

**MANGAN OKSİT BAZLI MONODİSPERS-GÖZENEKLİ
MİKROKÜRELERİN SENTEZİ VE ENERJİ BAZLI
UYGULAMALARI**

**SYNTHESIS AND ENERGY BASED APPLICATIONS OF
MONODISPERSE-POROUS MANGANESE OXIDE BASED
MICROSPHERES**

RUKİYE BABACAN TOSUN

PROF. DR. S. ALİ TUNCEL

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

Canım anneme ve canım babama

ÖZET

MANGAN OKSİT BAZLI MONODİSPERS-GÖZENEKLİ MİKROKÜRELERİN SENTEZİ VE ENERJİ BAZLI UYGULAMALARI

Rukiye BABACAN TOSUN

Doktora, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

Temmuz 2023, 129 sayfa

Tez kapsamında çok basamaklı kalıp destekli indirgeme yöntemiyle monodispers-gözenekli mangan oksit (MnO_x) mikroküreleri ilk kez sentezlenmiştir. Kalıp materyali olarak monodispers-gözenekli poli(metakrilik asit-ko-etilen dimetakrilat) mikroküreleri kullanılmıştır. Polimer/ MnO_x kompozit yapısı geniş bir sıcaklık aralığında (380-560 °C) kalsine edilmiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile beraber elde edilen MnO_x mikrokürelerinde mezo gözenekten makro gözenekliliğe ve kristal yapıda ise monoklinik Mn_5O_8 'den α - MnO_2 'ye geçişlerin olduğu görülmüştür. Bu yöntem ile elde edilen MnO_x mikroküreleri 3-5 μm boyut aralığında olup, ortalama gözenek boyutu ise 15-59 nm aralığında ve 17-71 m^2/g özgül yüzey alanına sahiptirler. MnO_x mikrokürelerinin uygun boyut ve gözeneklilik özellikleri, sürekli bir mikro ayırma kolonunda sabit faz olarak kullanılabilirliğini mümkün kılmaktadır.

Sentezlenen monodispers-gözenekli MnO_x mikroküreleri amin gruplarıyla türevlendirilip iridyum oksit nanopartiküller (IrO_2 NP) ile dekore edilerek kimyasal su oksidasyon çalışmalarında heterojen katalizörler olarak kullanılmıştır. Mn_5O_8 , MnO_2 ve Mn_2O_3

mikrokürelerin hem düz formları hem de IrO₂ NP'ler ile dekore edilmiş formlarının katalitik aktiviteleri ölçülmüştür. MnO_x mikrokürelerinin kendine özgü çoklu oksidasyon durumları ve aktif bölgelerle olan etkileşimi sonucu yüksek katalitik aktivite gözlemlenmiştir. IrO₂@Mn₅O₈ mikroküreleri ile 30 dk'da 244 µmol oksijen oluşumu elde edilmiştir. Tekrar kullanılabilen katalizörler ile TON ve TOF sırasıyla 298 ve 557 h⁻¹ olarak bulunmuştur.

Seçici benzil alkol (BzOH) oksidasyonunda heterojen katalizör olarak kullanılmak üzere amin gruplarıyla türevlendirilen MnO_x mikroküreleri, 3 nm boyutlu paladyum nanopartikülleri (Pd NP) immobilize edilerek sentezlenmiştir. Mn₅O₈ ve MnO₂ mikroküreleri destek olarak kullanılmıştır. Referans olarak benzer boyut ve gözeneklilik özelliklerine sahip titanyum dioksit ve silisyum dioksit mikroküreleri (Pd@TiO₂, Pd@SiO₂) sentezlenmiştir. Pd@Mn₅O₈ mikroküreleri ile en yüksek BzOH dönüşümü (%92.2) ve benzaldehit (BzCHO) seçiciliği (%96.3) elde edilmiştir. Aktif bölgeler ile Mn₅O₈ mikroküreleri arasında sinerjistik bir etkileşimin olması ve Mn₅O₈'in çok değerlikli yapısı [Mn(II), Mn(III), Mn(IV)] oksijen boşlukluklarının oluşumuna katkıda bulunarak yüksek katalitik aktive göstermesini sağlamıştır. Pd@Mn₅O₈ mikroküreleri 5 döngü sonrası yüksek katalitik aktivite göstermeye devam etmiş, kararlı yapıda katalizörlerdir.

Kalıp materyali olarak monodispers-gözenekli poli(gliseroil dimetakrilat) (poli(GDMA)) mikroküreleri kullanılarak içi boş MnO_x (h-MnO_x) mikroküreleri sentezlenmiştir. 1 µm boyutlu h-MnO_x'ler katot malzemesi olarak süperkapasitörlerde (SC) kullanılmıştır. Ayrıca indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapıları ile farklı katkılama oranlarında (%w/w) kompozitler (rGO/h-MnO_x) sentezlenmiştir. rGO/h-MnO_x kompozitlerinin döngüsel voltametri (CV) ve şarj-deşarj (GCD) analizleri 2 elektrotlu hücre konfigürasyonu ile test edilmiştir. GCD ölçümleri sonucu spesifik kapasitans 56.8 F g⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: mangan oksit, iridyum oksit, paladyum, su oksidasyonu, benzil alkol oksidasyonu, süperkapasitör, indirgenmiş grafen oksit

ABSTRACT

SYNTHESIS AND ENERGY BASED APPLICATIONS OF MONODISPERSE-POROUS MANGANESE OXIDE BASED MICROSPHERES

Rukiye BABACAN TOSUN

Doctor of Philosophy, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

July 2023, 129 pages

In this thesis, monodisperse-porous manganese oxide (MnO_x) microspheres were synthesized for the first time using a multistep template-assisted reduction method. Monodisperse-porous poly(methacrylic acid-co-ethylene dimethacrylate) microspheres were used as the template material. The polymer/ MnO_x composite structure was calcined over a wide temperature range (380-560 °C). With increasing calcination temperature, the obtained MnO_x microspheres exhibited a transition from mesoporous to macroporous morphology and a crystal structure transformation from monoclinic Mn_5O_8 to α - MnO_2 . The MnO_x microspheres obtained by this method have sizes ranging of 3-5 μm , with an average pore size ranging from 15-59 nm and a specific surface area of 17-71 m^2/g . The suitable size and porosity properties of the MnO_x microspheres enable their potential use as a stationary phase in a continuous microcolumn separation.

The synthesized monodisperse-porous MnO_x microspheres were derivatized with amine groups and decorated with iridium oxide nanoparticles (IrO_2 NPs) for their utilization as heterogeneous catalysts in chemical water oxidation studies. The catalytic activities of

both plain forms and forms decorated with IrO₂ NPs of Mn₅O₈, MnO₂ and Mn₂O₃ microspheres were measured. The MnO_x microspheres exhibited high catalytic activity due to their unique multiple oxidation states and interaction with active sites. IrO₂@Mn₅O₈ microspheres achieved the formation of 244 μmol oxygen 30 min. TON (turnover number) and TOF (turnover frequency) values of 298 and 557 h⁻¹, respectively.

MnO_x microspheres derivatized with amine groups were synthesized by immobilizing 3 nm sized palladium nanoparticles (Pd NPs) for their use as heterogeneous catalysts in the selective oxidation of benzyl alcohol (BzOH). Mn₅O₈ and MnO₂ microspheres were used as supports. As references, titanium dioxide and silicon dioxide microspheres (Pd@TiO₂, Pd@SiO₂) with similar pore size characteristics were synthesized. Pd@Mn₅O₈ microspheres exhibited the highest BzOH conversion (92.2%) and benzaldehyde (BzCHO) selectivity (96.3%). The synergistic interaction between active sites and Mn₅O₈, as well as the multivalent structure of Mn₅O₈ [Mn(II), Mn(III), Mn(IV)], contributed to the formation of oxygen vacancies, leading to its high catalytic activity. Pd@Mn₅O₈ microspheres maintained high catalytic activity even after 5 cycles, indicating their stable structure.

Using monodisperse-porous poly(glycerol dimethacrylate) (poly(GDMA)) microspheres as template material, hollow MnO_x (h-MnO_x) microspheres with a size of 1 μm were synthesized. These h-MnO_x microspheres were utilized as cathode material in supercapacitors (SCs). Furthermore, composites (rGO/h-MnO_x) with reduced graphene oxide (rGO) structures were synthesized at different doping ratios (%w/w). The rGO/h-MnO_x composites were tested using cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (GCD) analysis with a two-electrode cell configuration. The GCD measurements resulted in a specific capacitance of 56.8 F g⁻¹.

Keywords: manganese oxide, iridium oxide, palladium, water oxidation, benzyl alcohol oxidation, supercapacitor, reduced graphene oxide

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca, danışmanlığımı üstlenerek engin akademik birikimi ile bana her zaman ve her konuda yol gösteren, gerçek bir bilimsel çalışmanın nasıl olması gerektiğini her daim bıkmadan anlatan değerli hocam Prof. Dr. S. Ali Tuncel'e çok teşekkür ederim.

Değerli yorum ve değerlendirmeleri ile doktora tez izleme komitemde yer alarak gelişimime katkıda bulunan hocalarım Prof. Dr. Şadan Özcan'a, Prof. Dr. Tülay Durusoy'a ve Doç. Dr. Hakan Kayı'ya çok teşekkür ederim.

Tez savunma jürisi üyeleri Prof. Dr. Cengiz Koçum ve Prof. Dr. Yeşim Sağ Açıklı hocalarıma teşekkür ederim.

Elektrokimyasal analiz çalışmalarımı yapmamda bana laboratuvarını kullanma fırsatı veren Prof. Dr. M. Kadri Aydınol hocama teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarına başlarken laba adapte olma sürecinde ve sonrasında, yapılan çalışmalarda bana her türlü yardımda bulunan hocam Doç. Dr. Çiğdem Kıp'e teşekkür ederim.

Gerçek bir araştırmacının nasıl olması gerektiğini tavır ve duruşuyla bana gösteren, her durumda sorun değil çözüm odaklı olan ve bende her daim ayrı bir yeri olan sevgili hocam Doç. Dr. Özlem Hamaloğlu'na yardımları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Birlikte çalışmaktan her zaman çok mutlu olduğum değerli çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Duygu Yıldırım Hacıfendioğlu'na, Arş. Gör. Burcu Gökçal'a, Öğr. Gör. M. Cihan Demir'e ve Çağıl Süngü Akdoğan'a değerli desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında, maddi ve manevi destekleriyle bana her türlü destek olan ve haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim annem Remziye Babacan'a ve babam İlyas Babacan'a çok teşekkür ederim. Canım kardeşlerim Rumeysa Babacan ve Mustafa Babacan'a desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Bu uzun ve zorlu süreçte sabrı ve desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili eşim Mehmet Tosun'a ve canım kızım biricik Elif'ime çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Mangan Oksit	6
2.2. Sentez Yöntemleri	9
2.2.1. Termal Bozunma Yöntemi	9
2.2.2. Hidrotermal/Solvotermal Yöntem.....	10
2.2.3. Sol-Jel Yöntemi.....	10
2.2.4. Mikrodalga Destekli Isıtma Yöntemi	11
2.2.5. Adsorpsiyon-Oksidasyon Yöntemi	11
2.2.6. Yeşil Sentez.....	12
2.2.7. Polimerik Kalıp Destekli Sentez Yöntemi	13
2.3. Mangan Oksit Partiküllerinin Uygulama Alanları	17
2.3.1. Su Oksidasyonu.....	18
2.3.2. Benzil Alkol Oksidasyonu	20
2.3.3. Süperkapasitörlerde Enerji Depolama Materyali Olarak Kullanımı	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Monodispers-Gözenekli poli(MAA-co-EDMA) Mikrokürelerin Sentezi.....	27
3.1.1. Materyal	27
3.1.2. poli(GMA) Çıkış Lateksinin Sentezi.....	28

3.1.3. Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu Yöntemiyle poli (MAA-co-EDMA) Mikrokürelerin Sentezi	28
3.2. Monodispers-Gözenekli Mangan Oksit Mikrokürelerin Sentezi	29
3.2.1. Materyal	29
3.2.2. Mangan Oksit Mikrokürelerin Sentezi.....	30
3.3. Monodispers-Gözenekli Mangan Oksit Mikrokürelerin IrO ₂ ve Pd Nanopartiküller ile Dekore Edilmesi.....	31
3.3.1. Materyal	31
3.3.2. Mangan Oksit Mikrokürelerin APTES ile Türevlendirilmesi	31
3.3.3. APTES ile Türevlendirilmiş Mangan Oksit Mikrokürelerin IrO ₂ NP ile Dekore Edilmesi	31
3.3.4. APTES ile Türevlendirilmiş Mangan Oksit Mikrokürelerin Pd NP'ler ile Dekore Edilmesi	32
3.4. h-MnO _x /rGO Kompozitlerin Sentezi	33
3.4.1. Materyal	33
3.4.2. poli(GDMA) Çıkış Lateksinin Sentezi	34
3.4.3. İçi Boş Monodispers-Gözenekli MnO _x (h-MnO _x) Mikrokürelerin Sentezi..	34
3.4.4. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi	35
3.4.5. h-MnO _x /rGO Kompozitlerinin Hazırlanması	36
3.5. Monodispers-Gözenekli MnO _x , h-MnO _x Mikrokürelerin ve Dekore Edilmiş/Kompozit Formlarının Karakterizasyonu.....	36
3.6. Katalitik Uygulamalar.....	38
3.6.1. Materyal	38
3.6.2. IrO ₂ NP ile Dekore Edilmiş Monodispers-Gözenekli Mangan Oksit Mikrokürelerin Su Oksidasyonu Çalışmalarında Kullanımı	39
3.6.3. Pd NP'ler ile Dekore Edilmiş Monodispers-Gözenekli Mangan Oksit Mikrokürelerin Benzil Alkol Oksidasyonu Çalışmalarında Kullanımı	40
3.6.4. Oksidasyon Çalışmaları Tekrar Kullanılabilirlik Testleri.....	41
3.7. Süperkapasitör Uygulamaları.....	42
3.7.1. Materyal	42

3.7.2. h-MnO _x Mikrokürelerin ve h-MnO _x /rGO Kompozitlerin Elektrokimyasal Analizleri.....	42
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	44
4.1. Monodispers-Gözenekli MnO _x Mikrokürelerin Karakterizasyon Çalışmaları	44
4.2. IrO ₂ NP'ler ile Dekore Edilen Monodispers-Gözenekli MnO _x Mikrokürelerin Karakterizasyon Çalışmaları	57
4.3. Pd NP'ler ile Dekore Edilen Monodispers-Gözenekli MnO _x Mikrokürelerin Karakterizasyon Çalışmaları	66
4.4. Monodispers-Gözenekli h-MnO _x Mikrokürelerin ve h-MnO _x /rGO Kompozitlerin Karakterizasyon Çalışmaları	77
4.5. Su Oksidasyonu Çalışmalarında Kullanılan IrO ₂ @MnO _x Mikrokürelerin Katalitik Performansları.....	78
4.5.1. Destek Materyali Olarak Kullanılacak Mikrokürenin Belirlenmesi	78
4.5.2. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirlik Testleri	82
4.5.3. Mikrokürelerin Katalitik Performansları.....	84
4.5.4. Oksidant, Katalizör ve IrO ₂ NP Derişiminin Katalitik Performansa Etkisi .	88
4.6. Benzil Alkol Oksidasyonu Çalışmalarında Kullanılan Pd@MnO _x Mikrokürelerin Katalitik Performansları	91
4.6.1. Destek Materyali Olarak Kullanılacak Mikrokürenin Belirlenmesi	92
4.6.2. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirlik Testleri	97
4.6.3. Oksidant, Katalizör ve Pd NP Derişiminin Katalitik Performansa Etkisi....	97
4.7. Süperkapasitör Çalışmalarında Kullanılan h-MnO _x Mikroküreleri ve h-MnO _x /rGO Kompozitlerin Elektrokimyasal Performansları.....	101

5. YORUM	103
6. KAYNAKLAR	107
EKLER.....	128
EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar.....	128
EK 2 - Tezden Türetilmiş Bildiriler	129
EK 3 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	130

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Benzil alkol reaksiyonunun şematik gösterimi [147].	20
Şekil 3.2. IrO ₂ NP'lerin sentezi ve MnO _x ve SiO ₂ mikroküreleri üzerine immobilizasyonu [176].	32
Şekil 3.3. Pd NP'lerin MnO _x mikroküreleri üzerine immobilizasyonu [178].	33
Şekil 3.4. Grafitten rGO sentezi [183].	35
Şekil 3.5. Üçlü elektrot sistemi.	43
Şekil 3.6. Asimetrik iki elektrotlu SC konfigürasyonu ve kullanılan elektrot, seperatör ve paslanmaz çelik hücre sistemleri.	43
Şekil 4.1. (A) Kalıp materyali olarak kullanılan poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: x20000, çoklu partikül görüntüsü x4000 (B) poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerine ait TGA eğrisi. Isıtma hızı: 10 °C/dk, hava akış hızı: 100 ml/dk [123].	45
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen MnO _x mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Kalsinasyon sıcaklığı (°C) ve büyütme oranları: (A) 380, x30000, (B) 410, x27000, (C) 430, x27000, (D) 450, x28000, (E) 470, x27000, (F) 500, x22143, (G) 530, x30000, (H) 560, x27000. İç kısımdaki çoklu partikül görüntüleri için büyütme oranları: (A) x4000, (B)-(H) x5000. Sentez koşulları KMnO ₄ derişimi: 20 mg/ml, poli(MAA-co EDMA) mikroküre derişimi: 4 mg/ml, reaksiyon hacmi: 25 ml, bazik ortam: pH 8, 350 rpm, 24 saat, asidik ortam: HNO ₃ derişimi: 2.46% w/w, 350 rpm, 24 saat, kalsinasyon: 4 saat hava ortamı, ısıtma hızı: 1 °C/dk [123].	46
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen MnO _x mikrokürelerine ait tekli SEM fotoğrafları. Kalsinasyon sıcaklığı (°C) ve büyütme oranları: (A) 380, x52000, (B) 410, x50000, (C) 430, x47000, (D) 450, x50000, (E) 470, x55000, (F) 500, x44688, (G) 530, x55000, (H) 560, x55000 [123].	47
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kırılmış formda MnO _x mikrokürelerine ait iç yapılarını gösteren SEM fotoğrafları. Kalsinasyon sıcaklığı (°C) ve büyütme oranları: (A) 380, x50000, (B) 410, x50000, (C) 430, x50000, (D) 450, x50000, (E) 470, x55000, (F) 500, x50000, (G) 530, 55000, (H) 560, x70000 [123].	49
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek elde edilen MnO _x mikrokürelerine ait gözenek boyut dağılımı grafiği [123].	50

- Şekil 4.6. MnO_x mikrokürelerinin özgül yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu ve gözenek hacminin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi [123]. 51
- Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek elde edilen MnO_x mikrokürelerine ait XRD desenleri. Kalsinasyon sıcaklığı ($^{\circ}C$): (A) 410, (B) 450, (C) 500, (D) 560 [123]. . 52
- Şekil 4.8. FTIR spektrumları. (A) poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri, (B) poli(MAA-co-EDMA)/ MnO_x kompozit mikroküreleri, (C) ve (D) 410 ve 500 $^{\circ}C$ 'de kalsine edilerek elde edilen MnO_x mikroküreleri [123]. 53
- Şekil 4.9. Farklı monomer/tohum lateks oranlarıyla sentezlenen poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin SEM fotoğrafları. Monomer/tohum lateks oranı (mL/g): (A) 10, (B) 20, (C) 40. poli(GMA) lateks miktarı: 0.6-0.15 g arasında değişken, monomer fazı: 6.0 mL (EDMA: 4 mL, MAA: 2 mL), EB: 4 mL, polimerizasyon: 80 $^{\circ}C$, 16 saat, 120 cpm. Büyütme oranları: (A) x14000 (x2500), (B) x20000 (x3000), (C) x20500 (x2000). İç kısımdaki çoklu partikül fotoğrafları için büyütme parantez içinde verilmiştir [123]. 54
- Şekil 4.10. Farklı ortalama boyut değerlerine sahip poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri kullanılarak sentezlenen MnO_x mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin ortalama boyutu (μm): (A) 4.5, (B) 5.3, (C) 7.1. Büyütme oranları: (A) x39000 (x5000), (B) x46549 (x3426), (C) x64000 (x4000) [123]. 56
- Şekil 4.11. 410 $^{\circ}C$ 'de kalsinasyon sıcaklığı ile üretilen MnO_x mikroküreleri ile doldurulmuş bir mikrokolon için kolon geri basıncının mobil faz akış hızı ile değişimi. Mobil faz: pH 7.0, 50 mM fosfat tamponu [123]. 57
- Şekil 4.12. (A) Mn_5O_8 , (B) MnO_2 ve (C) Mn_2O_3 mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: (I) x2500, (II) x29000, (III) x40000. Büyütme oranları: (I) x2500, (II) x30000, (III) x40000 [176]. 58
- Şekil 4.13. (A) $IrO_2@Mn_5O_8$, (B) $IrO_2@SiO_2$, (C) $IrO_2@MnO_2$ ve (D) $IrO_2@Mn_2O_3$ mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: (A) (I) x1000, (II) x29000, (III) x40000, (B) (I) x2500, (II) x20000, (III) x40000, (C) (I) x2500, (II) x29000, (III) x40000, (D) (I) x2500, (II) x30000, (III) x40000 [176]. 59
- Şekil 4.14. $IrO_2@Mn_5O_8$, $IrO_2@MnO_2$, $IrO_2@Mn_2O_3$ ve $IrO_2@SiO_2$ mikrokürelerine ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemiyle elde edilen boyut dağılım eğrileri [176]. 61
- Şekil 4.15. (A) IrO_2 NP'lerine ait TEM fotoğrafı. Büyütme oranı: x50000 (B) IrO_2 NP'lerin zeta potansiyelinin pH ile değişimi [176]. 61

Şekil 4.16. (A) $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, (B) $\text{IrO}_2@\text{SiO}_2$, (C) $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$ ve (D) $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikrokürelerine ait TEM-EDX haritalama fotoğrafları [176].	62
Şekil 4.17. (A) $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, (B) $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$ ve (C) $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikrokürelerine ait XRD desenleri [176].	63
Şekil 4.19. (A) Mn_5O_8 , (B) $\text{APTES}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ ve (C) $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait XPS spektrumları [176].	64
Şekil 4.21. $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: (A) x2500, (B) x25000, (C) x45000, (D) x100000. $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait TEM-EDX haritalama fotoğrafları. (E) C, Pd, Mn ve O atomlarının mikroküre yüzeyinde birarada bulunma durumları, (F) sadece Pd, (G) sadece Mn ve (H) sadece O atomunun mikroküre yüzeyinde bulunma durumu [178].	67
Şekil 4.22. Pd NP'lerine ait TEM fotoğrafları. Ölçek: (A) 50 nm, (B) 20 nm. (C) Pd NP'lerin zeta potansiyelinin pH ile değişimi [178].	68
Şekil 4.23. $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$, $\text{Pd}@\text{MnO}_2$, $\text{Pd}@\text{SiO}_2$ ve $\text{Pd}@\text{TiO}_2$ mikrokürelerine ait gözenek boyut dağılım eğrileri [178].	69
Şekil 4.24. (A) $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$, (B) $\text{Pd}@\text{MnO}_2$, (C) $\text{Pd}@\text{TiO}_2$ ve (D) $\text{Pd}@\text{SiO}_2$ mikrokürelerine ait N_2 fizisorpsiyon izotermeleri [178].	70
Şekil 4.25. (A) $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$, (B) $\text{Pd}@\text{MnO}_2$ ve (C) kullanım sonrası $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait XRD desenleri [178].	71
Şekil 4.26. (A) Mn_5O_8 , (B) $\text{APTES}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ ve (C) $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait FTIR-ATR spektrumları [178].	72
Şekil 4.27. (A) MnO_2 , (B) Mn_5O_8 , (C) $\text{APTES}@\text{Mn}_5\text{O}_8$, (D) $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait genel XPS spektrumları ve (E) Pd3d taraması için $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerinin dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumu [178].	73
Şekil 4.28. (A) $\text{APTES}@\text{Mn}_5\text{O}_8$, (B) $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait N1s taraması için çekirdek seviye spektrumu [178].	74
Şekil 4.30. $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait TGA eğrisi. Isıtma hızı: 10 °C/dk [178].	75
Şekil 4.31. (A) Mn_5O_8 ve (B) $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait He-TPD eğrileri [178].	76
Şekil 4.32. Monodispers-gözenekli h- MnO_x mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: (A) x10000, (B) x70000, (C) x130000.	77
Şekil 4.33. (A) GO, (B) rGO ve (C) h- MnO_x /rGO kompozitine ait FTIR-ATR spektrumları.	78

- Şekil 4.34. Su oksidasyonu reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan Mn_5O_8 , MnO_2 ve Mn_2O_3 mikrokürelerinin O_2 oluşumuna etkisinin zamanla değişimi. Koşullar: Katalizör derişimi: 4 mg/mL, $NaIO_4$ derişimi: 200 mM, DDI su hacmi: 5 mL, Karıştırma hızı: 400 rpm, Oda sıcaklığı (22 °C) [176]. 79
- Şekil 4.35. Düz formdaki (A) Mn_5O_8 , (B) MnO_2 ve (C) Mn_2O_3 mikrokürelerinin $Mn2p$ taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları [176]. 80
- Şekil 4.36. Düz formdaki Mn_5O_8 , IrO_2 NP'ler, $Mn_5O_8+IrO_2$ NP'ler ve $IrO_2@Mn_5O_8$ mikrokürelerine ait O_2 oluşumundaki değişim. Koşullar: Katalizör derişimi: 4 mg/mL, $NaIO_4$ derişimi: 200 mM, DDI su hacmi: 5 mL, Karıştırma hızı: 400 rpm, Oda sıcaklığı (22 °C). Su oksidasyonu deneyi sonucu IrO_2 NP'lerine ait optik mikroskop görüntüsü (iç kısım). Büyütme oranı: x400 [176]. 81
- Şekil 4.37. $IrO_2@Mn_5O_8$, $IrO_2@SiO_2$, $IrO_2@MnO_2$, $IrO_2@Mn_2O_3$ mikroküreleri ve IrO_2 NP'lerin tekrar kullanılabilirlik testleri. Koşullar: Katalizör derişimi: 4 mg/mL, $NaIO_4$ derişimi: 200 mM, DDI su hacmi: 5 mL, Karıştırma hızı: 400 rpm, Oda sıcaklığı (22 °C) [176]. 82
- Şekil 4.38. $NaIO_4$ oksidant varlığında 5. kullanımdan sonra (A) $IrO_2@Mn_5O_8$, (B) $IrO_2@MnO_2$ ve (C) $IrO_2@Mn_2O_3$ mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: (A) (I) x2500, (II) x29000, (III) x40000, (B) (I) x2500, (II) x29000, (III) x40000, (C) (I) x2500, (II) x29000, (III) x40000 [176]. 83
- Şekil 4.39. 5 kullanım sonrası $IrO_2@Mn_5O_8$ mikrokürelerine ait FTIR-ATR spektrumu [176]. 84
- Şekil 4.40. $IrO_2@Mn_5O_8$, $IrO_2@SiO_2$, $IrO_2@MnO_2$, $IrO_2@Mn_2O_3$ mikrokürelerin katalitik performansları. Koşullar: Katalizör derişimi: 4 mg/mL, $NaIO_4$ derişimi: 200 mM, DDI su hacmi: 5 mL, Karıştırma hızı: 400 rpm, Oda sıcaklığı (22 °C) [176]. 85
- Şekil 4.41. (A) $IrO_2@Mn_5O_8$, (B) $IrO_2@MnO_2$ ve (C) $IrO_2@Mn_2O_3$ mikrokürelerinin $Mn2p$ taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları [176]. 86
- Şekil 4.42. (A) $IrO_2@Mn_5O_8$, (B) $IrO_2@MnO_2$ ve (C) $IrO_2@Mn_2O_3$ mikrokürelerinin $O1s$ taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları [176]. 87
- Şekil 4.43. $IrO_2@Mn_5O_8$ katalizörü varlığında (A) $NaIO_4$ derişiminin, (B) katalizör derişiminin ve (C) Ir yükleme yüzdesinin su oksidasyonunda O_2 oluşumuna etkisi. Koşullar: katalizör derişimi: 4 mg/mL, $NaIO_4$ derişimi: 200 mM, IrO_2 NP

yüklemesi: %2.5 (w/w), DDI su hacmi: 5 mL, karıştırma hızı: 400 rpm, oda sıcaklığı (22 °C) [176].	89
Şekil 4.44. IrO ₂ @Mn ₅ O ₈ katalizörü varlığında (A) CAN derişiminin, (B) katalizör derişiminin ve (C) Ir yükleme yüzdesinin su oksidasyonunda O ₂ oluşumuna etkisi. Koşullar: katalizör derişimi: 4 mg/mL, CAN derişimi: 400 mM, Ir yüklemesi: %2.5 (w/w), DDI su hacmi: 5 mL, karıştırma hızı: 400 rpm, oda sıcaklığı (22 °C) [176].	90
Şekil 4.45. Oksidant olarak CAN kullanıldığında 5. kullanım sonrası IrO ₂ @Mn ₅ O ₈ mikrokürelerine ait genel XPS spektrumu [176]......	91
Şekil 4.46. BzOH oksidasyonunda Pd@MnO _x , Pd@SiO ₂ ve Pd@TiO ₂ mikroküreleri ile elde edilen BzCHO seçiciliği, oluşum verimi ve BzOH dönüşümü. Koşullar: BzOH derişimi: 100 mM, TBHP derişimi: 150 mM, katalizör derişimi: 8 mg/mL, hacim: 10 mL, sıcaklık: 80 °C, zaman: 4 saat, karıştırma hızı: 400 rpm [178].	92
Şekil 4.47. (A) MnO ₂ , (B) Mn ₅ O ₈ , (C) APTES@Mn ₅ O ₈ ve (D) Pd@Mn ₅ O ₈ mikrokürelerinin Mn2p taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları [178].	94
Şekil 4.48. Pd@MnO _x , Pd@TiO ₂ ve Pd@SiO ₂ katalizörleri ile zamana içerisinde (A) BzOH dönüşümü ve (B) BzCHO oluşum veriminin değişimi. Koşullar: BzOH derişimi: 100 mM, TBHP derişimi: 150 mM, katalizör derişimi: 8 mg/mL, hacim: 10 mL, sıcaklık: 80 °C, zaman: 4 saat, karıştırma hızı: 400 rpm [178].	95
Şekil 4.49. BzOH oksidasyonunda Pd@MnO _x mikroküreleri ile elde edilen sinerjistik katalitik aktivite için önerilen mekanizma [178]......	96
Şekil 4.50. BzOH oksidasyonunda Pd@Mn ₅ O ₈ mikroküreleri ile elde edilen BzCHO seçiciliği, oluşum verimi ve BzOH dönüşümü. Koşullar: BzOH derişimi: 100 mM, TBHP derişimi: 150 mM, katalizör derişimi: 8 mg/mL, hacim: 10 mL, sıcaklık: 80 °C, zaman: 6 saat, karıştırma hızı: 400 rpm [178].	97
Şekil 4.51. Pd@Mn ₅ O ₈ katalizörü varlığında (A) başlangıç BzOH derişimi, (B) katalizör miktarı, (C) Pd NP yükleme yüzdesi ve (D) TBHP derişimindeki değişimlerin BzCHO seçiciliği, oluşum verimi ve BzOH dönüşümüne etkileri. Koşullar: BzOH derişimi: 100 mM, TBHP derişimi: 150 mM, katalizör derişimi: 8 mg/mL, hacim: 10 mL, sıcaklık: 80 °C, zaman: 4 saat, karıştırma hızı: 400 rpm [178].	98
Şekil 4.52. Pd@Mn ₅ O ₈ mikroküreler varlığında, oksidant türünün BzOH dönüşümü ve BzCHO oluşum verimi üzerindeki etkisi [178]......	100

Şekil 4.53. MnO_x bazlı partiküllerin 100 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri.

..... 101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Tünel ve tabakalı mangan oksitlerin sınıflandırılması ve kristalografik verileri	8
Çizelge 2.2. Süperkapasitörler, bataryalar ve geleneksel kapasitörlere ait karakteristik özellikler	23
Çizelge 3.1. Su oksidasyonu deney koşulları, deney parametreleri ve çalışma aralığı... 39	
Çizelge 3.2. BzOH oksidasyonu deney koşulları, deney parametreleri ve çalışma aralığı.	41
Çizelge 4.1. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen partikül boyut özellikleri ...	46
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen MnO_x mikrokürelerinin EDX analiz sonuçları	48
Çizelge 4.3. poli (MAA-co-EDMA) mikroküreleri üzerine MnO_x adsorpsiyonu ve kalsinasyon sonrası MnO_x mikrokürelerin yapısındaki toplam karbonize yapı ve MnO_x bileşimine ait gravimetrik veriler	48
Çizelge 4.4. Farklı monomer/tohum lateks oranlarına göre sentezlenen poli (MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin boyut ve gözeneklilik özellikleri.....	55
Çizelge 4.5. Farklı ortalama boyut değerlerine sahip poli (MAA-co-EDMA) mikroküreleri kullanılarak sentezlenen MnO_x mikrokürelerinin boyut ve gözeneklilik özellikleri	56
Çizelge 4.6. Düz ve IrO_2 NP'ler ile dekore edilmiş formdaki MnO_x mikrokürelerinin boyut ve gözeneklilik özellikleri	59
Çizelge 4.7. MnO_x bazlı ve $IrO_2@SiO_2$ mikrokürelerin XPS spektrumlarından elde edilen yüzeydeki atomik bileşen yüzdeleri	66
Çizelge 4.8. Pd NP'ler ile dekore edilmiş metal oksit mikrokürelerin boyut ve gözeneklilik özellikleri.....	68
Çizelge 4.9. MnO_2 , Mn_5O_8 , APTES@ Mn_5O_8 ve Pd@ Mn_5O_8 mikrokürelerinin XPS spektrumlarından elde edilen yüzeydeki atomik bileşen yüzdeleri.....	73
Çizelge 4.10. $IrO_2@MnO_x$ ve $IrO_2@SiO_2$ mikrokürelerine ait TON ve TOF değerleri .	85
Çizelge 4.11. $IrO_2@Mn_5O_8$, $IrO_2@MnO_2$ ve $IrO_2@Mn_2O_3$ mikroküreleri için O_L , O_V ve O_C türlerinin atomik yüzdeleri.....	87
Çizelge 4.12. Pd NP immobilize edilmiş monodispers-gözenekli metal oksit mikroküreleri ile elde edilen TON ve TOF değerleri.....	95

Çizelge 4.13. Farklı oksidasyon koşulları altında Pd@Mn ₅ O ₈ mikroküreleri ile elde edilen TON ve TOF değerleri.....	99
Çizelge 4.14. MnO _x bazlı partiküllerine ait C _P değerleri.	102

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

L	Litre
μL	Mikrolitre
Å	Angstrom (bağ uzunluğu)
μm	Mikrometre
rpm	Dakikadaki devir sayısı (revolutions per minute) ($\text{rev}\cdot\text{min}^{-1}$)
mL	Mililitre
mg	Miligram
mM	Milimolar
μM	Mikromolar
Fg^{-1}	Farad/gram
nm	Nanometre
mHz	Milihertz
C	Kapasitans
D	Elektrotlar arası mesafe
ϵ_0, ϵ_r	Dielektrik sabiti
E	Enerji yoğunluğu
P	Güç yoğunluğu
W	Watt
V	Volt
D_p	Ortalama boyut değeri
N_i	D_i (μm) boyut değerine sahip partiküllerin sayısı
N_T	Toplam partikül sayısı
CV	Boy dağılım varyasyon katsayısı

Kısaltmalar

ACN	Asetonitril
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
GMA	Glisidil metakrilat
AIBN	Azobisisobütironitril
PVP K-30	Poli(vinilpirolidon) K-30
PVA	Poli(vinilalkol)
Poli(GMA)	Poli(glisidil metakrilat)
Poli(GDMA)	Poli(gliserol dimetakrilat)
SDS	Sodyum dodesil sülfat
EB	Etil benzen
MAA	Metakrilik asit
BPO	Benzoil peroksit
MAA-co-EDMA	Metakrilik asit-ko-etilen dimetakrilat
THF	Tetrahidrofuran
DDI	Deiyonize su
TBAI	Tetrabütil amonyum iyodür
APTES	Aminopropil trietoksi silan
EtOH	Etanol
HNO ₃	Nitrik asit
NH ₄ OH	Amonyum hidroksit
H ₂ SO ₄	Sülfirik asit
N ₂ H ₄ .xH ₂ O	Hidrazin hidrat
TBHP	Tersiyer bütil hidrojen peroksit
CAN	Seryum amonyum nitrat
NaIO ₄	Sodyum periyodat

NaBH ₄	Sodyum bor hidrür
Mn	Mangan
KMnO ₄	Potasyum permanganat
PS	Polistiren
TiO ₂	Titanyum dioksit
SiO ₂	Silisyum dioksit
MnO _x	Mangan oksit
Pd NPs	Paladyum nanopartiküller
IrO ₂	İridyum oksit nanopartiküller
DEGDME	Dietilen glikol dimetil eter
TEA	Trietilen amin
GO	Grafen oksit
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
PSII	Foto sistem II
BzOH	Benzil alkol
BzCHO	Benzaldehit
SC	Süperkapasitör
TON	Çevrim sayısı
TOF	Çevrim frekansı
CV	Döngüsel voltametri
GCD	Galvonastatik şarj-deşarj
GC-MS	Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
BET	Brunauer-Emmett-Teller
SSA	Özgül yüzey alanı (m ² /g)

TEM	Geçirimli electron mikroskobu
XRD	X-ışınları difraktometresi
XPS	X ışını fotoelektron spektroskopisi
EDX	Enerji yayımlı X-ışını analizi
FTIR-ATR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi-ATR
TGA	Termogravimetrik analiz
He-TPD	Helyum sıcaklık programlı desorpsiyon
ICP-MS	İndüklenmiş plazma kütle spektrometresi
RIR	Referans Yoğunluk Oranı

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların yaygın kullanımı ve bununla birlikte meydana gelen iklim değışiklikleri en başta çevreyi ve küresel ekonomiyi derinden etkilemiştir [1]. Mevcut enerjinin rasyonel kullanımı ve yeni enerji teknolojilerinin geliştirilmesi her zaman bilim insanlarının araştırma odağı olmuştur [2]. Bunun en güzel örneği ise Fujishima ve Honda'nın 1972 yılında suyu H_2 ve O_2 'ye ayırıştırmak için TiO_2 'yi fotokatalizör olarak kullanmalarıdır. Böylelikle suyun yakıt olarak kullanılabilceği kanıtlanmış ve sonrasında yeni sistemler geliştirmek için yapılan araştırma ve denemeler büyük bir ilgiyle artmıştır [3].

İklim değışiklikleriyle mücadelede temiz, sürdürülebilir ve yenilenebilir bir enerji kaynağına sahip olma arayışında, güneş enerjisi kullanılarak suyun ayırıştırılması en heyecan verici ve çevresel olarak en kabul edilebilir seçeneklerden biri olarak görülmektedir [4]. Doğal fotosenteze benzeyen suyun ayırışması, suyun moleküler oksijene (O_2) oksidasyonunu içerir ve yakıt oluşumu için gerekli olan protonları ve elektronları üretir. Su oksidasyonu, iki su molekülü arasındaki bağların yeniden düzenlenmesini, buna bağlı olarak da çoklu elektron transferini gerektirmektedir. Oldukça yüksek enerji gerektiren bu reaksiyon, pratik bir su ayırışma şemasının darboğazı olarak kabul edilmektedir ve dünya çapında yoğun çabaların da odak noktasıdır [4, 5]. Bu nedenle, etkili bir katalizörün, daha hızlı oksijen üretimi için kinetik bariyeri aşmak amacıyla reaksiyona dahil olan çeşitli ara maddeleri stabilize etmesi gerekmektedir. Suyun moleküler oksijene oksidasyonu için verimli bir katalizörün geliştirilmesi, yapay bir fotosentetik aparat aracılığıyla moleküler hidrojen üretimi için oldukça önemlidir. Fotosistem II'de bulunan fotosentetik oksijen gelişen kompleksten ilham alınarak, çeşitli heterojen ve homojen katalizörler rapor edilmiştir [6].

Farklı katalitik uygulamalarda olduğu gibi, su oksidasyonunda kullanılan homojen katalizörlerin de kısa süreli kullanılabilirlik ve zayıf stabilite gibi dezavantajları vardır ve bu da pratik uygulamalarda kullanılmaları önündeki en büyük engeldir [7]. Heterojen su oksidasyon katalizörlerinin tasarımı, yüksek katalitik aktivite ve stabiliteye sahip tekrar kullanılabilir katalizörler elde etmede büyük ilgi görmüştür. Soy metal oksitler (RuO_2 , IrO_2 , PtO_2 , Co_3O_4 , Rh_2O_3) su oksidasyonu için oldukça aktif heterojen katalizörler olarak tanınmışlardır [8, 9]. Ancak iridyum oksit (IrO_2) bazlı su oksidasyon katalizörleri

benzer deneysel koşullar altında olağanüstü çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) değerlerine ulaşmışlardır [10]. Guan ve ark. kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle subnanometrik boyuttaki IrO_2 'leri çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) üzerinde dekore etmişlerdir ve kimyasal ve elektrokimyasal su oksidasyon katalizörü olarak seryum amonyum nitrat (CAN) oksidant varlığında kullanmışlardır [11]. Cheng ve ark. ise yüksek yüzey alanına sahip titanyum ağ destekli TiO_2 nanoçubuklar sentezleyerek üzerine IrO_x nanopartiküller biriktirmişlerdir ve elde ettikleri katalizör asidik ortamda uzun süre kararlı kalarak yüksek oksijen oluşum reaksiyonu göstermiştir [12]. Zhao ve ark. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ destek malzemesi üzerine sabitlenen iki Ir atomundan oluşan (Ir-O-Ir) iki çekirdekli heterojen katalizörler geliştirmişlerdir [13].

Yenilenebilir enerjilere duyulan ihtiyaçla birlikte, bu nano malzemeler, enerji depolama ve/veya dönüştürme için kullanılabilir yeni sistemler geliştirmede kapsamlı araştırmalara tabi tutulmuştur. Bunlar arasında, TiO_2 , MnO_2 , V_2O_5 vb. dahil geçiş metali oksitleri, geniş yüzey alanları sunan, ayarlanabilir özelliklere sahip kararlı ve sağlam malzemelerdir.

Çeşitli geçiş metal oksitleri arasında mangan oksitler (MnO_x), düşük maliyet, yüksek katalitik aktivite, düşük toksisite, yüksek spesifik kapasitans, kimyasal kararlılık ve çoklu morfolojiler gibi benzersiz özelliklere sahiptirler [14]. Bu özellikleri sayesinde MnO_x 'ler biyosensör çalışmalarında, katalizde, süper kapasitörler ve Li-iyon bataryalarda enerji depolama malzemesi olarak yaygın biçimde kullanılmaktadırlar [15-17].

Heterojen su oksidasyon katalizörleri arasında son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında mangan oksitler, daha çevre dostu olduklarından ve doğada bol bulunup görece kolay sentezlenebildiklerinden dolayı oldukça tercih edilmektedirler [18-20]. Elmacı ve ark. oksijen oluşum reaksiyonlarında (OER) elektrokatalizör olarak kullanmak üzere, 2 boyutlu (2D) mezo gözenekli grafitik karbon nitrit üzerinde büyütülen tek boyutlu (1D) MnO_2 nanotellerin ($\text{MnO}_2@\text{mpg-C}_3\text{N}_4$) tasarımı raporlanmıştır [21]. Ge ve ark. su oksidasyon reaksiyonunu hızlandırmak için Cu(OH)_2 nanotellerden oluşan bir seri üzerine Mn_3O_4 nanopartiküllerinin dekore edilmesiyle oluşan bir heteroyapı sentezlemişlerdir [22]. Farklı kristalin yapılar ve oksidasyon durumlarına sahip MnO_x 'ler ($\alpha\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\delta\text{-MnO}_2$ ve Mn_2O_3), pikolinik asit, etilendiamin ve piridin

gibi organik moleküllerle muamele edilerek, CAN oksidan ajanı varlığında kimyasal su oksidasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır [23].

Oksidasyon reaksiyonları organik sentezlerde ve endüstriyel proseslerde de kilit reaksiyonlar olarak kabul edilirler [24]. Alkollerin daha değerli olan aldehit ve karboksilik asitlere seçici oksidasyonu kimya endüstrisindeki en önemli dönüşümlerdendir [25]. Benzil alkolün (BzOH) ılımlı koşullar altında benzaldehite (BzCHO) seçici oksidasyonu, organik kimyada istenilen bir reaksiyondur [26]. BzCHO bir yapı taşı olarak, ilaç, parfüm, boya, kozmetik, zirai kimya endüstrisi ve diğer katma değerli kimyasalların üretimi için yaygın olarak kullanıldığından modern kimyanın en değerli aromatik aldehitlerindendir [27, 28].

BzOH'm BzCHO'ya oksidasyonunda çok sayıda katalizör arasında, Ru/HAP, Au/Al₂O₃, Pd/HAP, AuPd ve AuCu gibi soy metal nanopartiküller kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Ancak soy metal nanopartiküllerin yüksek yüzey enerjisi, kalsinasyon ve katalitik reaksiyonlar sırasında kolay aglomerasyona ve sinterleşmeye yol açarak aktivite ve seçicilikte çarpıcı bir düşüğe neden olur. Bu dezavantajdan kaçınmak için, metal nanopartikülleri çeşitli katı destekler üzerine yerleştirerek veya çeşitli katı kabuklara gömerek önemli çalışmalar raporlanmıştır [29]. Son yıllarda, yüksek yüzey alanına sahip SiO₂, TiO₂, CeO₂, grafen, karbon benzeri yapılar farklı metal NP'ler için destek malzemesi olarak kullanılmıştır [30-34]. Böylelikle, destek üzerinde birçok aktif metal bölgesinin oluşması ve metal ile destek arasındaki etkileşim ile etkili heterojen katalizörler elde edilmiştir [35]. Sun ve ark. Au yükleme miktarı ağırlıkça %0.94 ve Pd yükleme miktarları ağırlıkça %0.017 ile %0.13 arasında değişen bimetalik Au@Pd/TiO₂ katalizörlerini iki aşamalı bir fotokatalitik biriktirme yöntemi ile sentezleyerek BzOH'm solventsiz aerobik oksidasyonunda kullanmışlardır [36].

Hem farklı destek malzemeleri üzerine immobilize edilmiş MnO_x nanoyapıları hem de destek malzemesi olarak kullanılan MnO_x'ler yüksek katalitik aktivite ve seçicilik, düşük maliyet, toksik olmama gibi üstün özelliklerinden dolayı BzOH'm BzCHO'ya oksidasyonunda H₂O₂, tersiyer bütül hidroperoksit (TBHP) ve moleküler oksijen (O₂) gibi farklı oksidanlar varlığında kullanılmaktadırlar [14, 37-44].

Mevcut enerji kaynaklarının etkili bir biçimde kullanılmasının yanı sıra enerjiyi güvenli bir biçimde depolayabilmek de son yıllarda duyulan en büyük ihtiyaçlardır. Lityum iyon (Li-ion) bataryalar ve süperkapasitörler elektrokimyasal enerjinin depolanmasında yüksek kapasitans değerleri sağlamaktadırlar [45]. Süper kapasitörler (SC), yüksek güç yoğunlukları, hızlı şarj/deşarj kapasiteleri, döngüsel kararlılığa sahip olmaları ve yüksek enerji verimlilikleri sayesinde piller ve geleneksel kapasitörler arasındaki boşluğu doldurarak geniş bir uygulama alanı (kesintisiz güç kaynakları (UPS'ler), hafif raylı ulaşım için güç sistemleri, askeri fırlatma sistemleri ve elektrikli araçlar gibi) sunmaktadırlar [46, 47].

SC uygulamaları için rutenyum oksit (RuO_x), demir oksit (FeO_x), nikel oksit (NiO_x), kobalt oksit (CoO_x) gibi çok çeşitli geçiş metal oksitleri incelenmiştir. Ancak diğer geçiş metal oksitlerine kıyasla MnO_x türleri arasında mangan dioksit (MnO_2), düşük maliyeti, düşük toksisitesi, yüksek teorik kapasitansı ($\sim 1370 \text{ F/g}$), çok sayıda değerlik durumlarına sahip olması ve bolluğu nedeniyle en iyi elektrot malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir [46, 47]. Bununla birlikte, MnO_2 'nin zayıf elektriksel iletkenliği, etkili bir elektrot malzemesi olarak kullanımını engellemektedir. İletken bir destek olarak kullanılan grafen, MnO_2 bazlı elektrot malzemelerinin elektriksel iletkenliğini geliştirmek için ideal bir karbon malzemesidir.

