. Murray, *Monolayer-protected cluster molecules*. Accounts of chemical research. 33(1): p. 27-36. **2000**
- [61.] Kiely, C.J., J. Fink, J.G. Zheng, M. Brust, D. Bethell, and D.J. Schiffrin, *Ordered colloidal nanoalloys*. Advanced Materials. 12(9): p. 640-643. **2000**
- [62.] Mattoussi, H., J.M. Mauro, E.R. Goldman, G.P. Anderson, V.C. Sundar, F.V. Mikulec, and M.G. Bawendi, *Self-assembly of CdSe– ZnS quantum dot bioconjugates using an engineered recombinant protein*. Journal of the American Chemical Society. 122(49): p. 12142-12150. **2000**

- [63.] Elmaci, G., C.E. Frey, P. Kurz, and B. Zümreoğlu-Karan, *Water Oxidation Catalysis by Birnessite@Iron Oxide Core–Shell Nanocomposites*. Inorganic Chemistry. 54(6): p. 2734-2741. **2015**
- [64.] Elmacı, G., C.E. Frey, P. Kurz, and B. Zümreoğlu-Karan, *Water oxidation catalysis by using nano-manganese ferrite supported 1D-(tunnelled), 2D-(layered) and 3D-(spinel) manganese oxides*. Journal of Materials Chemistry A. 4(22): p. 8812-8821. **2016**
- [65.] Ahmed, S.R., S. Ogale, G.C. Papaefthymiou, R. Ramesh, and P. Kofinas, *Magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized through a block copolymer nanoreactor route*. Applied physics letters. 80(9): p. 1616-1618. **2002**
- [66.] Brigger, I., C. Dubernet, and P. Couvreur, *Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis*. Advanced drug delivery reviews. 54(5): p. 631-651. **2002**
- [67.] Arulmurugan, R., G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, and B. Jeyadevan, *Mn–Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on thermal–magnetic properties*. Journal of magnetism and magnetic materials. 298(2): p. 83-94. **2006**
- [68.] Naseri, M.G., E.B. Saion, H.A. Ahangar, M. Hashim, and A.H. Shaari, *Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method*. Journal of Magnetism and magnetic Materials. 323(13): p. 1745-1749. **2011**
- [69.] Portet, D., B. Denizot, E. Rump, J.-J. Lejeune, and P. Jallet, *Nonpolymeric coatings of iron oxide colloids for biological use as magnetic resonance imaging contrast agents*. Journal of colloid and interface science. 238(1): p. 37-42. **2001**
- [70.] Muscas, G., N. Yaacoub, G. Concas, F. Sayed, R.S. Hassan, J. Greneche, et al. S. Casciardi, *Evolution of the magnetic structure with chemical composition in spinel iron oxide nanoparticles*. Nanoscale. 7(32): p. 13576-13585. **2015**
- [71.] Cai, J., J. Liu, and S.L. Suib, *Preparative Parameters and Framework Dopant Effects in the Synthesis of Layer-Structure Birnessite by Air Oxidation*. Chemistry of Materials. 14(5): p. 2071-2077. **2002**
- [72.] Feng, X., W. Tan, F. Liu, Q. Huang, and X. Liu, *Pathways of birnessite formation in alkali medium*. Science in China Series D: Earth Sciences. 48(9): p. 1438-1451. **2005**
- [73.] Shen, Y.F., R.P. Zerger, R.N. DeGuzman, S.L. Suib, L. McCurdy, D.I. Potter, and C.L. O'Young, *Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves: Preparation, Characterization, and Applications*. Science. 260(5107): p. 511-515. **1993**
- [74.] De Guzman, R.N., A. Awaluddin, and Y.F. Shen, *Electrical resistivity measurements on manganese oxides with layer and tunnel structures:*