Zhang ve ark. iletken üç boyutlu (3D), yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli yapıdaki grafen ile üzerine tutturulan $\alpha\text{-MnO}_2$ nanoçubukları arasında meydana gelen sinerjistik etkileşimin, elektrokimyasal performansını arttırdığını raporlamışlardır [48]. Qiu ve ark. ise sonokimyasal yöntemle, grafen oksit (GO) üzerinde in-situ (yerinde) olarak büyüttükleri MnO_2 petal (taç yaprağı şeklindeki) nano tabakalarını $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de hava atmosferi altında tavlayarak GO/ MnO_2 kompozitini elde etmişlerdir. Elektrot malzemesi olarak kullandıkları bu kompozit ile yalın haldeki MnO_2 petal nano tabakalarını karşılaştırdıklarında elektrokimyasal performansını arttırdığını gözlemlemişlerdir [49].

Bu tez çalışması kapsamında, monodispers-gözenekli 3-5 mikron (μm) boyut aralığında mangan oksit (MnO_x) mikroküreleri çok basamaklı kalıp destekli indirgeme yöntemiyle ilk kez sentezlenmiştir. Kalıp materyali olarak monodispers-gözenekli formda, 5-5.3 μm boyut aralığında polimetakrilat (poli(MAA-co-EDMA)) mikroküreleri kullanılmıştır. MnO_x mikrokürelerinin gözeneklilik özellikleri ve kristalin yapıdaki faz değişimleri

kalsinasyon sıcaklığı ayarlanarak etkili bir şekilde düzenlenmiştir. Geliştirilen bu protokol yardımıyla sentezlenen Mn_5O_8 faz yapısına sahip mikroküreler amin gruplarıyla türevlendirilmiş ve üzerlerine iridyum oksit nanopartiküllerinin (IrO_2 NP) immobilizasyonu sağlanmıştır. Elde edilen $IrO_2@Mn_5O_8$ mikroküreleri sodyum periyodat ($NaIO_4$) ve seryum amonyum nitrat (CAN) oksidantları varlığında suyun kimyasal oksidasyonu çalışmalarında heterojen katalizörler olarak etkili bir şekilde kullanılmıştır.

Ağırlıklı olarak Mn_5O_8 ve MnO_2 faz yapılarını içeren MnO_x mikroküreleri benzer şekilde amin grupları ile türevlendirildikten sonra paladyum nanopartikülleri (Pd NPs) ile dekore edilerek, atmosferik basınç altında $BzOH$ 'ın $BzCHO$ 'ya seçici oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. MnO_x bazlı katalizörlerin katalitik performansları, SiO_2 ve TiO_2 mikroküreleri referans alınarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Süper kapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere farklı boyutlarda içi boş MnO_x bazlı partiküllerin sentezi için ise kalıp materyali olarak monodispers poli(glisero1 dimetakrilat) (poli(GDMA)) partikülleri kullanılmıştır. İçi boş yapıdaki MnO_x 'ler (h- MnO_x), elektriksel iletkenliği arttırmak amacıyla indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile farklı katkılama oranlarında kompozit (rGO/h- MnO_x) olarak hazırlanmışlardır. rGO/h- MnO_x kompozitlerinin SC'lerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliklerini test etmek amacıyla, döngüsel voltametri (CV) ve şarj-deşarj (GCD) ölçümleri 2 elektrotlu hücre konfigürasyonu hazırlanarak karakterize edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Mangan Oksit

Dünyada en çok bulunan 10. element olan mangan (Mn), kendine özgü elektron konfigürasyonu sayesinde ([Ar]3d⁵4s², eşleştirilmemiş 5 elektrona sahip bir geçiş metalidir) -2'den +7'ye kadar çoklu değerlik durumlarına sahiptir. Bu durum periyodik tablodaki diğer d blok elementleriyle karşılaştırıldığında Mn'nin zengin redoks kimyası sayesinde yüksek oksitleme potansiyeline sahip türler (30'dan fazla farklı oksit/hidroksit/oksohidroksit Mn formları) oluşturma yeteneğini ortaya koymaktadır [50]. Bu sebeple de mangan oksit mineralleri binlerce yıldır eski uygarlıklar tarafından pigment olarak ve camı berraklaştırmak için kullanılmıştır [51]. 19. yüzyıldan beridir de yoğun olarak çelik, alaşım ve cam üretiminde kullanılan Mn, ayrıca su arıtma ajanı, kükürt giderici, hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır [50].

Özellikle son yıllarda geçiş metali oksitleri, gözeneklilik özellikleri bakımından çok dikkat çekici hale gelmiştir. Tünel ve katmanlı kristal yapılara sahip mangan oksitler ise, ultramikro gözenekten mezogözeneğe kadar geniş bir gözenekli malzeme ailesi oluşturabilmektedir [52]. Farklı morfolojilerin ve kristal fazların, nano yapıların fiziksel ve kimyasal aktiviteleri üzerinde çok önemli olduğu bilinmektedir. Devaraj ve ark. indirgeme reaksiyonu (stokiyometrik olarak) ile ve hidrotermal yöntemle sentezledikleri nano α -, β -, γ - ve δ -MnO₂'lerin süperkapasitörlerdeki 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde elektrokimyasal aktivitelerini incelediklerinde $\alpha \cong \delta > \gamma > \lambda > \beta$ sırasına göre spesifik kapasitans değerinin (297 F g⁻¹'den 9 F g⁻¹'e) düştüğünü gözlemlemişlerdir [53].

Mangan oksit yapılarındaki oksijen boşluklarının varlığı, redoks reaksiyonlarında aktif bölgeler oluşturmaktadır. Nano ölçekteki boyutlara inildiğinde ise özellikler esas olarak iki yönden etkilenmektedir:

- yapısal özelliklerde bir değişiklik (kafes simetrisi ve hücre parametreleri) ve
- düşük koordineli atomların varlığı (köşe ve kenarlardaki MnO₆ oktahedral yapı paylaşımı veya oksijen boşlukları).

Mangan, oksijenin difüzyonu ile kontrol edilen oksidasyon işlemleri sırasında bir formdan diğerine kademeli olarak dönüştürülebilen çok sayıda kararlı stokiyometrik oksit (MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO₂ ve yarı kararlı Mn₅O₈) oluşturma yeteneğine sahiptir. Bu

çoklu morfolojiler tünel (1D) yapılı α , β , γ , tabaka (2D) yapılı δ ve spinel (3D) yapılı λ gibi farklı kristalografik özelliklere sahiptirler [53].

Mangan oksit serileri arasında MnO (manganozit), hem katyonların hem de anyonların oktahedral koordinasyonda olduğu yüzey merkezli kübik düzenlemeye ($Fm3m$, $a = 4.442$ Å) sahip kaya tuzu yapısındadır.

Mn₂O₃, iki yapısal formda bulunmaktadır: biksibit olarak α -Mn₂O₃ ve doğada termal olarak daha az kararlı yapıdaki γ -Mn₂O₃. α -Mn₂O₃, gövde merkezli kübik biksibit fazı ($Ia3$, $a = 9.904$ Å) sergilerken, γ -Mn₂O₃, oksit iyonlarının kübik yakın pakette olduğu bir spinel yapı benimsemektedir [50].

Mn₃O₄ (hosmanit), mangan oksitlerin +2.66 değeri ile en yüksek ortalama oksidasyon durumuna sahip en kararlı fazdır ve siyah bir mineral olarak bulunur. Hosmanit, Mn²⁺ iyonlarının tetrahedral bölgeleri ve Mn³⁺ iyonlarının oktahedral bölgeleri işgal ettiği bozuk bir spinel yapıya sahiptir [54] ve bu yapısı sayesinde kataliz, iyon değişimi, moleküler adsorpsiyon ve su arıtma gibi uygulamalarda son yıllarda büyük ilgi çekmiştir [55, 56].

Genel olarak polimorfik mangan dioksit (MnO₂), kristalin ve amorf fazlar içermektedir. Kristal fazlı MnO₂ malzemeleri, çeşitli tünel ve katmanlı yapıların oluşumuna yol açan açılar veya kenarlar tarafından paylaşılan [MnO₆] oktahedral birimlerinden oluşmaktadır. Doğada, altı ana kristal MnO₂ türü (α -MnO₂, β -MnO₂, γ -MnO₂, ϵ -MnO₂, δ -MnO₂ ve λ -MnO₂) sırasıyla 1D tünel yapıları, 2D katman yapıları ve 3D ağ yapıları olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir [57].

Yarı kararlı Mn₅O₈ ilk olarak Klingsberg ve ark. tarafından fark edilmiştir [58]. Kristal yapı olarak ise monoklinik fazda, Mn₂²⁺Mn₃⁴⁺O₈ şeklinde hem +2 hem de +4 değerlikli Mn içerdiği Oswald ve ark. tarafından tanımlanmıştır [59]. Mn₅O₈ muhtemelen katmanlı bir yapıya sahip olduğu bilinen tek ikili Mn oksittir. Manganit mineralinin (γ -MnOOH) ayrışması sırasında pirolusit ile birlikte oluşabildiği düşünülmektedir. Mn₅O₈, MnO₂ ile Mn₂O₃ arasında bir ara faz olarak 300 °C veya üzerindeki sıcaklıklarda oluşmaktadır [60].

Bu nedenle, yapı-özellik ilişkisi açısından Mn₅O₈, diğer karma değerlikli Mn oksitlerde ve/veya katmanlı malzemelerde yaygın olmayan bazı ayırt edici özelliklere sahiptir ve çeşitli uygulamalar için benzersiz fizikokimyasal özellikler sergilemektedir [61]. Çizelge 2.1'de tünel ve tabakalı yapıdaki managanez oksitlerin sınıflandırılması yapılmış ve kristalografik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Tünel ve tabakalı mangan oksitlerin sınıflandırılması ve kristalografik verileri [50].

Sistem	Kristal yapı	Uzay grubu	Latis parametresi
manganozit (MnO)	kübik	<i>Fm3m</i>	a=4.442 Å
biksibit (α -Mn ₂ O ₃)	kübik	<i>Ia3</i>	a=9.904 Å
hosmanit (Mn ₃ O ₄)	tetragonal	<i>I4₁/amd</i>	a=b=5.762 Å, c=9.470 Å
hollandit (α -MnO ₂)	tetragonal	<i>I4/m</i>	a=9.750 Å, c=2.861 Å
pirolusit (β -MnO ₂)	tetragonal	<i>P4₂/mm</i>	a=4.399 Å, c=2.874 Å
todorokit [(Na,Ca,K,Ba,Sr) _{1-x} (Mn,Mg, Al) ₆ O ₁₂ .3-4H ₂ O]	monoklinik	<i>P2/m</i>	a=9.76 Å, b=2.84 Å, c=9.56 Å β =94.16°
romaneçit [(Ba,H ₂ O) ₂ (Mn ⁴⁺ ,Mn ³⁺) ₅ O ₁₀]	monoklinik	<i>C2/m</i>	a=13.93 Å, b=2.85 Å, c=9.68 Å β =92.39°
kalkofanit (ZnMn ₃ O ₇ .3H ₂ O)	triklinik	<i>P1</i>	a=14.22 Å, b=2.853 Å, c=24.28 Å α =90°, β =94.16°, γ =120°
lithioforit [(Al,Li)MnO ₂ (OH) ₂]	trigonal	<i>R3m</i>	a=2.9247 Å, c=28.169 Å
vernadit (Mn,Fe,Ca,Na)(O,OH) ₂ .nH ₂ O	hekzagonal	<i>n.d.</i>	a=2.84-2.86 Å, c=4.7 Å

2.2. Sentez Yöntemleri

Mikro ve mezo gözenekli mangan oksitler, farklı boyutlarda ve morfolojilerde (nanonoktacıklar, nanopartiküller, nanotüpler, nanotabakalar, bal peteği yapılı ya da içi boş formda, multipodlar vb.) çok çeşitli yöntemlerle hazırlanabilmektedir [62, 63]. Termal bozunma yöntemi, hidro/solvotermal yöntem, sol-jel sentezi, eksfolasyon stratejisi, permanganat indirgeme yöntemi, adsorpsiyon-oksidasyon yöntemi, puls lazer depozisyon yöntemi, mikrodalga ile ısıtma, yeşil sentez gibi ıslak kimyasal yöntemlere dayalı çok çeşitli yöntemler mangan oksit nanomalzemeleri hazırlamada sıklıkla kullanılmaktadır. Sentez yöntemindeki farklılıklar, kristal faz yapısı, boyut ve morfolojik özellikler üzerindeki en büyük etkidir. Bu parametrelerdeki değişiklikler de yeni katalitik, elektrokimyasal ve iyon değiştirme özelliklerine sahip yeni malzemelerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır [63, 64].

2.2.1. Termal Bozunma Yöntemi

Termal bozunma yöntemi; trifloroasetat, oleat, asetilasetonat ve asetat gibi organik asit tuzlarının ve yüzey aktif maddelerin yardımıyla yüksek kaynama noktalı organik çözücüler içerisinde çözünmesine dayanan, oksijensiz bir organik faz sentez sürecidir [65]. Dar boyut dağılımına sahip nanokristalin yapılar elde etmekte tercih edilen yöntemlerdendir. Farklı mangan öncülleri kullanılarak ve reaksiyon sıcaklığı, süresi, kullanılan çözücü gibi reaksiyon parametreleri kontrol edilerek, farklı boyut ve morfolojilere sahip çeşitli MnO_x 'ler elde edilmektedir [63].

Yin ve ark. mangan (II) asetat ($(Mn(CO_2CH_3)_2)$) öncülü kullanarak saf kübik fazda MnO ve Mn_3O_4 nanokristallerini, 320 °C'de, oleik asit sürfaktarıyla, trioktilamin organik çözücü ortamında sentezlemişlerdir. 320 °C'de elde edilen solüsyon dikkatli bir şekilde 100 °C'ye soğutulduğunda, nanokristallerin yavaş yavaş büyüdüğü gözlemlenmiştir. 100 °C'deki büyüme süresi uzatılarak 7, 12, 14, 18 ve 20 nm'lik farklı boyutlarda MnO nanokristalleri elde edilmiştir [66]. Seo ve ark., öncül olarak mangan (II) asetilasetonat ($Mn(acac)_2$) kullanıp, Ar atmosferi altında 180 °C'de oleylamin içinde 10 nm boyutunda, monodispers, küresel formda Mn_3O_4 nanopartiküllerini elde etmişlerdir. Reaksiyon ortamına bir miktar su eklendiğinde ise daha fazla oksidasyon durumu engellendiğinden, yalnızca saf kübik MnO oluştuğu gözlemlenmiştir [67].

2.2.2. Hidrotermal/Solvotermal Yöntem

Çeşitli metal oksit nano yapılarını hazırlamada yaygın olarak kullanılan hidro/solvotermal yöntemde, su veya farklı çözücüler içindeki metal tuzları/kompleksleri gibi öncüller teflon kaplı otoklavlara alınarak, yüksek basınç ve sıcaklık ortamında ısıtılmaktadırlar. Genel olarak reaksiyonlar 180 °C'de 6-48 saat aralığında gerçekleşmektedir [1]. Ding ve ark. hidrotermal yöntemle, mangan klorür ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) ve sodyum perklorat ($NaClO_4$) tuzlarını kullanarak yarı iletken özellikte, 3D yapıları ϵ - MnO_2 sentezlemişlerdir. 150 °C altındaki çekirdeklenmenin gerçekleşmediği ve 160 °C'ye ulaşan sıcaklıklarda siyah çökelti şeklindeki nihai ürün elde edilebildiği gözlemlenmiştir [68].

Cao ve ark. α - MnO_2 ve β - MnO_2 nano çubukların hidrotermal yöntemle sentezinde reaksiyon sıcaklığının ne kadar önemli olduğunu göstermişlerdir. $MnSO_4$ ve $KClO_3$ arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda 160 °C'de 50 nm çapında α - MnO_2 'ler, 180 °C'de hem α - MnO_2 hem β - MnO_2 'ler oluşurken, 200 °C'de ise 110-150 nm çapında, 1 μm uzunluğunda β - MnO_2 'ler oluşmuştur [69]. Sentezlenen α - MnO_2 ve β - MnO_2 'ler, H_2O_2 oksidant varlığında rodamin B ve metilen mavisi boyalarının gideriminde katalitik oksidasyonda kullanılmışlardır.

Öncül olarak Mn-MOF ($[Mn(C_8H_4O_4)(H_2O)_2]_n$), $KMnO_4$ ile 120 °C'de hidrotermal yöntemle reaksiyona girerek farklı kristalin faz yapısına (α -, β -, δ -) ve morfolojilere (çubuk, iğne, levha) sahip MnO_2 nano yapılarını elde etmede kullanılmıştır. Elektrot malzemeleri olarak kullanıldığında, farklı pH'larda (1, 7, 13) hazırlanan MnO_2 nano yapıları farklı elektrokimyasal performans göstermişlerdir. Katmanlı δ - MnO_2 nano yapıları, $0.5 A.g^{-1}$ 'de $416 F.g^{-1}$ 'lik spesifik kapasitans sergilerken, α - MnO_2 $213 F.g^{-1}$ β - MnO_2 ise $123 F.g^{-1}$ kapasitans değeri vermiştir [70]. Wang ve ark. Mn(II) asetat ($Mn(CH_3COOH)_2 \cdot 4H_2O$) öncülünü N,N-dimetilformamid (DMF) içerisinde çözdürerek teflon kaplı hidrotermal reaktör içerisinde 160 C'de 8 saat boyunca ısıtmışlardır. Reaksiyon sonunda elde edilen Mn_3O_4 nanokristallerini APTES ile türevlendirip, kamptotesin ilacının mezogözenekli silika kanallarından kontrollü salınımında nanoteranostik sistem olarak kullanmışlardır [71].

2.2.3. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, nano yapıları metal oksitlerin sentezi için düşük sıcaklık ve basınç gerektiren basit bir yöntemdir. Sol-jel prosesi temel olarak monomerlerin, koloidal bir

çözelti (sol) içerisinde birbirleriyle entegre bir ağ (jel) yapısına dönüşmesini içerir [72]. Sol-jel reaksiyonları, KMnO_4 'ün organik ajanlar yardımıyla indirgenerek mikrogözenekli kriptomelan (hollandit) ve tabakalı yapıdaki birnesit mangan oksitlerin sentezinde sıklıkla kullanılan bir yöntem olmuştur [73].

Mangan oksit jel oluşumuna ilişkin ilk gözlem Witzemann tarafından yapılmış olsa da [74], Bach ve ark. permanganat sulu çözeltilerini [AMnO_4 (A: Li, Na, K, NH_4 , $\text{N}(\text{CH}_3)_4$] fumarik asit ile indirgeyerek, transparan ve kararlı MnO_2 jel formlarını ilk kez elde etmişlerdir [75]. Sonrasında ise Ching ve ark. yaptıkları çalışmada, indirgeyici ajan olarak kullanılan 2 farklı organik tür olan fumarik asit ve maleik asit gibi karboksilli asitler ile glikoz gibi poliollerin etkisini sol-jel yöntemiyle kriptomelan ve birnesit sentezinde incelemişlerdir. Ayrıca iyon değiştirme özellikleri, pH, kalsinasyon sıcaklığı, indirgeyici ajanın permanganata oranı gibi parametrelerin de üretilen malzemelerin yapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sol-jel reaksiyonu büyük ölçüde reaktant derişimine bağlıdır. Çok konsantre çözeltiler hazırlanıldığında katmanlı yapıdaki birnesit elde edilirken, aşırı seyreltik reaksiyonlar kriptomelan ve Mn_2O_3 karışımları vermektedir [76].

2.2.4. Mikrodalga Destekli Isıtma Yöntemi

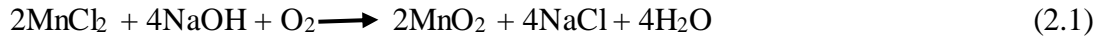
0.3-300 GHz frekansları arasında salınan bir elektromanyetik enerji içeren mikrodalga, sıcaklık gradyanları olmadan seçici, hızlı ve hacimsel ısıtma özelliklerinden dolayı malzeme sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüm sistem homojen bir şekilde ısındığı için, çekirdekleşme aynı oranda oluşmakta ve büyümektedir. Bu sayede dar boyut dağılımına sahip partiküller elde edilebilmektedir. Şablon materyali olarak Pluronik P123 kullanılarak küresel morfolojiye sahip MnO_2 nanoçubukları ultrases-mikrodalga destekli sentez yöntemiyle üretilmiştir. Makro ve mezo gözenek yapısına sahip, 200 nm boyutlarındaki MnO_2 NP'lerin süperkapasitörlerdeki spesifik kapasitans değeri 214 F g^{-1} olarak ölçülmüştür ve 5000 döngü sonrası %10'luk bir azalma gözlemlenmiştir [77].

2.2.5. Adsorpsiyon-Oksidasyon Yöntemi

MnO_x NP'lerini hazırlamada adsorpsiyon-oksidasyon yöntemi 2 basamaktan oluşmaktadır:

Mn^{2+} iyonlarının elektrostatik etkileşimlerle adsorplanması ve

Oda sıcaklığı ve alkali koşullarda, adsorplanan Mn^{2+} iyonlarının O_2 ile yerinde (*in-situ*) MnO_2 'ye oksidasyonu. Reaksiyon, denklem (2.1)'de verilmiştir [63].



Ren ve ark. süper paramanyetik $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP'lerini, adsorpsiyon-oksidasyon yöntemiyle MnO_2 NP'ler ile ince bir tabaka halinde kaplanmışlardır. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP'lerinin yüzeyindeki karboksilat gruplarının varlığı, Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunu sağlamıştır. Gözenekli SiO_2 NP'lerini kamptotesin ilacıyla yükleyip MnO_2 kaplı $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP'lerini (MnO_2 -SPION) kapak görevi şeklinde kullanarak nanoteranostik bir sistem geliştirdiklerini raporlamışlardır [78].

2.2.6. Yeşil Sentez

Çevresel açıdan bakıldığında, Mn NP'lerin sentezlenmesi için yeşil sentez yöntemleri de oldukça fazla çalışılan konulardandır. Uygun ortam sıcaklığı ve basıncı gibi hafif koşullar altında hazırlanabilen Mn NP'lerin biyolojik sentezinde, Mn ve MnO_x NP'lerini hazırlamak için hammaddeler, sebze ve meyveler, bitki ekstraktları, mikroplar ve mantarlar kullanılmaktadır. Ancak yeşil yöntemle sentezlenmiş Mn NP'lerin, şekil ve boyut açısından kontrolü ve bunların uygulamaları nanobiyoteknolojide hala iki büyük zorluktur. Mn bazlı nano malzemelerin yeşil sentezi için daha çok bitki ekstraktları, mikroorganizmalar ve düşük sıcaklıkta sentez yöntemleri kullanılmaktadır [79].

Mangan metalinin MnO_x NP'lere indirgenmesi ve stabilizasyonu, yeşil kimyadaki en basit, ucuz ve çevre dostu yaklaşımlardandır. Bitki ekstraktları ile yeşil sentez, ölçeklenebilirlik, tıbbi uygulanabilirlik ve biyouyumluluk gibi avantajlara sahiptir. Bu yöntemde, bitki özütü uygun ortam sıcaklığında basit bir şekilde metal tuzu çözeltisi ile karıştırılır ve reaksiyon birkaç dakika içerisinde tamamlanır.

Metal indirgenmesi, polisakkaritler, terpenoidler, flavonlar ve fenolikler gibi bitki ekstraktında bulunan farklı bileşiklere sayesinde gerçekleşmektedir [79, 80]. Mangan asetat $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}.6\text{H}_2\text{O}]$ öncülü ile metanolik ekstrakt olarak kullanılan *Phyllanthus amarus*'un pH 6.8'de, 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmasıyla MnO_2 nanoçubuklarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen 3D MnO_2 nanoçubukları ortalama 40-50 nm boyutundadır [81]. Hoseinpour ve ark. *Yucca gloriosa* yaprak özlerini indirgeyici ajan olarak kullanıp, pH 8'de, oda sıcaklığı koşullarında ortalama 80 nm boyutlarında MnO_2 NP'lerini sentezlemişlerdir ve boya degradasyonunda fotokatalitik aktivitelerini incelemişlerdir [82].

Maya, bakteri ve mantar içeren çeşitli mikroorganizmalar metal NP'lerin hazırlanması için kullanılmışlardır. Mikroorganizmalar, sahip oldukları çok çeşitli enzimler sayesinde

metal tuzlarını sınırlı bir boyut dağılımına sahip metal NP'lere indirgeyebilmektedirler ve böylece ağır metalleri uzaklaştırma ve biriktirme kabiliyetine sahiptir [83]. Sinha ve ark. *Bacillus sp.* hücrelerini kullanarak bir kontrol deneyi yapmışlardır ve 4.62 nm boyutlarında ortorombik MnO_2 NP'lerini hücre içi olarak sentezlemişlerdir [84]. $Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ manyetik NP'leri, *Thermoanaerobacter sp.* TOR-39 bakterileri yardımıyla ortalama 80 nm boyutunda ve maksimum 4.5 (g/L) verimle büyük ölçekte hazırlanmıştır [85].

Düşük sıcaklıklarda ve sulu ortamlarda sentez, çevre dostu bir yaklaşımdır ve yeşil kimyada önemli uygulamalar için alternatif bir yol olarak görülmektedir [79]. Polikristalin Mn_3O_4 nanotellerinin sentezi, $Mn(II)$ sulu çözeltisi, $\alpha-Fe_2O_3$ katalizörü ve klasik bir biyokimyasal tampon çözeltisi olan piperazin- N,N^1 -bis(2-ethansulfonik asit) (PIPES) (pH 7.5) varlığında nötral koşullarda gerçekleştirilmiştir [86].

2.2.7. Polimerik Kalıp Destekli Sentez Yöntemi

Polimerik malzemeler, pozitif veya negatif yük veren çeşitli fonksiyonel gruplara sahip yüklü veya yüksüz makromoleküllerdir. Polimerlerin muazzam işlevsellik ve boyutluluğa (1D, 2D ve 3D) sahip karmaşık yapıları sayesinde yüzey stabilizasyonu sağlanarak değişken parametreler (sıcaklık, pH vb.) kontrol altına alınabilir ve aglomerasyonun önüne geçilmiş olur.

Kitosan, agaroz, dekstran, pluronik asit, polistiren vb. gibi polimerik malzeme bazlı kalıpların metal katyonları ile fiziksel/kimyasal etkileşimleri, çekirdeklenme için uygun yüzey enerjisini sağlayabilmektedir. Böylelikle çeşitli ve tek tip morfolojilere sahip yüksek oranda kristalize, mikron boyuttan nano boyuta kadar geniş bir aralıkta metal oksit nano yapıları sentezlenebilmektedir. Çoğunlukla di-blok veya tri-blok kopolimerler şeklindeki sentetik polimerik malzemeler sayesinde aglomerasyon kontrol edilmektedir. Blok boyutu ve polimerik kombinasyon optimize edilerek nanomalzemelerin boyut ve şeklinin kolayca ayarlanmasına olanak sağlamıştır [87].

Kalıp malzemeler olarak sentetik polimerler, monomer birimlerine (A, B, C) göre homo polimerler (AA) veya heteropolimerler (AB/ABC) olarak sınıflandırılmaktadırlar. Blok kopolimerlerin kendiliğinden düzenlenmesi ile termal stabiliteye sahip miseller oluşmaktadır. Sentezlenen malzemeler küresel gözeneklere sahip iyi düzenlenmiş kafes yapılarını oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle, sentetik blok kopolimerler tercih edilen kalıplardır. Farklı fonksiyonel kısımlara sahip alifatik birimlerden oluşan polimerik

materyallerin çoğu (polistiren veya poli(2-vinil piridin) gibi) doğrusal bir şekilde düzenlenmiştir [87].

Polimerik partiküllerin üretiminde genel olarak süspansiyon, emülsiyon, dispersiyon ve çöktürme polimerizasyonu yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler 4 kriter temelinde açık bir şekilde ayırt edilebilmektedir:

- 1) polimerizasyon karışımının başlangıç durumu,
- 2) polimerizasyon kinetiği,
- 3) partikül oluşum mekanizması,
- 4) nihai polimer partiküllerinin şekli ve boyutu.

Üretilen partiküllerin boyutuna göre geleneksel olarak “emülsiyon” veya “süspansiyon” prosesleri olarak adlandırılma yapılmaktadır [88]. Emülsiyon polimerizasyonunda yaklaşık 0.05-0.5 µm boyutlarında monodispers partiküller elde edilirken, süspansiyon polimerizasyonu ile 50 µm-1 mm boyut aralığında partiküller sentezlenebilmektedir.

2.2.7.1. Dispersiyon Polimerizasyonu

Mikron boyutlu monodispers polimerik mikroküreler; tonerler, cihaz kalibrasyon standartları, yüzey kaplama, kromatografilerde kolon dolgu malzemeleri, sıvı kristal ekranlarda (LCD) ayırıcı olarak, biyomedikal ve biyokimyasal analizler gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [89, 90]. Ayrıca çeşitli sentetik yöntemlerle hazırlanabilmeleri, kontrol edilebilir partikül boyutu, iyi dağılım kararlılığı, şişme kabiliyeti ve belirli bir esneklik derecesi gibi mükemmel özelliklere sahiptirler [91]. Bu özelliklerinden dolayı polimerik partiküllere olan ticari ve bilimsel ilgi artmıştır ve sentezlenmelerine yönelik araştırmalar aktif bir şekilde artmaktadır.

Dispersiyon polimerizasyonu, 1-10 µm boyut aralığında, monodispers polimerik partiküller üretmek için cazip bir yöntemdir ve son yirmi yılda bu alanda büyük ilerlemeler kaydedilmiştir [89]. Dispersiyon polimerizasyonu, reaksiyon ortamında çözünebilen uygun bir polimerik stabilizör varlığında bir monomerin polimerizasyonunun gerçekleştirildiği bir tür çöktürme polimerizasyonu olarak tanımlanabilir. Bu proseste sistem başlangıçta homojendir. Reaksiyon ortamı olarak seçilen çözücü içerisinde monomer, başlatıcı ve stabilizör homojen bir şekilde çözünmektedir. Uygun sıcaklık ve koşullarda polimer zincirlerinin çökmesiyle

reaksiyon sonunda oluşan polimerik faz, dağıtıcı ortam içerisinde çözünmemektedir [89, 92]

Ortamın çözücülüğüne ve sıcaklığına bağlı olarak başlatıcı, serbest radikaller oluşturmak üzere ayrışır ve monomerle reaksiyona girerek kritik bir zincir uzunluğuna ulaşıncaya dek büyür. Makroradikallerin/makromoleküllerin meydana gelmesiyle faz ayrımı erken bir aşamada gerçekleşir. Bu şekilde oluşan birincil partiküller, polimerizasyon ortamı ve/veya monomer tarafından şişirilir. Belirli bir çözünürlük sınırına ulaşıncaya ve tüm monomer tüketilinceye dek polimerizasyon devam eder. Polimerizasyon büyük ölçüde bireysel partiküller içerisinde ilerler ve sonuç olarak 0.1-10 µm boyut aralığında küresel partiküller elde edilir. [88, 90].

Kaplama endüstrisindeki gelişmelerin bir sonucu olarak, dispersiyon polimerizasyonunun ilk geliştirilmesinde iki ana şirket büyük rol oynamıştır; bir İngiliz şirketi Imperial Chemical Industries (ICI) ve bir Kuzey Amerika şirketi Rohm & Haas. Bu alandaki ilk çalışma, 1962'de Osmond ve ICI'deki ark. tarafından raporlanmıştır. Hem organik/polar olmayan hem de polar çözücülerde kararlı lateks partiküllerin başarılı bir şekilde sentezlenebilmesi için gerekli koşullar ayrıntılı olarak açıklanmıştır [90].

Barrett ve ark. hidrokarbon ortamında tek boyut dağılımına sahip polimetil metakrilat mikrokürelerini sentezlemişlerdir [93]. Sonrasında Almog ve ark. 1-6 µm boyut aralığında polimetil metakrilat (PMMA) ve polistiren (PS) latekslerini çeşitli alkol ortamlarında (metanol, saf etanol, isopropanol, t-butanol, sec-butanol) hazırlamışlardır [94]. Ober ve ark. selülozik türevleri sterik stabilizör olarak kullanıp çeşitli çözücülerde stiren polimerizasyonu incelemişlerdir. Belirli kombinasyonlardaki bu çözücülerden bazıları, mikron boyutlu partiküllerin doğrudan sentezine olanak sağlamıştır ve boyut dağılımının, monomer çözücü-başlatıcı sistemine büyük ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. Sonuç olarak tek basamakta 12 µm boyutuna kadar tek boyut dağılımlı partiküller sentezlenmiştir [95]. Partikül boyutunu belirleyebilmek için mekanistik bir model öneren Paine [96], çalışma ark. ile 1-18 µm boyutlarında PS latekslerini sterik stabilizör olarak kullandıkları poli(N-vinil pirrolidon) varlığında çeşitli alkol ortamlarında sentezlemişlerdir [97].

Dispersiyon polimerizasyonu ile dar boyut dağılımına sahip, düzgün formda lateksler elde etmek için optimum koşulları belirlemek son derece önem arz etmektedir. Polimerizasyona etki eden faktörler arasında monomer derişimi [97], stabilizör derişimi

[97, 98], dağıtıcı ortam [93, 94], başlatıcı derişimi [99, 100] ve reaksiyon sıcaklığı [101] gelmektedir.

2.2.7.2. Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu

Mikrosüspansiyon polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu (0.05-1 µm) ile geleneksel süspansiyon polimerizasyonu (20 µm-3 mm) arasında ara boyutta polimer partiküllerini sentezlemek amacıyla kullanılmaktadır. Sentezlenen partiküller genellikle kromatografik kolon dolgusu olarak, iyon değiştirici reçineler ve kserografik tonerlerde düşük hacimli, yüksek katma değerli malzemeler olarak kullanılmaktadır [102].

Mikrosüspansiyon polimerizasyon kinetiği, genel olarak hem süspansiyon hem de emülsiyon polimerizasyonlarının özelliklerini gösterir. Bu proseste istenen monomer damlacıkları içinde yığın polimerizasyonuna çok benzeyen bir süspansiyon polimerizasyonunun oluşmasıdır [102]. Monomer damlacıkları, bir yüzey aktif madde ile stabilize edilir ve başlatıcı, monomer içinde çözünür (mikrosüspanyion basamağı). Sonraki aşamada ise monomer damlacıkları uygun bir karışırma hızı ve sıcaklıkta polimerik partiküllere dönüşürler (mikropolimerizasyon basamağı) [103]. Bununla birlikte, emülsiyon polimerizasyonu, tüm süspansiyon polimerizasyonlarında bir dereceye kadar oluşma eğilimindedir, çünkü sulu fazda küçük miktarlarda monomer ve başlatıcı bulunması bile emülsiyon partikül çekirdekleşmesine yol açmaktadır. Monomer damlacık boyutu küçüldükçe, emülsiyon polimerizasyonu oluşma eğilimi artmaktadır [102].

İlk olarak Ugelstad ve ark. iki basamaklı şişirme yöntemini kullanarak tek boyut dağılımına sahip, 1 µm-100 µm aralığında polimerik mikroküreler hazırlamışlardır [104]. Cheng ve ark. PS çıkış latekslerini kullanarak 10 µm boyutlarında monodispers, gözenekli poli(stiren-divinilbenzen) (poli(S-DVB)) kopolimerlerini sentezlemişlerdir [105]. Farklı divinil derişimlerinde çeşitli şişirme ajanları kullanarak gözenek oluşum mekanizmasını incelemişlerdir. Benzer şekilde Margel ve ark. dispersiyon polimerizasyonu ile hazırladıkları PS mikrokürelerini divinilbenzen içeren dibutilftalat (DBP) ile şişirerek benzoil peroksit başlatıcı varlığında 73 °C'de polimerize etmişlerdir. Polimerizasyon sonunda monodispers, gözenekli 3 µm boyutlarında poli(S-DVB) partiküllerini elde etmişlerdir [106]. Senel ve ark. ise 6.2 µm boyutundaki PS latekslerini önce DBP ile sonrasında ise stiren (S), 4-vinilfenil boronic asit (VPBA) ve divinilbenzen içeren (DVB) monomer karışımı işe şişirmişlerdir. DBP/PS lateks ve monomer

karışımı/PS lateks oranları ayarlanarak her iki şişme aşamasında da partikül üniformitesi korunmuştur. Polimerizasyon sonunda boronik asit taşıyan 11-12 µm boyutunda üniform, gözenekli poli(S-VPBA-DVB) partikülleri elde edilmiştir. Partiküllerin diol grubu taşıyan biyomoleküllere karşı tersinir adsorpsiyon-desorpsiyon davranışı test edilmiştir. Bu amaçla bir model molekül olarak β-nikotinamid adenin dinükleotid (β-NAD) kullanılmıştır [107].

2.3. Mangan Oksit Partiküllerinin Uygulama Alanları

En yaygın geçiş metal oksitlerinden biri olan mangan oksitler, çok değerlikli yapıları sayesinde, Li-iyon bataryalarda ve süperkapasitörlerde enerji depolamada, katalizör sistemleri ve biyolojik uygulamalarda, elektronik gibi çok çeşitli uygulama alanlarında büyük potansiyel göstermektedir. Kristalin yapı, morfoloji, gözenek yapısı ve oksijen boşluklarının değiştirilebilir olması ve fazlar arası geçişlerin sağlanmasıyla, katalitik aktivite, adsorpsiyon kapasitesi ve kararlılık gibi özellikler ayarlanabilmektedir. Mn₂O₃'ün atık gazlardan karbon monoksit (CO) [108, 109] ve azot oksiti (NO) uzaklaştırmada [110], metan (CH₄) [111] ve CO oksidasyonunda veya nitrobenzenin seçici olarak indirgenmesinde [112, 113] MnO₂ ve Mn₃O₄'ün aktif katalizörler olduğu bilinmektedir. MnO₂, Mn₅O₈ endüstriyel atık sulardan toksik boya ve antibiyotiklerin gideriminde PMS aktivasyonu ile ve fotokatalizör olarak etkili biçimde kullanılmışlardır [54, 114-116]. Mn₂O₃ ve Mn₃O₄, mangan çinko ferrit gibi yumuşak manyetik malzemeler üretmek için de kullanılmıştır [117, 118].

MnO_x nanomalzemeleri biyomedikal uygulamalarda da son 20 yıldır sıklıkla tercih edilmektedirler. Biyo görüntüleme, biyosensör olarak, ilaç/gen taşımında, fototermal, fotodinamik terapilerde, hipertermi uygulamalarında etkili biçimde kullanılmaktadır [63, 119]. MnO₂ bazlı biosensörler insan tam kanından α-glikosidaz, glikoz veya glutatyonun (GSH) elektrokimyasal ve kolorimetrik tayininde [120, 121] ve yine hidrojen peroksit, askorbik asit ve nitrit tayininde kullanılmaktadır [122, 123]. Mn₃O₄ NP'leri polietilen glikol (PEG) ile kaplanıp, flüoresan özellikteki organik siyanin grubu boya (Cy_{7.5}) ile modifiye edildiğinde *in-vivo* olarak ikili flüoresan/manyetik rezonans (FI/MRI) görüntüleme kullanılmıştır [124]. MnO₂ NP'leri de, biyoyumluluğu ve hücre seçiciliğini artırmak için bir fotosensitizer olan klorin e6 (Ce6) ve polietilen glikol-sıklık arginin-glisin aspartik asit tripeptid (PEG-cRGD) ile türevlendirildiğinde (MnO₂-PEG-cRGD/Ce6) fototermal ve fotodinamik bir ajan olarak

etkili olmuştur [125]. İçi boş-gözenekli MnO_x (HM-MONs) nano yapıları da etkili ilaç taşıyıcı sistemleri olarak kullanılmaktadır [126].

2.3.1. Su Oksidasyonu

Güneş enerjisini depolamak için uzun süredir çalışılan bir strateji olan suyun ayrıştırılması, doğada fotosentez yoluyla, karmaşık ve çok basamaklı aşamalardan geçerek kendiliğinden meydana gelmektedir [23, 127]. Fotosistem II (PSII), bitki, alg ve siyanobakteriler gibi fotosentetik organizmaların tilakoid zarlarında bulunan, sudan plastokinona elektron transferini katalize eden bir membran-protein kompleksidir. PSII kompleksi, 20'den fazla protein, klorofil ve su oksidasyonu için gerekli mangan bölgesi (Mn_4CaO_5 kümesi) dahil olmak üzere altı farklı aktif kofaktörden oluşmaktadır. PSII'nin çekirdeğinde bulunan Mn_4CaO_5 kümesi su oksidasyonunda birbirini izleyen proton eşli elektron transferi (PCET) işlemleri yoluyla O_2 ve 4 proton ($4H^+$) üreten temel enzimlerden biridir [23, 127-129].

Suyun ayrıştırılması iki yarı reaksiyon içerir: protonların dihidrojene indirgenmesi ve suyun dioksijene oksidasyonu.



Proton indirgenmesi, geliştirilen katalizör sistemleri yardımıyla görünür ışıkla yapılan denemelerde %34'lük kuantum verimine ulaştığı anlaşılmıştır. Ancak yarı reaksiyonlardan biri olan oksidasyon basamağı hem termodinamik hem de kinetik açıdan bir enerji bariyeri oluşturmaktadır ve su ayrıştırmasının dar boğazı olarak görülmektedir. PSII'deki Mn_4CaO_5 kümesi biyolojik su oksidasyon katalizinde kurulan tek küme olduğundan, bu yapıyı, özelliklerini ve su oksidasyon aktivitesini taklit eden sentetik sistemler geliştirmek için çaba gösterilmiştir [130]. Su oksidasyonu, tipik olarak pahalı metal merkezleri gerektirdiğinden ve nadiren fotokimyasal olarak çalışan bir sistem olması sebebiyle çok daha az gelişme göstermiştir. Bu nedenle öncelikle oksijen oluşumu için etkili katalitik sistemlerin geliştirilmesi son derece önem arz etmektedir [127, 131].

Su oksidasyon reaksiyonları genel olarak 3 yöntem üzerinden ilerlemektedir:

- Kimyasal oksidasyon: Geçiş metallerinin oksidantlar yardımıyla yükseltgenmesi ve ardından suyun yükseltgenmesiyle O_2 çıkışınının gerçekleşmesidir. Kullanılan

en önemli oksidantlardan biri tris(2,2'-bipiridin) rutenyum (III) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$)'dur [132]. Diğer bir yaygın olan oksidant türü ise seryum amonyum nitrat (CAN) [133, 134] ve sodyum periyodattır (NaIO_4) [135, 136]. Peroksimonosülfat (HSO_5^-), persülfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ve hipklorit (ClO^-) de kullanılan diğer oksidantlardandır. Katalizör performansını belirlemede basit ve hızlı bir yöntem olmasına karşın, reaksiyon sonucu elde edilen O_2 'nin kullanılan oksidanttan dolayı açığa çıkıp çıkmadığı teyit edilmelidir. Ayrıca katalizör stabilitesi de incelenmelidir.

- Fotokatalitik oksidasyon: Yarı iletken fotokatalitik malzemeler (TiO_2 , SrTiO_3 , BiVO_4 vb.) elektron transferi açısından oldukça ilgi görmüşlerdir. Fotokatalizör tarafından absorblanan fotonlar değerlik bandındaki (VB) elektronları uyararak iletkenlik bandına geçmesini sağlar. Buradaki elektronlar sayesinde indirgeme işlemi gerçekleşir ve H_2 meydana gelirken, değerlik bandında oluşan elektron boşlukları ise suyun yükseltgenmesini sağlayarak O_2 açığa çıkarmaktadırlar [137, 138].
- Elektrokimyasal oksidasyon: Saf suyun elektrokatalizine dayanan bu işlemin en büyük dezavantajı aşırı potansiyel nedeniyle meydana gelen maliyet artışıdır. Elektroliz işleminin etkinliğini arttırmak ve potansiyeli düşürmek için uygun elektrokatalizör ve elektrolit arayışı devam etmektedir. Asidik ortamda ($\text{pH} < 7$), çözeltide bulunan fazla H^+ iyonları katoda doğru hareket eder ve hidrojen gazına indirgenirken, su molekülleri anotta oksitlenerek oksijen gazı oluşturur. Alkali bir ortamda ($\text{pH} > 7$) ise, çözeltide bulunan ilave hidroksil iyonları, suyun elektrolizi sırasında elektronlarını anoda salar ve oksijen gazı oluşturmak için oksitlenirken, su molekülleri katotta indirgenerek hidrojen gazı üretir [139].

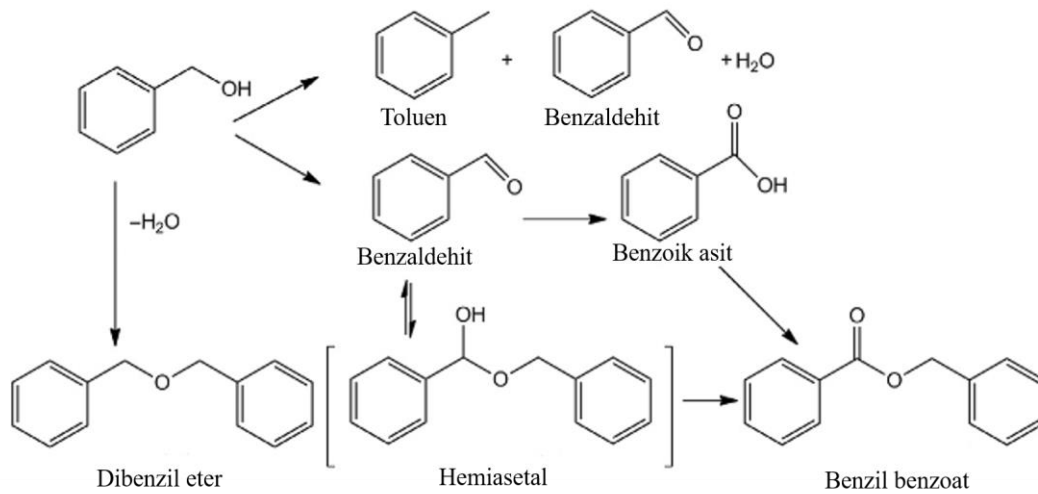
Su oksidasyonu için aktif malzemeler olarak bilinen iridyum oksit (IrO_2) nanopartikülleri, tekrar kullanılabilir, yüksek katalitik aktivite ve stabiliteye sahip heterojen su oksidasyon katalizörleri (WOC) elde etmek için farklı destekler üzerine immobilize edilmiştir [140]. Poliaminle türevlendirilmiş mezo gözenekli silika üzerine IrO_2 NP'lerinin immobilizasyonunu sağlanarak etkili bir WOC sistemi geliştirilmeye çalışılmıştır [4]. Yan ve ekibi Ir atomlarını MnO_x ve azot (N) katkılı karbondan oluşan hibrit yapı üzerine ($\text{Ir-MnO}_x/\text{N-C}$) biriktirerek elektrokatalizör olarak kullanmışlardır [141]. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen titanyum (Ti) katkılanmış SnO_2 nanopartikülleri ortalama 1.63

nm boyutundaki IrO_2 'ler için destek olarak kullanılmış ve asidik ortamda OER aktivitesi ölçülmüştür [142].

Farklı kristalin faz yapılarına sahip olmaları nedeniyle MnO_x nano yapılarının da su oksidasyon katalizörleri olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir [143-145]. Kuo ve ark. 550 C'de kalsinasyon sonucu elde ettikleri 2.5-10 nm arasında gözenek boyutuna sahip Mn_2O_3 malzemeleri ile $1.05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ TOF değerine ulaşmışlardır [146]. Mezo gözenekli grafitik karbon nitrit (2D) üzerinde MnO_2 nanotelleri (1D) büyütülerek $\text{MnO}_2@\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ nano kompozitleri hazırlanmış ve elektrokatalizör olarak kullanılmıştır [21].

2.3.2. Benzil Alkol Oksidasyonu

Alkollerin karbonil içeren bileşiklere (aldehit ve ketonlara) oksidasyonu, organik kimyadaki merkez reaksiyonlar arasındadır ve çevreye zarar vermeyen proseslerin geliştirilmesi, yeni malzemelerin ve enerji kaynaklarının üretimi için ilgi çekicidir. Alkollerin, özellikle de benzil alkolün (BzOH) benzaldehide (BzCHO) seçici aerobik ve peroksidatif oksidasyonları, O_2 , H_2O_2 veya tert-bütül hidroperoksit (TBHP) gibi ucuz oksidantlar ve basit prosedürler gerektirmeleri nedeniyle en çok çalışılan tipik model reaksiyonlardır [147]. Ayrıca yüksek reaktivite, sınırlı sayıda oluşan ürün ve reaksiyon oluşum yollarının iyi bilinmesi BzOH'm substrat olarak seçilmesinde etkilidir [148]. Genel olarak benzaldehitin, bir oksidant varlığında benzil alkolün oksidasyonu ile elde edildiği ve oksidasyonun devam etmesi durumunda benzil benzoat ve sonrasında benzoik asidin oluştuğu bilinmektedir. Toluen ise reaksiyon sonunda ortaya çıkan yan üründür [24]. Benzil alkol oksidasyonuna ait reaksiyon basamakları Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Benzil alkol reaksiyonunun şematik gösterimi [147].

Ortamdan kolay izole edilebilmeleri ve tekrar kullanılabilirlikleri nedeniyle BzOH oksidasyonunda heterojen katalizör sistemleri tercih edilmektedir [35]. Yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli katı destekler üzerine immobilize edilen Ru [149], Au [150, 151], Pd [29], Pt [152], Ag [153], Co [154] gibi soy metal NP'ler BzOH oksidasyonlarında kullanılan aktif heterojen katalizörlerdir.

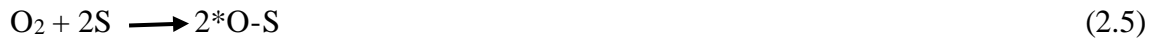
Katalitik aktivite, seçicilik ve stabiliteyi belirleyen önemli parametreler;

- Monometalik ya da bimetalik katalizör seçimi ve bunların morfolojik özellikleri (boyut, şekil vb.),
- Uygun destek malzemesinin belirlenmesi (oksit/karbon),
- Reaksiyon koşulları (sıcaklık, oksidant türü, substrat derişimi),
- Reaksiyon mekanizması ve kinetiğinin (mikrokinetik model) belirlenmesidir [148].

Chen ve ark. SiO₂-Al₂O₃ destekli Pd NP'lerini (Pd/SiO₂-Al₂O₃) katalizör olarak hazırlamışlardır. Si/Al oranının değışmesiyle 2.2-10 nm arası Pd NP'leri elde edilmiştir ancak ortalama 3.6-4.3 nm boyutlarında Pd NP'leri ile en yüksek TOF değeri ulaşılmıştır [155]. Prati ve grubu, aktif karbon destekli bimetalik AuPd alaşımının varlığının monometalik Pd ile benzer katalitik aktivite gösterdiğini (Pd ve AuPd için sırasıyla 38 ila 54 h⁻¹ TOF) ve daha yüksek bir benzaldehit seçiciliği (>%94) sağladığını göstermişlerdir [156]. SBA-15, MCM-41, alümina, geçiş metal oksitleri (TiO₂, CeO₂, MnO₂) ve karbon bazlı malzemeler gibi farklı morfoloji ve işlevselliklere sahip metal oksitler destek olarak kullanılmıştır [148]. Farklı morfolojilerde (çubuk, küp, polihedron) CeO₂ destekleri üzerine Au-Pd bimetalik nanopartiküllerini immobilize edilerek solventsiz ortamda katalitik aktiviteleri incelenmiştir. CeO₂ nanoçubuklarının daha yüksek derişimde oksijen kusurları içermesi sayesinde yüzeyde daha yüksek sayıda Ce³⁺ ve Pd²⁺ bulunmaktadır ve bu da küp ve polihedron yapılarıyla karşılaştırıldığında daha yüksek bir BzOH dönüşüm oranı (%13.86) vermektedir [157]. Mezogözenekli karbon destekleri üzerine Ru ve Pd NP'leri (1.2-2.2 nm) immobilize edilerek BzOH oksidasyonu sulu ortamda aerobik koşullarda incelenmiştir. 3. kullanımdan sonra BzCHO seçiciliğindeki düşüşün, karbon desteğinin hidrofilik yüzey yapısından kaynaklandığı görülmüştür [158]. Asetonitril ortamında gerçekleştirilen reaksiyonda, sıcaklık 25° C'den 60 °C'ye çıkarıldığında BzOH dönüşümünün de %42'den %100'e çıkmış ve 4 saat sonunda BzCHO seçiciliği de maksimum seviyeye (>%99) ulaşmıştır [159].

Reaksiyon sonundaki ürünlerin her birinin nasıl oluştuğunu açıklayabilen bir mekanizma ve mikrokinetik model, yarı kantitatif bir tahminle Savara ve ark. tarafından raporlanmıştır [160-162].

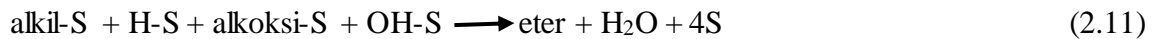
Buna göre ilgili reaksiyon denklemleri eşitlik (2.5), (2.6) ve (2.7)'de verilmiştir. Burada S yüzey bölgelerini temsil etmektedir. Oksijen ve alkolün her biri yüzeyde ayrışarak adsorbe olur, alkol ayrışması bir alkoksiye doğru gerçekleşir ve bir yüzey oksijeni tarafından kolaylaştırılır. Alkoksi, aldehit oluşturmak için dehidrojene olabilir (bu birincil yoldur ve tipik olarak en çok istenen yoldur) [148].



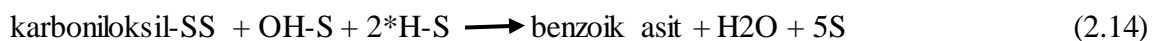
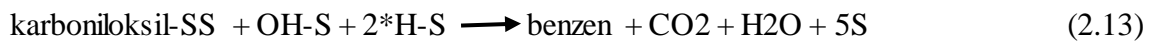
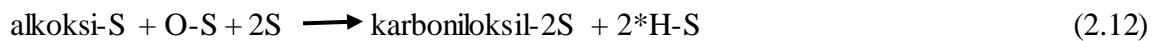
Alternatif olarak alkoksi, bir alkil durumu yaratmak için bir oksijen kaybedebilir ve eşitlik (5) ve (6)'da gösterildiği gibi iki durum daha sonra dengeye gelir.



Yüzey hidrojeni ile birlikte alkil grubu oluşturulduktan sonra, toluen ve eter türlerinin oluşumuna ilişkin denklemler yazılabilir.



Bununla birlikte, benzoik asit, benzil benzoat ve benzenin oluşumu bir karboniloksil ara ürünü (nötr bir karboksilat gibi) varsayımıyla açıklanmıştır. Böylelikle mikrokinetik modelleme, karboniloksil ara ürününün varlığını desteklemiştir.



2.3.3. Süperkapasitörlerde Enerji Depolama Materyali Olarak Kullanımı

Elektrokimyasal kapasitörler olarak da bilinen süperkapasitörler (SC), 2 elektrot (anot ve katot), elektrolit çözeltisi (sulu veya organik) ve elektrotları birbirinden ayırarak iyon hareketini sağlayan seperatör kısımlarından oluşan enerji depolama sistemleridir [1]. Yüksek güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ($>10^5$ çevrim), hızlı şarj/deşarj oranı ve görece az maliyetli olmaları gibi üstün özellikleri sayesinde geleneksel kapasitörler ve bataryalar arasındaki boşluğu doldurmaktadır [47, 163].

Süperkapasitörler, bataryalar ve geleneksel kapasitörlere ait karakteristik özellikler de Çizelge 2.2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Süperkapasitörlerin birkaç saniye içinde hemdeşarj hem de şarj edilebilmeleri enerji geri kazanım sistemleri açısından son derece önemlidir. Yüklerin elektrot yüzeylerinde fiziksel olarak depolanması sayesinde uzun çevrim ömürlerine sahiptirler ve içerdiği tersinir reaksiyonlardan dolayı şarj vedeşarj döngüleri sırasında elektrot hacminde oluşan şişme sorunu büyük ölçüde yaşanmamaktadır [164].

Çizelge 2.2. Süperkapasitörler, bataryalar ve geleneksel kapasitörlere ait karakteristik özellikler [164].

Karakteristik özellik	Kapasitör	Süperkapasitör	Batarya
Spesifik enerji (Whkg^{-1})	<0.1	1-10	10-100
Spesifik güç (Whkg^{-1})	>10.000	500-10.000	<1000
Deşarj süresi	10^{-6} - 10^{-3}	s-dk	0.3-3 saat
Şarj süresi	10^{-6} - 10^{-3}	s-dk	1-5 saat
Kolombik verim (%)	~ 100	85-98	70-85
Çevrim ömrü	>500.000	>500.000	~ 1000

Tipik bir süperkapasitöre voltaj uygulandığında, iki elektrotta zıt yükler birikir ve bu yükler, süperkapasitörün enerji depolamasına izin verecek bir elektrik alan oluşturur. Araştırmacıların ilgilendiği ana parametreler enerji ve güç yoğunluklarıdır. Enerji yoğunluğu (E), enerjii depolama yeteneğidir ve süperkapasitörün bir güç kaynağı olarak ne kadar süreyle hareket edebileceğini belirler [165].

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.16)$$

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{D} \quad (2.17)$$

$$P = \frac{V^2}{4ESR} \quad (2.18)$$

Enerji yoğunluğu sadece birim hacim veya birim kütle başına depolanan enerji olduğundan ve kapasitansa (C) pozitif doğrusal bir bağımlılık gösterdiğinden süperkapasitörlerde mümkün olan en yüksek kapasitansı elde etmek için birçok araştırma yapılmıştır. Kapasitans, depolanan yükün uygulanan gerilime oranıdır. ϵ_0 ve ϵ_r , boş alanın dielektrik sabitlerini temsil eder. A elektrot yüzey alanı ve D ise elektrotlar arasındaki mesafedir. Bu nedenle kapasitansı iyileştirmenin ana yollarından birinin elektrotların yüzey alanını artırmak olduğu görülmektedir [165].

Güç yoğunluğu ise enerjinin ne kadar hızlı boşaltılabileceğini veya şarj edilebileceğini belirlediği için süperkapasitörlerin bir diğer önemli parametresidir. Süperkapasitör tarafından elde edilebilecek maksimum güç ise denklem (2.18)'de verilmiştir. Burada V² voltajı temsil eder ve ESR eşdeğer seri dirençtir. Güç yoğunluğunu artırmak için, elektrot direncini azaltmak gerekmektedir [165].

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmalarına göre genel olarak 2 gruba ayrılmaktadır: elektriksel çift tabaka kapasitörler (EÇT) ve psödokapasitörler (Faradayik). EÇT'lerde depolama mekanizması Şekil 2.7'de gösterilen elektrot malzemesinin yüzeyi ile elektrolit arasındaki elektrostatik etkileşime, yani iyonların hızlı adsorpsiyon/desorpsiyon sürecine bağlıdır [166]. Proseste ne faz değişiklikleri ne de kimyasal reaksiyonlar yer almadığından, EÇT'ler kararlı bir kapasiteye ve uzun bir ömre sahiptir. Ancak kapasitansları nispeten düşüktür (10-200 F/g) [47]. EÇT'lerde aktif materyal olarak yüksek yüzey alanına sahip karbon temelli malzemeler (grafen, aktif karbon, karbon nanotüpler vb.) kullanılmaktadır [167]. Psödokapasitörlerde ise yük depolama mekanizması, şarj/deşarj döngüsü sırasında elektrot-elektrolit arayüzeylerinde meydana gelen hızlı ve tersinir redoks reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Bir psödokapasitörün spesifik kapasitansı bir EÇT'ninkinden çok daha yüksektir. Ayrıca, elektrot yüzeyindeki yük transferi hızlı olduğundan yüksek bir spesifik güç yoğunluğu elde edilebilmektedir [47]. Psödokapasitörlerde elektrot malzemesi olarak ise iletken polimerler (polianilin [168], politiyofen [169], polipiro1 [170] vb.) ve geçiş metal oksitleri (RuO₂, NiO, Fe₂O₃, Co₃O₄, Cr₂O₃, MnO₂) [166] sıklıkla kullanılmaktadır.

Geçiş metal oksitleri, çoklu oksidasyon durumları sayesinde redoks reaksiyonlarının oluşumunu gerçekleştirerek, verimli yük transferi ile daha yüksek spesifik kapasitans elde edilmesini sağlarlar. RuO_2 ve MnO_x , oksidasyon durumlarının çeşitliliği, kolay bir üretim süreci ve yüksek teorik özgül kapasitans gibi nitelikleri sayesinde öne çıkan ideal malzemelerdir. Ancak RuO_2 'nin maliyetli, daha toksik ve düşük gözenekliliğe sahip olması ticarileşme açısından sorunludur [171]. MnO_x türleri arasında, mangan dioksit (MnO_2) düşük maliyeti, düşük toksisitesi, mükemmel teorik kapasitansı (~ 1370 F/g), nötr sulu elektrolitlerde çalışmaya elverişli olması ve bol bulunabilirliği nedeniyle sıklıkla tercih edilen ideal elektrot malzemesidir. Ancak zayıf elektron iletkenliği (10^{-5} - 10^{-6} S/cm) ve yapısal kararsızlıklar nedeniyle, pratikte elde edilen kapasitans teorik kapasitandan çok daha düşüktür [47, 172].

Bu kısıtlamaların üstesinden gelmek ve elektrokimyasal performansı geliştirmek için, istenilen morfoloji ve kristal yapılarda yüksek yüzey alanına sahip MnO_2 elde etmek amacıyla sentez koşulları ayarlanarak ve karbon bazlı malzemelerle hibrit yapılar elde edilerek bir çok çalışma ortaya konmuştur [168, 172]. Zhu ve ark., gözenekli Ni köpükleri üzerinde CVD yöntemiyle karbon nanotüp (CNT)-grafen kompozitini büyütüp, MnO_2 nanopullarını immobilize etmek için substrat olarak kullanmışlardır. MnO_2 -CNT-grafen-Ni hibrit kompoziti 1 A/g akım yoğunluğunda ~ 251 F/g spesifik kapasitans ve 3000 döngüden sonra %82'lik bir döngü kararlılığı göstermiştir [173]. Elektrostatik kendiliğinden oluşum prosesiyle hazırlanan tabakalı grafen/ MnO_2 (G/ MnO_2) kompozitleri ile 0.2 A/g'da 319 F/g'lık spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. 10000 döngü sonunda %4.4'lük bir kapasitans düşüşü gözlemlenmiştir [174].

Son zamanlarda, içi boş yapılar, özellikle elektrokimyasal enerji dönüşümü ve depolanmasında daha geniş yüzey alanı, iyi geçirgenlik ve kimyasal kararlılık sağladıklarından dolayı kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve uygulanmıştır. İçi boş yapılara sahip MnO_2 , enerji depolama alanında da araştırmaların büyük ilgisini çekmiştir [172]. Yi ve ark. oksijen boşluklarına sahip tek atomlu Ag ile dekore edilmiş, içi boş MnO_2 mikrokürelerini (Ag- MnO_2 HMSs), kendiliğinden kalıplama ve redoks aşındırma yöntemi ile hazırlamışlardır. % 0.3 Ag yüklemesi ile, düz MnO_2 HMS'lere oranla % 66.3'lük bir artışla 297.5 F/g spesifik kapasitans elde edilmiştir [172]. Xiao ve ark. gözenekli, içi boş δ - MnO_2 mikrokürelerinin (δ - MnO_2 HMS) sentezi için grafen oksit ile ince bir tabaka halinde kaplanan SiO_2 mikrokürelerini (SiO_2 @GO) şablon olarak kullanarak 3 elektrotlu sistemde 0.5 A/g akım yoğunluğunda 216.4 F/g spesifik

kapasitans elde etmişlerdir. Simetrik süperkapasitör olarak kullandıklarında ise 0.25 A/g'da 58.8 F/g'lık bir kapasitans değeri elde etmişlerdir ve 3 A/g'da 3000 döngü sonunda %86.4'lük kararlılık göstermiştir [175].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında monodispers-gözenekli mangan oksit mikrokürelerin sentezi için akrilat bazlı poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri kalıp materyali olarak kullanılmıştır. Monodispers-gözenekli poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri ise çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin sentezinde poli(GMA) çıkış lateksi olarak kullanılmıştır.

Oksidasyon çalışmalarında katalizör olarak kullanılması planlanan monodispers-gözenekli MnO_x mikroküreleri APTES ile türevlendirilmiştir. APTES bağlı MnO_x mikroküreleri IrO_2 NP'ler ve Pd NP'ler ile dekore edilmiştir. Bunun için öncelikle NP'lerin sentezi gerçekleştirilmiş sonrasında ortama APTES bağlı MnO_x mikroküreleri eklenerek dekorizasyon işlemi tamamlanmıştır.

Süperkapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanmak amacıyla 1 μm boyutlarında içi boş formda MnO_x (h- MnO_x) yapıları indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile kompozit olarak hazırlanmıştır. Hummer metoduyla hazırlanan grafen oksitlerin indirgeme işlemi yapıldıktan sonra FTIR ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. h- MnO_x 'lerin sentezi için ise poli(GDMA) mikroküreleri kalıp olarak kullanılmıştır. h- MnO_x 'ler ile rGO yapıları (%w/w) 9:1, 7:3 ve 5:5 oranlarında kompozit (h- MnO_x /rGO) olarak hazırlanmışlardır.

Sentezlenen monodispers-gözenekli MnO_x mikroküreleri, IrO_2 ve Pd NP'ler ile dekore edilmiş formlarının deneysel çalışmalarda kullanımından önce SEM, TEM, XRD, ICP-MS, BET, XPS, FTIR gibi temel cihazlarla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan h- MnO_x /rGO kompozitlerinin de elektrokimyasal karakterizasyonları döngüsel voltametri (CV) ve şarj-deşarj (GCD) ölçümleri alınarak yapılmıştır.

3.1. Monodispers-Gözenekli poli(MAA-co-EDMA) Mikrokürelerin Sentezi

3.1.1. Materyal

Monodispers-gözenekli poli (metakrilik asit-ko-etilenglikol dimetakrilat) poli (MAA-co-EDMA) mikrokürelerin sentezi için glisidilmetakrilat (GMA) ve metakrilik asit (MAA) monomerleri ve etilenglikol dimetakrilat (EDMA) çapraz bağlayıcısı Adrich Chem. Co. (Milwaukee, WI, USA) firmasından temin edilmiştir ve sentezlerde herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan olduğu gibi kullanılmışlardır. Dağıtıcı ortam olarak ve ara basamaklarda yıkama işlemlerinde kullanılan saf etanol (EtOH), solvent olarak kullanılan

tetrahidrofur (THF) ve çıkış lateksi sentezinde başlatıcı olarak kullanılan 2,2-azobisisobüronitril (AIBN) Merck A.G. (Darmstadt, Germany) firmasından alınmıştır. AIBN kullanılmadan önce metanolden kristalize edilmiştir.

Gözenek yapımında organik ajan olarak kullanılan etilbenzen (EB), başlatıcı olarak kullanılan benzoilperoksit (BPO) (kullanımından önce oda sıcaklığında kurutulmuştur), anyonik yüzey aktif madde sodyum dodesil sülfat (SDS) Sigma-Aldrich Co. , USA firmasından temin edilmiştir. Stabilizör olarak kullanılan polivinilpirolidon K-30 (PVP K-30, M_A: 40000 Da) ve polivinil alkol (PVA, M_A: 85000-146000 Da, %89 hidrolize edilmiş) yine aynı firmadan alınmıştır. Tüm sentezlerde ve yıkama işlemlerinde deiyonize su (18.2 MΩ cm) (Direct-Q®3 UV System, Millipore S.A.S, Molsheim, France) kullanılmıştır.

3.1.2. poli(GMA) Çıkış Lateksinin Sentezi

poli(GMA) çıkış lateksi dispersiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle pyrex cam reaktör içerisine 30 mL saf EtOH ve 0.45 g PVP K-30 eklenip sonikasyon (ISOLAB sonikatör) yardımıyla ortamda homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Ardından sırasıyla 3 mL GMA ve 0.24 g AIBN eklenerek her basamakta sonikasyon işlemi yapılmıştır. Reaktör ağzı sızdırmayacak bir şekilde sıkıca kapatılarak sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Polimerizasyon 70 °C, 24 saatte 120 cpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir.

Polimerizasyon süresi sonunda reaktör su banyosundan alınıp, oda sıcaklığına soğuması sonrasında poli(GMA) lateksi santrifüj (Hettich Universal 320 R, Germany) yardımıyla 2000 rpm'de 3 dk çöktürülmüştür. Ortam safsızlıklarından ayrılması için poli(GMA) lateksi 2 kez EtOH ve 2 kez de deiyonize saf su ile yıkanmış ve yaklaşık 30 mL saf su içerisinde dağıtılmıştır. Örnek içerisindeki katı lateks miktarını belirlemek için ise gravimetrik tayin yapılmıştır.

3.1.3. Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu Yöntemiyle poli (MAA-co-EDMA) Mikrokürelerin Sentezi

poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin sentezi için 3 basamaktan oluşan mikrosüspansiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. İlk basamak gözeneksiz yapıdaki çıkış lateksinin EB yardımıyla şişirilmesi ve gözenekli hale getirilmesidir. Bunun için öncelikle 3.5 mL EB, % 0.25 SDS içeren 50 mL sulu emülsiyon içerisinde

prop sonik yardımıyla 8 dk boyunca buz banyosunda dağıtılmıştır. Sonrasında 0.3 g poli(GMA) lateksi ortama eklenmiş ve 4 dk daha prop sonik işlemi uygulanmıştır. Elde edilen dispersiyon 350 rpm'de 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karışmaya bırakılmıştır.

İkinci basamak, EB ile şişirilen poli(GMA) lateksinin monomer fazlar ile birleştirilerek tekrar şişirilmesi aşamasıdır. 2 mL MAA, 4 mL EDMA ve 0.25 g BPO birbiri içerisinde homojen bir şekilde sonikasyon yardımıyla dağıtılmış ve % 0.25 SDS içeren 50 mL sulu emülsiyon ortamına eklenerek 12 dk boyunca buz banyosunda prop sonik yapılmıştır. İkinci basamakta elde edilen monomer faz karışımı ilk basamakta hazırlanan dispersiyon ortamına eklenerek yine 350 rpm'de 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karışmaya bırakılmıştır.

Son basamakta ise PVA çözeltisi (0.8 g PVA, 10 mL su) ikinci basamak sonundaki karışıma eklenmiş ve oluşan nihai dispersiyon cam pyrex reaktör içerisine alınmıştır. Reaktör sızdırmaz bir şekilde iyice kapatıldıktan sonra çalkalamalı su banyosu içerisine koyulmuş ve 80 °C'de, 24 saat boyunca 120 cpm hızında çalkalamaya bırakılmıştır. Böylelikle şişirilmiş lateks içerisinde monomer fazın polimerleşmesi sağlanmıştır.

Polimerizasyon işlemi sonunda reaktör soğumaya bırakılmış ve elde edilen monodispers-gözenekli poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri santrifüj yardımıyla ortandan ayrılmıştır. Monomer fazdan polimerizasyona giremeyen kısımlar ve oluşan safsızlıklar sırasıyla 2 kez EtOH, 2 kez THF ve yine 2 kez EtOH ile yıkanarak ortandan uzaklaştırılmıştır. Son olarak ise su ile yıkanan poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri belirli bir miktar su içerisinde dağıtılarak derişim tayini gravimetrik olarak (g partikül/mL su) yapılmış ve MnO_x mikrokürelerinin sentezinde kalıp materyali olarak kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

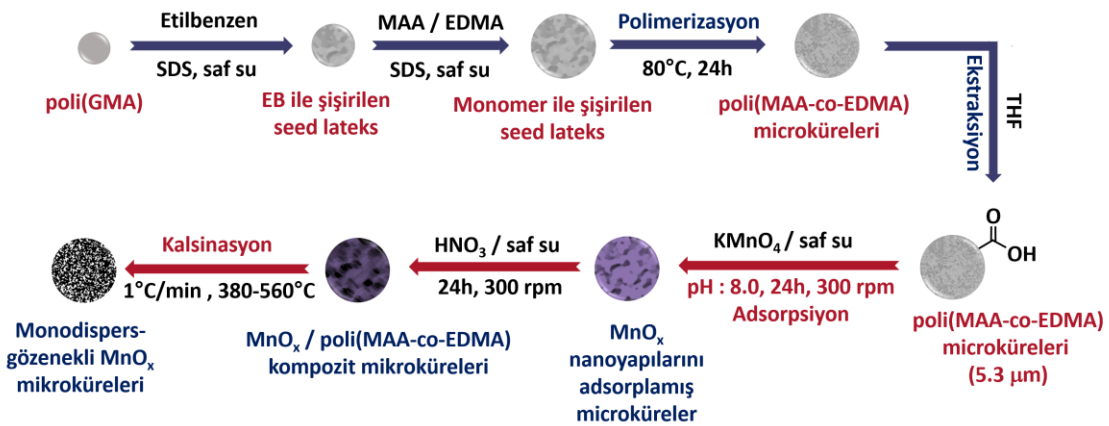
3.2. Monodispers-Gözenekli Mangan Oksit Mikrokürelerin Sentezi

3.2.1. Materyal

Öncül olarak kullanılan potasyum permanganat tuzu (KMnO₄), indirgeyici ajan olarak kullanılan derişik nitrik asit (HNO₃, %65 w/w), ortam pH'sını ayarlamak için kullanılan amonyum hidroksit (NH₄OH) ve asetik asit (CH₃COOH) Aldrich Chem. Co. (Milwaukee, WI, USA) firmasından satın alınmıştır. Sentezlerde deiyonize su (18.2 MΩ cm) (Direct-Q®3 UV System, Millipore S.A.S, Molsheim, France) kullanılmıştır.

3.2.2. Mangan Oksit Mikrokürelerin Sentezi

Mangan oksit (MnO_x) mikroküreleri kalıp destekli indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Kalıp materyali olarak kullanılan poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri (0.1 g) 25 mL su içerisinde sonikasyon yardımıyla dağıtılmış ve ortam pH'sı 0.5 M NH_4OH ve 0.5 M CH_3COOH çözeltileri ile 8'e ayarlanmıştır. Öncül olarak ortama 0.5 g $KMnO_4$ tuzu eklenmiş ve pH kontrolü yapılarak (pH 8) oda sıcaklığında 350 rpm'de 24 saat boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Kalıp materyali üzerine adsorplanan mangan oksit nanopartiküllerinin gözeneklere indirgenebilmesi amacıyla dispersiyon ortamına HNO_3 çözeltisi (3.5 ml, %20 w/w) damla damla eklenerek 24 saat daha manyetik olarak karıştırılmıştır. Elde edilen polimer/mangan oksit kompozit mikroküreleri santrifüj yardımıyla 5000 rpm'de 5 dk boyunca çöktürülerek ortamdaki alınılmıştır. İstenmeyen mikron altı küçük boyutlu partiküllerin uzaklaştırılması için %1'lik SDS çözeltisi (20 ml) kullanılarak santrifüj dekantasyon yoluyla (1000 rpm, 2 dk) kompozit mikroküreler yıkanmıştır. Ortam safsızlıklarından ve istenmeyen boyuttaki partiküllerden arındırılan kompozit monodispers mikroküreler deiyonize su ile birçok kez yıkanmış ve 70 °C'de etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kompozit mikroküreler farklı sıcaklıklarda (380, 410, 430, 450, 470, 500, 530 ve 560 °C) 1 °C/dk artış hızıyla 4 saat boyunca hava ortamında kalsine edilmiştir. Polimerik kalıp materyalinin yapıdan uzaklaştırılmasıyla monodispers-gözenekli MnO_x mikroküreleri elde edilmiştir. Gözeneklilik özellikleri farklı kalsinasyon sıcaklıklarıyla belirlenmiştir. MnO_x mikrokürelerinin sentez şeması Şekil 3.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. MnO_x mikrokürelerinin $KMnO_4$ öncülü kullanılarak kalıp destekli indirgeme yöntemiyle gerçekleştirilen sentez şeması [123].

3.3. Monodispers-Gözenekli Mangan Oksit Mikrokürelerin IrO₂ ve Pd Nanopartiküller ile Dekore Edilmesi

3.3.1. Materyal

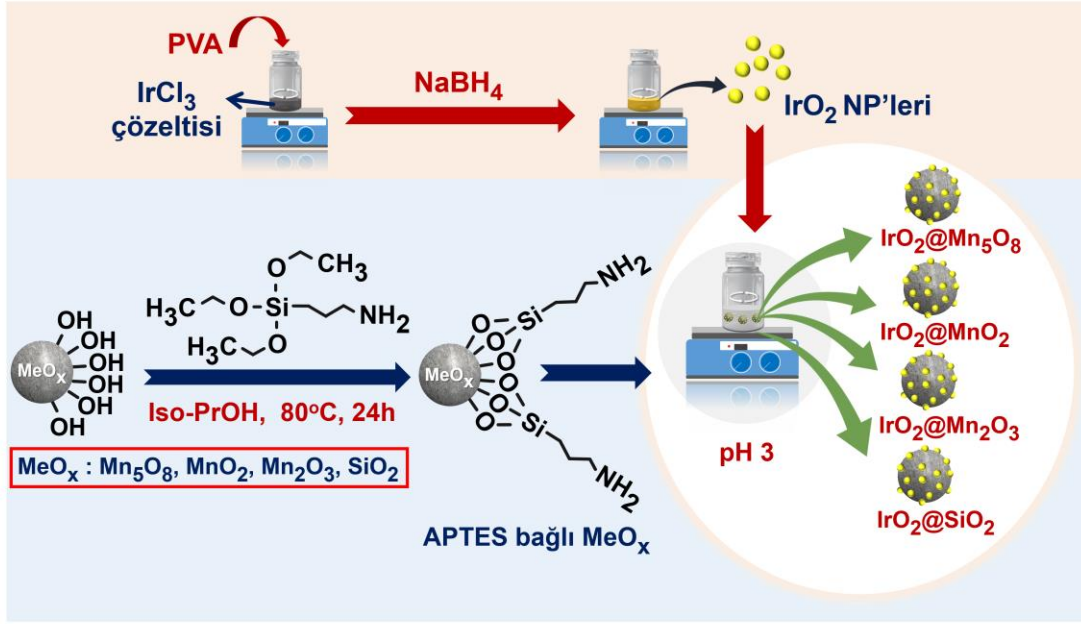
Katyonik ligand olarak kullanılan 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES), dağıtıcı ortam 2-propanol, trietilamin (TEA) Sigma-Aldich (St. Louis, MO, USA) firmasından temin edilmiştir. IrO₂ ve Pd nanopartiküllerinin sentezinde IrCl₃.4H₂O ve Pd(NO₃)₂.2H₂O tuzları, indirgeyici ajan sodyum borhidrür (NaBH₄), derişik sülfirik asit (H₂SO₄) ve polivinil alkol (PVA, MA: 85000-146000 Da, %89 hidrolize) (Sigma-Aldich Milwaukee, WI, USA) kullanılmıştır. Sentezler sırasında kullanılan deyonize su Direct-Q®3 UV System, Millipore S.A.S, Molsheim, France (18.2 MΩ cm) cihazından alınmıştır.

3.3.2. Mangan Oksit Mikrokürelerin APTES ile Türevlendirilmesi

MnO_x mikroküreleri (0.1 g), 1 mL APTES ve 0.15 mL TEA içeren 10 mL'lik 2-propanol ortamında dağıtılmış ve ağzı iyice kapatılmış reaktör içerisine alınarak 80 °C'de 24 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda karıştırılmıştır. Amin grupları ile türevlendirilen monodispers-gözenekli MnO_x mikroküreleri (APTES@MnO_x) sırasıyla 2-propanol ve deiyonize su ile santrifüj yardımıyla (5000 rpm, 4 dk) yıkanmıştır ve böylelikle aşırı APTES'in ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmıştır.

3.3.3. APTES ile Türevlendirilmiş Mangan Oksit Mikrokürelerin IrO₂ NP ile Dekore Edilmesi

PTES@MnO_x mikrokürelerini IrO₂ NP'ler ile dekore etmek için sol-immobilizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bunun için öncelikle IrO₂ NP'lerin sentezi gerçekleştirilmiş ve sonrasında APTES@MnO_x mikrokürelerinin üzerine elektrostatik etkileşimler sayesinde bağlanması sağlanmıştır. IrO₂ NP'ler IrCl₃.4H₂O tuzunun NaBH₄ ile indirgemesiyle sentezlenmiştir. IrCl₃.4H₂O (9.6 mg, 0.026 mmol) tuzu 10 mL su içerisinde dağıtılmış ve ortama stabilizör olarak PVA çözeltisi (1 mL, 10 mg/ml) eklenerek oda sıcaklığında manyetik olarak 15 dk 350 rpm'de karıştırılmıştır. 0.1 M'lık NaBH₄ çözeltisi (1.3 mL) ortama eklenerek indirgeme işlemi gerçekleştirilmiş ve çözelti 1 saat boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. 0.1 g APTES@MnO_x mikroküreleri eklenerek ortam pH'ı derişik H₂SO₄ kullanılarak 3'e ayarlanmıştır ve oluşan nihai çözelti 1 saat daha manyetik olarak karıştırılmıştır.



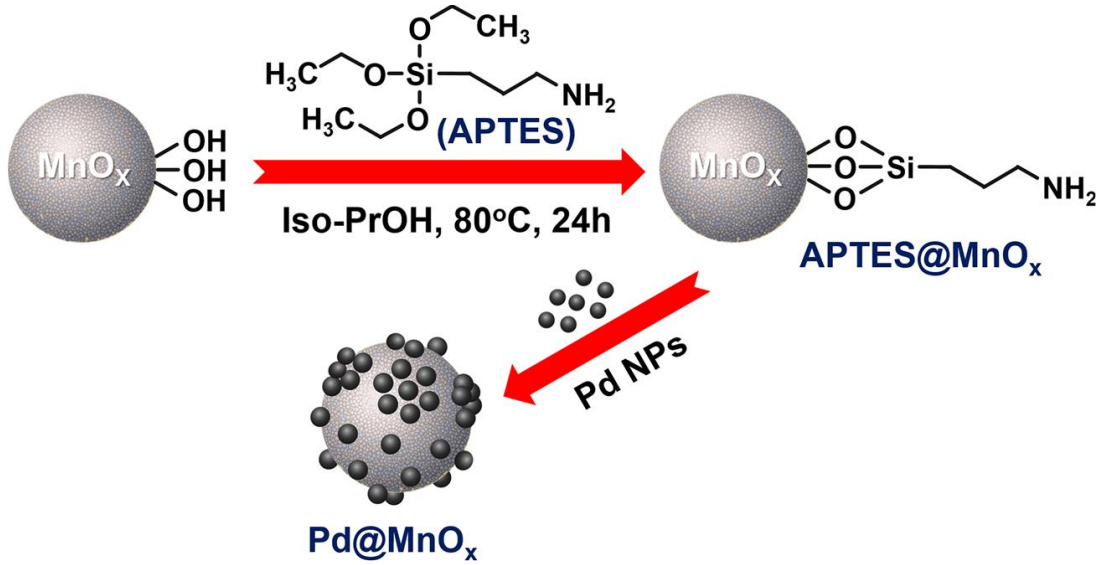
Şekil 3.2. IrO₂ NP'lerin sentezi ve MnO_x ve SiO₂ mikroküreleri üzerine immobilizasyonu [176].

IrO₂ NP'ler ile dekore edilmiş APTES@MnO_x mikroküreleri (IrO₂@APTES@MnO_x) sentifüj-dekantasyon yöntemiyle çöktürülerek (5000 rpm, 5 dk) 3 kez su ile yıkanmıştır. Yıkanan partiküller 70 °C'de etüvde 24 saat boyunca kurulmuştur. Deneylede referans malzeme olarak SiO₂ mikroküreleri [177] kullanılmıştır ve SiO₂ mikroküreleri de MnO_x mikrokürelerinde olduğu gibi aynı yöntemler izlenerek amino gruplarıyla türevlendirilmiş ve IrO₂ NP'ler ile dekore edilmiştir. Protokole ait sentez şeması Şekil 3.2 'de verilmiştir.

3.3.4. APTES ile Türevlendirilmiş Mangan Oksit Mikrokürelerin Pd NP'ler ile Dekore Edilmesi

Pd NP'lerin sentezi ve APTES@MnO_x mikroküreleri üzerine immobilizasyonu Ir NP'lerin sentez yöntemiyle benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Pd(NO₃)₂.2H₂O (6.2 mg, 0.023 mmol) tuzu 10 mL su içerisinde dağıtılarak ortama PVA çözeltisi (0.3 mL, 10 mg/mL) eklenmiş ve 15 dk'lık karışmanın ardından NaBH₄ çözeltisi (0.1 M, 1.2 mL) eklenerek indirgeme işlemi yapılmıştır. Oda sıcaklığında 1 saatlik manyetik karışmadan sonra ortama 0.1 g APTES@MnO_x mikroküreleri eklenmiş ve derişik H₂SO₄ ile pH 3'e ayarlanmıştır. Nihai çözelti 1 saat daha manyetik olarak karıştırıldıktan sonra sentifüj-dekantasyon yöntemiyle çöktürülmüş (5000 rpm, 5 dk) ve Pd NP'ler ile dekore edilmiş

MnO_x mikroküreleri 3 kez su ile yıkanmıştır. Yıkanan partiküller yine 70 °C’de etüvde 24 saat boyunca kurulmuştur. Sentez protokolü Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.3. Pd NP’lerin MnO_x mikroküreleri üzerine immobilizasyonu [178].

Benzil alkol oksidasyonu deneylerinde referans malzeme olarak SiO₂ [177] ve TiO₂ [179] mikroküreleri kullanılmıştır ve bu mikroküreler de MnO_x mikrokürelerinde olduğu gibi aynı yöntemler izlenerek amino gruplarıyla türevlendirilmiş ve Pd NP’ler ile dekore edilmiştir.

3.4. h-MnO_x/rGO Kompozitlerin Sentezi

3.4.1. Materyal

Monodispers poli(glisero dimetakrilat) (poli(GDMA)) mikrokürelerin sentezi için glisero dimetakrilat (GDMA) ve metakrilik asit (MAA) monomerleri Aldrich Chem. Co. (Milwaukee, WI, USA) firmasından temin edilmiştir. Dağıtıcı ortam olarak kullanılan toluen IsoLab (Eschau, Germany) firmasından, asetonitril ve başlatıcı olarak kullanılan 2,2-azobisisobüronitril (AIBN) ise Merck A.G. (Darmstadt, Germany) firmasından alınmıştır. AIBN kullanılmadan önce metanolden geçirilerek kristalize edilmiştir. Yıkama işlemlerinde teknik etanol (EtOH) (%98-99) kullanılmıştır.

İçi boş formda, monodispers-gözenekli mangan oksit mikrokürelerin (h-MnO_x) sentezi için, yine öncül olarak potasyum permanganat tuzu (KMnO₄), indirgeyici ajan olarak derişik nitrik asit (HNO₃, %65 w/w), ortam pH’sını ayarlamak için amonyum hidroksit

(NH₄OH) ve asetik asit (CH₃COOH) Aldrich Chem. Co. (Milwaukee, WI, USA) firmasından alınmıştır.

Grafen oksit (GO) modifiye edilmiş Hummer [180, 181] yöntemine göre sentezlenmiştir. Oksidasyon ajanı olarak kullanılan KMnO₄ ve NaNO₃, reaksiyon ortamı olarak derişik H₂SO₄ (95%), reaksiyonu durdurmak ve reaksiyona girmeyen aşırı KMnO₄'ü ortamdan uzaklaştırmak için kullanılan H₂O₂ ve yıkama işleminde kullanılan HCl Aldrich Chem. Co. (Milwaukee, WI, USA) firmasından temin edilmiştir. Grafit kaynağı olarak ise kurşun kalem ucu kullanılmıştır. GO'in indirgeme aşamasında indirgeyici ajan olarak hidrazin hidrat (N₂H₄.xH₂O) (50-60%) ve h-MnO_x/rGO kompozitlerin sentezi [182] için ise etilen glikol (Sigma-Aldich (St. Louis, MO, USA)) kullanılmıştır. Sentez aşamalarında ve yıkama işlemlerinde deiyonize su (18.2 MΩ cm) (Direct-Q®3 UV System, Millipore S.A.S, Molsheim, France) kullanılmıştır.

3.4.2. poli(GDMA) Çıkış Lateksinin Sentezi

poli(GDMA) çıkış lateksi çöktürme polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Cam pyrex reaktör içerisine sırasıyla 48.7 mL toluen, 16.3 mL asetonitril, 1.5 mL GDMA, 0.4 mL MAA ve 0.16 g AIBN eklenmiştir. Her ekleme basamağında sonikasyon yardımıyla reaktantların homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Reaktör ağzı sızdırmayacak şekilde sıkıca kapatılmış ve sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosuna yerleştirilerek polimerizasyon işlemi 70 °C, 24 saatte 120 cpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir.

Polimerizasyon sonunda poli(GDMA) lateksi santrifüj yardımıyla 2000 rpm'de 3 dk çöktürülmüştür. Ortam safsızlıklarından ayırmak için poli(GDMA) lateksi sırasıyla 3 kez EtOH, 3 kez de deiyonize saf su ile yıkanmıştır. 30 mL saf su içerisinde dağıtılarak gravimetrik tayin yapılmıştır.

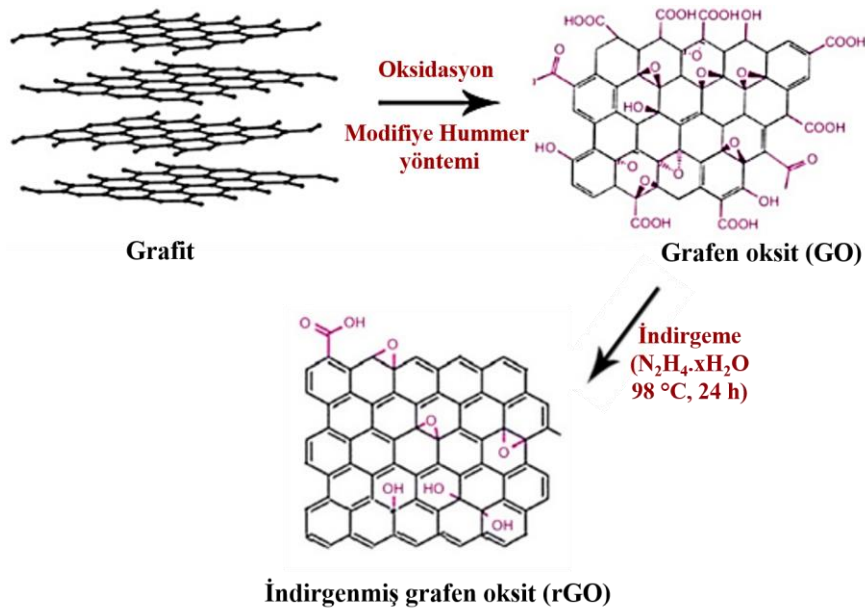
3.4.3. İçi Boş Monodispers-Gözenekli MnO_x (h-MnO_x) Mikrokürelerin Sentezi

İçi boş formdaki monodispers-gözenekli MnO_x (h-MnO_x) mikrokürelerin sentezi, 3.2.2 bölümünde verilen MnO_x mikrokürelerin sentezi ile benzer şekilde yapılmıştır. 0.1 g poli(GDMA) mikroküreleri 25 mL su içerisinde sonikasyon yardımıyla dağıtılarak ve ortam pH'sı 8'e ayarlanmıştır. Öncül olarak ortama 0.5 g KMnO₄ tuzu eklenmiş ve pH kontrolü yapılarak (pH 8) oda sıcaklığında 350 rpm'de 24 saat boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. İndirgeme işlemi için ortama HNO₃ çözeltisi (3.5 ml, %20 w/w) damla damla eklenerek 24 saat daha manyetik olarak karıştırılmıştır. Elde edilen polimer/MnO_x

kompozit mikroküreleri santrifüj yardımıyla (5000 rpm, 5 dk) çöktürülerek ortamdan alınmıştır. Safsızlıkların uzaklaştırılması için %1'lik SDS çözeltisi (20 ml) kullanılarak santrifüj dekantasyon yoluyla (1000 rpm, 2 dk) kompozit mikrokürelere yıkanarak, 70 °C'de etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kompozit mikrokürelere farklı sıcaklıklarda 410 °C'de 1 °C/dk artış hızıyla 4 saat boyunca hava ortamında kalsine edilmiştir. Polimerik yapının uzaklaştırılmasıyla monodispers-gözenekli içi boş formda MnO_x mikrokürelere (h- MnO_x) elde edilmiştir.

3.4.4. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi

İndirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezi [180] için öncelikle grafen oksit hazırlanmıştır. İlk aşama olarak grafit (1 g), $NaNO_3$ (0.5 g) ve 25 mL H_2SO_4 30 dk boyunca buz banyosunda manyetik olarak karıştırılmıştır. Reaksiyon ortamına, sıcaklığın 20 °C'yi geçmeyecek şekilde 5 g $KMnO_4$ kontrollü olarak eklenmiştir ve 30 dk daha buz banyosunda karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında gece boyunca manyetik olarak karıştırıldıktan sonra macunsu kıvamda koyu kahverengi karışım elde edilmiştir. İkinci aşamada ise 50 mL su karışım ortamına eklenerek 12 saat süreyle geri soğutucu altında 95-98 °C'de karıştırılmıştır. Bu aşamada karışım renginin sarıya döndüğü gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 10 mL %30 H_2O_2 eklenerek reaksiyon sonlandırılmıştır.



Şekil 3.4. Grafitten rGO sentezi [183].

Elde edilen GO %5'lik HCl ve sonrasında deiyonize su ile defalarca yıkanmış ve santrifüj yardımıyla (6000 rpm, 5dk) çöktürülerek etüvde kurumaya bırakılmıştır. Sentezlenen GO gri renktedir. İndirgeme basamağında 100 mg GO, 30 mL su içerisinde 30 dk sonikasyon yardımıyla dağıtılmıştır. Hazırlanan dispersiyon 100 °C'ye ısıtıldıktan sonra ortama 3 mL N₂H₄.xH₂O eklenerek geri soğutucu altında 98 °C'de 24 saat boyunca karıştırılarak kimyasal indirgeme yapılmıştır. Elde edilen rGO, sonikasyon ve santrifüj yardımıyla birçok kez su ile yıkanarak ortamda buluna aşırı N₂H₄.xH₂ 'den uzaklaştırılmıştır. Senteze ait şematik gösterim Şekil 3.4'te verilmiştir.

3.4.5. h-MnO_x/rGO Kompozitlerinin Hazırlanması

Kompozit mikrokürelerin sentezi için 10 mL etilen glikol (EG) içerisinde 50 mg h-MnO_x 1 saat süreyle ultrasonikasyona tabi tutulmuştur. Kolloidal formdaki karışıma 50 mg rGO eklenerek 30 dk daha sonikasyon işlemi yapılmıştır. Yıkama işleminden sonra elde edilen kompozit etüvde kurumaya bırakılmıştır. h-MnO_x/rGO kompozitleri ağırlıkça 9:1, 7:3 ve 5:5 (%w/w) oranlarında hazırlanmıştır.

3.5. Monodispers-Gözenekli MnO_x, h-MnO_x Mikrokürelerin ve Dekore Edilmiş/Kompozit Formlarının Karakterizasyonu

MnO_x mikrokürelerin, IrO₂ ve Pd NP ile dekore edilmiş formlarının (IrO₂@APTES@MnO_x, Pd@APTES@MnO_x) ve h-MnO_x mikrokürelerin boyut dağılımı özellikleri ve yüzey morfolojisi ile ilgili bilgi almak amacıyla Bilkent Üniversitesi-Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)' de bulunan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (FEI, Quanta 200, FEG, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, U.S.A.) kullanılmıştır. SEM cihazında görüntü alabilmek amacıyla yaklaşık olarak 2 mg kadar katı partiküller % 0.5'lik SDS çözeltisi içerisinde sonikasyon yardımıyla iyice dağıtılmış ve örnek disk üzerindeki karbon banta damlatılarak kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan örnekler fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle altın ya da altın-paladyum ile kaplanarak görüntüleme işlemine hazır hale getirilmiştir. SEM görüntüleri üzerinden partiküllerin ortalama boyut değerleri (D_p, µm) ve boy dağılımı varyasyon katsayısı (% CV) aşağıdaki formülasyonlar kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D_p = \sum N_i D_i / \sum N_i \quad (3.1)$$

$$CV = [(\sum N_i (D_i - D_n)^2 / [N_T - 1])^{1/2} / D_n] \times 100 \quad (3.2)$$

D_p : ortalama boyut değeri (µm)

N_i : D_i (µm) boyut değerine sahip partiküllerin sayısı

N_T :Toplam partikül sayısı

Ayrıca örneklerden yayılan X-ışınları, enerji dağılımlı X-ray dedektörü (EDX) ile tespit edilmiştir.

Mikrokürelerin özgül yüzey alanı (SSA, m^2/g), gözenek hacmi (cc/g), gözenek boyutu ve dağılımı gibi özellikleri laboratuvarımızda bulunan Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçüm Cihazı (Quantachrome, Nova 2200E, UK) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçüm için katı halde 0.1 g partiküller 120 °C'de 6 saat boyunca vakumlanmış ve gözeneklerde kalan nem iyice uzaklaştırılmıştır. Analiz, azot (N_2) gazının partiküller üzerinden geçirilerek adsorplanıp desorplanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ölçüm sonuçları, cihazın Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemini kullanarak hesaplanmasıyla elde edilmektedir.

Polimer/ MnO_x kompozit mikrokürelerinin farklı sıcaklıklarda (380-700 °C) kalsine edilmesiyle farklı fazlarda oluşan MnO_x mikrokürelerinin ve IrO_2 ve Pd NP ile dekore edilmiş formlarının ($IrO_2@APTES@MnO_x$, $Pd@APTES@MnO_x$) kristalin yapıdaki özelliklerinin ve X-ışını kırınım desenlerinin belirlenmesi amacıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı (MER-LAB) bünyesindeki $CuK\alpha_1$ radyasyon (λ) kaynaklı, 30 mA ve 40 kV ile çalışan XRD (Rigaku Ultima-IV) cihazı kullanılmıştır. Analiz için kuru halde 0.1 g partiküller hazırlanmıştır.