- Birnessites, todorokites, and cryptomelanes*. Chemistry of Materials. p. Medium: X; Size: pp. 1286-1292. **1995**
- [75.] Suib, S.L., *Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves and Octahedral Layered Materials*. Accounts of Chemical Research. 41(4): p. 479-487. **2008**
- [76.] Luo, J., Q. Zhang, and S.L. Suib, *Mechanistic and Kinetic Studies of Crystallization of Birnessite*. Inorganic Chemistry. 39(4): p. 741-747. **2000**
- [77.] Shanta, B.N., *Vedāntic view of life: Reply to Gustavo Caetano-Anollés*. Communicative & Integrative Biology. 9(2): p. e1160191. **2016**
- [78.] Jang, D.M., I.H. Kwak, E.L. Kwon, C.S. Jung, H.S. Im, K. Park, and J. Park, *Transition-metal doping of oxide nanocrystals for enhanced catalytic oxygen evolution*. The Journal of Physical Chemistry C. 119(4): p. 1921-1927. **2015**
- [79.] Walker, D. and I.R. Walker, *The use of the oxygen electrode and fluorescence probes in simple measurements of photosynthesis*. **1987**
- [80.] Lee, Y.H. and G.T. Tsao, *Dissolved oxygen electrodes*, in *Advances in Biochemical Engineering, Volume 13*, T.K. Ghose, N. Blakebrough, and A. Fiechter, Editors., Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 35-86. **1979**
- [81.] Elmaci, G., *Suyun Katalitik Yükseltgenmesi için Demir Oksit-Mangan Oksit Nanokompozitlerinin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu*. Hacettepe Üniversitesi -Kimya Anabilim Dalı-Doktora Tezi. **2015**
- [82.] Zhai, Y., J. Zhai, M. Zhou, and S. Dong, *Ordered magnetic core-manganese oxide shell nanostructures and their application in water treatment*. Journal of Materials Chemistry. 19(38): p. 7030-7035. **2009**
- [83.] DeGuzman, R.N., Y.-F. Shen, E.J. Neth, S.L. Suib, C.-L. O'Young, S. Levine, and J.M. Newsam, *Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure*. Chemistry of Materials. 6(6): p. 815-821. **1994**
- [84.] Kwon, K.D., K. Refson, and G. Sposito, *Zinc surface complexes on birnessite: A density functional theory study*. Geochimica et Cosmochimica Acta. 73(5): p. 1273-1284. **2009**
- [85.] Galhotra, P., J.G. Navea, S.C. Larsen, and V.H. Grassian, *Carbon dioxide (C 16 O 2 and C 18 O 2) adsorption in zeolite Y materials: effect of cation, adsorbed water and particle size*. Energy & Environmental Science. 2(4): p. 401-409. **2009**
- [86.] Chen, Y., B.K. Kriegermeier-Sutton, J.E. Snyder, K.W. Dennis, R.W. McCallum, and D.C. Jiles, *Magnetomechanical effects under torsional strain in iron, cobalt and nickel*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 236(1): p. 131-138. **2001**

- [87.] Yin, H., F. Liu, X. Feng, M. Liu, W. Tan, and G. Qiu, *Co 2+-exchange mechanism of birnessite and its application for the removal of Pb 2+ and As (III)*. Journal of hazardous materials. 196: p. 318-326. **2011**
- [88.] Yin, H., W. Tan, L. Zheng, H. Cui, G. Qiu, F. Liu, and X. Feng, *Characterization of Ni-rich hexagonal birnessite and its geochemical effects on aqueous Pb 2+/Zn 2+ and As (III)*. Geochimica Et Cosmochimica Acta. 93: p. 47-62. **2012**
- [89.] Elmaci, G., C.E. Frey, P. Kurz, and B. Zumreoglu-Karan, *Water oxidation catalysis by using nano-manganese ferrite supported 1D-(tunnelled), 2D-(layered) and 3D-(spinel) manganese oxides*. Journal of Materials Chemistry A. 4(22): p. 8812-8821. **2016**
- [90.] Huynh, M., D.K. Bediako, and D.G. Nocera, *A functionally stable manganese oxide oxygen evolution catalyst in acid*. Journal of the American Chemical Society. 136(16): p. 6002-6010. **2014**
- [91.] Kuo, C.-H., I.M. Mosa, A.S. Poyraz, S. Biswas, A.M. El-Sawy, W. Song, et al.J. He, *Robust mesoporous manganese oxide catalysts for water oxidation*. ACS Catalysis. 5(3): p. 1693-1699. **2015**
- [92.] Bediako, D.K., Y. Surendranath, and D.G. Nocera, *Mechanistic studies of the oxygen evolution reaction mediated by a nickel–borate thin film electrocatalyst*. Journal of the American Chemical Society. 135(9): p. 3662-3674. **2013**
- [93.] van Oversteeg, C.H., H.Q. Doan, F.M. de Groot, and T. Cuk, *In situ X-ray absorption spectroscopy of transition metal based water oxidation catalysts*. Chemical Society Reviews. 46(1): p. 102-125. **2017**

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Gökhan ÖZGENÇ
Doğum Yeri : SAMSUN /1992
Medeni Hali : BEKAR
E-posta : g.zgnc10@hacettepe.edu.tr
Adresi : Hacettepe Üniversitesi, Beytepe Kampüsü, ANKARA.

Eğitim

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
(Mezuniyet Yılı: 2015)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İleri Düzey (YÖKDİL: 76,250)
İtalyanca : Temel Düzey

İş Deneyimi

Mart 2017-... : TEKLAS KAUÇUK A.Ş. (Proje Mühendisi)

Deneyim Alanları

Kimya, İnorganik Kimya, Nanoteknoloji, Katalizör Sistemleri.

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

“Suyun Katalitik Oksidasyonu için Mangan Ferrit Destekli-Geçiş Metali Tutuklanmış Birnesit Nanokompozit Katalizörlerin Sentezi ve Karakterlendirilmesi”

H.Ü. BAP projesi: FHD-2016-12771 (21790,45 TL)

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 25/01/2018

Tez Başlığı / Konusu: SUYUN KATALİTİK YÜKSELTGENMESİ İÇİN MANGAN FERRİT

DESTEKİ - GEÇİŞ METALİ KATILANMIŞ BİRİNESİT NANOKOMPOZİT KATALİZÖRÜNÜN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONUNUN

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 63 sayfalık kısmına ilişkin, 19/01/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/~~dâhil~~
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Gökhan ÖZGENÇ

Öğrenci No: N14328260

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: İNORGANİK KİMYA

Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

25.01.2018

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

T. Şen
Prof. Dr. Bülent Z. Karan

(Unvan, Ad Soyad, İmza)