Sentezlenen IrO_2 ve Pd NP'lerin morfolojik olarak görüntülenebilmesi, boyutlarının ve kristal yapılarının belirlenebilmesi için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji ve Uygulama Merkezi bünyesinde bulunan Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM, JEOL JEM 2100F 200kV HRTEM, Japan) kullanılmıştır. Ayrıca EDX haritalama tekniği de kullanılarak yüzeyde bulunan elementlerin atomik olarak dağılımı belirlenmiştir.

Sentezlenen partiküllerin yüzeyleri hakkında kimyasal veriler elde etmek ve elementel analiz yapabilmek amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, K-Alpha XPS system, Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, USA) (Bilkent-UNAM) kullanılmıştır. Malzeme yüzeyi X-ışınlarına maruz bırakılarak yüzeyden fotoelektronların koparılması sağlanmıştır ve saçılan fotoelektronların kinetik enerjileri her bir elemente özgü bağlanma enerjileri olarak belirlenmiştir.

MnO_x mikrokürelerin sentezinde polimerik şablon olarak kullanılan poly(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin, poly(MAA-co-EDMA)/ MnO_x kompozit mikrokürelerin ve kalsinasyon sonrası elde edilen inorganik yapıdaki MnO_x mikrokürelerin ve bunların IrO_2

ve Pd NP'ler ile dekore edilmiş formlarının tanımlanmasında ve fonksiyonel grupların belirlenmesinde Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) cihazı (Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700, USA) (Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Merkez Laboratuvarı) ve kullanılmıştır. Katı toz halde hazırlanan numuneler KBr ile pellet haline getirilmiş ve zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) modu kullanılarak analizlenmiştir. Ayrıca GO, rGO ve h-MnO_x/rGO kompozitindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi ve indirgeme işleminin gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak amacıyla FTIR analizi yapılmıştır.

MnO_x mikrokürelerinin IrO₂ ve Pd NP'ler ile dekore edilmiş formlarının (IrO₂@APTES@MnO_x, Pd@APTES@MnO_x) yapılarındaki Ir ve Pd metal içeriklerinin tam olarak belirlenebilmesi amacıyla İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS, Thermo FISCHER, Xseries 2, Germany) (Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü) kullanılmıştır. Katı haldeki partiküllerden 1 mg alınarak saf HNO₃ içerisinde sonikasyon yardımıyla çözdürülerek uygun oranlarda saf su ile seyreltilmiş ve analize hazır hale getirilmiştir.

Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılması planlanan h-MnO_x/rGO kompozitlerin elektrokimyasal karakterizasyonlarının belirlenmesi amacıyla temel olarak Döngüsel Voltametri (CV) ve Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) yöntemleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal testler için potansiyostat/galvanostat cihazları (Biologic Science Instruments, VPM300) (ODTÜ Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümü) kullanılmıştır.

3.6. Katalitik Uygulamalar

3.6.1. Materyal

Su oksidasyonu çalışmalarında oksidasyon ajanı olarak kullanılan sodyum periyodat (NaIO₄) Merck firmasından, seryum amonyum nitrat (CAN) ise Sigma'dan temin edilmiştir. Benzil alkol oksidasyonu uygulamalarında kullanılan benzil alkol (BzOH), çözücü dietilen glikol dimetil eter (DEGDME), oksidasyon ajanı tersiyer butil hidroperoksit (TBHP, %70) ve HPLC analizlerinde kullanılan asetonitril (ACN) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan deiyonize su Direct-Q®3 UV System, Millipore S.A.S, Molsheim, France (18.2 MΩ cm) cihazından alınmıştır.

3.6.2. IrO₂ NP ile Dekore Edilmiş Monodispers-Gözenekli Mangan Oksit Mikrokürelerin Su Oksidasyonu Çalışmalarında Kullanımı

Su oksidasyonu çalışmalarında oksijen (O₂) oluşum kinetiğinin belirlenmesi amacıyla analizlerde Agilent marka GC-MS sistemi (7890B GC/5977A MSD, Molsieve GC kolonu), taşıyıcı gaz olarak ise helyum kullanılmıştır. Katalizör olarak kullanılan IrO₂@MnO_x mikroküreleri (20 mg) iki boyunlu cam reaktör içerisine alınmış ve hava geçirmeyen silikon septumlarla reaktör ağzları kapatıldıktan sonra 15 dk boyunca azot gazı reaktör içine gönderilerek ortam inert hale getirilmiştir. Ortamda ne kadar oksijen kaldığını belirlemek için gaz sızdırmayan bir şırınga yardımıyla reaktör içerisinden 10 µl kadar gaz örneği çekilerek analizlenmiştir. Aynı bir cam tüp içerisinde taze hazırlanan NaIO₄ çözeltisi (200 mM 5 ml)/CAN çözeltisi (400 mM 5 ml) de benzer şekilde 15 dk azotlandıktan sonra reaktör içerisine enjekte edilmiştir. Çözelti enjekte edildikten hemen sonrasında ortamdan gaz örneği alınarak analizlenmiştir ve bu reaksiyonun başlangıç değeri olarak belirlenmiştir. Çözelti 1 saat boyunca oda sıcaklığında 400 rpm'de manyetik olarak karıştırılmış ve reaksiyon boyunca belirli aralıklarla gaz örnekleri alınıp analizlenerek oluşan toplam O₂ miktarı ölçülmüştür. Ortamda katalizör olmadan yapılan deneyler de (blank) benzer şekilde analizlenmiştir. Oluşan O₂ miktarına ve reaksiyon hızına etki eden oksidant (NaIO₄/CAN) derişimi, katalizör miktarı ve IrO₂ NP'lerin yükleme yüzdeleriyle ilgili deneysel parametreler ve koşullar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Çizelge 3.1. Su oksidasyonu deney koşulları, deney parametreleri ve çalışma aralığı [176].

DeneySEL koşullar	Parametreler	Çalışma aralığı
Reaksiyon hacmi: 5 ml	Oksidant derişimi (mM)	NaIO ₄ : 50, 100, 200, 400
Karıştırma hızı: 400 rpm		CAN: 100, 200, 400, 800
Oda sıcaklığı	Katalizör miktarı (mg)	5, 10, 20
Süre: 1 saat	% IrO ₂ NP yükleme si	2.5, 5, 10

Katalizör performansını belirlemede önemli bir ölçüt olan çevrim sayısı (TON, turnover number) ve çevrim frekansı (TOF, turnover frequency) değerleri de aşağıdaki (3.3) ve (3.4) eşitliklerine göre hesaplanmıştır.

$$TON = \frac{\text{Üretilen } O_2 \text{ mol sayısı}}{\text{Katalizördeki aktif bölgelerin mol sayısı}} \quad (3.3)$$

$$TOF = \frac{TON}{\text{Reaksiyon süresi (saat)}} \quad (3.4)$$

3.6.3. Pd NP'ler ile Dekore Edilmiş Monodispers-Gözenekli Mangan Oksit Mikrokürelerin Benzil Alkol Oksidasyonu Çalışmalarında Kullanımı

Benzil alkol oksidasyonu çalışmalarında katalizör olarak kullanılan Pd@MnO_x mikroküreleri (80 mg) iki boyunlu cam reaktör içerisinde 0.1 mL BzOH ve 0.15 mL TBHP içeren 10 mL DEGDME çözücüsü içerisinde sonikasyon yardımıyla dağıtılmıştır. Ortama katalizör eklenmesiyle başlangıç anındaki dönüşüm miktarının belirlenmesi için sonikasyondan sonra steril enjektör ile ortamdan 50 µL kadar örnek alınarak analizlenmiştir. Reaktör ağzları, sızdırmayan silikon septumlarla kapatıldıktan sonra yağ banyosu içerisine oturtulmuş ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 80 °C'de 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Belirli aralıklarla ortamdan örnekler alınarak ultra santrifüj yardımıyla (Hettich®, Mikro 120 centrifuge) çöktürüldükten sonra süpernatanttan 20 µL kadar alınıp 5 mL 10/90 ACN/su (v/v) içerisinde dağıtılmıştır. Çözeltiden 5 µL alınıp analiz işlemi için Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi (HPLC, Shimadzu, Japan) cihazına gönderilmiştir. Cihaz ana ekipmanları UV dedektör (SPD-10 AV, Shimadzu, Japan) ve Phenomenex SphereClone 5 µm Silika (250 × 4.60 mm 5 µm) kolonudur. Mobil faz olarak pik ayrımlarının en iyi gözlemlendiği 10/90 ACN-/u (v/v) fazı kullanılmıştır. 214 nm dalga boyunda elde edilen piklerin altında kalan alanlardan % BzOH dönüşümü ve % seçicilik değerleri aşağıdaki (3.5) ve (3.6) formülasyonları kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ BzOH dönüşümü} = \left(\frac{C_0 - C_{BzOH}}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

$$\% \text{ Seçicilik} = \left(\frac{C_{BzCHO}}{C_0 - C_{BzOH}} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

C₀: BzOH başlangıç derişimi

C_{BzOH}: belirli bir süredeki dönüşen BzOH derişimi

C_{BzCHO}: belirli bir süredeki oluşan BzCHO derişimi

TON ve TOF değerleri ise aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$TON = \frac{\text{Harcanan reaktantların mol sayısı}}{\text{Katalizördeki aktif bölgelerin mol sayısı}} \quad (3.7)$$

$$TOF = \frac{TON}{\text{Reaksiyon süresi (saat)}} \quad (3.8)$$

Reaksiyon hızına, BzOH dönüşüm ve BzCHO oluşum yüzdelere etki eden parametrelerin tarama çalışmaları yapılmıştır ve bu parametreler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. BzOH oksidasyonu deney koşulları, deney parametreleri ve çalışma aralığı [178].

Deneysel koşullar	Parametreler	Çalışma aralığı
Reaksiyon hacmi: 10 ml	BzOH derişimi (mM)	50, 100, 200
Karıştırma hızı: 400 rpm	Katalizör miktarı (mg)	40, 80, 160
Sıcaklık: 80 °C	% Pd NP yüklemesi	1.25, 2.5, 5
Süre: 4 saat	TBHP derişimi (mM)	75, 150, 300

3.6.4. Oksidasyon Çalışmaları Tekrar Kullanılabilirlik Testleri

Su oksidasyonu çalışmalarında kullanılan katalizörlerin ($\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$, $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$, referans olarak kullanılan $\text{IrO}_2@\text{SiO}_2$ ve IrO_2 NP'leri) tekrar kullanılabilirlik testleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon koşulları ve parametreleri; 5 mL reaksiyon hacmi, 400 rpm karıştırma hızı, 20 mg katalizör miktarı, 200 mM NaIO_4 derişimi ve %5 IrO_2 NP yüklemesi olarak belirlenmiştir. 1 saatlik bir tur reaksiyon sonrasında katalizörler santrifüj yardımıyla (5000 rpm, 5dk) ortamdan ayrılarak 5 kez suyla yıkanmıştır. Taze hazırlanan NaIO_4 çözeltisi ve katalizör tekrar azotlanarak ikinci tur deney ilk turda olduğu gibi başlatılmış ve sonuçlar analizlenmiştir. Bu işlem 5 kez tekrarlanmıştır.

Benzil alkol oksidasyonu tekrar kullanılabilirlik testlerinde ise katalizör olarak en yüksek dönüşüm ve oluşum yüzdesine sahip $\text{Pd}@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikroküreleri belirlenmiştir. Deney koşulları 100 mM BzOH başlangıç derişimi, 150 mM TBHP derişimi, 80 mg katalizör, 10 mL reaksiyon hacmi, 400 rpm karıştırma hızı, 80 °C reaksiyon sıcaklığı ve 6 saat süre

olarak belirlenmiştir. Reaksiyon başlangıcında ve sonunda alınan örnekler analizlendikten sonra katalizör santrifüj yardımıyla (5000 rpm, 5 dk) ortamdan ayrılmış ve 3 kez DEGDME ile yıkanmıştır. Yıkanan partiküller aynı deney ortamı hazırlanarak tekrar reaksiyona koyulmuştur ve bu işlemler 5 kez tekrarlanarak testler tamamlanmıştır.

3.7. Süperkapasitör Uygulamaları

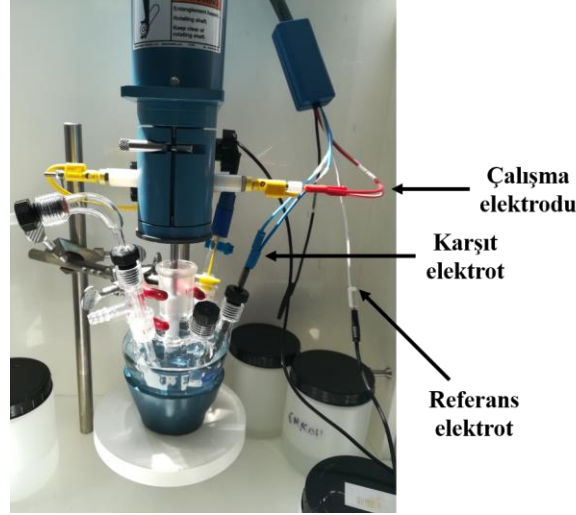
3.7.1. Materyal

Üçlü elektrot sisteminde (Rotating Disk) kaplama materyalini hazırlamada kullanılan 2-propanol, ikili elektrot konfigürasyonunda elektrolit çözeltisi olarak kullanılan potasyum hidroksit (KOH) ve bağlayıcı olarak kullanılan %60'lık politetrafluroetilen (PTFE) Merck firmasından alınmıştır. İletkenliği arttırmada katkı olarak karbon siyahı Super C65 Carbon kullanılmıştır. Saf su Direct-Q®3 UV System, Millipore S.A.S, Molsheim, France (18.2 MΩ cm) cihazından alınmıştır.

3.7.2. h-MnO_x Mikrokürelerin ve h-MnO_x/rGO Kompozitlerin Elektrokimyasal Analizleri

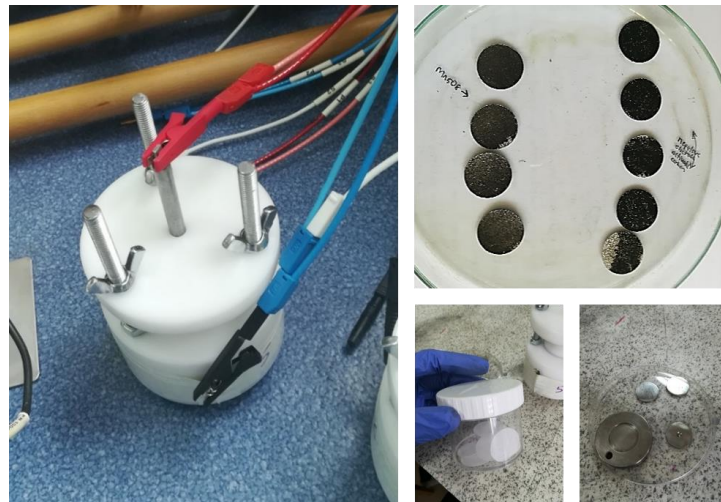
Tez çalışması kapsamında sentezlenen h-MnO_x mikrokürelerin ve h-MnO_x/rGO kompozitlerin elektrokimyasal analizlerini yapmak amacıyla öncelikle elektrokimyasal hücreler hazırlanmıştır. Ön ölçümler için kullanılan üçlü elektrot sisteminde, referans elektrot olarak Hg/HgO (KOH çözeltisi içerisinde), karşıt elektrot olarak grafit, çalışma elektrodu olarak ise h-MnO_x mikroküreleri ile kaplanan camsı karbon (glassy carbon) elektrot kullanılmıştır. Kaplama işlemi için, 50 mg h-MnO_x, 8 mL saf su, 2 mL isopropanol, 10 mg karbon siyahı (Printex Lab) ve 200 µL nafion çözeltisi (isopropanol içerisinde, 5%w/w) buz banyosu içerisinde 30 dk prop sonikasyon yardımıyla homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Karşımdan 10 µL camsı karbon siyahı yüzeyine damlatılarak UV ışık altında 10 dk kurutulmuştur.

Elektrolit çözeltisi olarak 1 M KOH çözeltisi kullanılmıştır ve ölçümlerden önce sistemden 10 dk boyunca N₂ gazı geçirilmiştir. CV analizleri -0.6-0.6 V aralığında, 10-200 mV/s tarama hızında, GCD analizleri 3, 6, 12, 25 ve 50 mA değerlerinde ölçülmüştür. Üçlü elektrot sistemine ait görsel Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. Üçlü elektrot sistemi.

İkili elektrot sisteminde ise çalışma elektrodu olarak aktif malzeme karışımıyla kaplanan Nikel köpük (Ni-foam) kullanılmıştır. Aktif malzeme, karbon siyahı ve bağlayıcı (PTFE) sırasıyla ağırlıkça 80:10:10 oranına göre karıştırılarak elde edilen macunsu yapı Ni köpük üzerine sıvanmıştır. Pres yardımıyla 18 mm çapında dairesel olarak kesilip oda sıcaklığında kurutulmuştur. Asimetrik SC konfigürasyonu olarak tasarlanan sistemde anot malzemesi olarak ise ticari aktif karbon elektrodu benzer şekilde (80:10:10 %w/w) hazırlanmıştır. Separatör olarak cam elyafı (fiberglass), elektrolit çözeltisi olarak ise 1 ve 6 M'lık KOH çözeltisi kullanılmıştır. Asimetrik SC konfigürasyonunda kullanılan ikili elektrot sistemi ve hazırlanan elektrotlar Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Asimetrik iki elektrotlu SC konfigürasyonu ve kullanılan elektrot, separatör ve paslanmaz çelik hücre sistemleri.

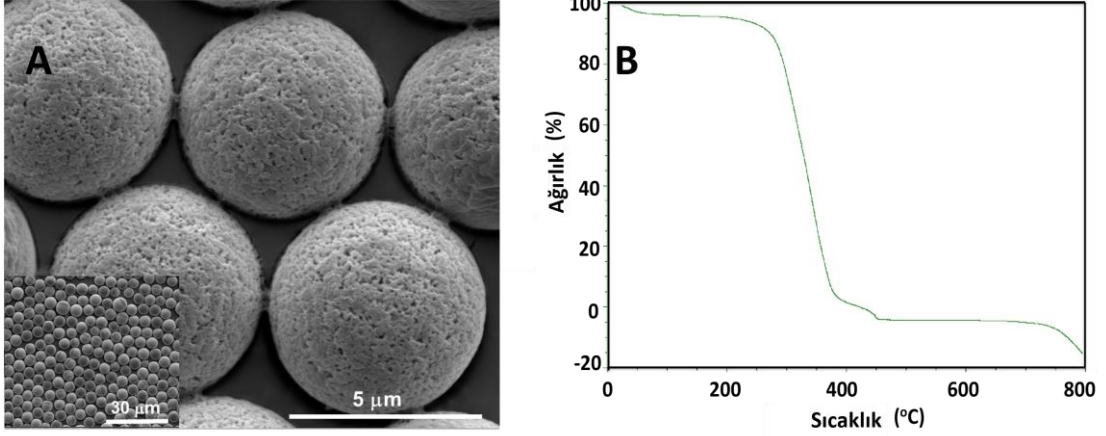
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında monodispers-gözenekli mangan oksit mikroküreleri kalıp destekli indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen mikroküreler amino gruplarıyla türevlendirilerek IrO_2 NP'ler ve Pd NP'ler ile dekore edilmiştir. Ayrıca içi boş formda mikroküreler sentezlenerek rGO ile kompozitleri hazırlanmıştır. Mikrokürelerin düz formlarının, dekore edilmiş formlarının ve kompozitlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. IrO_2 @ MnO_x mikroküreleri su oksidasyonu uygulamalarında, Pd@ MnO_x mikroküreleri benzil alkol oksidasyonu uygulamalarında katalizör olarak kullanılmıştır. Oksidasyon çalışmalarında kullanılan katalizör türü ve miktarı, NP yükleme yüzdesi, oksidant derişimi gibi parametrelerin reaksiyon oluşum hızına etkileri incelenmiştir. h- MnO_x ve kompozit yapıları ise süperkapasitörlerde pozitif elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu amaçla döğüsel voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktiviteleri ve elektrokimyasal analizleri incelenen MnO_x mikrokürelerinin enerji uygulamaları açısından yüksek verime sahip, maliyet açısından uygun ve çevreyle uyumlu malzemeler olduğu görülmüştür.

Tez çalışmasının bu bölümünde raporlanan sonuçlar [123, 176, 178] numaraları ile refere edilen yayınlarda basılmıştır ve bu makalelerdeki sonuç ve şekiller tez yazım aşamasında kullanılmıştır.

4.1. Monodispers-Gözenekli MnO_x Mikrokürelerin Karakterizasyon Çalışmaları

Monodispers-gözenekli MnO_x mikroküreleri kalıp destekli indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentez temel olarak 2 basamaktan oluşmaktadır [184]. İlk olarak KMnO_4 öncülü kullanılarak hazırlanan sulu çözelti içerisinde mangan oksit nanopartikülleri kalıp materyali olan poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri üzerine adsorplatılmıştır. Sonarsında ise HNO_3 kullanılarak indirgeme işlemi gerçekleştirilmiş ve nanopartiküllerin kalıp materyaline üzerine güçlü bir şekilde adsorplanması sağlanmıştır. Elde edilen poli(MAA-co-EDMA)/ MnO_x kompozit mikroküreleri 380-560 °C sıcaklık aralığında, 1 °C/dk artış hızıyla hava ortamında 4 saat kalsine edilmişlerdir. Böylelikle yapıdan polimerik yapı uzaklaştırılmış ve monodispers-gözenekli MnO_x mikroküreleri elde edilmiştir. Şablon olarak kullanılan poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları ve termo gravimetrik analizine (TGA) ait grafik Şekil 4.1'de verilmiştir.

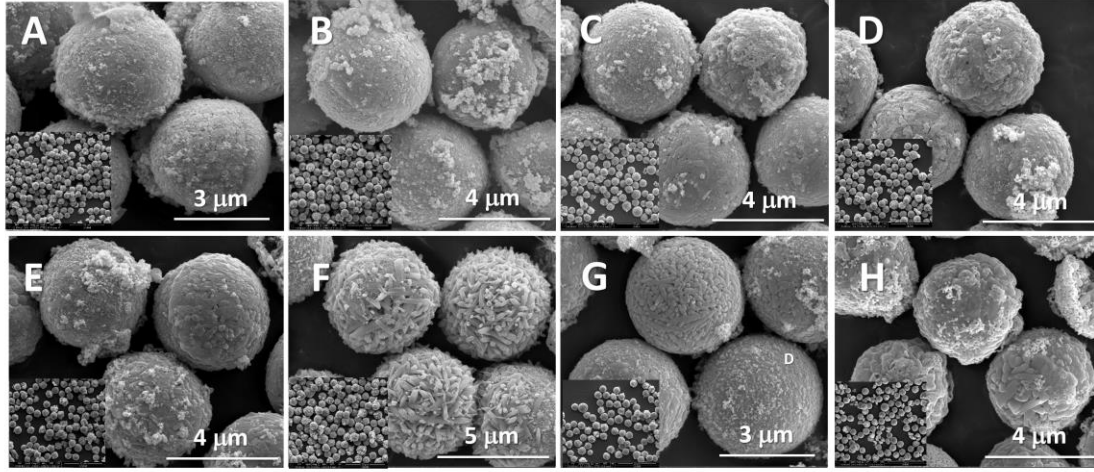


Şekil 4.1. (A) Kalıp materyali olarak kullanılan poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: x20000, çoklu partikül görüntüsü x4000 (B) poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerine ait TGA eğrisi. Isıtma hızı: 10 °C/dk, hava akış hızı: 100 ml/dk [123].

Şekil 4.1 (A)'daki poli (MAA-co-EDMA) mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları kullanılarak hesaplanan ortalama boyut ve boyut dağılımı varyasyon katsayısı (% CV) değerleri sırasıyla 5.3 µm ve % 4 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.1 (B)'de ise poli (MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin TGA eğrisi verilmiştir. Kalıp materyalinin termal olarak bozunması 250–450 °C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Kalıp materyalinin termal bozunması ve mangan oksidin erime davranışı (535 °C MnO₂'nin erime noktası), kalsinasyon sonrası elde edilen MnO_x mikrokürelerinin hem gözeneklilik özelliklerini hem de yüzey morfolojisini etkileyen faktörler olarak değerlendirilmiştir. Bu faktörler dikkate alınarak poli(MAA-co EDMA)/MnO_x kompozit mikrokürelerinin kalsinasyon sıcaklığı 380 ile 560 °C arasında değiştirilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda (380, 410, 430, 450, 470, 500, 530 ve 560 °C) kalsine edilen MnO_x mikrokürelerine ait boyut dağılımını ve yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları 3'lü partikül ve uzaktan çoklu partikül gösterimi olarak Şekil 4.2'de verilmiştir.

Şekil 4.2'de verilen SEM fotoğrafları incelendiğinde partiküllerin düzgün küresel formda ve dar bir boyut dağılımına sahip oldukları görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen partiküllere ait ortalama boyut ve boyut dağılımı varyasyon katsayısı (% CV) değerleri SEM fotoğrafları baz alınarak hesaplanmış ve Çizelge 4.1'de verilmiştir.

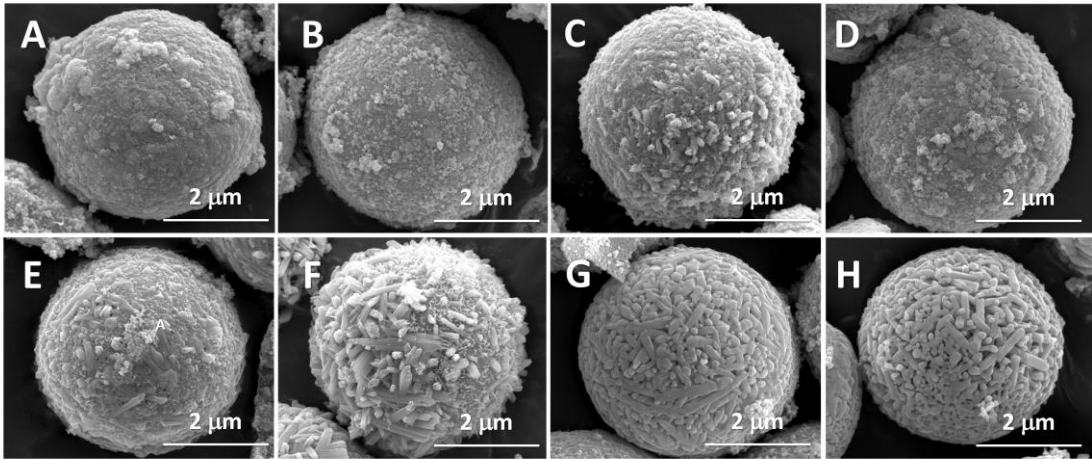


Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen MnO_x mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Kalsinasyon sıcaklığı ($^{\circ}C$) ve büyütme oranları: (A) 380, x30000, (B) 410, x27000, (C) 430, x27000, (D) 450, x28000, (E) 470, x27000, (F) 500, x22143, (G) 530, x30000, (H) 560, x27000. İç kısımdaki çoklu partikül görüntüleri için büyütme oranları: (A) x4000, (B)-(H) x5000. Sentez koşulları $KMnO_4$ derişimi: 20 mg/ml, poli(MAA-co EDMA) mikroküre derişimi: 4 mg/ml, reaksiyon hacmi: 25 ml, bazık ortam: pH 8, 350 rpm, 24 saat, asidik ortam: HNO_3 derişimi: 2.46% w/w, 350 rpm, 24 saat, kalsinasyon: 4 saat hava ortamı, ısıtma hızı: 1 $^{\circ}C/dk$ [123].

Çizelge 4.1. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen partikül boyut özellikleri [123].

Kalsinasyon Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	Ortalama partikül boyutu (D_p , μm)	Boyut dağılımı varyasyon katsayısı (% CV)
380	3.70	5.44
410	3.80	5.91
430	3.86	5.91
450	3.67	6.80
470	3.74	6.90
500	3.80	6.80
530	3.70	6.60
560	3.70	6.50

Kalsinasyon sıcaklığındaki değişime rağmen elde edilen partiküllere ait ortalama boyut ve CV değerleri arasında belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir. CV değerlerinin % 5 civarında olması partiküllerin tek bir boyut dağılımına sahip olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca değişen kalsinasyon sıcaklıklarında yüzey morfolojisindeki değişimi daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla partiküllerin tekli SEM görüntüleri de alınmıştır ve Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen MnO_x mikrokürelerine ait tekli SEM fotoğrafları. Kalsinasyon sıcaklığı ($^{\circ}C$) ve büyütme oranları: (A) 380, x52000, (B) 410, x50000, (C) 430, x47000, (D) 450, x50000, (E) 470, x55000, (F) 500, x44688, (G) 530, x55000, (H) 560, x55000 [123].

Kalsinasyon sıcaklığındaki değişimin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi Şekil 4.3'te verilen SEM fotoğraflarından açık bir şekilde anlaşılmaktadır. 380 ve 410 $^{\circ}C$ 'de kalsinasyon sonucu elde edilen MnO_x mikrokürelerin yüzeyi gözenekli yapıdadır ancak nanoçubuk benzeri yapılar yüzeyde gözlemlenmezken, 430, 450 ve 470 $^{\circ}C$ 'de kalsine edilen mikrokürelerin yüzeylerinde nanoçubuk yapılarının oluşmaya başladığı görülmüştür. 530 ve 560 $^{\circ}C$ 'lerde ise mikroküre yüzeyinin nanoçubuk yapılarıyla tamamen kaplı olduğu görülmüştür. Bu sıcaklık değerlerinde nanoçubuk yapılarının oluşması, MnO_2 'nin erime sıcaklığı (535 $^{\circ}C$) aralığında olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.3 'te verilen SEM görüntüleri yardımıyla, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen MnO_x mikrokürlerinin yüzeylerindeki atomik kompozisyonu belirlemek amacıyla EDX

analizleri de gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Kalsinasyon sonrası yüzeyde beklenen Mn ve O atomları ile beraber kalıp materyalinden gelen C atomu da tespit edilmiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığına rağmen yüzeylerdeki C atomunun % ağırlık olarak çok fazla değişmediği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen MnO_x mikrokürelerinin EDX analiz sonuçları [123].

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	C	O % w/w	Mn
380	7.31	37.63	55.05
410	5.01	34.69	60.29
430	5.84	38.71	55.45
470	5.90	46.16	47.94
500	6.27	44.17	49.56
560	4.48	37.41	58.11

Kalsinasyon sıcaklığı ile beraber yapıdaki polimerik yapının ne kadarının ortamdaki uzaklaştırıldığı gravimetrik olarak da ölçülmüştür. poli(MAA-co-EDMA)/ MnO_x kompozit mikrokürelerinin kalsinasyon öncesi ve sonrası miktarları Çizelge 4.3’te verilmiştir. Kalsinasyon öncesinde kuru haldeki poli (MAA-co-EDMA)/ MnO_x kompozit mikrokürelerindeki MnO_x ‘in polimerik yapıya ağırlıkça yüzdesel oranı 40.1/59.9’dur. Kalsinasyon sonrası ise MnO_x mikrokürelerinde ağırlıkça %14.1 ile %20.1 arasında karbon temelli organik yapının kaldığı tespit edilmiştir. Kompozit mikrokürelerdeki polimetakrilat yapısının termal bozunmasından gelen organik kısmın kalsinasyon aşamasında MnO_x yapısından tam olarak uzaklaştırılmadığı anlaşılmıştır.

Çizelge 4.3. poli (MAA-co-EDMA) mikroküreleri üzerine MnO_x adsorpsiyonu ve kalsinasyon sonrası MnO_x mikrokürelerin yapısındaki toplam karbonize yapı ve MnO_x bileşimine ait gravimetrik veriler [123].

MnO_x nanoyapılarının poli (MAA-co-EDMA) mikroküreleri üzerine adsorpsiyonu

poli (MAA-co-EDMA) M_S (yükleme yapılan seed miktarı, g)	poli (MAA-co-EDMA) kompozit mikroküreleri M_D (adsorpsiyon sonrası kuru partikül miktarı, g)	Adsorpsiyonla yüklenen MnO_x miktarı $M_L = M_D - M_S$ (g)
0.10	0.167	0.067

**poli (MAA-co-EDMA)/ MnO_x kompozit mikrokürelerinin kalsinasyon sonrası
gravimetrik ölçümleri**

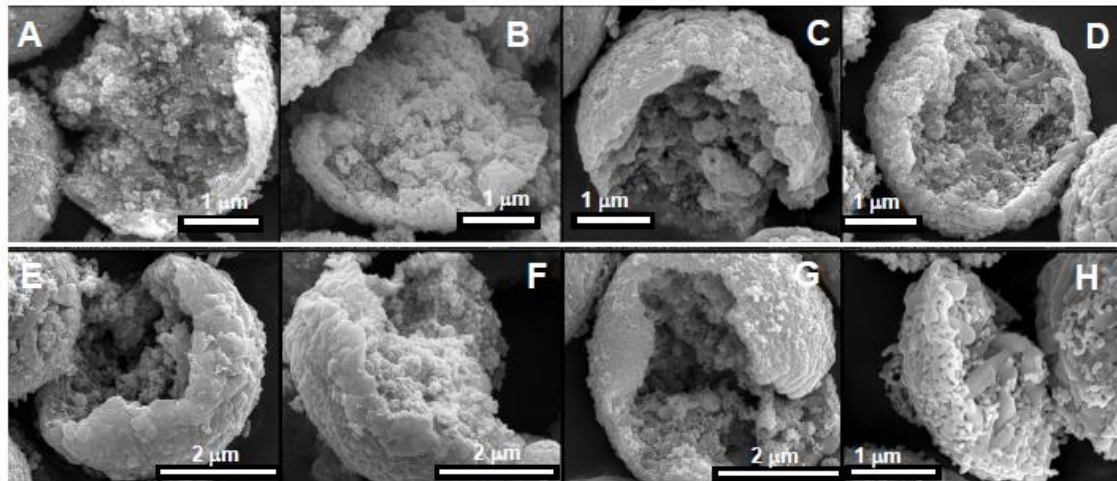
Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	380	410	450	500	560
M_T (g)	0.084	0.087	0.078	0.082	0.081
M_C (g)	0.017	0.019	0.011	0.014	0.014
M_M/M_C (%)	79.8/20.2	78.2/21.8	85.9/14.1	83.0/17.0	82.7/17.3

M_T (g): Kalsinasyon sonrası MnO_x ve karbonize yapının bir arada olduğu toplam MnO_x mikroküre miktarı

M_C (g): Kalsinasyon sonrası yapıda kalan karbonize yapının miktarı, $M_C = M_T - M_L$

M_M/M_C (%): MnO_x mikrokürelerindeki MnO_x 'in karbon bazlı organik yapıya ağırlıkça yüzdesel oranı

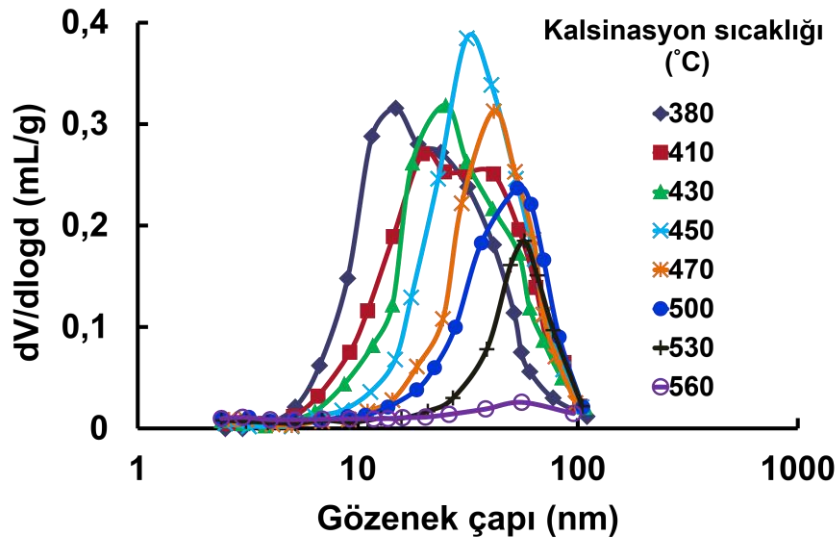
Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen mikrokürelerin kırılmış formları ile çekilen SEM fotoğrafları, bütün mikrokürelerin makro gözenekliliğe sahip bir iç yapıda olduklarını ve içi boş mikroküreler şeklinde olmadığını göstermiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kırılmış formda MnO_x mikrokürelerine ait iç yapılarını gösteren SEM fotoğrafları. Kalsinasyon sıcaklığı (°C) ve büyütme oranları:

(A) 380, x50000, (B) 410, x50000, (C) 430, x50000, (D) 450, x50000, (E) 470, x55000, (F) 500, x50000, (G) 530, 55000, (H) 560, x70000 [123].

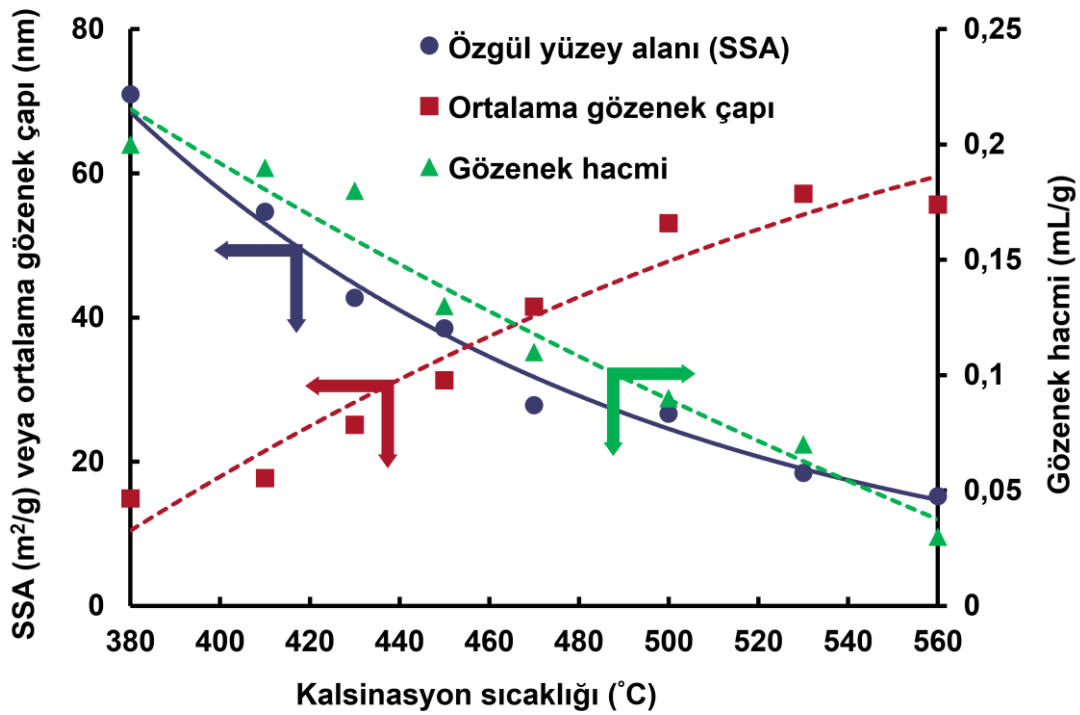
Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen MnO_x mikrokürelerine ait gözenek boyut dağılımına ait grafik Şekil 4.5'te verilmiştir. Hem mezogözenekleri hem de makro gözenekleri içeren en yüksek mezogözenek hacmi ve en geniş gözenek çap dağılımı, en düşük kalsinasyon sıcaklığında (380 °C) elde edilen MnO_x mikrokürelerinde gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek elde edilen MnO_x mikrokürelerine ait gözenek boyut dağılımı grafiği [123].

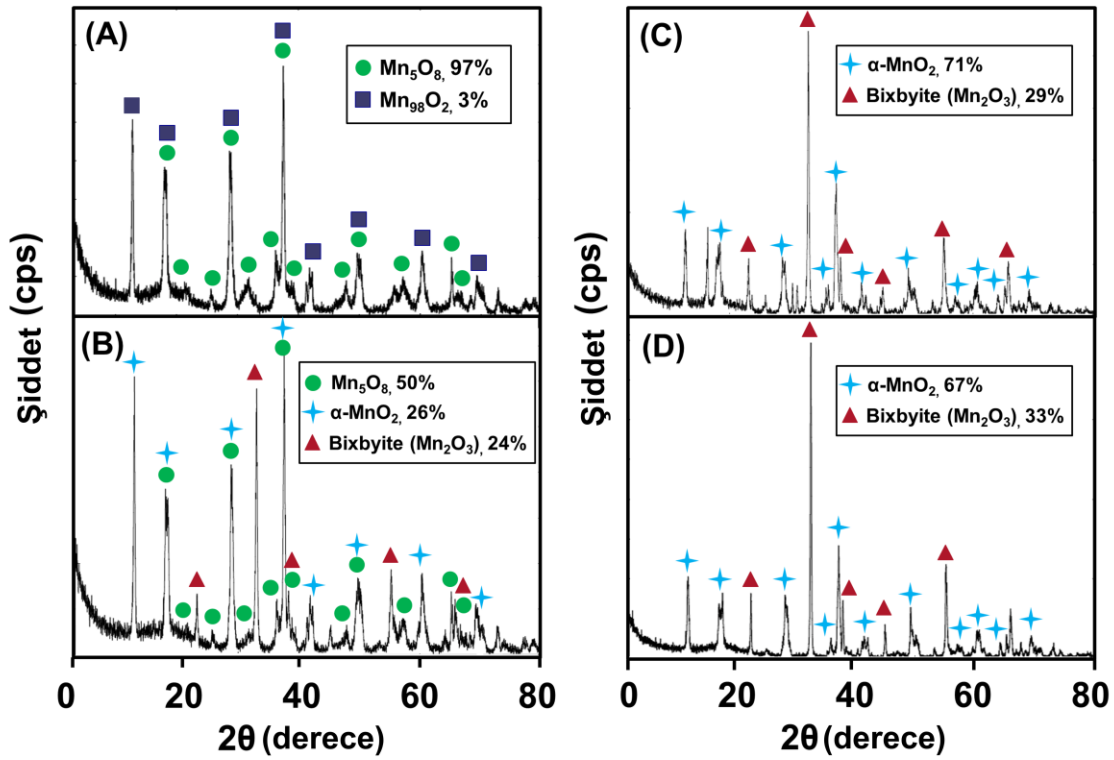
Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla beraber gözenek çapı dağılımı sağa doğru kaymış ve daralma eğilimi göstermiştir. Bu, artan kalsinasyon sıcaklığı ile mezogözeneklerin hacimsel oranının azaldığını ve ortalama gözenek çapının arttığını göstermiştir. Mezogözenek kısmı, 500 °C'den daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında ise neredeyse hiç gözlemlenmemiştir. MnO_2 'nin erime noktasına (535 °C) çok yakın olan 530 °C'deki kalsinasyon ile elde edilen MnO_x mikrokürelerin iç yapısı ise neredeyse tamamen makrogözeneklidir. 560 °C'deki kalsinasyon sıcaklığı ile elde edilen MnO_x mikrokürelerin gözenek hacimleri oldukça düşüktür ve iç yapısı tamamen makrogözeneklidir. MnO_x mikrokürelerinin özgül yüzey alanı (SSA), ortalama gözenek boyutu ve gözenek hacminin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi Şekil 4.6'da

gösterilmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla SSA ve gözenek hacmi azalırken ortalama gözenek çapı artmıştır.



Şekil 4.6. MnO_x mikrokürelerinin özgül yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu ve gözenek hacminin kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi [123].

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (410, 450, 500 ve 560 °C) elde edilen monodispers-gözenekli MnO_x mikrokürelerine ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Mikrokürelerin genel olarak 3 kristalin fazda olduğu görülmüştür. 2θ’nın 12.71°, 18.11°, 28.81°, 37.51°, 42.11°, 49.91°, 56.21°, 60.71°, 65.131°, 70.751° ve 74.16° açılarında meydana gelen piklerin tetragonal fazın α-MnO₂ (JCPDS veri dosyası 00-044-0141) kırınımına karşılık geldiği belirlenmiştir. 23.171°, 32.901°, 37.421°, 45.0701°, 55.1161° ve 65.711° açılarında meydana gelen piklerin, kübik biksibit fazının Mn₂O₃ (JCPDS veri dosyası 01-089-2809) kırınımından kaynaklanmaktadır. 21.661°, 28.82°, 31.611°, 36.331°, 39.121°, 47.951°, 65.141° ve 68.241°’de meydana gelen pikler, monoklinik fazın Mn₅O₈ (JCPDS verileri dosya 00-039-1218) kırınımına karşılık gelmektedir. Bu fazlara ek olarak Mn₉O₂ fazı ise çok düşük derişimde, sadece en düşük kalsinasyon sıcaklığı ile elde edilen mikrokürede gözlemlenmiştir.

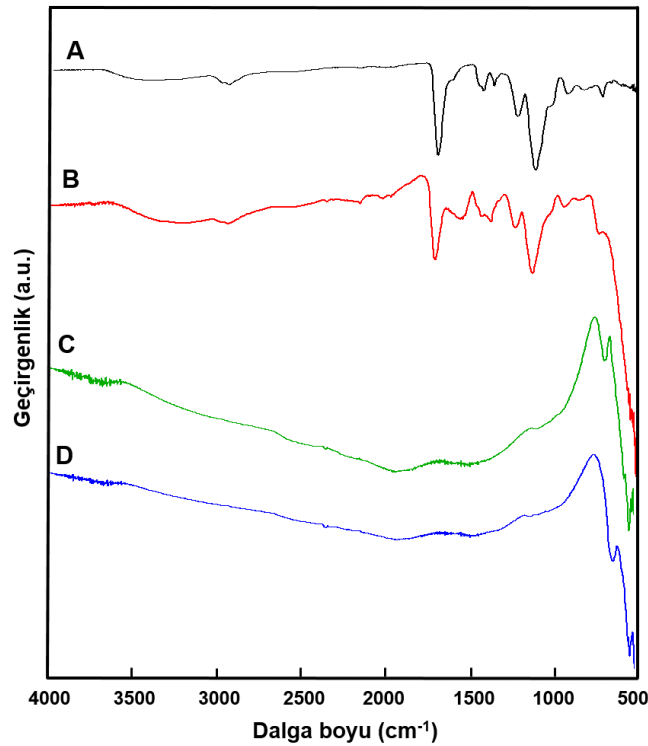


Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek elde edilen MnO_x mikrokürelerine ait XRD desenleri. Kalsinasyon sıcaklığı ($^{\circ}C$): (A) 410, (B) 450, (C) 500, (D) 560 [123].

Nicel faz analizi, XRD standart analizlerinde mevcut Referans Yoğunluk Oranı (RIR) yöntemine göre yapılmıştır ve Şekil 4.7’de belirtilmiştir. Buna göre 410 $^{\circ}C$ ’deki kalsinasyon ile elde edilen numunenin bileşimi, %97 Mn_5O_8 ve %3 $Mn_{98}O_2$ olarak belirlenmiştir. 450 $^{\circ}C$ kalsinasyon sıcaklığı ile elde edilen numunede Mn_5O_8 fazı daha düşük bir derişimde (%50) gözlemlenirken, %26 derişim oranında α - MnO_2 fazını da içermektedir. MnO_x mikrokürelerinin α - MnO_2 içeriği, kalsinasyon sıcaklığının artırılmasıyla beraber artmıştır ve 500 $^{\circ}C$ kalsinasyon sıcaklığında en yüksek α - MnO_2 içeriğine (%71) ulaşılmıştır. Numunenin %29’luk kısmı ise Mn_2O_3 fazıdır. Kalsinasyon sıcaklığı 560 $^{\circ}C$ ’ye çıkartıldığında ise bixsibit Mn_2O_3 içeriğinin (%33) arttığı görülmüştür. Tez çalışmasında sentezlenen mangan oksit mikrokürelerini tanımlamak için, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak faz türlerinin değişmesi nedeniyle ‘ MnO_x ’ gösterimi tercih edilmiştir.

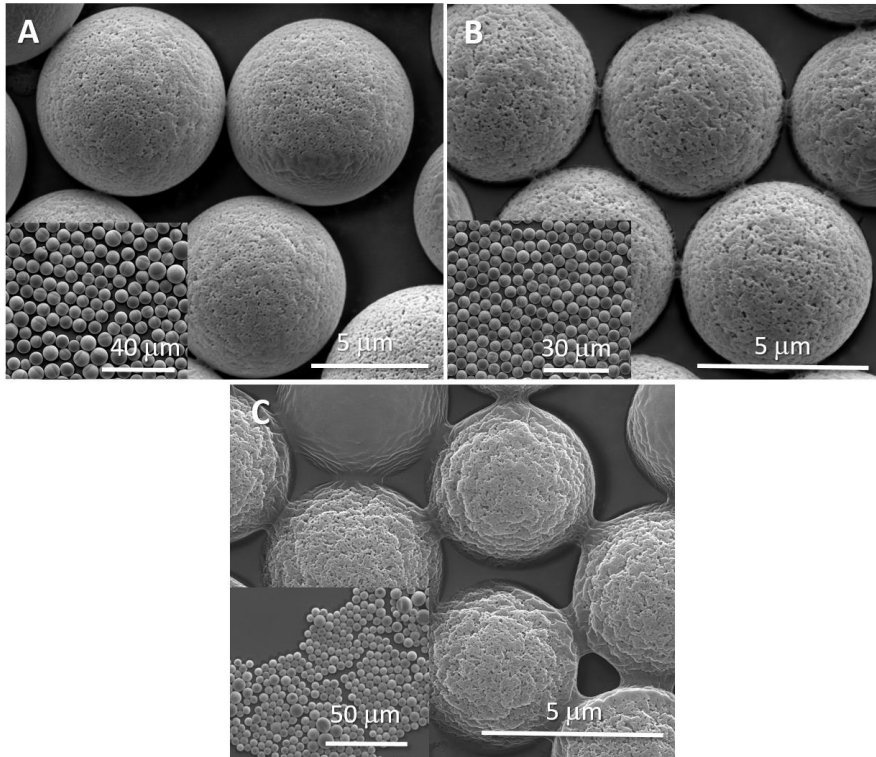
poli(MAA-co-EDMA) ve kalsinasyon sonrası elde edilen MnO_x mikrokürelerin FTIR spektrumları Şekil 4.8’de verilmiştir. poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin FTIR spektrumu incelendiğinde 3400 cm^{-1} ’deki geniş bant MAA’daki karboksil gruplarını

belirtmektedir. 2950 cm^{-1} 'deki pik C–H eğilmesini göstermektedir. 1720 cm^{-1} 'deki güçlü pik, karboksilik asit gruplarının C=O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1450 cm^{-1} 'deki pik, metil gruplarından kaynaklanan C–H eğilmesini göstermektedir. 1250 cm^{-1} 'deki pik, C–O gerilmesini belirtmektedir. 750 cm^{-1} 'deki zayıf pik ise, EDMA'daki reaksiyona girmemiş metakrilat gruplarından gelen C=C eğilmesi ile açıklanabilir. poli(MAA-co-EDMA)/MnO_x kompozit mikrokürelerinin FTIR spektrumu, poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerinki ile benzer özellikler göstermiştir. 750 cm^{-1} 'den daha düşük dalga boylarında gözlemlenen keskin bantlar, MnO_x kısmından gelen Mn–O gerilmesine bağlanmaktadır. 410 °C 'de kalsine edilerek elde edilen MnO_x mikrokürelerinin FTIR spektrumu incelendiğinde, 537 ve 570 cm^{-1} 'de güçlü absorpsiyon bantları olduğu ve 712 cm^{-1} 'deki pikin Mn–O gerilme titreşimleri olduğu belirlenmiştir. Bu bantlar MnO_x yapısının varlığını göstermektedir. 500 °C 'de kalsine edilerek elde edilen MnO_x mikrokürelerinin FTIR spektrumu ise 410 °C 'deki ile benzer yapıdadır. 533 , 560 ve 658 cm^{-1} 'deki bantlar Mn-O gerilme titreşimleridir.



Şekil 4.8. FTIR spektrumları. (A) poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri, (B) poli(MAA-co-EDMA)/MnO_x kompozit mikroküreleri, (C) ve (D) 410 ve 500 °C 'de kalsine edilerek elde edilen MnO_x mikroküreleri [123].

MnO_x mikrokürelerinin ortalama boyut değerini kontrol eden en önemli parametrelerden biri poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin ortalama boyutudur. Çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyon yöntemiyle monomer/tohum lateks oranı değiştirilerek farklı ortalama boyut değerlerine sahip gözenekli poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler sentezlenmiştir. Bu yöntemde, poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin boyutunu kontrol eden anahtar parametre monomer/tohum lateks oranıdır [185, 186]. Farklı ortalama boyut değerlerine sahip poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin boyut dağılımını ve yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı monomer/tohum lateks oranlarıyla sentezlenen poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin SEM fotoğrafları. Monomer/tohum lateks oranı (mL/g): (A) 10, (B) 20, (C) 40. poli(GMA) lateks miktarı: 0.6-0.15 g arasında değişken, monomer fazı: 6.0 mL (EDMA: 4 mL, MAA: 2 mL), EB: 4 mL, polimerizasyon: 80 °C, 16 saat, 120 cpm. Büyütme oranları: (A) x14000 (x2500), (B) x20000 (x3000), (C) x20500 (x2000). İç kısımdaki çoklu partikül fotoğrafları için büyütme parantez içinde verilmiştir [123].

Boyut ve gözeneklilik özellikleri Çizelge 4.4’te verilmiştir. Monomer/tohum lateks oranı 10 ila 40 mL/g arasında değiştirilerek dar partikül boyut dağılımına (CV < %5.5) sahip, 4.5-7.1 µm boyut aralığındaki gözenekli poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri

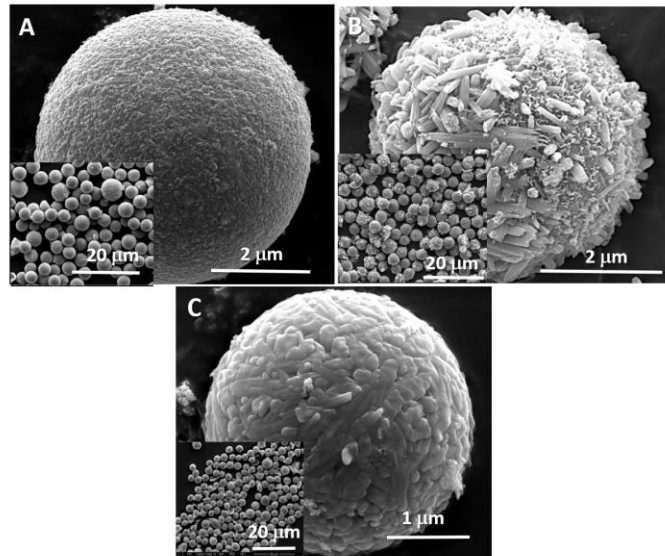
sentezlenmiştir. Artan monomer/tohum lateks oranı ile poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin ortalama boyutundaki azalma, daha yüksek sayıda tohum lateks partikülü ile sabit bir monomer hacminin kullanılmasıyla açıklanabilir [185, 186]. Farklı monomer/tohum lateks oranına sahip poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin gözeneklilik özelliklerinde önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Tez çalışması kapsamında yeterli derecede monomer dönüşümleri (ağırlıkça %82'den daha yüksek) elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. Farklı monomer/tohum lateks oranlarına göre sentezlenen poli (MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin boyut ve gözeneklilik özellikleri [123].

Monomer/tohum lateks oranı (ml/g)	C_M (% w/w)	Ortalama boyut (μm)	CV (%)	Vp (cc/g)	Ortalama gözenek boyutu (nm)	SSA (m^2/g)
10	91.2	4.5	5.2	0.20	20	77.0
20	88.3	5.3	4.0	0.23	20	83.0
40	82.8	7.1	5.5	0.24	20	82.8

CV: Boyut dağılımı varyasyon katsayısı, Vp: Gözenek hacmi, SSA: Özgül yüzey alanı, C_M : MAA ve EDMA'nın besleme miktarına bağlı olarak çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonundan elde edilen yüzde monomer dönüşümü

Farklı monomer/tohum lateks oranlarıyla sentezlenen poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler kullanılarak elde edilen MnO_x mikrokürelerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Farklı ortalama boyut değerlerine sahip poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri kullanılarak sentezlenen MnO_x mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin ortalama boyutu (μm): (A) 4.5, (B) 5.3, (C) 7.1. Büyütme oranları: (A) x39000 (x5000), (B) x46549 (x3426), (C) x64000 (x4000) [123].

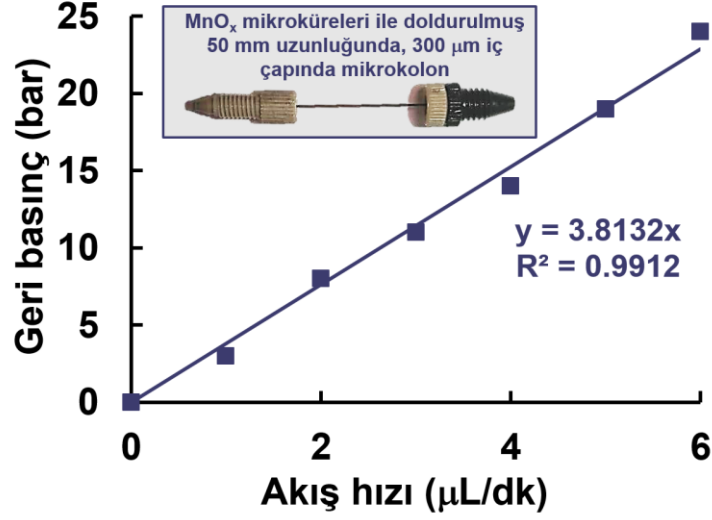
Boyut ve gözeneklilik özellikleri ise Çizelge 4.5'te verilmiştir. 3.2–5.1 μm boyut aralığına sahip MnO_x mikroküreleri, 4.5–7.1 μm boyut aralığındaki poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri kullanılarak elde edilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak daha büyük boyutlu poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler kullanılarak daha büyük boyutlu MnO_x mikroküreler elde edilmiştir. Başlangıç malzemesinin ortalama boyutunun değiştirilmesiyle MnO_x mikrokürelerinin gözeneklilik özelliklerinde ise önemli bir değişiklik olmamıştır.

Çizelge 4.5. Farklı ortalama boyut değerlerine sahip poli (MAA-co-EDMA) mikroküreleri kullanılarak sentezlenen MnO_x mikrokürelerinin boyut ve gözeneklilik özellikleri [123].

poli(MAA-co-EDMA)				Ortalama	
mikrokürelerinin ortalama boyut değeri (μm)	Ortalama boyut (μm)	CV (%)	Vp (cc/g)	gözenek boyutu (nm)	SSA (m^2/g)
4.5	3.2	7.1	0.09	40	16.4
5.3	3.8	6.8	0.09	53	26.7
7.1	5.1	6.9	0.10	41	16.7

CV: Boyut dağılımı varyasyon katsayısı, Vp: Gözenek hacmi, SSA: Özgül yüzey alanı

Kesikli moleküler ayırma uygulamalarında, MnO_x mikrokürelerinin büyük ortalama boyutu ve monodispers özellikleri, mikrokürelerin santrifüjleme ile sulu dağılım ortamlardan ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. MnO_x mikrokürelerinin büyük boyutlu, monodispers ve gözenekli yapıda olmaları, sürekli bir ayırma kolonunda uygun geçirgenliğe sahip sabit bir faz olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır. 410 °C kalsinasyon sıcaklığı ile elde edilen MnO_x mikroküreleri ile doldurulmuş bir mikro kolonun (300 μm iç çap ve 50 mm uzunluk) geri basıncının değişimi Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

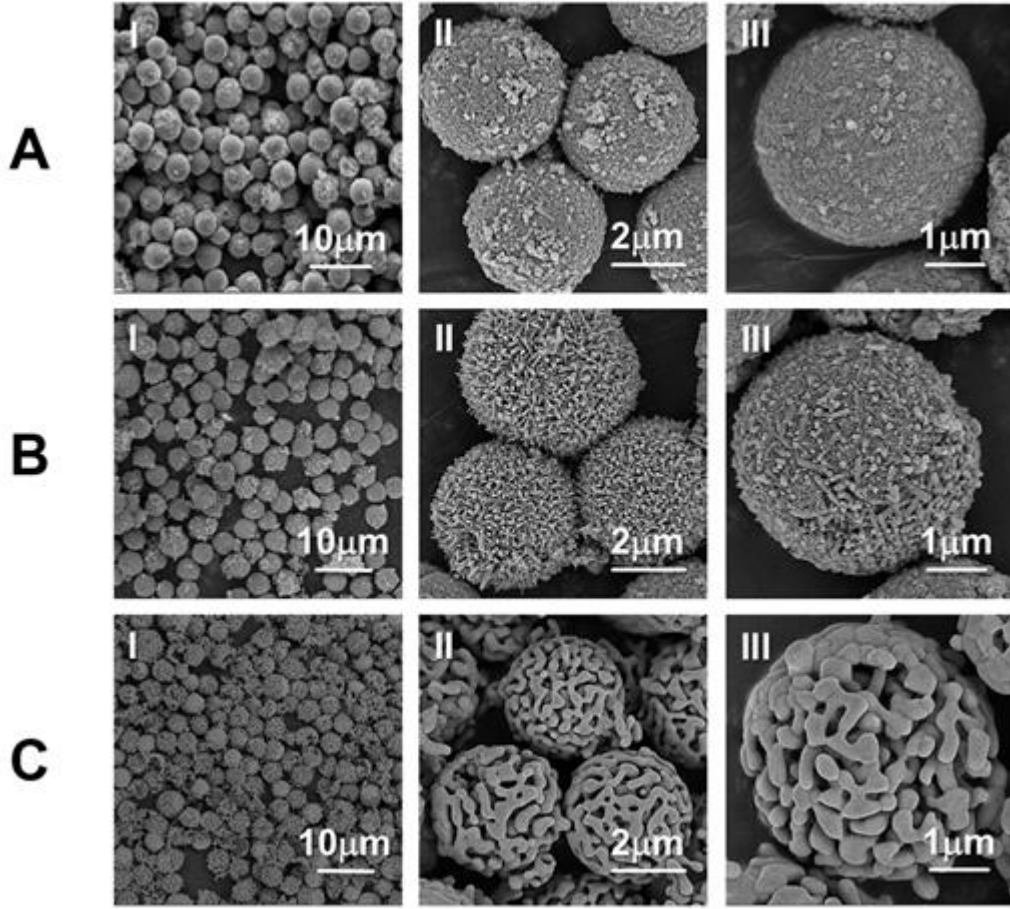


Şekil 4.11. 410 °C’de kalsinasyon sıcaklığı ile üretilen MnO_x mikroküreleri ile doldurulmuş bir mikrokolon için kolon geri basıncının mobil faz akış hızı ile değişimi. Mobil faz: pH 7.0, 50 mM fosfat tamponu [123].

Şekil 4.11’deki doğrusal eğilim, MnO_x mikrokürelerinin basınç altında önemli bir şekil deformasyonu göstermeyen, sert gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Mikrokolonun geçirgenliği, sentezlenen mikrokürelerin kolon ayırma uygulamalarında sabit faz olarak kullanılması için oldukça uygun olan Darcy denklemine göre geri basınç akış hızı eğrisi kullanılarak $2.79 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ olarak hesaplanmıştır [187]. Bu özellikler, geliştirilen yöntem ile sentezlenen MnO_x mikrokürelerinin birçok açıdan kullanımına olanak sağlamaktadır.

4.2. IrO₂ NP’ler ile Dekore Edilen Monodispers-Gözenekli MnO_x Mikrokürelerin Karakterizasyon Çalışmaları

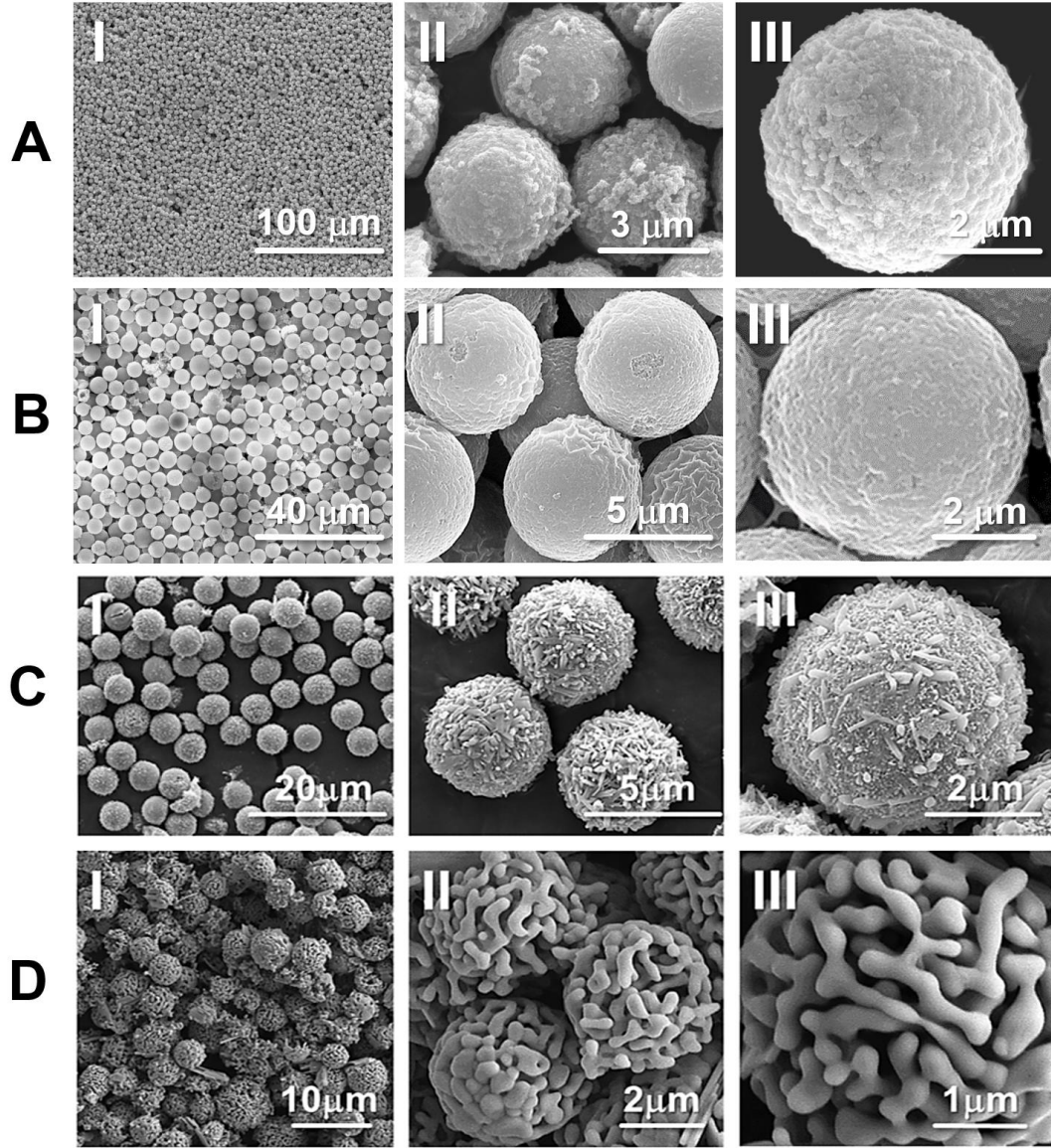
Su oksidasyonu çalışmalarında, poli(MAA-co-EDMA)/MnO_x kompozit mikrokürelerinin sırasıyla 410, 500 ve 700 °C’de kalsine edilmesiyle oluşan monoklinik Mn₅O₈, tetragonal α-MnO₂ ve kübik biksibit Mn₂O₃ fazları ve bu mikrokürelerin IrO₂ NP’ler ile dekore edilmiş formları (IrO₂@Mn₅O₈, IrO₂@MnO₂, IrO₂@Mn₂O₃) katalizör olarak kullanılmıştır. Düz Mn₅O₈, MnO₂ ve Mn₂O₃ mikrokürelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Sentezlenen mikroküreler küresel formda olup, dar boyut dağılımına sahip ve monodispersitler.



Şekil 4.12. (A) Mn₅O₈, (B) MnO₂ ve (C) Mn₂O₃ mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: (I) x2500, (II) x29000, (III) x40000. Büyütme oranları: (I) x2500, (II) x30000, (III) x40000 [176].

Düz formdaki mikrokürelerin SEM fotoğrafları incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının artışıyla beraber yüzey morfolojisinin değiştiği açıkça görülmüştür. Mn₅O₈ mikroküre yüzeyi daha düz bir yapıda iken, MnO₂'nin yüzeyi daha girintili çıkıntılıdır ve nano çubuk benzeri yapılar mevcuttur. Mn₂O₃ mikrokürelerinin yüzeyi ise krater benzeri gözeneklere sahiptir ve yüksek kalsinasyon sıcaklığının etkisiyle nano çubuk yapılarının eridiği görülmüştür.

IrO₂ NP'ler ile dekore edilmiş mikrokürelerin (IrO₂@Mn₅O₈, IrO₂@MnO₂, IrO₂@Mn₂O₃) ve referans malzeme olarak kullanılan IrO₂@SiO₂ mikrokürelerin SEM fotoğrafları ise Şekil 4.13'te verilmiştir. Bu mikrokürelerin de düzgün küresel formda ve dar boyut dağılımına sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.13. (A) IrO₂@Mn₅O₈, (B) IrO₂@SiO₂, (C) IrO₂@MnO₂ ve (D) IrO₂@Mn₂O₃ mikrokürelere ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: (A) (I) x1000, (II) x29000, (III) x40000, (B) (I) x2500, (II) x20000, (III) x40000, (C) (I) x2500, (II) x29000, (III) x40000, (D) (I) x2500, (II) x30000, (III) x40000 [176].

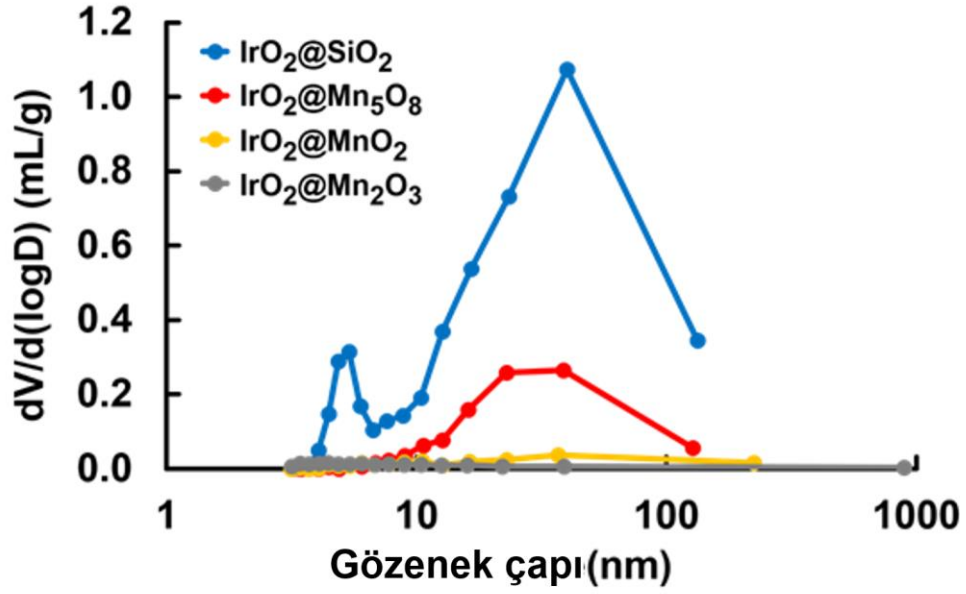
Düz ve IrO₂ NP'ler ile dekore edilmiş haldeki MnO_x mikrokürelere ilişkin gözeneklilik özellikleri, ortalama boyut ve CV değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. MnO₂ ve Mn₂O₃ mikroküre yüzeyleri Mn₅O₈'e göre daha büyük gözeneklere sahiptir. IrO₂@Mn₅O₈, IrO₂@MnO₂ ve IrO₂@Mn₂O₃ mikrokürelere ise benzer boyut dağılım özellikleri sergilemektedir.

Çizelge 4.6. Düz ve IrO₂ NP'ler ile dekore edilmiş formdaki MnO_x mikrokürelerinin boyut ve gözeneklilik özellikleri [176].

Mikroküre	Ortalama boyut (µm)	CV (%)	Gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹)	Ortalama gözenek boyutu (nm)	SSA (m ² g ⁻¹)	Ir içeriği (%)
Mn ₅ O ₈	3.7	5.2	0.18	18.2	58.3	-
MnO ₂	3.7	5.1	0.08	57.2	22.5	-
Mn ₂ O ₃	3.0	6.4	0.03	60.4	10.5	-
IrO ₂ @Mn ₅ O ₈	3.5	5.3	0.14	38.6	27.7	4.8
IrO ₂ @MnO ₂	3.4	5.1	0.03	22.3	6.0	4.6
IrO ₂ @Mn ₂ O ₃	3.1	6.5	0.01	15.9	9.3	4.5
IrO ₂ @SiO ₂	4.7	5.2	0.81	40.0	133.9	5.0

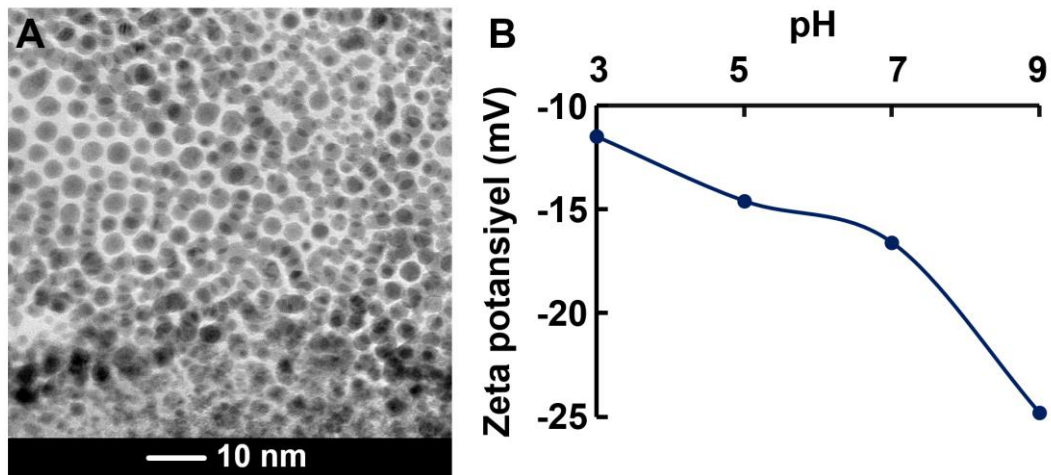
IrO₂ NP'ler ile dekore edilmiş mikrokürelerdeki Ir içeriği ICP-MS analizi ile tespit edilmiştir ve Çizelge 4.6'da verilmiştir. IrO₂@Mn₅O₈ mikroküreleri üzerine ağırlıkça %2.5, %5 ve %10 Ir yüklemeleri yapılmıştır ve ICP-MS analiz sonuçlarına göre yükleme yüzdeleri sırasıyla 4.5, 4.8 ve 9.8 olarak tespit edilmiştir. IrO₂@SiO₂, IrO₂@MnO₂ ve IrO₂@Mn₂O₃ mikrokürelerine de %5 Ir yüklemesi yapılmış ve ICP-MS analiz sonuçlarına göre sırasıyla %5, %4.6 ve %4.5 olarak bulunmuştur. Bu veriler IrO₂ NP'lerin mikroküreler üzerine etkili bir şekilde immobilize edildiğini göstermektedir.

IrO₂@Mn₅O₈, IrO₂@SiO₂, IrO₂@MnO₂ ve IrO₂@Mn₂O₃ mikrokürelerine ait boyut dağılım eğrileri Şekil 4.14'te, gözeneklilik özellikleri ise Çizelge 4.6'da verilmiştir. IrO₂@Mn₅O₈'in gözenek hacmi ve özgül yüzey alanı IrO₂@MnO₂ ve IrO₂@Mn₂O₃'e kıyasla daha yüksektir. Ancak IrO₂@SiO₂ ile IrO₂@MnO_x mikroküreleri ile kıyaslandığında daha yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahiptir. IrO₂@MnO_x mikrokürelerinin düz formlarına kıyasla daha düşük gözenek hacmine ve yüzey alanına sahip olmaları gözeneklerin IrO₂ NP'ler ile dolmuş olduğunun göstergesidir.

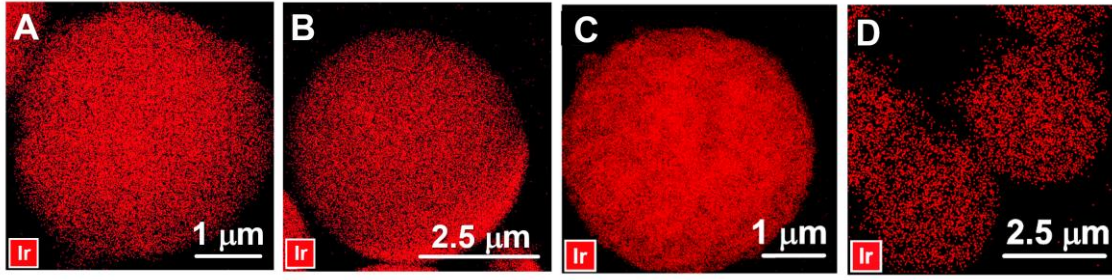


Şekil 4.14. IrO₂@Mn₅O₈, IrO₂@MnO₂, IrO₂@Mn₂O₃ ve IrO₂@SiO₂ mikrokürelerine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemiyle elde edilen boyut dağılım eğrileri [176].

IrO₂ NP'lerin TEM fotoğrafları ve zeta-potansiyellerinin pH ile değişimi Şekil 4.15'de verilmiştir. IrO₂ NP'lerin ortalama boyutu ve varyasyon katsayısı, TEM fotoğrafına göre sırasıyla 3.1 nm ve %5.8 olarak hesaplanmıştır. IrO₂ NP'ler pH 3'de en düşük negatif yüke sahiptir ve incelenen aralıkta artan pH ile yüzey yükünün arttığı görülmüştür.



Şekil 4.15. (A) IrO₂ NP'lerine ait TEM fotoğrafı. Büyütme oranı: x50000 (B) IrO₂ NP'lerin zeta potansiyelinin pH ile değişimi [176].

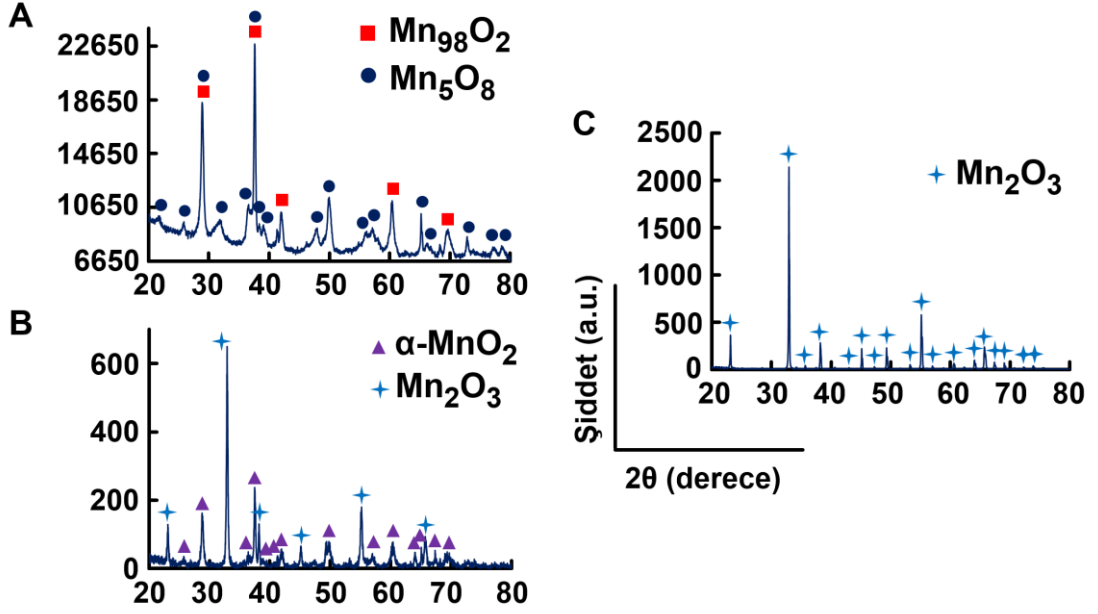


Şekil 4.16. (A) $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, (B) $\text{IrO}_2@\text{SiO}_2$, (C) $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$ ve (D) $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikrokürelerine ait TEM-EDX haritalama fotoğrafları [176].

TEM-EDX analizi ile elementel haritalama yapılarak mikroküreler üzerindeki IrO_2 NP'lerin dağılımı Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Sırasıyla (A), (B) ve (C)'de $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, $\text{IrO}_2@\text{SiO}_2$ ve $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$ mikrokürelerinin yüzeylerindeki IrO_2 NP'lerin dağılımının homojen bir biçimde olduğu görülmektedir. $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikrokürelerinin ise yüzeyindeki IrO_2 NP'lerin dağılımının homojen olmadığını gösteren koyu bölgeler içerdiği görülmektedir. Bu koyu bölgelerin yüksek sıcaklıkta ($700\text{ }^\circ\text{C}$) kalsine edilerek elde edilen düz Mn_2O_3 'ün yapısından gelen krater benzeri gözeneklerden (Şekil 4.12 (C)) kaynaklandığı düşünülmektedir.

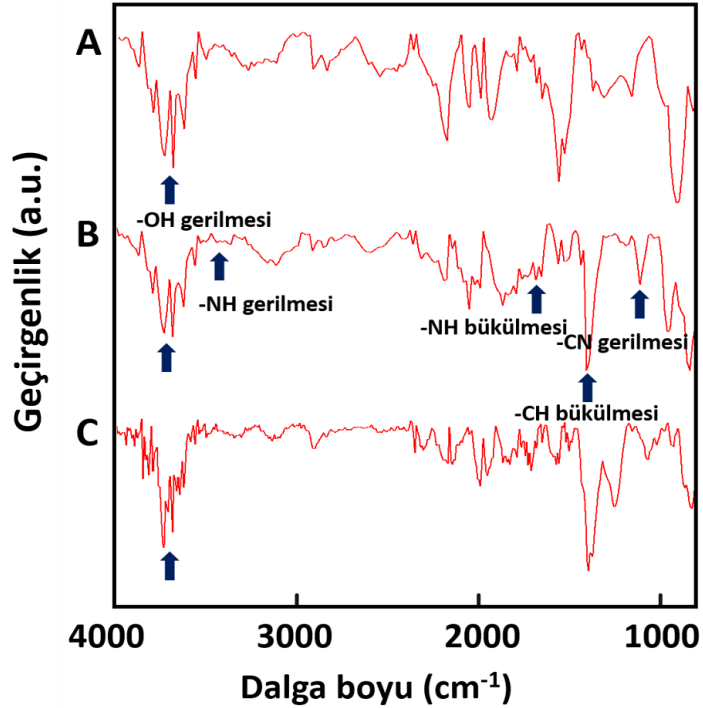
$\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$ ve $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikroküellerine ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.17'de verilmiştir. poli(MAA-co-EDMA)/ MnO_x kompozit mikrokürelerin $410\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmesiyle baskın oranda oluşan monoklinik Mn_5O_8 fazı, IrO_2 NP'ler ile dekore edildiğinde de beklenildiği gibi aynı kırınım desenlerini vermiştir. 2θ 'nın 21.66° , 25.87° , 28.89° , 31.96° , 36.61° , 37.60° , 38.37° , 39.13° , 46.22° , 47.95° ve 56.20° , 57.14° , 65.23° , 66.39° , 68.24° , 72.85° , 77.21° ve 78.68° olduğu açılarda ortaya çıkan piklerin monoklinik Mn_5O_8 fazına ait olduğu (JCPDS veri dosyası 39-1218) tespit edilmiştir. Mn_9O_2 faz derişimi Mn_5O_8 fazına (ağırlıkça %97) oranla çok daha düşük seviyede (%3) olduğundan $410\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilen mikroküreler $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ olarak adlandırılmıştır. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilen kompozit mikrokürelerden elde edilen $\alpha\text{-MnO}_2$ fazı için de benzer durum söz konusudur. IrO_2 NP'ler ile dekore edildiklerinde de beklenildiği gibi aynı kırınım desenleri (JCPDS veri dosyası 00-044-0141) elde edilmiştir. $\alpha\text{-MnO}_2$ faz derişim oranı ağırlıkça %71'dir ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilen mikroküreler $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$ olarak adlandırılmıştır. $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilen kompozit mikrokürelerde ise baskın faz olarak (%98) kübik biksibit Mn_2O_3 tespit edildiğinden (JCPDS veri dosyası 01-071-0636)

mikroküreler de $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ olarak adlandırılmıştır. Yapıda bulunmalarına rağmen IrO_2 NP'lerin boyutları çok küçük olduklarından (3.1 nm) XRD ile tespit edilememiştir.



Şekil 4.17. (A) $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, (B) $\text{IrO}_2@\alpha\text{-MnO}_2$ ve (C) $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikrokürelerine ait XRD desenleri [176].

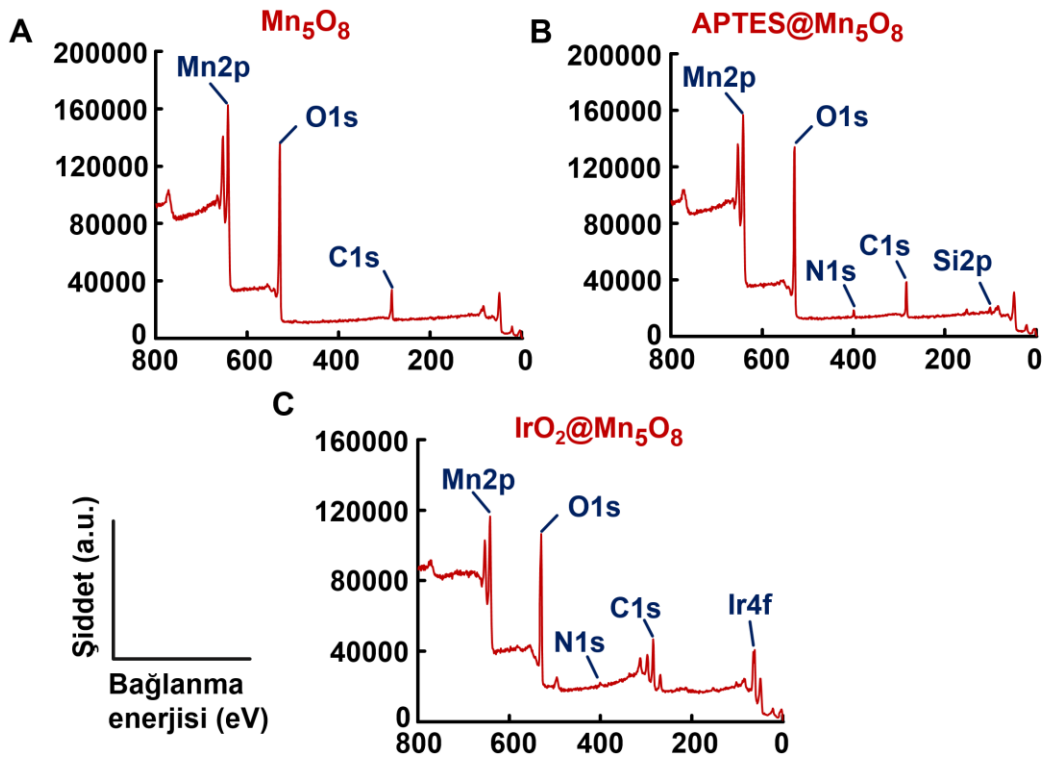
Ayrıca düz Mn_5O_8 mikrokürelerin, APTES bağlı ve IrO_2 NP'ler ile dekore edilmiş formlarının FTIR-ATR spektrumları da Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. (A) Mn_5O_8 , (B) $APTES@Mn_5O_8$ ve (C) $IrO_2@Mn_5O_8$ mikrokürelerine ait FTIR-ATR spektrumları [176].

Mn_5O_8 mikrokürelerin FTIR-ATR spektrumunda, 3675 cm^{-1} 'deki pik, yüzeydeki hidroksil gruplarından kaynaklanan -OH gerilmesidir. $APTES@Mn_5O_8$ mikrokürelerin FTIR-ATR spektrumunda 3500 , 1650 ve 1125 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla -NH gerilme, -NH eğilme ve -CN gerilmeden kaynaklanmaktadır. Bu pikler APTES'in yapısındaki birincil amin gruplarından kaynaklanmaktadır. 1405 cm^{-1} 'deki güçlü pik ise yine APTES'ten kaynaklanan -CH eğilmesi olarak belirlenmiştir. $IrO_2@Mn_5O_8$ mikrokürelerinin FTIR-ATR spektrumunda ise, 3675 cm^{-1} 'deki pik, Mn_5O_8 mikrokürelerinin reaksiyona girmemiş hidroksil gruplarından ve IrO_2 NP'lerin sentez aşamasında kullanılan stabilizatörün hidroksil gruplarından (PVA) kaynaklanan -OH gerilmesi olarak tespit edilmiştir. 1398 cm^{-1} 'deki güçlü pikin ise -CH bükülmesine ait olduğu tespit edilmiştir.

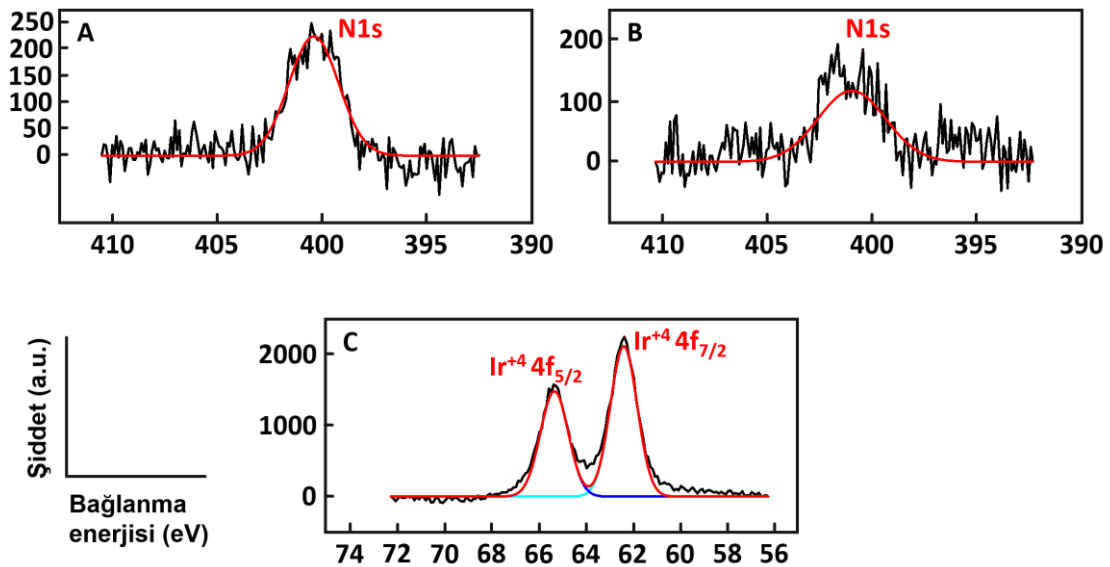
Mn_5O_8 , $APTES@Mn_5O_8$ ve $IrO_2@Mn_5O_8$ mikrokürelerine ait genel XPS spektrumları (survey XPS spectrum) Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. (A) Mn_5O_8 , (B) $APTES@Mn_5O_8$ ve (C) $IrO_2@Mn_5O_8$ mikrokürelerine ait XPS spektrumları [176].

Mn₅O₈ mikrokürelerinin XPS spektrumunda, sırasıyla 644, 530 ve 284.5 eV'de Mn2p, O1s ve C1s pikleri elde edilmiştir. APTES@Mn₅O₈ mikrokürelerinin XPS spektrumunda, 400 ve 100 eV'de N1s ve Si2p pik oluşumları gözlemlenmiştir. IrO₂@Mn₅O₈ mikrokürelerine ait XPS spektrumunda ise 642, 529.8, 399.5, 285, 102 ve 62.4 eV'deki pikler sırasıyla Mn2p, O1s, N1s, C1s, Si2p ve Ir4f ile ilişkilendirilmiştir. Elde edilen pikler incelendiğinde uygulanan sentez protokollerine göre yüzeyde bulunması gereken atomların tümünün varlığı açıkça görülmüştür.

Genel XPS spektrumlarının daha ayrıntılı olarak incelenebilmesi ve çekirdek seviyelerinin (core-level spectrum) belirlenebilmesi amacıyla elde edilen verilerin çeşitli yazılım programlarıyla dönüşüm işleminin (deconvolution) yapılması gerekmektedir. Dönüşüm işlemi Origin Pro programı kullanılarak APTES@Mn₅O₈ ve IrO₂@Mn₅O₈ mikrokürelerine ait N1s ve Ir4f pikleri için uygulanmıştır ve Şekil 4.20'de gösterilmiştir. APTES@Mn₅O₈ mikroküreleri için N1s pikinin dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumu, APTES'in varlığını açıkça göstermiştir. IrO₂@Mn₅O₈ mikrokürelerinde ise N1s pikinin dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumu daha düşük yoğunlukta gözlenmiştir. IrO₂@Mn₅O₈ mikrokürelerinde Ir4f pikinin dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumuna bakıldığında 62.4 ve 65.3 eV'lik bağlanma enerjilerinde karakteristik çift pik elde edilmiştir.



Şekil 4.20. Çekirdek seviye spektrumları (A) APTES@Mn₅O₈ ve (B) IrO₂@Mn₅O₈ mikroküreleri için N1s pik taraması, (C) IrO₂@Mn₅O₈ mikroküreleri için Ir4f pik taraması [176].

60.8 eV ve 63.6 eV'lik bağlanma enerjilerindeki pikler metalik iridyuma karşılık gelirken, 62.4 ve 65.3 eV'lik bağlanma enerjilerindeki pikler ise IrO₂'ye (Ir⁺⁴) karşılık gelmektedir [188, 189]. Bu nedenle, Ir4f taraması için dönüştürülmüş spektrumdaki pikler, sentezlenen katalizördeki iridyum içeriğinin IrO₂ formunda olduğunu göstermiştir.

XPS analizi ile Mn₅O₈, MnO₂, Mn₂O₃, APTES@Mn₅O₈, IrO₂@Mn₅O₈, IrO₂@MnO₂, IrO₂@Mn₂O₃ ve IrO₂@SiO₂ mikrokürelerinin yüzey atomik bileşimleri belirlenmiş ve Çizelge 4.7'de verilmiştir. IrO₂@Mn₅O₈ mikrokürelerinin yüzeydeki Ir atom içeriği %3.01 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. MnO_x bazlı ve IrO₂@SiO₂ mikrokürelerin XPS spektrumlarından elde edilen yüzeydeki atomik bileşen yüzdeleri [176].

Mikroküre	Yüzeydeki atomik bileşen (%)								
	Mn2p (toplam)	Mn2p (Mn(II))	Mn2p (Mn(III))	Mn2p (Mn(IV))	O1s	C1s	N1s	Si2p	Ir4f
Mn ₅ O ₈	27.61	4.05	21.2	1.63	49.35	23.03	-	-	-
MnO ₂	26.09	1.90	20.69	3.50	52.22	21.68	-	-	-
Mn ₂ O ₃	26.64	2.93	16.00	7.71	53.26	20.10	-	-	-
APTES@Mn ₅ O ₈	20.77	2.21	16.24	2.32	46.27	24.30	3.90	4.75	-
IrO ₂ @Mn ₅ O ₈	15.53	1.09	12.84	1.60	47.37	31.42	2.67	-	3.01
IrO ₂ @MnO ₂	14.50	0.89	12.16	1.45	46.10	29.10	2.56	-	3.02
IrO ₂ @Mn ₂ O ₃	19.04	0.66	16.08	2.30	47.02	30.32	2.55	-	1.07
IrO ₂ @SiO ₂	-	-	-	-	20.36	45.91	2.04	29.24	2.45

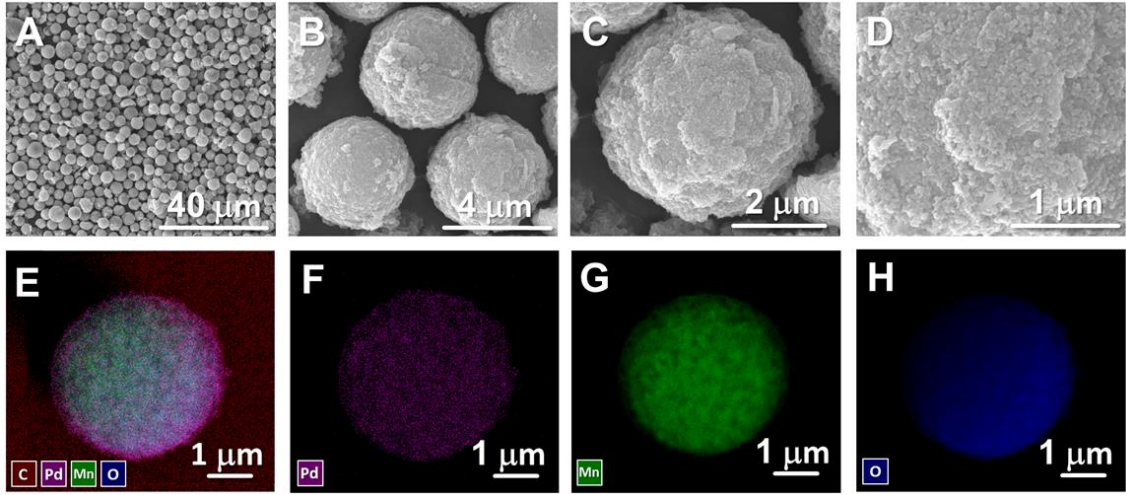
Mn(II), Mn(III) ve Mn(IV) yüzdelerinin belirlenmesi için hesaplamalar, karşılık gelen numunelerin Mn2p taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları alınarak yapılmıştır.

4.3. Pd NP'ler ile Dekore Edilen Monodispers-Gözenekli MnO_x Mikrokürelerin Karakterizasyon Çalışmaları

Benzil alkol oksidasyonu çalışmalarında, poli(MAA-co-EDMA)/MnO_x kompozit mikrokürelerinin 410 ve 500 °C'de kalsine edilmesiyle oluşan monoklinik Mn₅O₈ ve tetragonal α-MnO₂ fazları ve bu mikrokürelerin Pd NP'ler ile dekore edilmiş formları

(Pd@Mn₅O₈, Pd@MnO₂) katalizör olarak kullanılmıştır. Referans katalizörler olarak Pd@SiO₂ ve Pd@TiO₂ mikroküreleri belirlenmiştir.

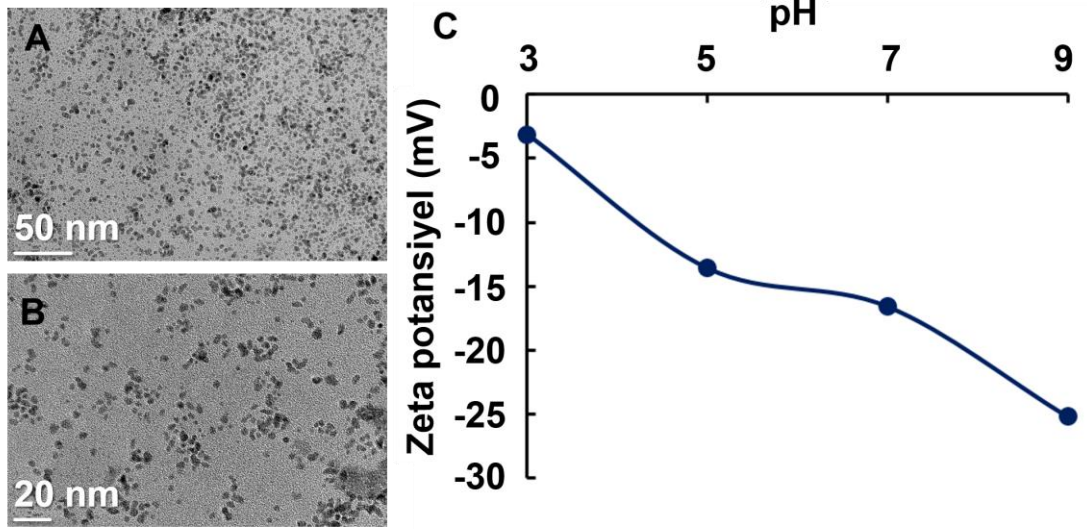
Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları ve TEM-EDX haritalama fotoğrafları Şekil 4.21’de verilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde partiküllerin küresel ve monodispers formda oldukları görülmüştür. Yüzey morfolojisinin ise gözenekli yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21. Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: (A) x2500, (B) x25000, (C) x45000, (D) x100000. Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerine ait TEM-EDX haritalama fotoğrafları. (E) C, Pd, Mn ve O atomlarının mikroküre yüzeyinde birarada bulunma durumları, (F) sadece Pd, (G) sadece Mn ve (H) sadece O atomunun mikroküre yüzeyinde bulunma durumu [178].

TEM-EDX haritalama fotoğraflarında Palladyum (mor), mangan (yeşil), oksijen (mavi) ve karbon (kırmızı) atomlarının varlığı açıkça görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.21 (F)’de görüldüğü gibi, Pd NP’ler Mn₅O₈ mikroküreleri üzerinde homojen olarak dağılmıştır.

Pd NP’lerin TEM fotoğrafları ve zeta-potansiyelinin pH ile değişimi Şekil 4.22’de verilmiştir. Pd NP’lerin ortalama boyutu TEM fotoğrafına göre 2.6 nm olarak belirlenmiştir. Pd NP’ler de IrO₂ NP’ler gibi pH 3’de minimum negatif yüke sahiptir. Pd NP’lerin APTES@MnO_x mikrokürelerine immobilizasyon ortamı pH 3-9 arasında değiştirilerek en yüksek katalitik aktivitenin pH 3’de gerçekleştiği de gözlenmiştir.



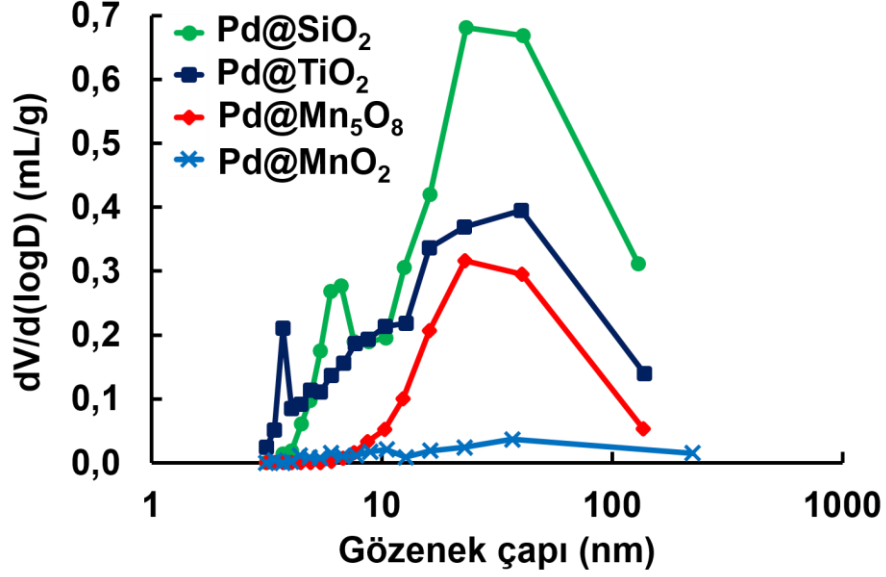
Şekil 4.22. Pd NP'lerine ait TEM fotoğrafları. Ölçek: (A) 50 nm, (B) 20 nm. (C) Pd NP'lerin zeta potansiyelinin pH ile değişimi [178].

Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerine ait ortalama boyut ve varyasyon katsayısı (CV) değerleri sırasıyla 3.85 µm ve % 5.87 olarak hesaplanmıştır ve diğer mikrokürelere (Pd@MnO₂, Pd@SiO₂ ve Pd@TiO₂) ait değerler de Çizelge 4.8'de verilmiştir. Pd@SiO₂ mikroküreleri en yüksek yüzey alanına, en düşük ortalama gözenek boyutuna ve en yüksek gözenek hacmine sahip katalizörlerdir. MnO₂ ve Mn₅O₈ bazlı mikrokürelerin özgül yüzey alanlarının diğer mikrokürelere kıyasla daha düşük olması gözenek hacimlerinin de düşük olmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 4.8. Pd NP'ler ile dekore edilmiş metal oksit mikrokürelerin boyut ve gözeneklilik özellikleri [178].

Mikroküre	Ortalama boyut (µm)	CV (%)	Gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹)	Ortalama gözenek boyutu (nm)	SSA (m ² g ⁻¹)	Pd içeriği (%)
Pd@MnO ₂	3.8	6.8	0.04	36.9	6.1	-
Pd@Mn ₅ O ₈	3.9	5.9	0.22	40.6	31.7	1.6
Pd@TiO ₂	3.7	6.5	0.41	40.3	93.0	2.5
Pd@SiO ₂	5.0	5.9	0.66	23.3	115.5	2.5

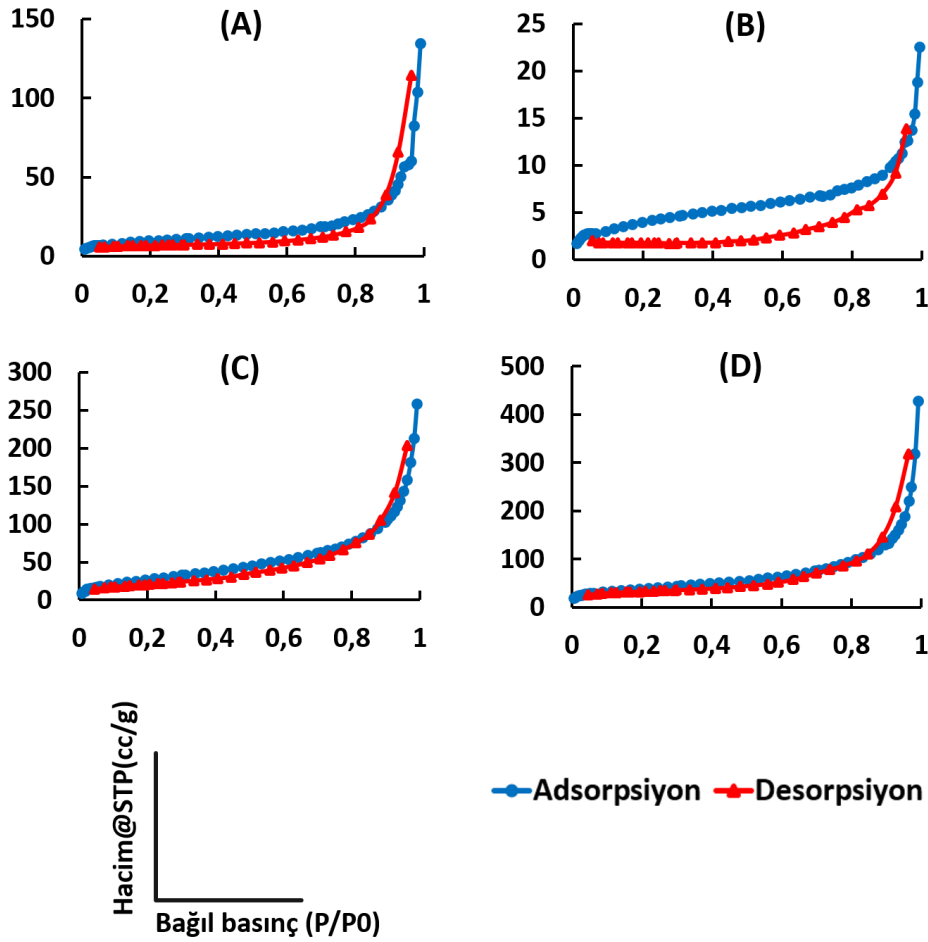
Azot adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemiyle elde edilen Pd@Mn₅O₈, Pd@MnO₂, Pd@SiO₂ ve Pd@TiO₂ mikrokürelerine ait gözenek boyut dağılım eğrileri Şekil 4.23'te verilmiştir. Tüm katalizörlerin gözenek boyutu dağılımları 3-140 nm aralığındadır ve bu da makro ve mezo gözenek yapılarının varlığını göstermektedir.



Şekil 4.23. Pd@Mn₅O₈, Pd@MnO₂, Pd@SiO₂ ve Pd@TiO₂ mikrokürelerine ait gözenek boyut dağılım eğrileri [178].

Pd@Mn₅O₈, Pd@MnO₂, Pd@TiO₂ ve Pd@SiO₂ mikrokürelerine ait fizisorpsiyon izotermi Şekil 4.24'te verilmiştir. İzotermeler incelendiğinde, tüm katalizörler için baskın olarak mezogözenekli yapının varlığını gösteren tip IV izoterm davranışına sahip histerezis döngüsü meydana gelmiştir .

Ağırlıkça % 2.5 Pd NP yüklemesi yapılan Mn₅O₈, SiO₂ ve TiO₂ mikrokürelerindeki Pd içeriği ICP-MS analizi ile tespit edilmiştir ve sırasıyla ağırlıkça % 1.6, 2.5 ve 2.5 olarak tespit edilmiştir. Farklı metal oksit mikroküreleri kullanılarak sentezlenen tüm katalizörlerin, yakın Pd NP içeriğine sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca oksidasyon reaksiyonu sonrası Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerin Pd atom içeriği % 1.65 olarak belirlenmiştir ve bu, Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerin Pd içeriğinin katalitik reaksiyondan sonra değişmediğini göstermektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde Pd NP'ler mikroküreler üzerine etkili bir şekilde immobilize edilmiştir.

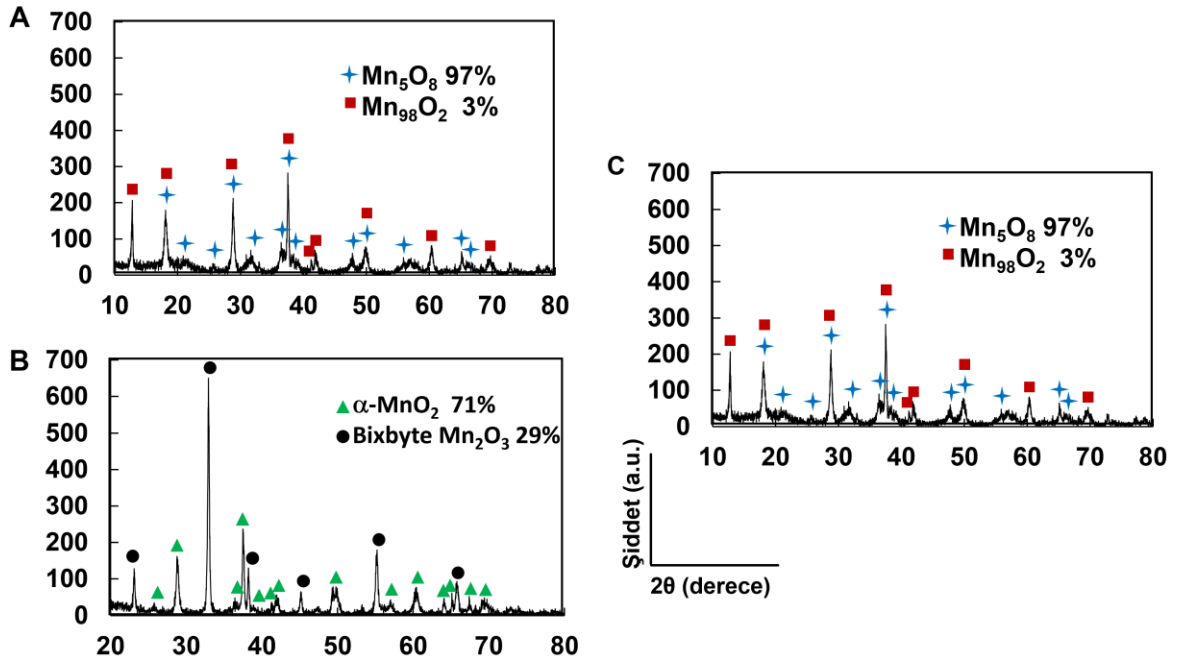


Şekil 4.24. (A) Pd@Mn₅O₈, (B) Pd@MnO₂, (C) Pd@TiO₂ ve (D) Pd@SiO₂ mikrokürelerine ait N₂ fizisorpsiyon izotermi [178].

Pd@MnO_x mikrokürelerinin BzOH oksidasyonunda katalitik performanslarının değerlendirilmesinde Pd@SiO₂ ve Pd@TiO₂ mikroküreleri, benzer boyut ve gözeneklilik özellikleri ve yakın Pd NP içerikleri nedeniyle için karşılaştırma için kullanılabilir malzemelerdir.

Pd@Mn₅O₈ ve Pd@MnO₂ katalizörlerinin XRD kırınım desenleri Şekil 4.25’de verilmiştir. 410 °C’de kalsinasyon sonrası elde edilen MnO_x kullanılarak sentezlenen Pd@MnO_x mikroküreleri monoklinik destek materyalinden gelen kristal faz yapısını olduğu gibi korumaktadır ve %97 oranında Mn₅O₈ ve %3 Mn₉8O₂ fazlarını içermektedir (JCPDS veri dosyası 39-1218). 500 °C’de kalsine edilmiş MnO_x kullanılarak elde edilen diğer katalizörde de beklenildiği gibi tetragonal α-MnO₂ (%71) ve Mn₂O₃ (biksibit, %29) fazları (JCPDS veri dosyası 00-044-0141) tespit edilmiştir. Destek materyalinden gelen

baskın kristal fazlar dikkate alınarak 410 ve 500 °C’de kalsine edilmiş MnO_x mikroküreleri ile hazırlanan katalizörler sırasıyla $Pd@Mn_5O_8$ ve $Pd@MnO_2$ mikroküreleri olarak adlandırılmıştır. Pd NP’leri ise Ir NP’lerinde olduğu gibi boyutlarının çok küçük olmasından dolayı (2.6 nm) XRD ile tespit edilememiştir.

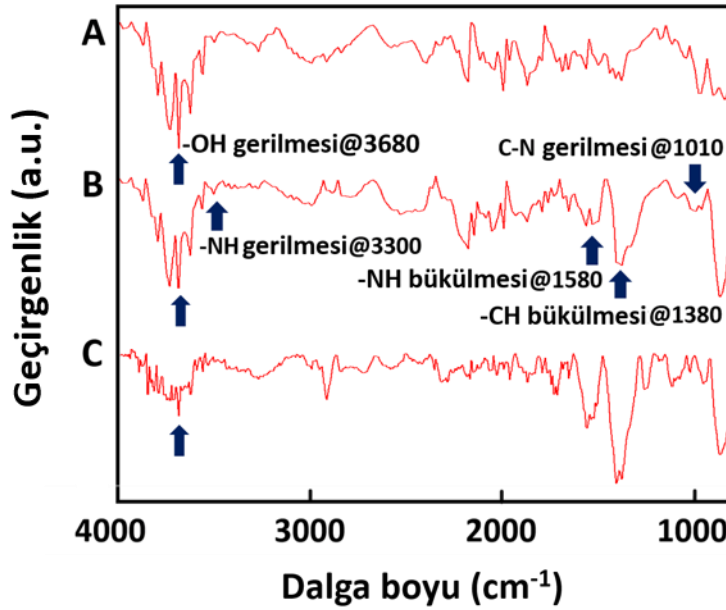


Şekil 4.25. (A) $Pd@Mn_5O_8$, (B) $Pd@MnO_2$ ve (C) kullanım sonrası $Pd@Mn_5O_8$ mikrokürelerine ait XRD desenleri [178].

BzOH oksidasyonu reaksiyonunda kullanılan $Pd@Mn_5O_8$ mikrokürelerinin XRD deseni de karşılaştırma için Şekil 4.25 (C)’de verilmiştir. Kullanılan katalizörün XRD deseni incelendiğinde, reaksiyon sonrasında kristal yapıda önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Buna göre, $Pd@Mn_5O_8$ mikroküreleri BzOH oksidasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldıklarında kararlı bir yapı sergilemektedirler.

Mn_5O_8 , APTES@ Mn_5O_8 ve $Pd@Mn_5O_8$ mikrokürelerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.26’da verilmiştir. Mn_5O_8 mikrokürelerine ait 3675 cm^{-1} ’deki güçlü pik daha önce de belirtildiği gibi yüzeydeki hidroksil gruplarından kaynaklanan -OH gerilmesidir. Mn_5O_8 mikrokürelerinde APTES’in varlığı ise sırasıyla 3300 ve 1580 cm^{-1} ’de -NH bükülme ve gerilme, 1380 cm^{-1} ’de -CH bükülmesi ve 1010 cm^{-1} ’de ise -CN gerilmesi şeklindedir. $Pd@Mn_5O_8$ mikrokürelerinin FTIR-ATR spektrumunda ise, 3675 cm^{-1} ’deki pik Pd

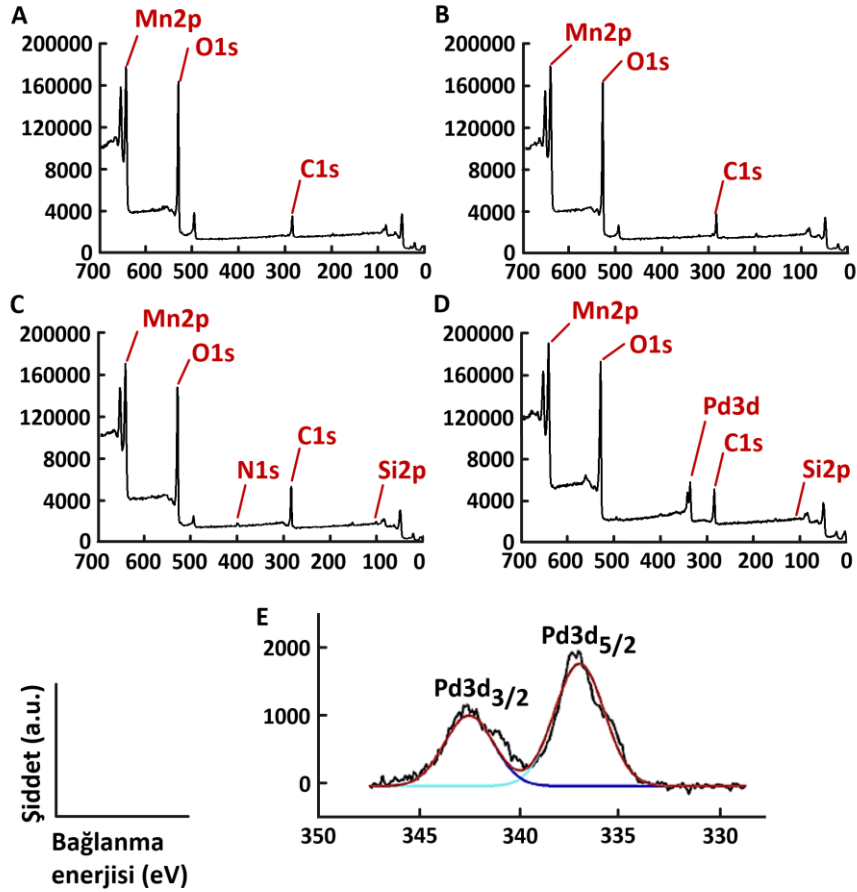
NP'lerin bağlanmasıyla birlikte nispeten azalan $-OH$ gerilmesidir. 1398 cm^{-1} 'deki güçlü pik ise $-CH$ bükülmesi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.26. (A) Mn_5O_8 , (B) $\text{APTES@Mn}_5\text{O}_8$ ve (C) $\text{Pd@Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait FTIR-ATR spektrumları [178].

MnO_2 , Mn_5O_8 , $\text{APTES@Mn}_5\text{O}_8$ ve $\text{Pd@Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerinin genel XPS spektrumları Şekil 4.27'de verilmiştir. MnO_2 ve Mn_5O_8 spektrumlarında sırasıyla 642, 529 ve 284.5 eV'de $\text{Mn}2p$, $\text{O}1s$ ve $\text{C}1s$ pikleri elde edilmiştir. $\text{APTES@Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerinin spektrumunda sırasıyla 101 ve 401 eV bağlanma enerjilerinde APTES 'ten kaynaklanan $\text{Si}2p$ ve $\text{N}1s$ pikleri gözlenmiştir. Bu piklere ek olarak, $\text{Pd@Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerinin dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumuna bakıldığında ise 337.1 ve 342.4 eV bağlanma enerjilerinde karakteristik $\text{Pd}3d$ pikleri net bir şekilde gözlenmiştir.

Metalik Pd genellikle 335.4 eV'lik bir bağlanma enerjisinde bir pik vermektedir. Bir metal oksit destek malzemesine bağlanma nedeniyle metalik Pd'nin elektronegatifliğinin değişmesiyle bağlanma enerjisinde 0.9 eV'ye kadar küçük kaymalar meydana gelebilmektedir [190]. $\text{Pd@Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerinin çekirdek seviye spektrumunda ise Pd'ye ait ana pik 337 eV'de gözlenmiştir. Nispeten daha yüksek kayma değeri meydana gelmesi Pd NP'lerin kısmi oksidasyonundan kaynaklanabilmektedir ve Çizelge 4.9'da verilen % $\text{O}1s$ değerlerinden de anlaşılabilmektedir.



Şekil 4.27. (A) MnO₂, (B) Mn₅O₈, (C) APTES@Mn₅O₈, (D) Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerine ait genel XPS sektrumları ve (E) Pd3d taraması için Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerinin dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumu [178].

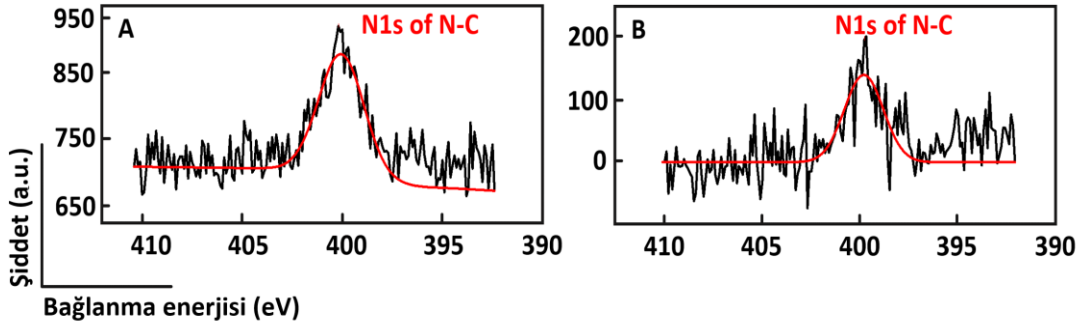
XPS analizi ile belirlenen MnO₂, Mn₅O₈, APTES@Mn₅O₈ ve Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerinin yüzey atomik bileşimleri Çizelge 4.9’da sunulmuştur.

Çizelge 4.9. MnO₂, Mn₅O₈, APTES@Mn₅O₈ ve Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerinin XPS spektrumlarından elde edilen yüzeydeki atomik bileşen yüzdeleri [178].

Mikroküre	Yüzeydeki % atomik bileşen									
	Mn2p (toplam)	Mn2p (Mn(II))	Mn2p (Mn(III))	Mn2p (Mn(IV))	O1s	C1s	N1s	Si2p	Pd3d	
MnO ₂	26.09	1.90	20.69	3.50	52.22	21.68	-	-	-	
Mn ₅ O ₈	26.80	2.92	19.8	3.99	50.24	22.96	-	-	-	
APTES@Mn ₅ O ₈	20.02	2.44	15.08	2.50	42.75	32.12	2.48	2.60	-	
Pd@Mn ₅ O ₈	19.33	3.03	14.38	1.91	49.05	27.00	-	1.33	3.30	

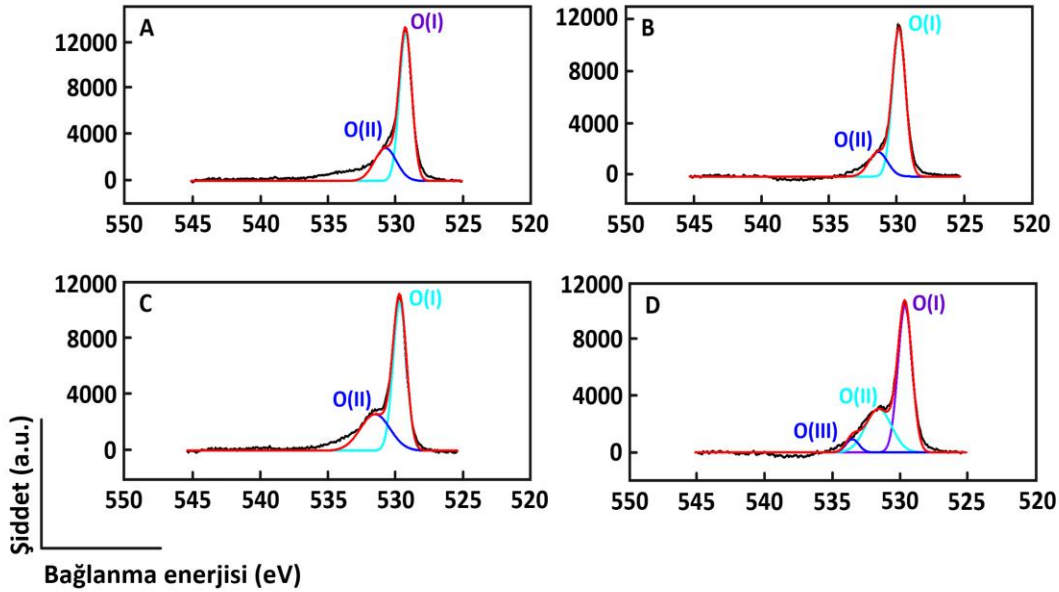
APTES@Mn₅O₈ mikrokürelerinin genel XPS spektrumuna göre, yüzey N ve Si atomu içerikleri sırasıyla % 2.48 ve % 2.63 olarak belirlenmiştir. Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerinin Pd atom içeriği XPS spektrumuna göre % 3.3 olarak belirlenmiştir.

APTES@Mn₅O₈ mikroküreleri için N1s piki, dönüştürülmüş (deconvolution) çekirdek seviye spektrumunda daha açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.28 (A)). Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerinin dönüştürülmüş çekirdek seviyesi spektrumunda (Şekil 4.28 (B)) ise daha düşük yoğunluklu N1s piki elde edilmiştir.



Şekil 4.28. (A) APTES@Mn₅O₈, (B) Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerine ait N1s taraması için çekirdek seviye spektrumu [178].

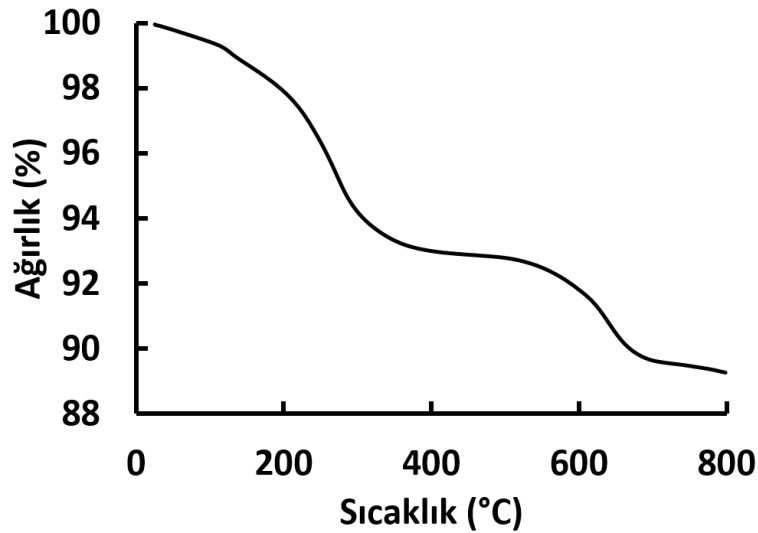
MnO₂, Mn₅O₈, APTES@Mn₅O₈ ve Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerinin O1s taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları Şekil 4.29’da verilmiştir.



Şekil 4.29. (A) MnO_2 , (B) Mn_5O_8 , (C) $APTES@Mn_5O_8$, (D) $Pd@Mn_5O_8$ mikrokürelerine ait O1s taraması için çekirdek seviye spektrumları [178].

MnO_2 ve Mn_5O_8 mikrokürelerinin O1s spektrumlarında latis O_2 'ye ait 529.5 eV'de keskin O1s pikleri elde edilmiştir (Şekil 4.29 (A) ve (B)). APTES'ten gelen yüzeye bağlı oksijen atomları nedeniyle $APTES@Mn_5O_8$ mikrokürelerinin O1s spektrumunda latis O_2 'ye ait keskin pikin yakınında 531.6 eV'de belirgin şekilde kıvrılmış bir pik gözlemlenmiştir (Şekil 4.29 (C)). $Pd@Mn_5O_8$ mikrokürelerinin dönüştürülmüş O1s çekirdek seviye spektrumunda aynı pik, yüzeydeki kısmen oksitlenmiş Pd NP'lerde bulunan oksijen atomlarından gelen ek katkı nedeniyle daha güçlüdür. (Şekil 4.29 D). 533.5 eV'deki küçük dönüştürülmüş pik (O(III)) adsorblanan su olarak düşünülmüştür [191].

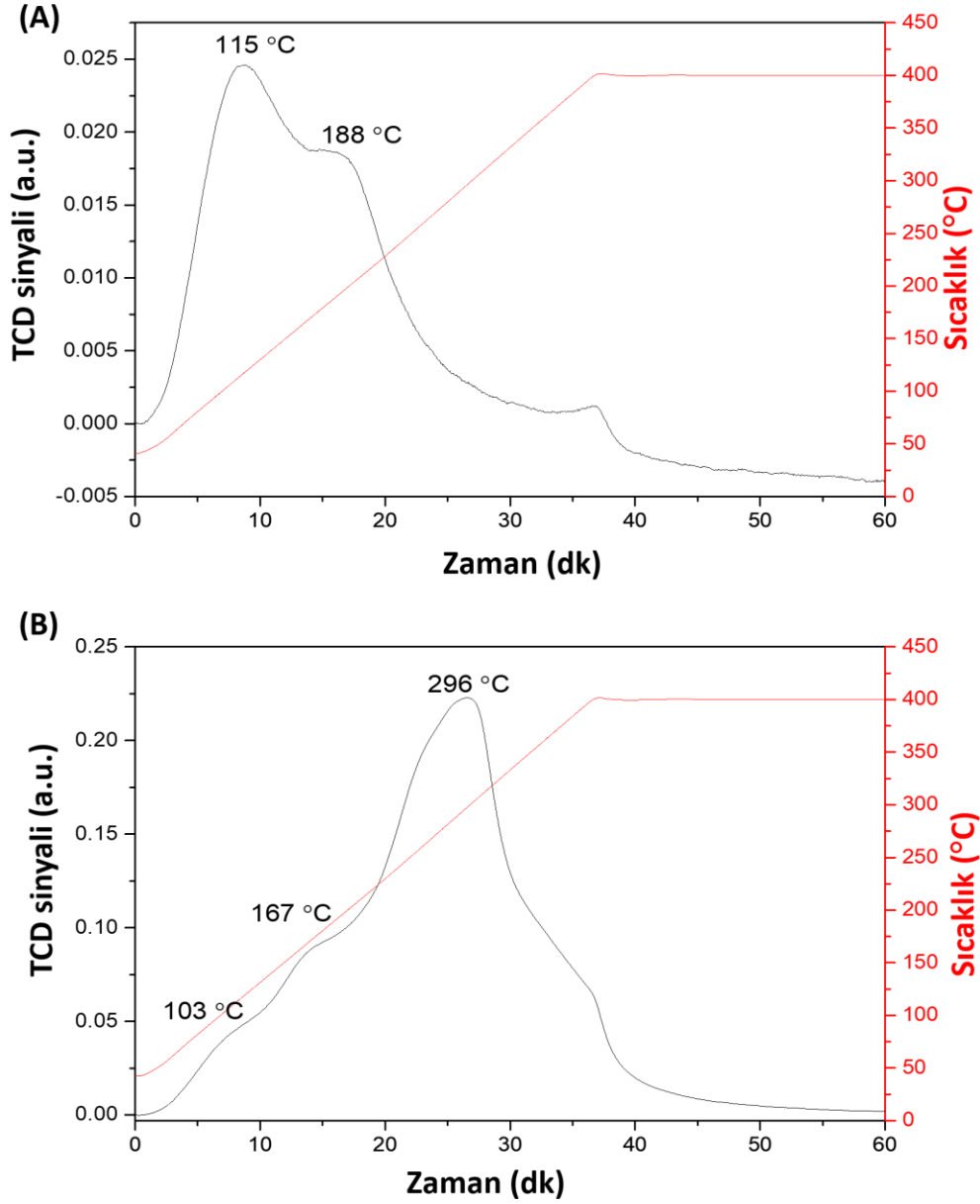
$Pd@Mn_5O_8$ mikrokürelerinin termal kararlılığı ve faz dönüşümü, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızıyla ile $0\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında incelenmiştir ve TGA eğrisi Şekil 4.30'da verilmiştir. $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar gözlemlenen ilk ağırlık kaybının nemden kaynaklandığı düşünülmektedir [191]. $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra meydana gelen ağırlık kaybı ise Mn_5O_8 'in Mn_3O_4 'e indirgenmesinden kaynaklanmıştır. Bu sonuç, Mn_5O_8 yapısının $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlı olduğunu göstermektedir [192].



Şekil 4.30. $Pd@Mn_5O_8$ mikrokürelerine ait TGA eğrisi. Isıtma hızı: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ [178].

Düz Mn_5O_8 ve $Pd@Mn_5O_8$ mikroküreleri için CO kimyasal adsorpsiyon analizleri yapılarak aktif bölgelerin yüzey alanı ve aktif partikül çapı, sırasıyla $105.4\text{ m}^2/\text{g}$ metal ve 4.7 nm olarak ölçülmüştür. Serbest ve immobilize Pd NP'lerin ortalama boyut değerlerinin karşılaştırılması yapıldığında, immobilizasyon sırasında Mn_5O_8

mikrokürelerinde Pd NP'ler için önemli bir agregasyonun meydana gelmediği (2.6 nm, Şekil 4.22 A ve B) görülmüştür.



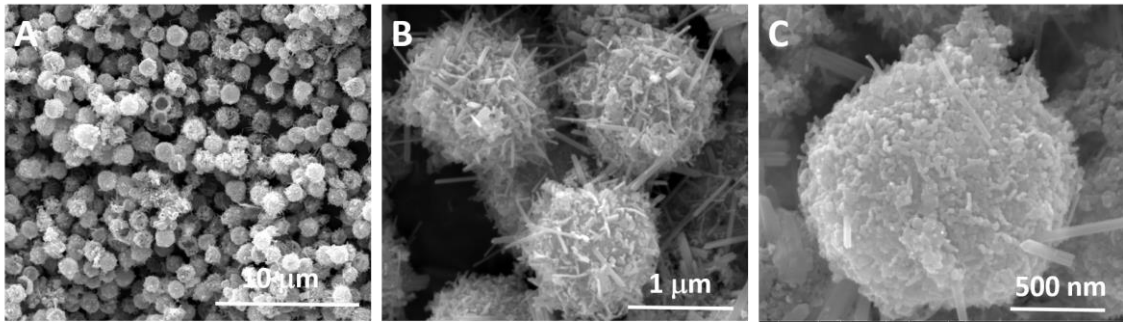
Şekil 4.31. (A) Mn₅O₈ ve (B) Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerine ait He-TPD eğrileri [178].

Katalizör yüzeylerinden CO desorpsiyonunu analiz etmek için helyum sıcaklık programlı desorpsiyon (He-TPD) profilleri elde edilmiştir (Şekil 4.31). Mn₅O₈ mikrokürelerinde elde edilen desorpsiyon pik konumlarının ve TCD (termal iletkenlik detektörü) sinyal yoğunluğunun, Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerine kıyasla önemli ölçüde düşük olduğu gözlenmiştir. Bu CO'nun büyük olasılıkla Mn₅O₈ mikrokürelerinde fiziksel olarak adsorplandığını, Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerinde ise beklendiği gibi kimyasal olarak

absorbe edildiğini göstermektedir. Şekil 4.31 B’de 296 °C’deki güçlü pikin kimyasal olarak absorbe edilmiş CO’nun Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerinden desorpsiyonu ile ilişkilidir.

4.4. Monodispers-Gözenekli h-MnO_x Mikrokürelerin ve h-MnO_x/rGO Kompozitlerin Karakterizasyon Çalışmaları

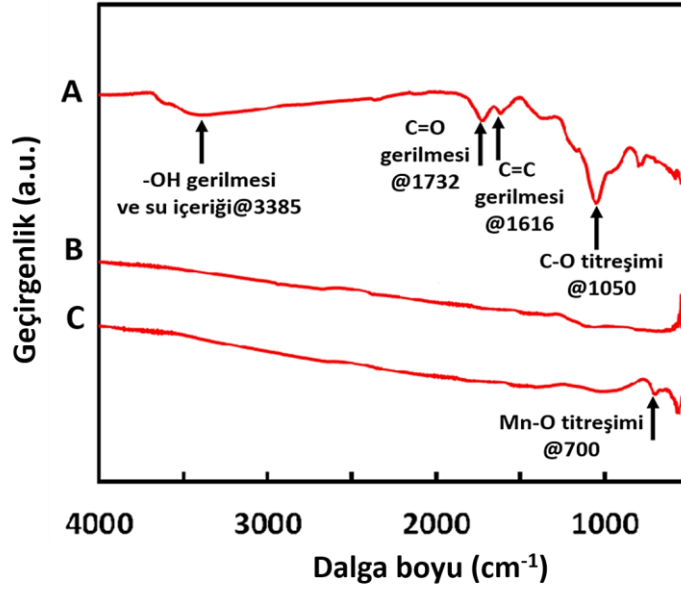
poli(GDMA) mikrokürelerinin şablon olarak kullanılmasıyla sentezlenen h-MnO_x mikrokürelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.32. Monodispers-gözenekli h-MnO_x mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: (A) x10000, (B) x70000, (C) x130000.

SEM fotoğrafları incelendiğinde içi boş formda, monodispers ve yüzey özellikleri açısından gözenekli MnO_x mikrokürelerin sentezlendiği açıkça görülmektedir. Ortalama boyut ve varyasyon katsayısı (CV) değerleri sırasıyla 1.02 µm ve %3.87 olarak hesaplanmıştır. Gözenek hacmi 0.087 cm³ g⁻¹, ortalama gözenek boyutu 12.5 nm ve özgül yüzey alanı ise 20.7 m² g⁻¹ olarak ölçülmüştür.

GO, rGO ve h-MnO_x/rGO kompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.33’te verilmiştir. GO’ya ait 3385 cm⁻¹’deki güçlü pik yüzeydeki hidroksil gruplarından kaynaklanan -OH gerilmesi ve su içeriğinden kaynaklanmaktadır. GO sentezi sonrası yapıda olması beklenen karbonil grubu 1732 cm⁻¹’de C=O gerilmesi ile, 1616 cm⁻¹’de C=C gerilmesi ile aromatik bağ yapısı, alkoksi grubu 1050 cm⁻¹’de C-O titreşimi ile tespit edilmiştir [193-195]. GO’nun indirgenmesi ile beklenildiği gibi bu gruplara ait oluşumlar ortadan kalkmıştır [196, 197] ve h-MnO_x ile kompozit formları hazırlandığında ise 700 cm⁻¹’de mangan oksitten kaynaklanan Mn-O titreşimi meydana gelmiştir.



Şekil 4.33. (A) GO, (B) rGO ve (C) h-MnO_x/rGO kompozitine ait FTIR-ATR spektrumları.

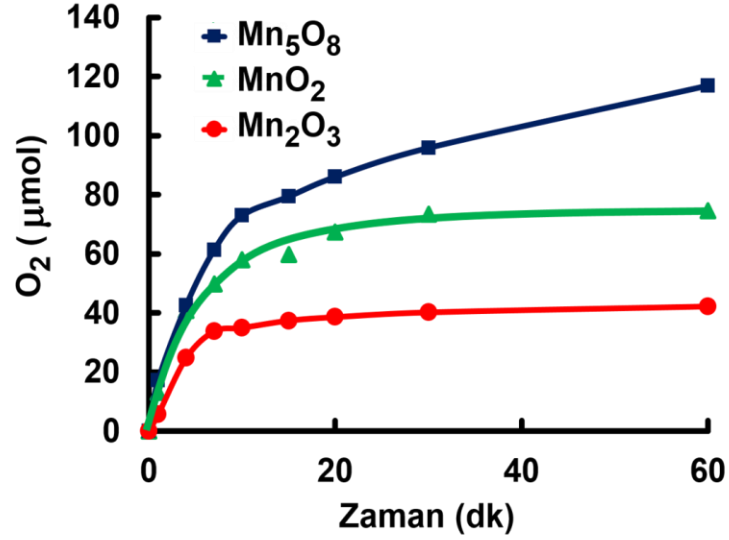
4.5. Su Oksidasyonu Çalışmalarında Kullanılan IrO₂@MnO_x Mikrokürelerin Katalitik Performansları

Su oksidasyonu çalışmalarında katalizör kullanılmak üzere sentezlenen IrO₂@MnO_x mikrokürelerinin katalitik performansları ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Öncelikle düz formdaki MnO_x mikroküreleri kendi içlerinde sonrasında ise IrO₂ NP'ler ile dekore edilmiş formları, sadece IrO₂ NP'ler ile ve APTES ile türevlendirilme yapılmadan IrO₂ NP'ler ile immobilizasyon yapıldığında karşılaştırmalı olarak oksidasyon performansları incelenmiştir. IrO₂ NP'ler ile dekore edilmiş MnO_x ve SiO₂ mikrokürelerinin tekrar kullanılabilirlik testleri yapılmıştır. Reaksiyon hızını ve verimini etkileyen, oksidant derişimi, katalizör derişimi ve IrO₂ NP bağlama yüzdesi gibi parametrelerle tarama deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. Destek Materyali Olarak Kullanılacak Mikrokürenin Belirlenmesi

Monodispers-gözenekli Mn₅O₈, MnO₂ ve Mn₂O₃ mikrokürelerinin düz formları katalizör olarak kimyasal su oksidasyonunda kullanılmıştır. Deneylerde oksidasyon ajanı olarak NaIO₄ kullanılmıştır ve aynı koşullar altında denemeler gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak kullanılan farklı mangan oksit mikrokürelerinin zamanla ortaya çıkardıkları O₂ miktarının değişimi Şekil 4.34'teki grafikte verilmiştir.

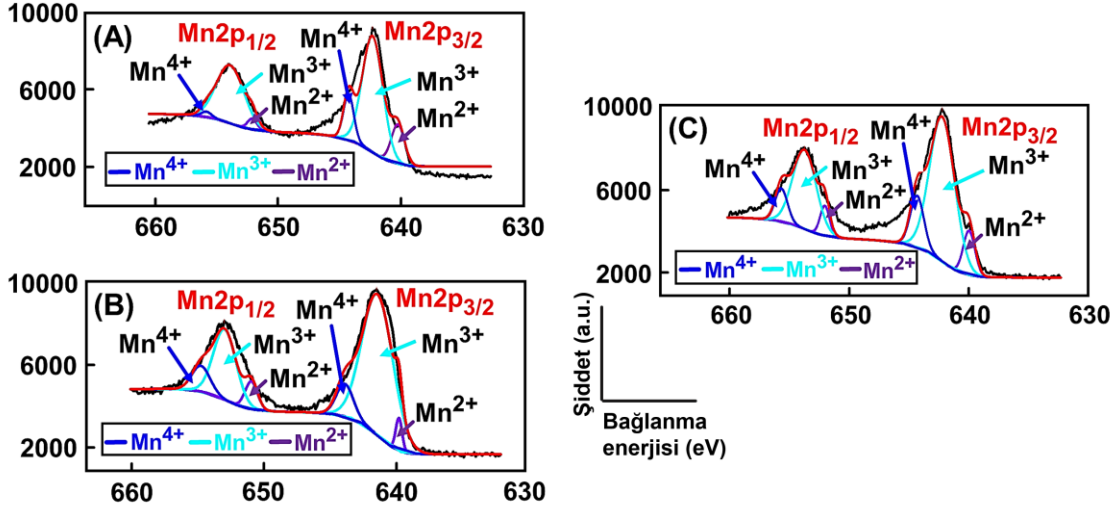
Düz formdaki mangan oksit türlerinin hepsinin, kimyasal su oksidasyonunda belirli bir katalitik aktiviteye sahip olduğu Şekil 4.34'te açık bir şekilde görülmektedir. Ancak monodispers gözenekli Mn_5O_8 mikroküreleri ile en yüksek katalitik aktiviteye ulaşılmıştır.



Şekil 4.34. Su oksidasyonu reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan Mn_5O_8 , MnO_2 ve Mn_2O_3 mikrokürelerinin O_2 oluşumuna etkisinin zamanla değişimi. Koşullar: Katalizör derişimi: 4 mg/mL, $NaIO_4$ derişimi: 200 mM, DDI su hacmi: 5 mL, Karıştırma hızı: 400 rpm, Oda sıcaklığı (22 °C) [176].

Düz Mn_5O_8 , MnO_2 ve Mn_2O_3 mikrokürelerinin Mn2p taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları Şekil 4.35'te verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, tüm düz MnO_x mikrokürelerinde manganın çoklu oksidasyon aşamaları gözlemlenmiştir.

Düz Mn_5O_8 , MnO_2 ve Mn_2O_3 mikroküreleri için manganın çoklu oksidasyon aşamalarının yüzdeleri Çizelge 4.7'de verilmiştir [61, 191]. Düz Mn_5O_8 mikroküreleri için manganın çoklu oksidasyon durumlarında Mn(II) ve Mn(III)'ün toplam yüzdesi, %25.97 olarak bulunmuştur. MnO_2 ve Mn_2O_3 mikroküreleri için toplam Mn(II) ve Mn(III) yüzdeleri ise sırasıyla %22.59 ve %18.93 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.7).

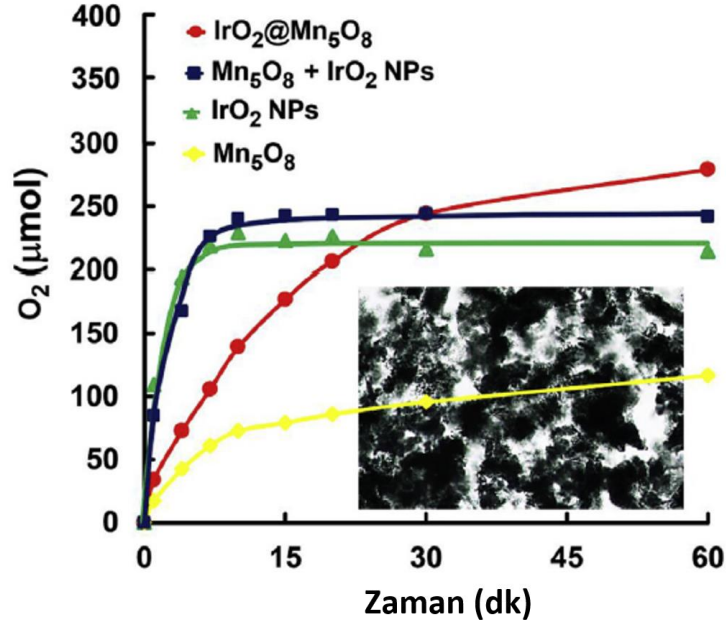


Şekil 4.35. Düz formdaki (A) Mn_5O_8 , (B) MnO_2 ve (C) Mn_2O_3 mikrokürelerinin Mn2p taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları [176].

Belirli bir MnO_x mikroküresinin katalitik aktivitesi ile toplam Mn(II) ve Mn(III) yüzdesi arasında bir korelasyon gözlemlenmiştir. Buna göre daha yüksek Mn(II) ve Mn(III) yüzdesi ile daha yüksek katalitik aktivite elde edilmiştir. Moleküler oksijenin (O_2), Mn_5O_8 'in kendi yapısında bulunan oksijen boşluklarına aktarılmasıyla hem Mn(II) hem de Mn(III)'ün Mn(IV)'e yükseltgenmesi sırasında O^{2-} gibi oksidatif oksijen türleri oluşmaktadır [198, 199]. Bundan dolayı, oksidatif oksijen türlerinin oluşumu su oksidasyonu reaksiyonunun performansını da arttırmaktadır. MnO_2 ve Mn_2O_3 'e kıyasla Mn_5O_8 mikrokürelerinin daha yüksek yüzey alanına sahip olması katalitik aktiviteye olumlu katkıda bulunan başka bir faktör olarak düşünülmektedir (Çizelge 4.6). Böylelikle Şekil 4.34'teki düz Mn_5O_8 mikroküreleri ile elde edilen en yüksek katalitik aktivite, yüzeylerindeki en yüksek toplam Mn(II) ve Mn(III) yüzdesi ve en yüksek yüzey alanı ile açıklanabilir. Şekil 4.34' teki eğilim sonucu Mn_5O_8 mikroküreleri daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduklarından su oksidasyonu çalışmalarında destek materyali olarak belirlenmiştir.

$IrO_2@Mn_5O_8$ mikrokürelerin katalitik davranışını daha iyi anlamak için, yalnız IrO_2 NP'ler, yalnız düz Mn_5O_8 mikroküreleri, APTES ile türevlendirme yapılmadan sentezlenen $IrO_2+Mn_5O_8$ mikroküreleri ve yalnız $IrO_2@Mn_5O_8$ mikroküreleri kullanılarak su oksidasyon deneyleri yapılmıştır. Bu katalizörler için zamanla gelişen oksijen miktarının değişimi Şekil 4.36'da verilmiştir.

Reaksiyon süresi sonunda üretilen en yüksek oksijen miktarı $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikroküreleri ile elde edilirken, en düşük oksijen oluşumu düz Mn_5O_8 mikrokürelerinde gözlenmiştir. En yüksek başlangıç O_2 çıkış hızı, IrO_2 NP'leri ile elde edilmiştir. Bununla birlikte, IrO_2 NP'lerin reaksiyon ortamında hızla aglomere oldukları gözlenmiştir. O_2 oluşumunun devamında meydana gelen platonun IrO_2 NP'lerinin aglomerasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı koşullar altında taze NaIO_4 kullanılarak gerçekleştirilen bir sonraki su oksidasyonu çalışmasında aglomere haldeki IrO_2 NP'ler katalizör olarak kullanıldığında, önemli bir katalitik aktivite elde edilememiştir. Reaksiyon ortamında aglomere olmuş IrO_2 NP'lerinin optik mikroskop görüntüsü Şekil 4.36'da ek olarak iç kısımda verilmiştir.



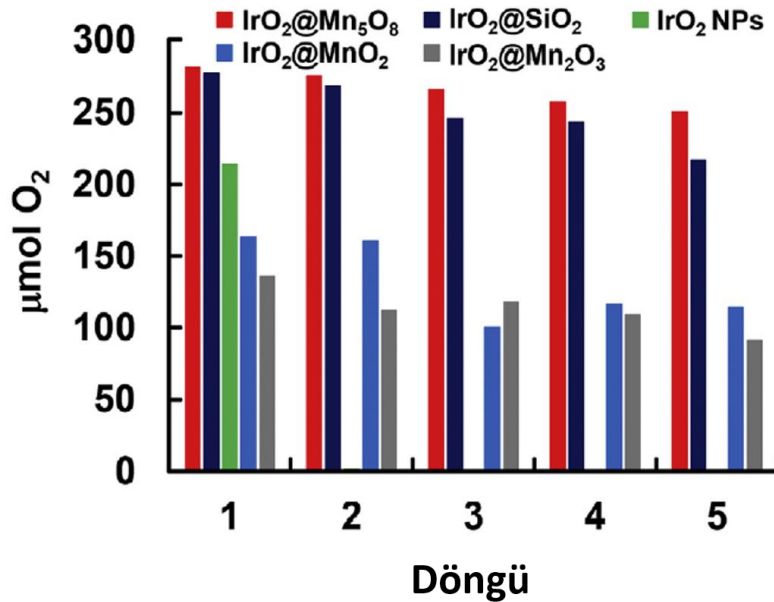
Şekil 4.36. Düz formdaki Mn_5O_8 , IrO_2 NP'ler, $\text{Mn}_5\text{O}_8+\text{IrO}_2$ NP'ler ve $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait O_2 oluşumundaki değişim. Koşullar: Katalizör derişimi: 4 mg/mL, NaIO_4 derişimi: 200 mM, DDI su hacmi: 5 mL, Karıştırma hızı: 400 rpm, Oda sıcaklığı (22 °C). Su oksidasyonu deneyi sonucu IrO_2 NP'lerine ait optik mikroskop görüntüsü (iç kısım). Büyütme oranı: x400 [176].

$\text{IrO}_2+\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerinin, IrO_2 NP'lerin aglomerasyonu nedeniyle benzer bir O_2 oluşum davranışı gösterdiği düşünülmektedir. IrO_2 NP'lerin ve düz Mn_5O_8 mikrokürelerin davranışları incelendiğinde, önerilen $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ katalizörünün katalitik aktivitesinin, yapısında bulunan IrO_2 NP'lerin ve düz Mn_5O_8 mikrokürelerin bireysel katalitik aktivitelerinden kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Başka bir deyişle,

$\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikroküreleri, iki ayrı katalitik aktif bölgeye sahip olan bir bileşik heterojen katalizördür. Bu aktif bölgelerden biri olan monodispers-gözenekli Mn_5O_8 mikroküreleri, IrO_2 NP'lerin aglomerasyonunu önlerken aynı zamanda kompozit katalizörün reaksiyon ortamından kolaylıkla izole edilmesini sağlayan bir destek görevi görmektedir.

4.5.2. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirlik Testleri

Su oksidasyonu tekrar kullanılabilirlik testlerinde, katalizör olarak kullanılan $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, $\text{IrO}_2@\text{SiO}_2$, $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$, $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikroküreler ve IrO_2 NP'lerine ait değerler Şekil 4.37'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

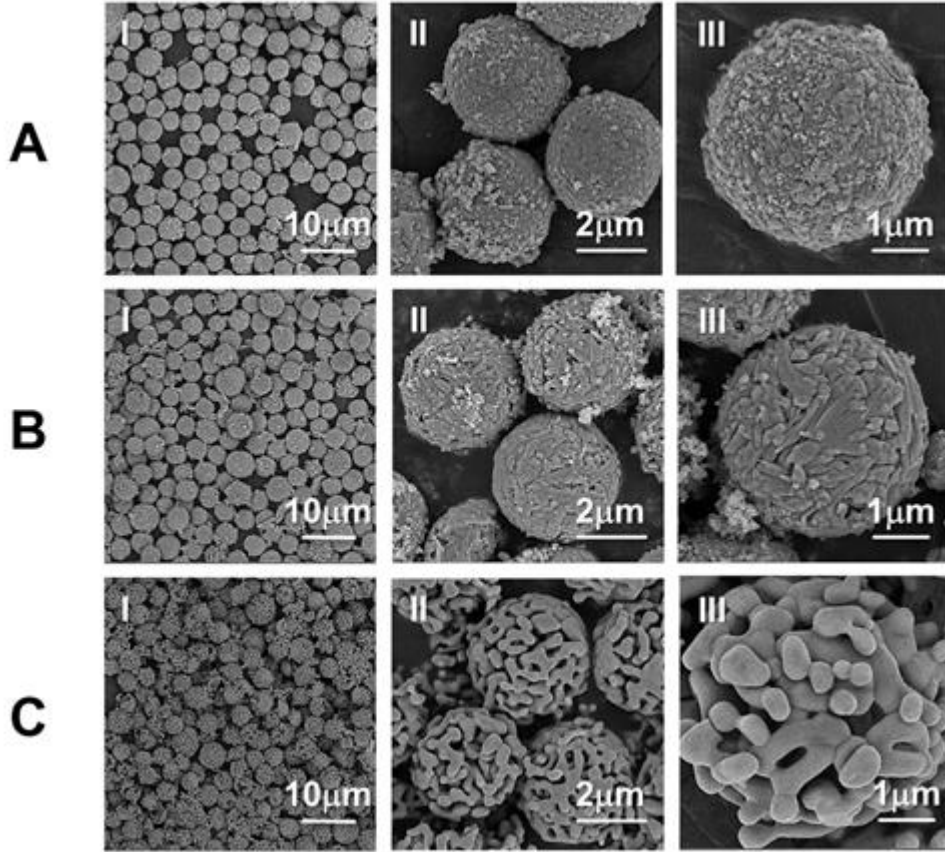


Şekil 4.37. $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, $\text{IrO}_2@\text{SiO}_2$, $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$, $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikroküreleri ve IrO_2 NP'lerin tekrar kullanılabilirlik testleri. Koşullar: Katalizör derişimi: 4 mg/mL, NaIO_4 derişimi: 200 mM, DDI su hacmi: 5 mL, Karıştırma hızı: 400 rpm, Oda sıcaklığı (22 °C) [176].

$\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikroküreleri ile ardışık 5 döngü sonunda oluşan O_2 miktarında gözlenen azalma %11.2 iken, $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$ ve $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikrokürelerinde ise sırasıyla %30.5 ve %32.6 azalma meydana gelmiştir. $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerin başlangıçtaki ve tekrar kullanılabilirlik testlerinden sonraki Ir atomu içeriği ICP-MS analizi ile sırasıyla %4.80 ve %4.65 (w/w) olarak belirlenmiştir. Bu, $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerin Ir atom içeriğinin, tekrar kullanılabilirlik testlerinden sonra önemli bir değişikliğe uğramadığı

anlamına gelmektedir. $\text{IrO}_2@\text{SiO}_2$ mikroküreleri için katalitik aktivitedeki azalma 5 döngü sonunda %23.6 olmuştur. Aynı koşullar altında taze NaIO_4 kullanılarak gerçekleştirilen 2. döngüden itibaren agreve durumdaki IrO_2 NP'ler ile katalitik aktivite elde edilmemiştir.

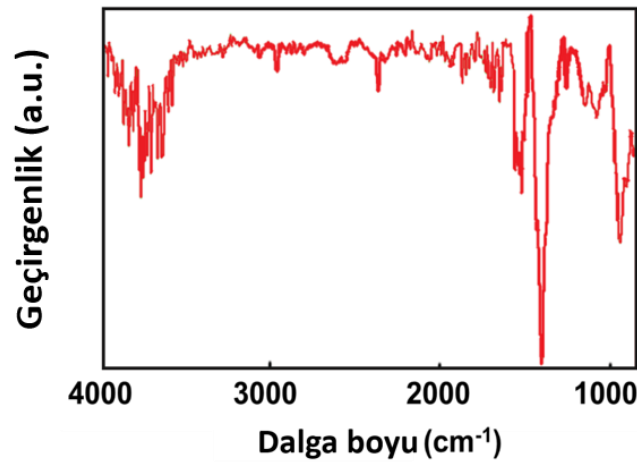
Tekrar kullanılabilirlik testlerinden 5 döngü sonrası reaksiyon ortamından (NaIO_4 oksidant varlığında) alınan $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$ ve $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38. NaIO_4 oksidant varlığında 5. kullanımdan sonra (A) $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, (B) $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$ ve (C) $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikrokürelerine ait SEM fotoğrafları. Büyütme oranları: (A) (I) x2500, (II) x29000, (III) x40000, (B) (I) x2500, (II) x29000, (III) x40000, (C) (I) x2500, (II) x29000, (III) x40000 [176].

5. kullanım sonrası mikrokürelerde herhangi bir agregasyon durumu oluşmamıştır. Ayrıca tüm mikroküreler için şekil ve yüzey morfolojisinde de önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Sentezlenen katalizörlerin su oksidasyon reaksiyonlarında kararlı bir yapı sergiledikleri görülmüştür.

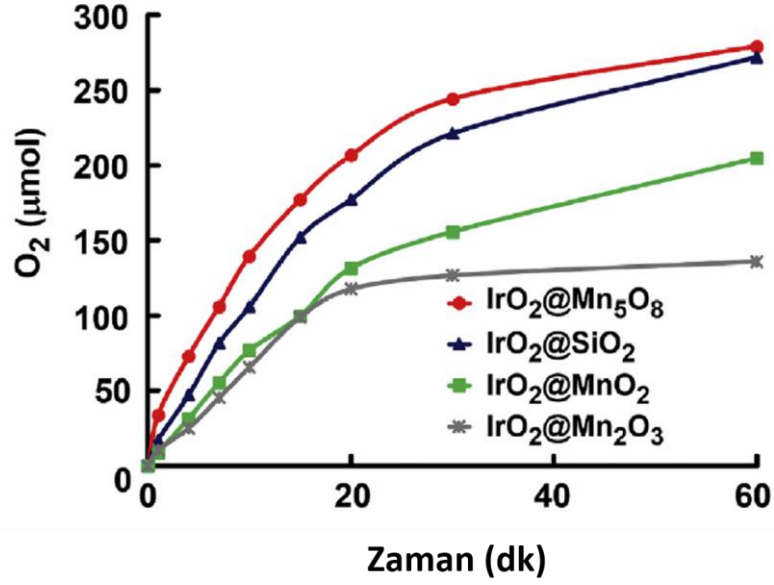
5. kullanımdan sonra $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait FTIR-ATR spektrumu, Şekil 4.39'da verilmiştir. Karboksil gruplarına ait oluşumlar, yaklaşık olarak 3000 cm^{-1} bölgesinde O-H gerilmesinden kaynaklı geniş bir bant, $1760\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O gerilme bandı ve $1320\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde keskin bir C-O gerilmesi şeklindedir. $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerin 5. kullanımdan sonra FTIR-ATR spektrumunda ise bu bantlara ait bir oluşum gözlenmemiştir. Sentezlenen katalizörde amin gruplarının dönüşümünden kaynaklanan karboksil fonksiyonelliği oluşumu için önemli bir gösterge gözlenmemiştir.



Şekil 4.39. 5 kullanım sonrası $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait FTIR-ATR spektrumu [176].

4.5.3. Mikrokürelerin Katalitik Performansları

NaIO_4 oksidant varlığında, $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$, $\text{IrO}_2@\text{SiO}_2$, $\text{IrO}_2@\text{MnO}_2$ ve $\text{IrO}_2@\text{Mn}_2\text{O}_3$ mikrokürelerin su oksidasyonundaki katalitik performansları Şekil 4.40'ta karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.40. IrO₂@Mn₅O₈, IrO₂@SiO₂, IrO₂@MnO₂, IrO₂@Mn₂O₃ mikrokürelerin katalitik performansları. Koşullar: Katalizör derişimi: 4 mg/mL, NaIO₄ derişimi: 200 mM, DDI su hacmi: 5 mL, Karıştırma hızı: 400 rpm, Oda sıcaklığı (22 °C) [176].

Buna göre en yüksek O₂ oluşum hızı ve miktarı, 20 dakikada IrO₂@Mn₅O₈ mikroküreleri ile elde edilmiştir. En yüksek TON ve TOF değerlerine de yine IrO₂@Mn₅O₈ mikroküreleri ile ulaşılmıştır (Çizelge 4.10).

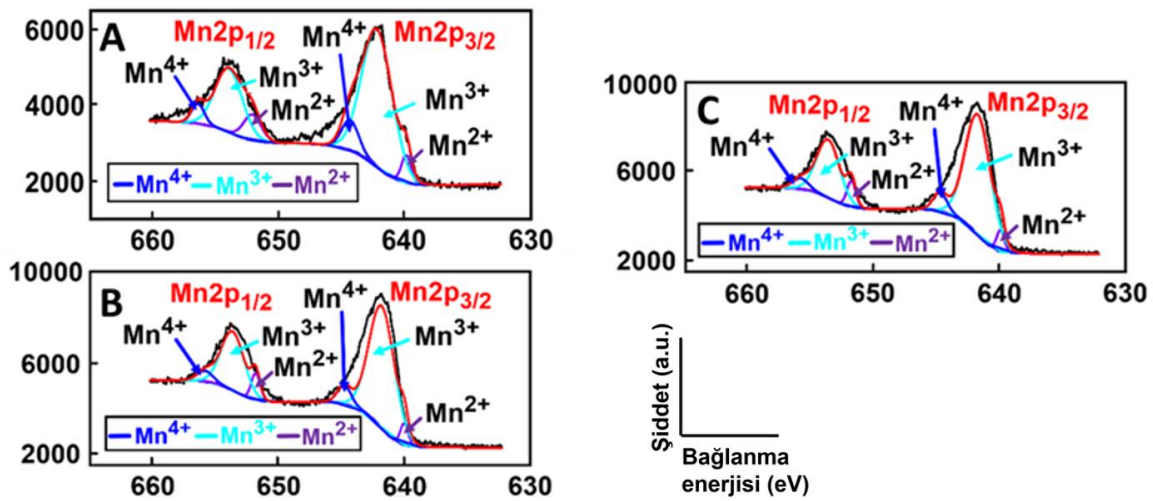
Çizelge 4.10. IrO₂@MnO_x ve IrO₂@SiO₂ mikrokürelerine ait TON ve TOF değerleri [176].

Mikroküre	TON	TOF (h ⁻¹)
IrO ₂ @Mn ₅ O ₈	116 (28)	204 (49)
IrO ₂ @MnO ₂	89 (21)	68 (16)
IrO ₂ @Mn ₂ O ₃	60 (14)	56 (13)
IrO ₂ @SiO ₂	108 (27)	177 (44)

TON ve TOF değerleri, ICP-MS ile belirlenen ilgili mikrokürenin IrO₂ nanopartikül içeriği kullanılarak hesaplanmıştır. Parantez içinde ise mikroküre miktarına göre hesaplanan TON ve TOF değerleri verilmiştir. TOF değerleri 0.5 saate göre hesaplanmıştır. Reaksiyon koşulları: Katalizör derişimi: 4 mg/mL, NaIO₄ derişimi: 200 mM, DDI su hacmi: 5 mL, Karıştırma hızı: 400 rpm, Oda sıcaklığı (22 °C).

Reaksiyon başlangıcındaki O₂ oluşum hızı ve miktarı, IrO₂@MnO₂ ve IrO₂@Mn₂O₃ mikroküreler için daha düşük seviyede kalmıştır. MnO_x mikroküreleri ile desteklenen IrO₂ NP'lere ait yüzey atomik bileşimleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. IrO₂@Mn₅O₈, IrO₂@MnO₂ ve IrO₂@SiO₂ mikrokürelerinin yüzey atomik bileşimleri birbirine yakın çıkmıştır. Şekil 4.16 (D)'de verilen TEM-EDX görüntüsünden de anlaşılacağı üzere IrO₂ NP'lerinin Mn₂O₃ yüzeyinde homojen bir şekilde dağılması sonucu IrO₂@Mn₂O₃ mikroküreleri nispeten daha düşük Ir içeriğine sahiptir. IrO₂@Mn₂O₃ mikrokürelerindeki düşük Ir içeriği ve yüzey alanı, katalitik performansı önemli ölçüde etkilemektedir (Şekil 4.40).

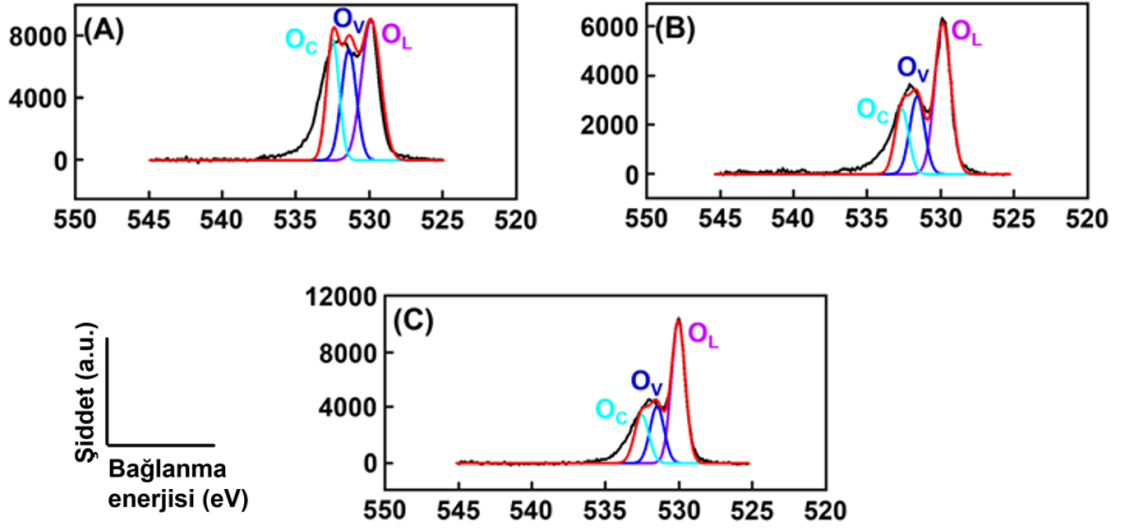
IrO₂@Mn₅O₈, IrO₂@MnO₂ ve IrO₂@Mn₂O₃ mikrokürelerinin Mn2p taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları ile manganın çoklu oksidasyon durumlarının (Şekil 4.41) yüzdeleri de Çizelge 4.7'de verilmiştir. Yüzey alanı, manganın çoklu oksidasyon durumlarının yüzey yüzdesi ve yüzey Ir içeriğinin (Çizelge 4.6 ve 4.7) IrO₂@Mn₅O₈ mikrokürelerinde diğer IrO₂@MnO_x mikrokürelerine göre daha yüksek olması, daha yüksek katalitik aktiviteyi de beraberinde getirmiştir (Şekil 4.40).



Şekil 4.41. (A) IrO₂@Mn₅O₈, (B) IrO₂@MnO₂ ve (C) IrO₂@Mn₂O₃ mikrokürelerinin Mn2p taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları [176].

IrO₂@Mn₅O₈, IrO₂@MnO₂ ve IrO₂@Mn₂O₃ mikrokürelerinin O1s taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları Şekil 4.42'de verilmiştir. O1s'ler için XPS spektrumlarında, sırasıyla latis oksijen (O_L), oksijen boşlukları (O_V) ve kimyasal olarak

adsorblanan oksijen (O_C) türleri için 529.6, 531.4 ve 532.4 eV bağlanma enerjilerinde pikler elde edilmiştir [200, 201].



Şekil 4.42. (A) $IrO_2@Mn_5O_8$, (B) $IrO_2@MnO_2$ ve (C) $IrO_2@Mn_2O_3$ mikrokürelerinin O_{1s} taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları [176].

$IrO_2@Mn_5O_8$, $IrO_2@MnO_2$ ve $IrO_2@Mn_2O_3$ mikroküreleri için belirlenen O_L , O_V ve O_C türlerinin atomik yüzdeleri Çizelge 4.11’de verilmiştir. Burada görüldüğü gibi $IrO_2@Mn_5O_8$ mikroküreleri, sentezlenen katalizörler arasında en yüksek oksijen boşluk yüzdesine (28.4) sahiptir. Bu sonuç, $IrO_2@Mn_5O_8$ mikrokürelerinde gözlenen en yüksek katalitik aktiviteyi destekleyen bir diğer bulgudur.

Çizelge 4.11. $IrO_2@Mn_5O_8$, $IrO_2@MnO_2$ ve $IrO_2@Mn_2O_3$ mikroküreleri için O_L , O_V ve O_C türlerinin atomik yüzdeleri [176].

Oksijen türleri	Atomik yüzdeler (%)		
	$IrO_2@Mn_5O_8$	$IrO_2@MnO_2$	$IrO_2@Mn_2O_3$
O_L	45.7	54.4	56.6
O_V	28.4	25.5	23.2
O_C	25.9	20.1	20.2

Reaksiyon süresince $IrO_2@Mn_5O_8$ mikroküreleri ile elde edilen toplam O_2 miktarı ve başlangıçtaki O_2 oluşum hızı, buna bağlı olarak da TON ve TOF değerleri $IrO_2@SiO_2$ mikrokürelerinden biraz daha yüksek çıkmıştır (Şekil 4.40). IrO_2 NP’leri, hem Mn_5O_8

hem de SiO₂ mikrokürelerinde homojen bir şekilde dağılmıştır ancak yığın Ir içeriği, IrO₂@SiO₂ mikrokürelere için daha yüksek çıkmıştır (Şekil 4.16 ve Çizelge 4.6). Bu koşullar altında IrO₂@Mn₅O₈ mikrokürelerin yüzey alanı ve gözenek hacmi IrO₂@SiO₂ mikrokürelerine göre neredeyse 5 kat daha düşük olmasına rağmen katalitik aktivitesi (244 µmol O₂) IrO₂@SiO₂ mikrokürelerinden daha yüksek çıkmıştır.

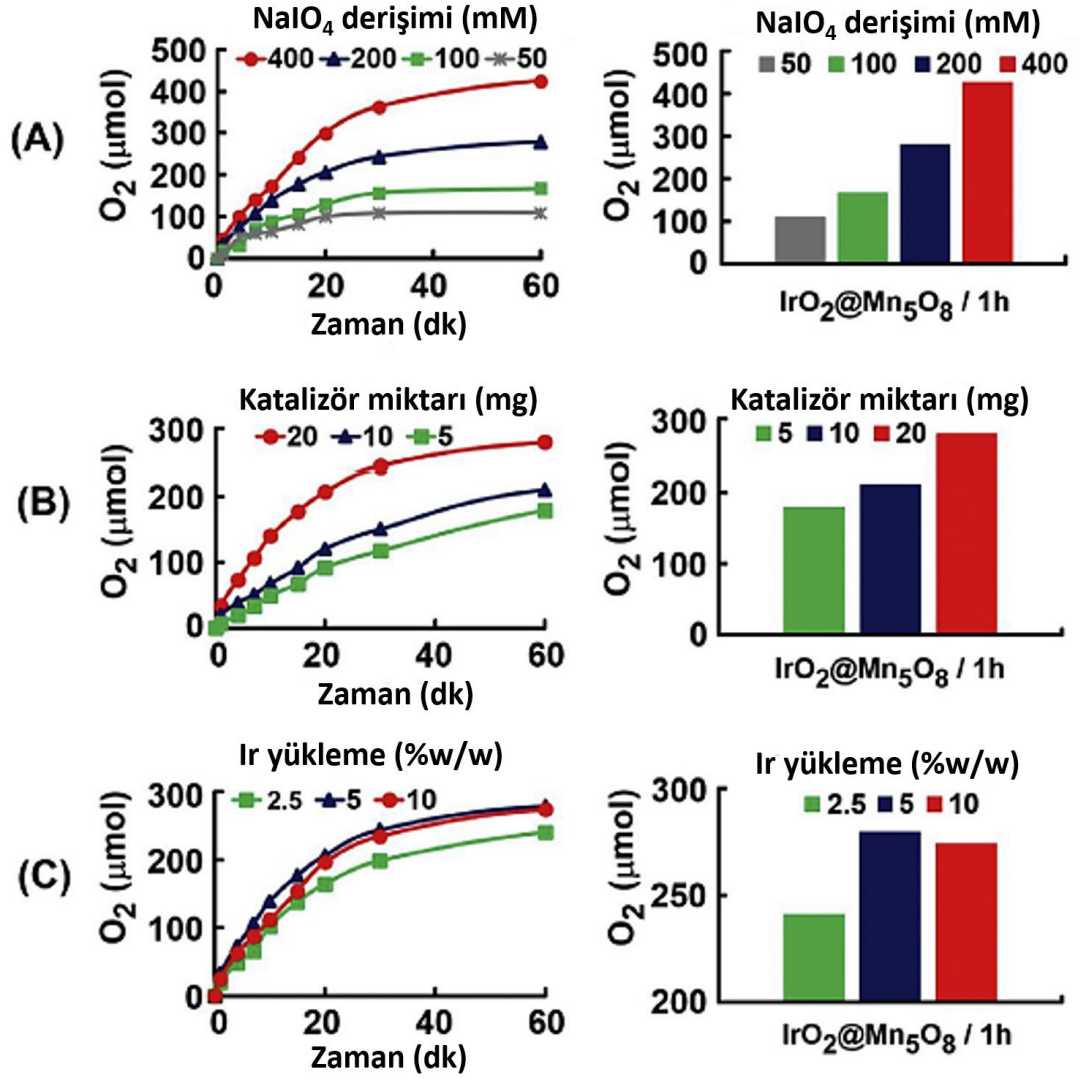
Tüm katalizörler arasında IrO₂@Mn₅O₈ mikrokürelerinde gözlemlenen en yüksek katalitik aktivite, hem Mn₅O₈ mikrokürelerinden hem de IrO₂ NP'lerinden gelen bireysel katalitik aktivitelerin toplamı ile açıklanabilir.

4.5.4. Oksidant, Katalizör ve IrO₂ NP Derişiminin Katalitik Performansa Etkisi

Su oksidasyonu uygulamalarında katalizör olarak belirlenen IrO₂@Mn₅O₈ mikrokürelere ile oksidant, katalizör ve IrO₂ NP derişimindeki değişimin katalitik aktiviteye olan etkisini ve optimum koşulları belirlemek amacıyla tarama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu tarama deneylerine ait reaksiyon hızı ve O₂ oluşum grafikleri Şekil 4.43'te verilmiştir. NaIO₄ derişiminin, IrO₂@Mn₅O₈ katalizörü varlığında oluşan O₂ miktarı üzerindeki etkisi, Şekil 4.43 (A)'da verilmektedir. Artan NaIO₄ derişimi ile birlikte daha yüksek reaksiyon hızı ve O₂ miktarı elde edilmiştir.

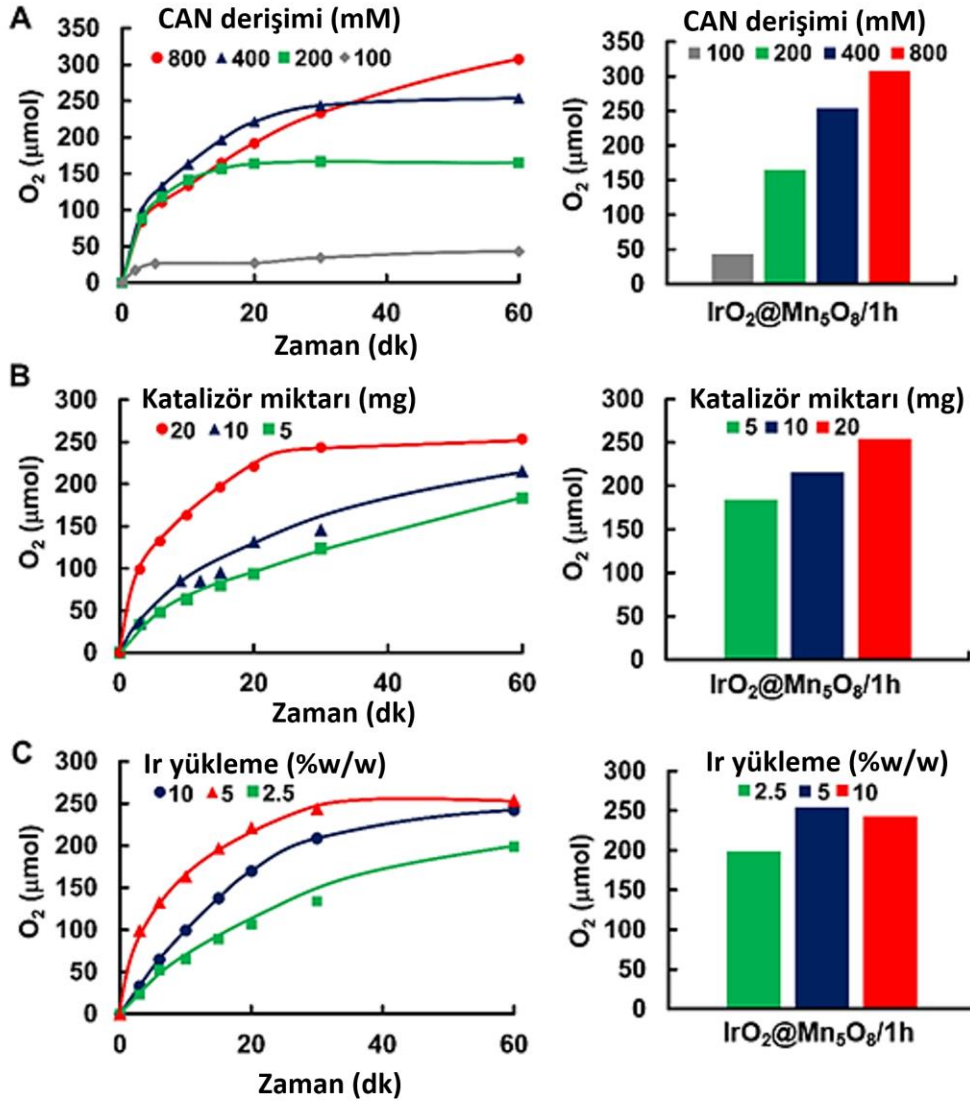
Katalizör miktarındaki artış ile, ortaya çıkan oksijen miktarı ve reaksiyon hızındaki değişim Şekil 4.43 (B)'de verilmektedir. Gözlenen davranış, aktif merkezlerin (IrO₂ NP'ler ve Mn₅O₈ mikrokürelere) sayısındaki artış nedeniyle beklenen bir durumdur. Mn₅O₈ mikrokürelere üzerine farklı yüzdelerde Ir yüklemesinin, oluşan O₂ miktarı üzerindeki etkisi ise Şekil 4.43 (C)'de verilmektedir. En yüksek Ir yüklemesi (%10 w/w) ile ortaya çıkan daha düşük O₂ oluşum hızı ve miktarı, Mn₅O₈ mikrokürelere üzerine immobilize edilen fazla miktardaki IrO₂ NP'lerin aglomerasyonundan kaynaklanmaktadır.

Çalışmada en yüksek TON ve TOF değerleri en düşük katalizör derişimi ile sırasıyla 298 ve 557 h⁻¹ olarak elde edilmiştir. Oluşan en yüksek O₂ miktarı ise en yüksek katalizör miktarı (20 mg) kullanıldığında 244 µmol olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.43. IrO₂@Mn₅O₈ katalizörü varlığında (A) NaIO₄ derişiminin, (B) katalizör derişiminin ve (C) Ir yükleme yüzdesinin su oksidasyonunda O₂ oluşumuna etkisi. Koşullar: katalizör derişimi: 4 mg/mL, NaIO₄ derişimi: 200 mM, IrO₂ NP yüklemesi: %2.5 (w/w), DDI su hacmi: 5 mL, karıştırma hızı: 400 rpm, oda sıcaklığı (22 °C) [176].

Su oksidasyon çalışmaları, seryum amonyum nitrat (CAN) oksidant ajanı ile de gerçekleştirilmiştir. IrO₂@Mn₅O₈ katalizörü varlığında CAN derişiminin, katalizör miktarının ve % Ir yüklemesinin oluşan oksijen miktarı üzerindeki etkisi Şekil 4.44'te verilmiştir.

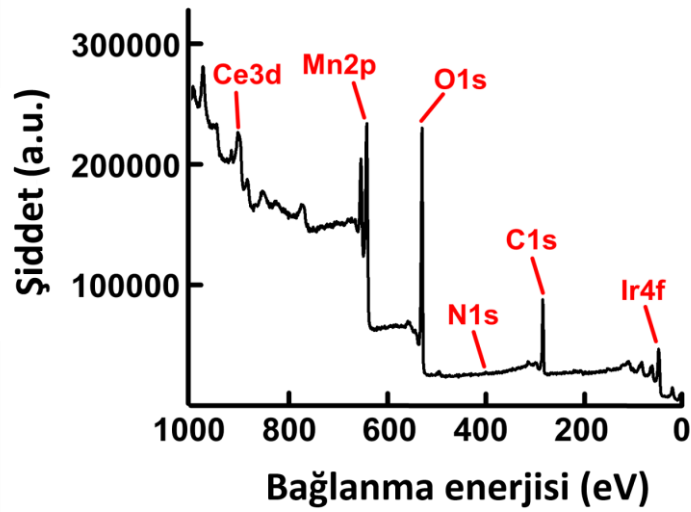


Şekil 4.44. IrO₂@Mn₅O₈ katalizörü varlığında (A) CAN derişiminin, (B) katalizör derişiminin ve (C) Ir yükleme yüzdesinin su oksidasyonunda O₂ oluşumuna etkisi. Koşullar: katalizör derişimi: 4 mg/mL, CAN derişimi: 400 mM, Ir yüklemesi: %2.5 (w/w), DDI su hacmi: 5 mL, karıştırma hızı: 400 rpm, oda sıcaklığı (22 °C) [176].

Şekil 4.43 (A) ve Şekil 4.44 (A)'da verilen sonuçlar karşılaştırıldığında sabit oksidant derişimi için, 1 saatlik reaksiyon sonunda oluşan toplam O₂ miktarı aynı koşullar altında NaIO₄ ile 279.5 µmol iken CAN ile 253.7 µmol'dür. Katalizör miktarının etkisini test etmek için yapılan kinetik çalışmalarda NaIO₄ derişimi (200 mM) CAN derişiminin (400 mM) yarısı olmasına rağmen, başlangıçtaki oksijen üretim hızı ve farklı katalizör miktarlarıyla elde edilen toplam O₂ miktarı NaIO₄ varlığında CAN ile elde edilenlere göre

daha yüksek çıkmıştır (Şekil 4.43 (B) ve Şekil 4.44 (B)). Benzer bir durum, Ir yüklemesinin etkisini test etmek için yapılan kinetik çalışmalarda da gözlenmiştir (Şekil 4.43 (C) ve Şekil 4.44 (C)). Bu sonuçlar, $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikroküreleri ile oksidant ajanı olarak NaIO_4 kullanıldığında daha iyi katalitik aktivitenin elde edildiğini göstermiştir.

$\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikroküreleri ile gerçekleştirilen kimyasal su oksidasyonunda CAN oksidant ajanı varlığında tekrar kullanılabilirlik testleri gerçekleştirilmiştir. 5. kullanım sonrası $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait genel XPS spektrumu Şekil 4.45'te verilmiştir.



Şekil 4.45. Oksidant olarak CAN kullanıldığında 5. kullanım sonrası $\text{IrO}_2@\text{Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerine ait genel XPS spektrumu [176].

CAN'dan gelen seryumun (Ce) yüzey atomik içeriği, XPS spektrumlarına göre %2.66 olarak hesaplanmıştır. Bu bulgu, oksidant olarak CAN kullanıldığında katalizör yüzeyinde Ce birikiminin meydana geldiğini göstermiştir. 5. kullanımdan sonra aynı katalizörle elde edilen XPS spektrumlarında ise NaIO_4 kaynaklı önemli bir Na veya I birikimi tespit edilmemiştir.

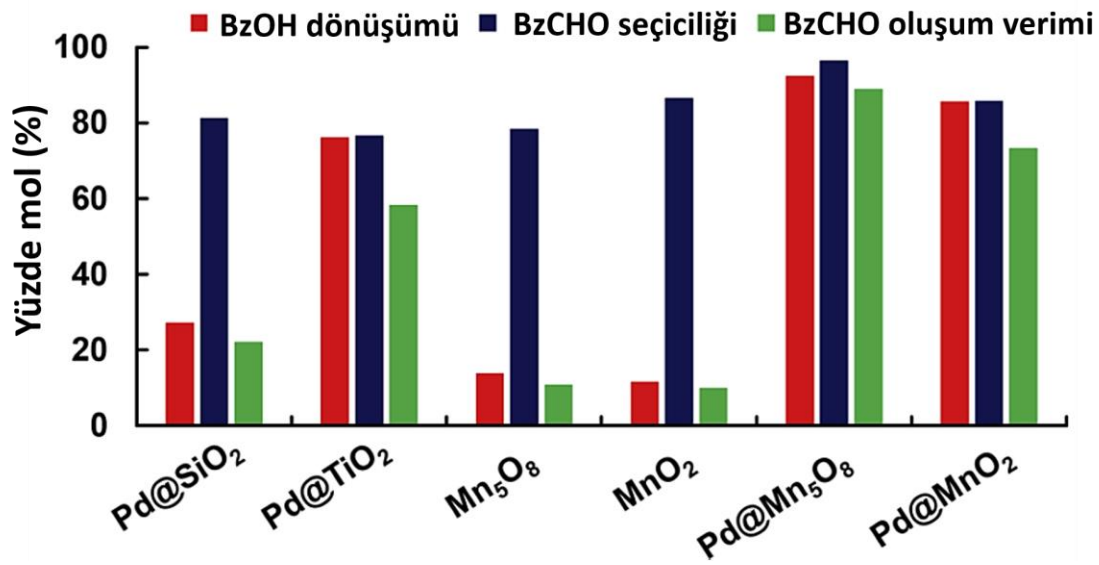
4.6. Benzil Alkol Oksidasyonu Çalışmalarında Kullanılan $\text{Pd}@\text{MnO}_x$ Mikrokürelerin Katalitik Performansları

Benzil alkol oksidasyonu çalışmalarında kullanılmak üzere katalizör olarak belirlenen $\text{Pd}@\text{MnO}_x$ mikrokürelerinin katalitik performansları incelenmiştir. Destek malzemesinin belirlenmesi amacıyla MnO_x mikrokürelerinin düz ve Pd NP ile dekore edilmiş formlarının, TiO_2 ve SiO_2 mikrokürelerinin Pd NP ile dekore edilmiş formları ile

karşılaştırmalı olarak reaksiyon performansları incelenmiştir. Katalizör olarak belirlenen Pd@Mn₅O₈ mikroküreleri ile tekrar kullanılabilirlik testleri yapılmıştır. Benzil alkol başlangıç derişimi, oksidant derişimi, katalizör ağırlığı ve Pd NP bağlama yüzdesi gibi parametrelerin reaksiyon hızına ve verimine olan etkileri incelenmiştir.

4.6.1. Destek Materyali Olarak Kullanılacak Mikrokürenin Belirlenmesi

Pd@MnO_x, Pd@SiO₂ ve Pd@TiO₂ mikroküreleri ile elde edilen BzCHO seçiciliği, oluşum verimi ve BzOH dönüşümü Şekil 4.46'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.46. BzOH oksidasyonunda Pd@MnO_x, Pd@SiO₂ ve Pd@TiO₂ mikroküreleri ile elde edilen BzCHO seçiciliği, oluşum verimi ve BzOH dönüşümü. Koşullar: BzOH derişimi: 100 mM, TBHP derişimi: 150 mM, katalizör derişimi: 8 mg/mL, hacim: 10 mL, sıcaklık: 80 °C, zaman: 4 saat, karıştırma hızı: 400 rpm [178].

Katalizör olarak düz Mn₅O₈ ve MnO₂ mikroküreleri kullanıldığında %15'ten daha düşük BzOH dönüşümleri elde edilmiştir. Pd@SiO₂ ve Pd@TiO₂ mikroküreleri daha yüksek gözenek hacmi ve yüzey alanına (Çizelge 4.8) sahip olmalarına rağmen Pd@MnO_x bazlı katalizörlere oranla daha düşük BzOH dönüşümü ve BzCHO oluşum verimi göstermişlerdir. Denenen katalizörler arasında yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça düşük olmasına rağmen, en yüksek katalitik aktivite Pd@Mn₅O₈ mikroküreleri ile elde edilmiştir.

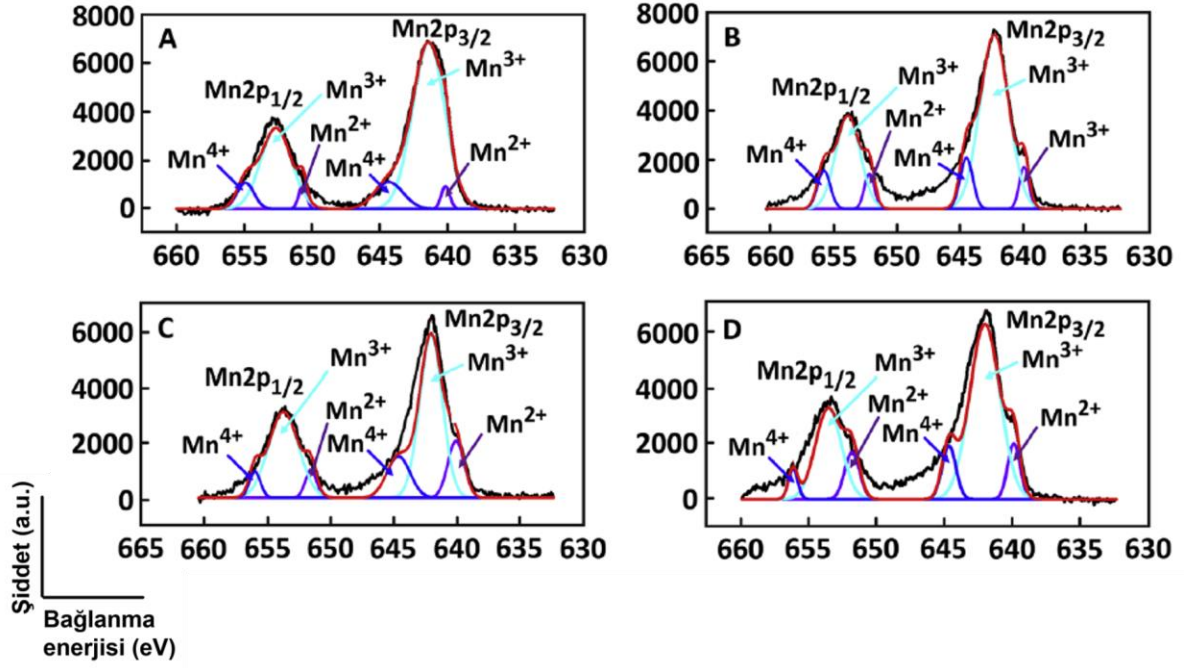
Bu sonuçlar mikrokürelerin morfolojik özelliklerine ek olarak, mikroküreler ile katalitik aktif merkez olan nanopartiküller arasındaki etkileşimin katalitik aktiviteyi önemli ölçüde

etkilediğini göstermektedir. Katalitik aktif merkez ve destek arasındaki sinerjistik etkileşim, ortaya çıkan yüksek katalitik aktiviteyi açıklamaktadır. Özellikle MnO_x ve TiO_2 gibi daha yüksek oksijen yayma kabiliyetine sahip indirgenabilir metal oksitler destek olarak kullanıldığında, oksijen açısından zengin daha fazla reaktif bölgeler oluşmaktadır [202, 203]. Öte yandan, MnO_x bazlı katalizörlerle elde edilen katalitik aktivitenin TiO_2 bazlı olana göre daha yüksek çıkması, mikrokürelerin kristal yapılarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır [204, 205]. SiO_2 mikrokürelere Pd NP'lerin aglomerasyon riskini azaltabilen yüksek bir yüzey alanına sahip olsa da, Pd NP'ler ile arasında hiçbir sinerjistik etki oluşmadığından en düşük BzCHO oluşum verimini vermiştir.

MnO_x bazlı katalizörlerin çoklu oksidasyon durumlarını belirlemek için MnO_2 , Mn_5O_8 , $APTES@Mn_5O_8$ ve $Pd@Mn_5O_8$ mikrokürelerinin Mn2p taraması için çekirdek seviye spektrumları Şekil 4.47'de verilmiştir. Mn(II), Mn(III) ve Mn(IV)'e ait yüzey bileşimleri ise Çizelge 4.9'da belirtilmiştir.

XPS spektrumlarının analizi, hem Mn_5O_8 hem de MnO_2 mikrokürelerinde manganın çoklu oksidasyon durumlarının varlığını açıkça göstermiştir. Her 2 mikroküre de O_2 varlığında oksidatif oksijen türleri üretebilmektedir. BzOH oksidasyonunda katalizör aktivitesi açısından MnO_x mikrokürelerindeki oksijen boşlukları, destek ve aktif merkez arasında sinerjistik bir etkileşim oluşumu için potansiyel olarak uygun bir platformdur [191]. Oksidatif oksijen türlerinin MnO_x 'ten (destek) Pd NP'lere (aktif merkez) transferi katalitik aktiviteyi arttırmaktadır. Mn(II) ve Mn(III) yüzey bileşimleri toplamı MnO_2 ve Mn_5O_8 mikrokürelere için sırasıyla 22.59 ve 22.81 olarak belirlenmiştir. $Pd@MnO_2$ ve $Pd@Mn_5O_8$ mikrokürelerinde $Pd@TiO_2$ ve $Pd@SiO_2$ 'ye göre daha yüksek katalitik aktivite gözlenmesi, bol oksijen boşluklarının oluşumuna uygun MnO_x bazlı desteklerin çok değerlikli doğası ile açıklanabilmektedir.

Şekil 4.47 (A) ve (B)'de Mn(II)'ye ait 641.2 ve 652.9 eV'deki dönüştürülmüş piklerde $Mn2p_{3/2}$ ve $Mn2p_{1/2}$ tepe noktalarının altındaki toplam yoğunluk, MnO_2 mikrokürelerinde daha düşük çıkmıştır. Mn(II) yüzdeleri MnO_2 ve Mn_5O_8 mikrokürelere için sırasıyla 1.90 ve 2.92 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.9).

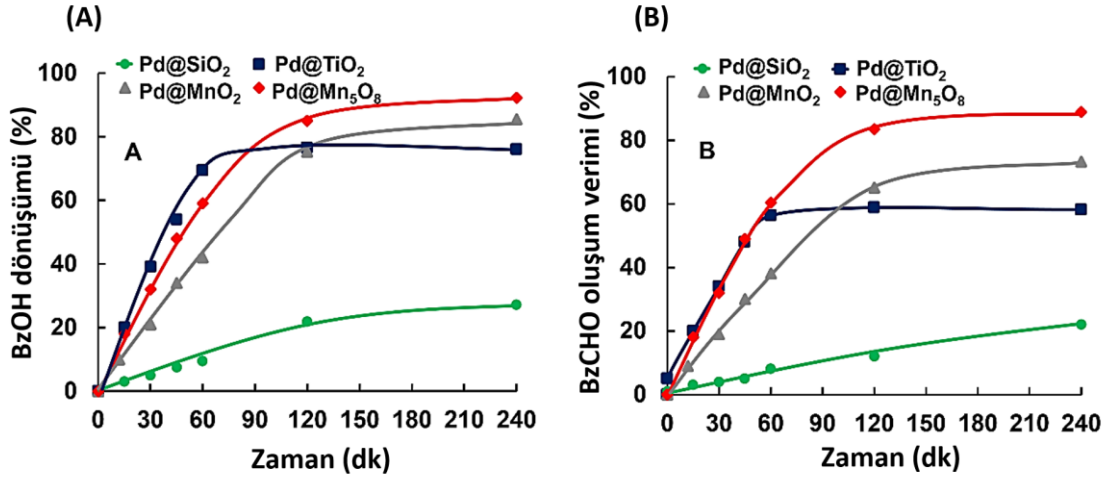


Şekil 4.47. (A) MnO_2 , (B) Mn_5O_8 , (C) $\text{APTES@Mn}_5\text{O}_8$ ve (D) $\text{Pd@Mn}_5\text{O}_8$ mikrokürelerinin Mn2p taraması için dönüştürülmüş çekirdek seviye spektrumları [178].

Buna bağlı olarak $\text{Pd@Mn}_5\text{O}_8$ mikroküreleri de daha yüksek Mn(II) yüzdesi içermektedir ve daha fazla oksijen boşluğu oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle Mn_5O_8 mikroküreleri ve Pd NP'ler arasında daha güçlü bir sinerjistik etkileşimle oluşmaktadır. Ayrıca $\text{Pd@Mn}_5\text{O}_8$ 'in Pd@MnO_2 'ye göre daha yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olması, daha yüksek katalitik aktivite göstermesindeki başka bir faktör olarak değerlendirilmektedir (Çizelge 4.8).

Aktif merkez ile destek arasındaki sinerjistik etkiye dayanan katalitik aktivite, Şekil 4.46'daki BzCHO oluşum verimleri de dikkate alınarak katalizör tipine göre $\text{Pd@Mn}_5\text{O}_8 > \text{Pd@MnO}_2 > \text{Pd@TiO}_2$ olarak sıralanabilir.

Pd@MnO_x , Pd@TiO_2 ve Pd@SiO_2 mikroküreleri varlığında zamana bağlı olarak BzOH dönüşümü ve BzCHO oluşum veriminin değişimi Şekil 4.48'de verilmiştir. Her iki şekilde de görüldüğü gibi, MnO_x ve TiO_2 bazlı katalizörler ile BzOH dönüşümü ve BzCHO oluşum verimi için plato değerleri yaklaşık 2 saat içinde elde edilmiştir.



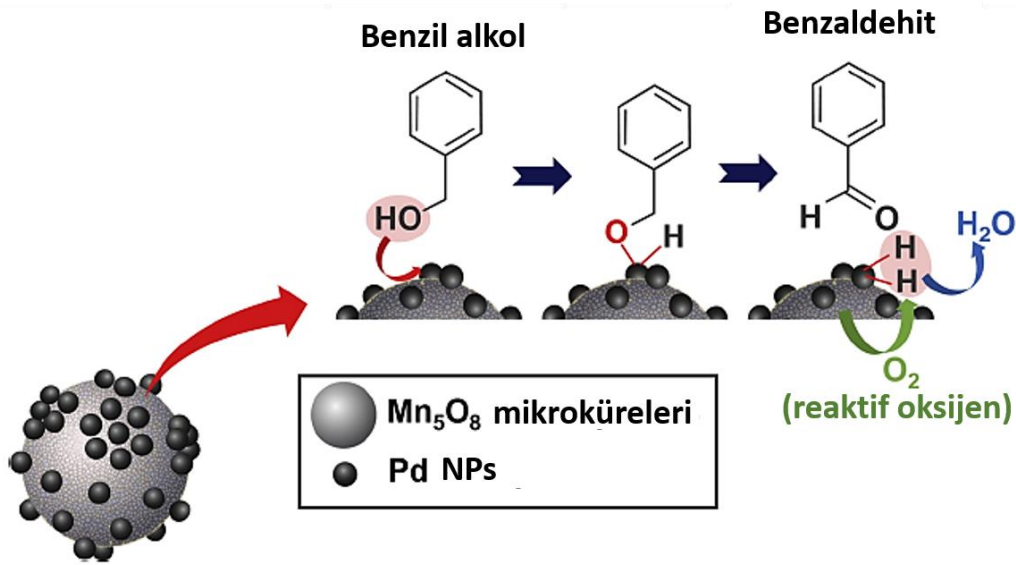
Şekil 4.48. Pd@MnO_x, Pd@TiO₂ ve Pd@SiO₂ katalizörleri ile zamana içerisinde (A) BzOH dönüşümü ve (B) BzCHO oluşum veriminin değişimi. Koşullar: BzOH derişimi: 100 mM, TBHP derişimi: 150 mM, katalizör derişimi: 8 mg/mL, hacim: 10 mL, sıcaklık: 80 °C, zaman: 4 saat, karıştırma hızı: 400 rpm [178].

En yüksek yüzey alanına sahip Pd@SiO₂ mikroküreleri ise diğer katalizörlere göre en düşük BzOH dönüşüm oranı ve en düşük BzCHO oluşum verimi göstermiştir. En yüksek TON ve TOF değerleri 4 saatlik reaksiyon süresi için Pd@Mn₅O₈ katalizörü ile elde edilmiştir (Çizelge 4.12). Ayrıca kinetik davranışı anlamak amacıyla 1 saatlik TOF değerleri de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Pd NP immobilize edilmiş monodispers-gözenekli metal oksit mikroküreleri ile elde edilen TON ve TOF değerleri [178].

Mikroküre	TON	TOF (h ⁻¹)
Pd@Mn ₅ O ₈	77.2	19.3 (49.1)
Pd@MnO ₂	71.1	17.8 (35.8)
Pd@TiO ₂	40.5	10.1 (36.9)
Pd@SiO ₂	14.4	3.6 (5.1)

BzOH oksidasyonunda Pd@MnO_x mikroküreleri ile elde edilen sinerjistik katalitik aktivite için önerilen mekanizmanın şematik gösterimi Şekil 4.49'da verilmiştir. Mn₅O₈ çoklu değerlik yapısından dolayı oksidasyon reaksiyonları için ümit verici katalizörlerdir [61]. Ayrıca, Mn₅O₈ kristal yapısının ara katman ve/veya katman içi kusurları, destek ve aktif merkez arasındaki iyon aktarımını kolaylaştırabilir [59, 61, 206]. Bu nedenle, Pd NP'ler ve MnO_x mikroküreleri arasında en güçlü sinerjistik etki, Mn₅O₈ varlığında beklenmektedir. Ayrıca, Pd NP'lerin Mn₅O₈ mikroküreleri üzerine immobilizasyonu ile daha fazla oksijen boşlukları oluşmakta ve BzOH oksidasyonunda yüzey latis oksijeninin hareketliliği artmaktadır.

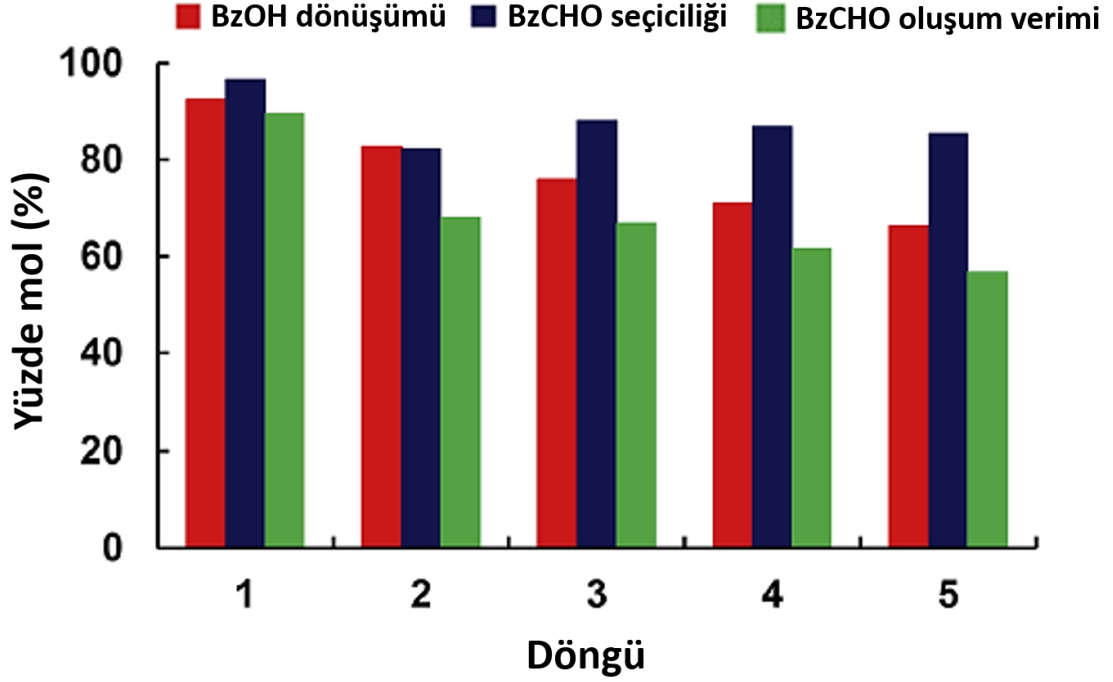


Şekil 4.49. BzOH oksidasyonunda Pd@MnO_x mikroküreleri ile elde edilen sinerjistik katalitik aktivite için önerilen mekanizma [178].

Önerilen mekanizmada, BzOH, Pd NP'ler üzerine adsorbe edilir ve metal-alkoksit ara ürününe dönüştürülür. Bu ara üründen BzCHO ve paladyum hidrit oluşmaktadır. Bu nedenle, Pd NP'ler hidrojenlerle kaplıdır. Oksidatif oksijen türleri, oksijen boşluklarına adsorbe edilen oksijenin dönüştürülmesiyle oluşmaktadır. Bu oluşum, Mn₅O₈'in yapısındaki Mn(II) ve Mn(III)'ün Mn(IV)'e dönüşmesi ile sonuçlanır. Oksidatif oksijen türleri ise Pd NP'leri yeniden oluşturmak için paladyum hidrit ile reaksiyona girmektedir. Bu mekanizmaya göre, oksidasyon koşullarının genel BzOH dönüşümü üzerindeki etkileri, BzCHO'nun seçiciliği ve oluşum verimi araştırılmıştır.

4.6.2. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirlik Testleri

Tekrar kullanılabilirlik testlerinde, katalizör olarak kullanılan Pd@Mn₅O₈ mikroküreleri ile BzOH oksidasyonunda 5 döngü sonrası dönüşüm ve oluşumdaki değişim Şekil 4.50'de verilmiştir.



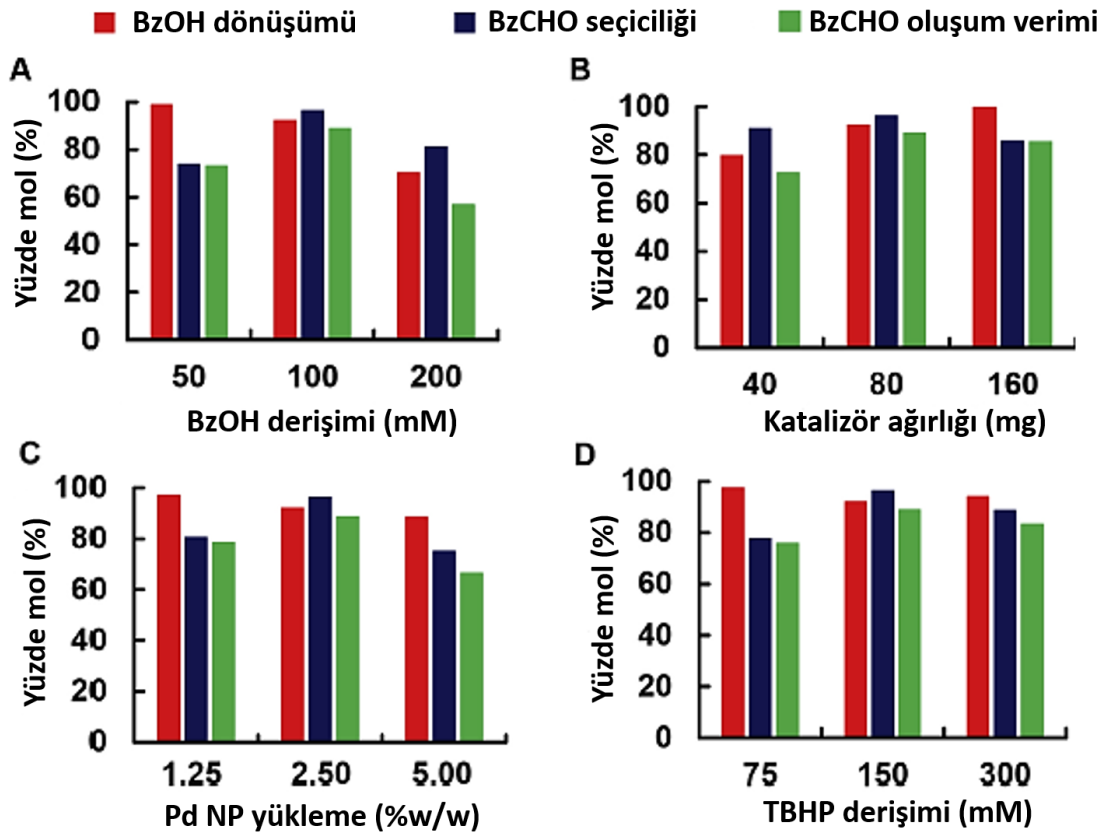
Şekil 4.50. BzOH oksidasyonunda Pd@Mn₅O₈ mikroküreleri ile elde edilen BzCHO seçiciliği, oluşum verimi ve BzOH dönüşümü. Koşullar: BzOH derişimi: 100 mM, TBHP derişimi: 150 mM, katalizör derişimi: 8 mg/mL, hacim: 10 mL, sıcaklık: 80 °C, zaman: 6 saat, karıştırma hızı: 400 rpm [178].

BzOH dönüşümü ve BzCHO seçiciliği, 5 döngü sonrasında sırasıyla %26.2 ve %11.2 oranlarında azalma göstermektedir. Bu davranışa dayalı olarak, ardışık BzOH oksidasyon çalışmalarında Pd@Mn₅O₈ mikrokürelerin tekrar kullanılabilirliği tatmin edici olarak görülmektedir.

4.6.3. Oksidant, Katalizör ve Pd NP Derişiminin Katalitik Performansa Etkisi

BzOH oksidasyonu uygulamalarında katalizör olarak belirlenen Pd@Mn₅O₈ mikroküreleri ile oksidant, katalizör ve Pd NP derişimindeki değişimin katalitik aktiviteye olan etkisini ve optimum koşulları belirlemek amacıyla tarama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu tarama deneyleri sonucunda elde edilen BzOH dönüşümü ve

BzCHO oluşumu yüzde mol olarak Şekil 4.51’de verilmiştir. Tarama deneylerinden elde edilen sonuçlar ile hesaplanan TON ve TOF değerleri de Çizelge 4.13’te verilmiştir.



Şekil 4.51. Pd@Mn₅O₈ katalizörü varlığında (A) başlangıç BzOH derişimi, (B) katalizör miktarı, (C) Pd NP yükleme yüzdesi ve (D) TBHP derişimindeki değişimlerin BzCHO seçiciliği, oluşum verimi ve BzOH dönüşümüne etkileri. Koşullar: BzOH derişimi: 100 mM, TBHP derişimi: 150 mM, katalizör derişimi: 8 mg/mL, hacim: 10 mL, sıcaklık: 80 °C, zaman: 4 saat, karıştırma hızı: 400 rpm [178].

Pd@Mn₅O₈ katalizörü varlığında, BzOH derişiminin genel BzOH dönüşümü, BzCHO seçiciliği ve BzCHO oluşum verimi üzerindeki etkisi Şekil 4.51 (A)’da verilmiştir. Artan BzOH derişimi ile genel dönüşüm azalmıştır. Karbonil oksi/dioksi bileşiklerinin oluşma olasılığı, BzOH derişiminin artmasıyla azalmaktadır, bu da daha düşük BzOH dönüşümü ile sonuçlanmaktadır [148, 161]. BzCHO seçiciliği ve BzCHO oluşum verimi için en yüksek değerler, 100 mM’lık başlangıç BzOH derişimi ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.13. Farklı oksidasyon koşulları altında Pd@Mn₅O₈ mikroküreleri ile elde edilen TON ve TOF değerleri [178].

	TON (mol BzOH/mol Pd)	TOF (h ⁻¹)
BzOH derişimi (mM)		
50	41.1	10.3 (24.1)
100	77.2	19.3 (49.1)
200	116.7	29.2 (36.6)
Katalizör ağırlığı (mg)		
40	132.8	33.2 (64.8)
80	77.2	19.3 (49.1)
160	41.6	10.4 (34.4)
Pd NP yüklemesi (%w/w)		
1.25	103.4	25.9 (76.6)
2.50	77.2	19.3 (49.1)
5.0	63.8	16.0 (23.2)
TBHP derişimi (mM)		
75	81.1	20.3 (34.8)
150	77.2	19.3 (49.1)
300	78.1	19.5 (34.1)

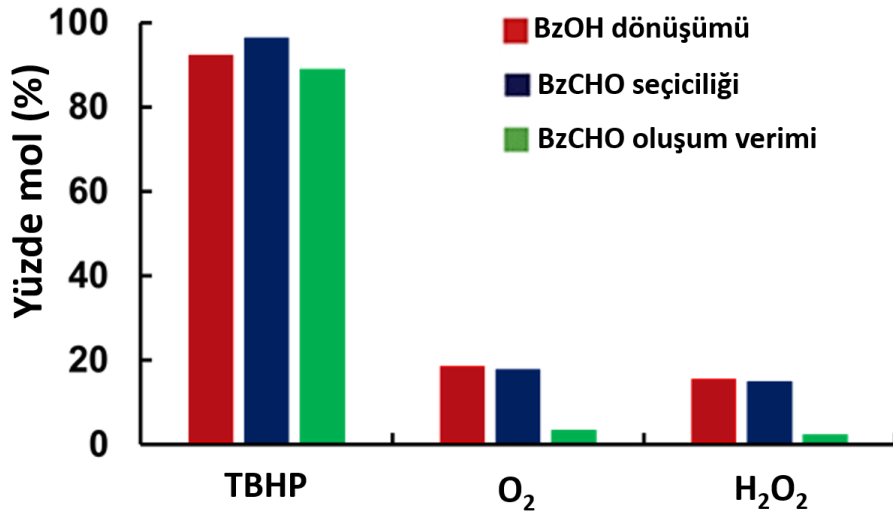
Katalizör miktarının BzOH dönüşümü ve BzCHO oluşumu verimi üzerindeki etkisi, Şekil 4.51 (B)'de gösterilmektedir. Katalizör derişiminin artışıyla beraber BzOH'm genel dönüşümü artmıştır, ancak reaksiyon yolunda meydana gelen muhtemel değişiklik nedeniyle BzCHO seçiciliği azalmıştır [207]. Beklenildiği gibi, artan Pd@Mn₅O₈ katalizör miktarı ile TON ve TOF değerleri de azalmıştır (Çizelge 4.13).

Mn₅O₈ mikroküreleri üzerine immobilize edilen Pd NP (%w/w) yüklemesindeki derişimin BzOH dönüşümü ve BzCHO oluşum verimi üzerindeki etkisi, Şekil 4.51 (C)'de verilmiştir. Mn₅O₈ mikrokürelerine %2.5'lik (w/w) Pd NP yüklemesi, BzCHO için en yüksek seçicilik ve oluşum sağlayan değer olmuştur. %5.0 (w/w) Pd NP yüklemesi ile BzCHO oluşum verimindeki azalma, bağlanma ortamında artan Pd NP derişimi ile

Mn_5O_8 mikrokürelerin yüzeyinde Pd NP'lerin agregatlar oluşturmasıdır. Denenen koşullar arasında en yüksek TON ve TOF değerleri, %1.25 (w/w) Pd NP yüklemesi ile hazırlanan Pd@ Mn_5O_8 katalizörü ile 4 saatlik reaksiyon süresi için 103.4 ve 25.9 h^{-1} olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.13). Bu katalizör için en yüksek TOF değeri, 1 saatlik reaksiyon süresine göre 76.6 h^{-1} olarak bulunmuştur.

TBHP derişiminin BzOH dönüşümü ve BzCHO oluşumu verimi üzerindeki etkisi, Şekil 4.51 (D)'de gösterilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, 150 mM'lık TBHP derişimi ile, en yüksek seçicilikle (%96.3) tatmin edici bir BzOH dönüşümü (%92.2) elde edilmiştir. Çalışılan TBHP derişim aralığında hem TON hem de TOF değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Çizelge 4.13).

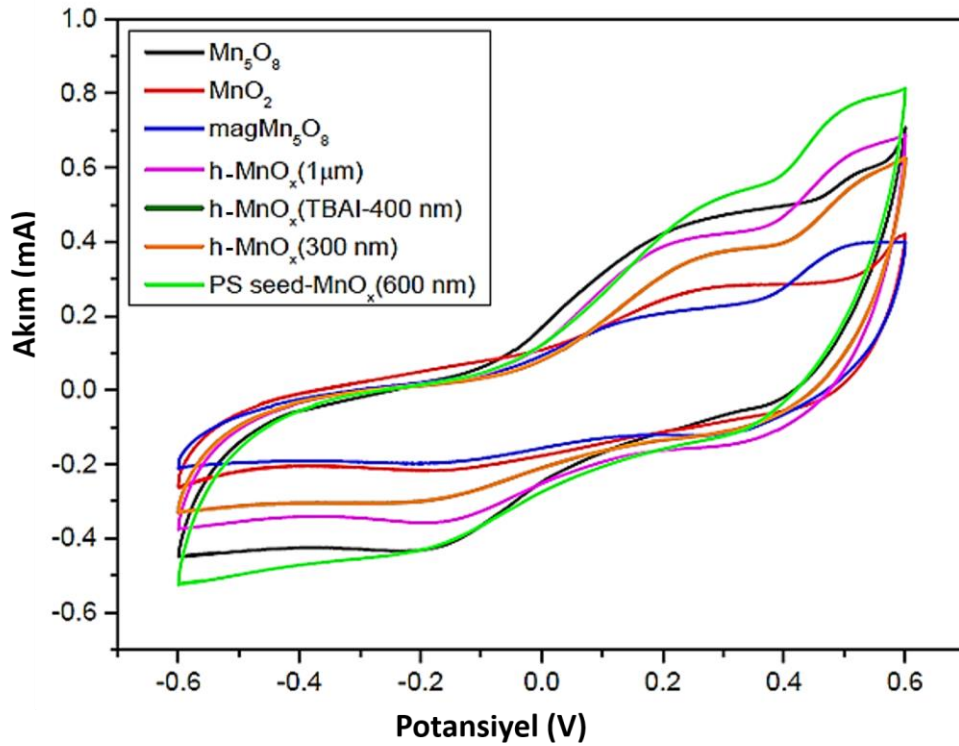
Oksidant ajanı türünün BzOH dönüşümü ve BzCHO oluşum verimi üzerindeki etkisi, Pd@ Mn_5O_8 mikroküreler kullanılarak incelenmiştir. Oksidant olarak TBHP dışında moleküler oksijen (O_2) ve H_2O_2 kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.52'de gösterilmiştir. Buna göre en yüksek BzOH dönüşümü ve en yüksek BzCHO oluşum verimi TBHP ile elde edilmiştir. Hem BzOH dönüşümü hem de BzCHO oluşum verimi, TBHP yerine moleküler oksijen veya H_2O_2 kullanıldığında önemli ölçüde azalmıştır.



Şekil 4.52. Pd@ Mn_5O_8 mikroküreler varlığında, oksidant türünün BzOH dönüşümü ve BzCHO oluşum verimi üzerindeki etkisi [178].

4.7. Süperkapasitör Çalışmalarında Kullanılan h-MnO_x Mikroküreleri ve h-MnO_x/rGO Kompozitlerin Elektrokimyasal Performansları

Tez çalışması kapsamında öncelikle yaklaşık olarak 1 µm boyutundaki h-MnO_x mikrokürelerinin, benzer koşullarda hazırlanan MnO_x bazlı diğer mikroküreler ile elektrokimyasal performanslarını karşılaştırmak amacıyla CV analizi yapılmıştır. h-MnO_x mikroküreleri dışında, partikül boyutu ve morfolojik yapının kapasitans üzerindeki etkisini görmek amacıyla Mn₅O₈, manyetik Mn₅O₈ (magMn₅O₈), MnO₂ ve TBAI eklemesi yapılarak sentezlenen h-MnO_x mikroküreleri ile 300 nm boyutunda sentezlenen h-MnO_x ve polistiren (PS) şablonu kullanılarak sentezlenen 600 nm boyutunda sentezlenen MnO_x partikülleri denenmiştir. Şekil 4.53'te örneklere ait CV eğrileri verilmiştir. Bu eğriler -0.6-0.6 V aralığında, 100 mV/s tarama hızında ve 1M KOH elektrolit çözeltisi varlığında elde edilmiştir. Potansiyel tarama aralığı ise 10, 30, 50, 100, 200 mV/s olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.53. MnO_x bazlı partiküllerin 100 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri.

Elde edilen eğriler incelendiğinde ideal dikdörtgenel şekil yerine beklenildiği gibi psödokapasitif davranışlar gösteren pikler içerdiği görülmüştür. Bu pikler ayrıca sistemde redoks tepkimelerinin varlığını da göstermektedir. Eğriler altında kalan alanlar Origin-

Pro programı yardımıyla hesaplanmış ve spesifik kapasitans (C_P) değerleri bulunmuştur. Bulunan değerler Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. MnO_x bazlı partiküllerine ait C_P değerleri.

Elektrot malzemesi (katot)	C_P ($F g^{-1}$)
Mn_5O_8	41.15
MnO_2	26.46
mag Mn_5O_8	24.5
h- MnO_x (1 μm)	40.9
h- MnO_x (300 nm)	33.24
h- MnO_x (TBAI-400 nm)	33.25
MnO_x (PS-600 nm)	45.92

Elde edilen değerler incelendiğinde CV eğrileri altında kalan alanlar ile orantılı olduğu görülmüştür. Buna göre en yüksek 3 değerinde elde edildiği Mn_5O_8 , h- MnO_x (1 μm) ve MnO_x (PS-600 nm) partikülleri ile 6 M'lık KOH elektrolit çözeltisi kullanılarak CV ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçüm sonuçlarına göre ise en yüksek değer olan 46 $F g^{-1}$ h- MnO_x (1 μm) partikülleri ile elde edilmiştir. Mn_5O_8 ve MnO_x (PS-600 nm) partikülleri ile sırasıyla 28 ve 34 $F g^{-1}$ 'lık kapasitans değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar h- MnO_x (1 μm) partiküllerinin süperkapasitörlerde katot malzemesi olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu amaç doğrultusunda indirgenmiş grafen oksit yapıları sentezlenerek h- MnO_x mikroküreleri ile kompozit yapıları hazırlanmış ve 2 elektrotlu hücre sistemlerinde ölçümler alınmıştır.

Ölçümler sonucunda 9:1, 7:3 ve 5:5 (%w/w) oranlarında hazırlanan h- MnO_x /rGO kompozitlerinin spesifik kapasitans değerleri GCD grafiklerinden sırasıyla 16.3, 45.3 ve 56.8 $F g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

5. YORUM

Tez çalışması kapsamında, kalıp destekli indirgeme yöntemiyle monodispers-gözenekli mangan oksit (MnO_x) mikroküreleri ve içi boş formlarının sentezi gerçekleştirilmiştir. MnO_x mikroküreleri amin gruplarıyla türevlendirilerek Pd ve IrO_2 NP'ler ile dekore edilmiştir. İçi boş formdaki mangan oksit mikroküreleri ise (h- MnO_x) indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapılarıyla kompozit olarak hazırlanmıştır. Pd NP'ler ile dekore edilen MnO_x mikroküreleri BzOH oksidasyonunda, IrO_2 NP'ler ile dekore edilmiş formları ise su oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. rGO ile kompozit olarak hazırlanan h- MnO_x mikroküreleri ise süperkapasitörlerde katot malzemesi olarak kullanılmıştır. MnO_x bazlı mikrokürelerin sentezi, karakterizasyonu, katalitik aktivite ve elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Monodispers-gözenekli MnO_x mikroküreleri çok basamaklı kalıp destekli indirgeme yöntemiyle ilk kez sentezlenmiştir. Kalıp materyali olarak akrilat bazlı poli(MAA-co-EDMA) mikroküreleri kullanılmıştır.
- Çok basamaklı mikrosüspanyion yöntemiyle sentezlenen poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin boyut ve gözeneklilik özellikleri ayarlanarak istenilen yapıda MnO_x mikroküre sentezi mümkündür.
- Sentezlenen MnO_x mikroküreleri 3-5 μm boyut aralığındadır. SEM görüntüleri incelendiğinde mikrokürelerin dar boyut dağılımına sahip (%5.4-6.5) ve gözenekli yapıda oldukları görülmüştür.
- Polimer/ MnO_x kompozit yapısının farklı sıcaklıklarda kalsine edilmesiyle (410, 450, 500, 560 °C) kristal yapıdaki değişim gözlenmiştir. 410 °C'de monoklinik Mn_5O_8 , 500 °C'de tetragonal α - MnO_2 , 560 °C'de ise kübik biksibit Mn_2O_3 fazının baskın geldiği görülmüştür.
- MnO_x mikroküreleri sahip oldukları çoklu oksidasyon durumları nedeniyle oksidasyon reaksiyonlarında heterojen katalizörler olarak kullanılmıştır.
- Su oksidasyonu çalışmalarında kullanılmak üzere Mn_5O_8 , MnO_2 ve Mn_2O_3 mikroküreleri amin gruplarıyla türevlendirilerek IrO_2 NP'ler ile dekore edilmiştir. Referans katalizör olarak belirlenen SiO_2 mikroküreleri de aynı yöntemle derivatize edilip IrO_2 NP'lerin immobilizasyonu sağlanmıştır.
- IrO_2 NP'lerin boyutları TEM yardımıyla belirlenmiş olup yaklaşık 3.1 nm olarak hesaplanmıştır.

- Mikrokürelerin IrO₂ NP'ler ile dekore edilmiş formlarının SEM görüntüleri incelendiğinde ve düz formları ile kıyaslandığında genel olarak morfolojik özellikler korunmuştur.
- Mikrokürelerin hem düz hem de IrO₂ NP'ler ile dekore edilmiş formları su oksidasyonunda katalizör olarak kullanıldığında en yüksek katalitik aktiviteyi IrO₂@Mn₅O₈ mikroküreleri sağlamıştır. 30 dk gibi kısa bir reaksiyon süresinde 244 µmol O₂ oluşumu gerçekleşmiştir. TON ve TOF değerleri ise ICP-MS analizi yardımıyla sırasıyla 116 ve 204 h⁻¹ olarak bulunmuştur.
- Mn₅O₈'e kıyasla çok daha yüksek bir yüzey alanına sahip olan SiO₂ mikroküreleri ile daha düşük TON ve TOF (108, 177 h⁻¹) değerleri elde edilmiştir. Mn₅O₈ mikrokürelerinin çoklu oksidasyon durumları [Mn(II), Mn(III)] ve oksijen boşlukları içermesi yüksek katalitik aktivite sağlamasındaki en önemli etkenlerdir.
- Optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla katalizör derişimi, IrO₂ NP yükleme yüzdesi (%w/w) ve oksidant derişimi gibi parametrelerin tarama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen en yüksek TON ve TOF değerleri ise sırasıyla 298 ve 557 h⁻¹ olarak bulunmuştur.
- Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik testleri yapıldığında ise 5 döngü sonunda IrO₂@Mn₅O₈ ile %11.2'lik kabul edilebilir bir azalma meydana gelmiştir. Testler sonunda SEM görüntüleri incelendiğinde mikrokürelerin morfolojik olarak bozunmadığı ve herhangi bir aglomerasyonun oluşmadığı görülmüştür. Başlangıçtaki ve 5 kullanım sonrası IrO₂ NP içeriği ise ICP-MS ile belirlenmiş olup sırasıyla %4.80 ve %4.65 olarak hesaplanmıştır. Bu da Ir içeriğinde önemli bir değişimin olmadığını göstermektedir.
- Sonuçlar genel olarak incelendiğinde IrO₂@Mn₅O₈ yapısı, hem mikroküre (Mn₅O₈) hem de nanopartikül (IrO₂) bölmelerinden gelen katalitik aktiviteye sahip, kararlı yapıda ilginç bir su oksidasyon katalizörü olarak ortaya çıkmaktadır.
- Düz ve Pd NP'ler ile dekore edilmiş Mn₅O₈ ve MnO₂ mikroküreleri seçici BzOH oksidasyonunda heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Mn₅O₈ ve MnO₂ mikroküreleri APTES yardımıyla türevlendirilerek üzerlerine Pd NP'lerin immobilizasyonu sağlanmıştır. Benzer boyut ve gözeneklilik özelliklerine sahip SiO₂ ve TiO₂ mikroküreleri referans olarak kullanılmıştır. Pd NP'lerin boyutları yaklaşık olarak 2.6 nm olarak belirlenmiştir.

- BzOH oksidasyonunda en yüksek katalitik aktivite Pd NP'ler ile dekore edilen Mn₅O₈ (Pd@Mn₅O₈) mikroküreleri ile BzOH dönüşümü %92.2, BzCHO seçiciliği ise %96.3 olarak elde edilmiştir. Hem Pd@MnO₂ hem de referans katalizörlerle (Pd@TiO₂, Pd@SiO₂) karşılaştırıldığında en yüksek TON ve TOF değerleri Pd@Mn₅O₈ katalizörü ile sırasıyla 77.2 (mol BzOH/mol Pd) ve 19.3 h⁻¹ olarak elde edilmiştir. Mn₅O₈ mikrokürelerin ayarlanabilir gözeneklilik özellikleri sayesinde aktif bölgeler ile arasında sinerjistik bir etkileşimin olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Mn₅O₈ mikrokürelerin kendine özgü çok değerlikli yapısı sayesinde, diğer katalizörlere oranla daha yüksek katalitik aktivite göstermektedir.
- Optimum koşulları belirlemek amacıyla başlangıç BzOH derişimi, katalizör miktarı, Pd NP yükleme yüzdesi ve oksidant derişimi taraması gerçekleştirilmiştir. Tarama deneylerine göre optimum deney koşulları 100 mM BzOH derişimi, 150 mM TBHP derişimi, %2.5 (w/w) Pd NP yüklemesi ve 8 mg/mL katalizör derişimi olarak belirlenmiştir. 4 mg/mL katalizör derişimi ile en yüksek TON ve TOF değerleri sırasıyla 132.8 ve 33.2 h⁻¹ olarak hesaplanmıştır.
- Pd@Mn₅O₈ katalizörünün tekrar kullanılabilirlik testleri yapılarak 5 döngü sonunda BzOH dönüşümü ve BzCHO seçiciliğinde sırasıyla %26.2 ve %11.2'lik azalmalar meydana gelmiştir. Bu azalmalar kabul edilebilir seviyededir ve genel sonuçlar değerlendirildiğinde Pd@Mn₅O₈ mikroküreleri BzOH oksidasyonu reaksiyonları için ideal bir heterojen katalizördür.
- poli(GDMA) mikrokürelerinin kalıp olarak kullanılmasıyla içi boş formda, yaklaşık 1 µm boyutlarında h-MnO_x mikroküreleri süperkapasitörlerde katot malzemesi olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir.
- SEM görüntüleri incelendiğinde h-MnO_x mikrokürelerin düzgün morfolojik yapıda ve dar boyut dağılımına sahip oldukları görülmektedir.
- Düz formdaki mikroküreler ile yapılan CV ölçümlerinde 40.9 F g⁻¹ gibi bir spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir.
- h-MnO_x mikroküreleri ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapıları farklı katkılama oranlarında [9:1, 7:3 ve 5:5 (%w/w)] hazırlanarak kompozit yapılar (h-MnO_x/rGO) sentezlenmiştir. GCD analizlerine göre 5:5 oranına göre hazırlanan kompozitler ile 56.8 Fg⁻¹ kapasitans değeri bulunmuştur. Bu sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında hazırlanan kompozitlerin geliştirilmeye uygun malzemeler

olduğu görülmektedir. Farklı katkılama oranları ve kompozit hazırlama teknikleri denenerek ölçüm sonuçları iyileştirilebilir durumdadır.

6. KAYNAKLAR

- [1] A. Nandagudi, S.H. Nagarajarao, M.S. Santosh, B.M. Basavaraja, S.J. Malode, R.J. Mascarenhas, N.P. Shetti, Hydrothermal synthesis of transition metal oxides, transition metal oxide/carbonaceous material nanocomposites for supercapacitor applications, *Materials Today Sustainability*, (2022) 100214.
- [2] L. Bai, H. Huang, S. Yu, D. Zhang, H. Huang, Y. Zhang, Role of transition metal oxides in g-C₃N₄-based heterojunctions for photocatalysis and supercapacitors, *Journal of Energy Chemistry*, 64 (2022) 214-235.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *nature*, 238 (1972) 37-38.
- [4] N. Shilpa, J. Manna, P. Rajput, R.K. Rana, Water oxidation catalyst via heterogenization of iridium oxides on silica: a polyamine-mediated route to achieve activity and stability, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 5699-5705.
- [5] D.B. Grotjahn, D.B. Brown, J.K. Martin, D.C. Marelius, M.-C. Abadjian, H.N. Tran, G. Kalyuzhny, K.S. Vecchio, Z.G. Specht, S.A. Cortes-Llamas, Evolution of iridium-based molecular catalysts during water oxidation with ceric ammonium nitrate, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 19024-19027.
- [6] A. Savini, G. Bellachioma, S. Bolaño, L. Rocchigiani, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, A. Macchioni, Iridium-EDTA as an Efficient and Readily Available Catalyst for Water Oxidation, *ChemSusChem*, 5 (2012) 1415-1419.
- [7] A. Savini, A. Bucci, M. Nocchetti, R. Vivani, H. Idriss, A. Macchioni, Activity and recyclability of an iridium-EDTA water oxidation catalyst immobilized onto rutile TiO₂, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 264-271.
- [8] B.M. Hunter, H.B. Gray, A.M. Muller, Earth-abundant heterogeneous water oxidation catalysts, *Chemical reviews*, 116 (2016) 14120-14136.
- [9] M. Yagi, E. Tomita, S. Sakita, T. Kuwabara, K. Nagai, Self-assembly of active IrO₂ colloid catalyst on an ITO electrode for efficient electrochemical water oxidation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 21489-21491.

- [10] G. Menendez Rodriguez, G. Gatto, C. Zuccaccia, A. Macchioni, Benchmarking water oxidation catalysts based on iridium complexes: clues and doubts on the nature of active species, *ChemSusChem*, 10 (2017) 4503-4509.
- [11] J. Guan, D. Li, R. Si, S. Miao, F. Zhang, C. Li, Synthesis and demonstration of subnanometric iridium oxide as highly efficient and robust water oxidation catalyst, *ACS catalysis*, 7 (2017) 5983-5986.
- [12] J. Cheng, J. Yang, S. Kitano, G. Juhasz, M. Higashi, M. Sadakiyo, K. Kato, S. Yoshioka, T. Sugiyama, M. Yamauchi, Impact of Ir-valence control and surface nanostructure on oxygen evolution reaction over a highly efficient Ir-TiO₂ nanorod catalyst, *ACS catalysis*, 9 (2019) 6974-6986.
- [13] Y. Zhao, K.R. Yang, Z. Wang, X. Yan, S. Cao, Y. Ye, Q. Dong, X. Zhang, J.E. Thorne, L. Jin, Stable iridium dinuclear heterogeneous catalysts supported on metal-oxide substrate for solar water oxidation, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115 (2018) 2902-2907.
- [14] Z. Hu, Y. Zhao, J. Liu, J. Wang, B. Zhang, X. Xiang, Ultrafine MnO₂ nanoparticles decorated on graphene oxide as a highly efficient and recyclable catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol, *Journal of colloid and Interface Science*, 483 (2016) 26-33.
- [15] J. Lei, X. Lu, W. Wang, X. Bian, Y. Xue, C. Wang, L. Li, Fabrication of MnO₂/graphene oxide composite nanosheets and their application in hydrazine detection, *RSC advances*, 2 (2012) 2541-2544.
- [16] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, X. Wang, Graphene oxide- MnO₂ nanocomposites for supercapacitors, *ACS nano*, 4 (2010) 2822-2830.
- [17] J. Qu, L. Shi, C. He, F. Gao, B. Li, Q. Zhou, H. Hu, G. Shao, X. Wang, J. Qiu, Highly efficient synthesis of graphene/MnO₂ hybrids and their application for ultrafast oxidative decomposition of methylene blue, *Carbon*, 66 (2014) 485-492.
- [18] X.-F. Luo, J. Wang, Z.-S. Liang, S.-Z. Chen, Z.-L. Liu, C.-W. Xu, Manganese oxide with different morphology as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 7151-7157.
- [19] R.K. Hocking, R.J. Gummow, H.J. King, M. Sabri, P. Kappen, C. Dwyer, S.L. Chang, Direct Formation of 2D-MnO_x under Conditions of Water Oxidation Catalysis, *ACS Applied Nano Materials*, 1 (2018) 1603-1611.

- [20] X. Li, M. Zhang, Y. Zhang, C. Yu, W. Qi, J. Cui, Y. Wang, Y. Qin, J. Liu, X. Shu, Controlled synthesis of MnO₂@ TiO₂ hybrid nanotube arrays with enhanced oxygen evolution reaction performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 14369-14378.
- [21] G. Elmacı, A.S. Ertürk, M. Sevim, Ö. Metin, MnO₂ nanowires anchored on mesoporous graphitic carbon nitride (MnO₂@ mpg-C₃N₄) as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 17995-18006.
- [22] Z. Ge, B. Fu, X. Li, J. Zhao, B. Ma, Z. Luo, Y. Chen, Heterostructure of Mn₃O₄ nanoparticles on Cu (OH)₂ nanowire arrays for electrocatalytic water oxidation, *Journal of Power Sources*, 476 (2020) 228731.
- [23] F.L. Silva, A.G. Veiga, N.M. Carvalho, Manganese oxides treated with organic compounds as catalysts for water oxidation reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 11677-11687.
- [24] E. Nowicka, S. Althahban, T.D. Leah, G. Shaw, D. Morgan, C.J. Kiely, A. Roldan, G.J. Hutchings, Benzyl alcohol oxidation with Pd-Zn/TiO₂: computational and experimental studies, *Science and Technology of Advanced Materials*, 20 (2019) 367-378.
- [25] J. Liu, S. Zou, L. Lu, H. Zhao, L. Xiao, J. Fan, Room temperature selective oxidation of benzyl alcohol under base-free aqueous conditions on Pt/TiO₂, *Catalysis Communications*, 99 (2017) 6-9.
- [26] L. Liu, X. Tai, X. Zhou, J. Hou, Z. Zhang, Bimetallic Au–Ni alloy nanoparticles in a metal–organic framework (MIL-101) as efficient heterogeneous catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde, *Journal of Alloys and Compounds*, 790 (2019) 326-336.
- [27] C.M. Olmos, L.E. Chinchilla, A. Villa, J.J. Delgado, H. Pan, A.B. Hungría, G. Blanco, J.J. Calvino, L. Prati, X. Chen, Influence of pretreatment atmospheres on the performance of bimetallic Au-Pd supported on ceria-zirconia mixed oxide catalysts for benzyl alcohol oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 525 (2016) 145-157.
- [28] L. Chen, J. Yan, Z. Tong, S. Yu, J. Tang, B. Ou, L. Yue, L. Tian, Nanofiber-like mesoporous alumina supported palladium nanoparticles as a highly active catalyst for

base-free oxidation of benzyl alcohol, *Microporous and Mesoporous Materials*, 266 (2018) 126-131.

[29] L. Li, J. Zhao, J. Yang, T. Fu, N. Xue, L. Peng, X. Guo, W. Ding, A sintering-resistant Pd/SiO₂ catalyst by reverse-loading nano iron oxide for aerobic oxidation of benzyl alcohol, *RSC Advances*, 5 (2015) 4766-4769.

[30] M. Bornstein, D.M. Parker, A.D. Quast, J.S. Shumaker-Parry, I. Zharov, Reaction Conditions-Dependent Formation of Catalytically Active Palladium Complexes or Palladium Nanoparticles on a Silica Support, *ChemCatChem*, 11 (2019) 4360-4367.

[31] Y. Dong, J. Luo, S. Li, C. Liang, CeO₂ decorated Au/CNT catalyst with constructed Au-CeO₂ interfaces for benzyl alcohol oxidation, *Catalysis Communications*, 133 (2020) 105843.

[32] L. Jin, B. Liu, M.E. Louis, G. Li, J. He, Highly Crystalline Mesoporous Titania Loaded with Monodispersed Gold Nanoparticles: Controllable Metal-Support Interaction in Porous Materials, *ACS applied materials & interfaces*, 12 (2020) 9617-9627.

[33] Q. Wei, T. Liu, Y. Wang, L. Dai, Three-dimensional N-doped graphene aerogel-supported Pd nanoparticles as efficient catalysts for solvent-free oxidation of benzyl alcohol, *RSC advances*, 9 (2019) 9620-9628.

[34] C.A. Wilde, Y. Ryabenkova, I.M. Firth, L. Pratt, J. Railton, M. Bravo-Sanchez, N. Sano, P.J. Cumpson, P.D. Coates, X. Liu, Novel rhodium on carbon catalysts for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde: A study of the modification of metal/support interactions by acid pre-treatments, *Applied Catalysis A: General*, 570 (2019) 271-282.

[35] K.Ö. Hamaloğlu, R.B. Tosun, S. Ulu, H. Kayı, C. Kavaklı, P.A. Kavaklı, Ç. Kıp, A. Tuncel, Monodisperse-porous cerium oxide microspheres as a new support with appreciable catalytic activity for a composite catalyst in benzyl alcohol oxidation, *New Journal of Chemistry*, 45 (2021) 2019-2029.

[36] J. Sun, Y. Han, H. Fu, X. Qu, Z. Xu, S. Zheng, Au@ Pd/TiO₂ with atomically dispersed Pd as highly active catalyst for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol, *Chemical Engineering Journal*, 313 (2017) 1-9.

[37] N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, G.J. Hutchings, Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles, *Chemical Science*, 3 (2012) 20-44.

- [38] R.T. Kumar, N.C. Sagaya Selvam, T. Adinaveen, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, Strontium (II)-added CoAl₂O₄ nanocatalysts for the selective oxidation of alcohols, Reaction kinetics, mechanisms and catalysis, 106 (2012) 379-394.
- [39] M. Alhumaimess, Z. Lin, Q. He, L. Lu, N. Dimitratos, N.F. Dummer, M. Conte, S.H. Taylor, J.K. Bartley, C.J. Kiely, Oxidation of benzyl alcohol and carbon monoxide using gold nanoparticles supported on MnO₂ nanowire microspheres, Chemistry–A European Journal, 20 (2014) 1701-1710.
- [40] F. Arena, B. Gumina, A.F. Lombardo, C. Espro, A. Patti, L. Spadaro, L. Spiccia, Nanostructured MnO_x catalysts in the liquid phase selective oxidation of benzyl alcohol with oxygen: Part I. Effects of Ce and Fe addition on structure and reactivity, Applied Catalysis B: Environmental, 162 (2015) 260-267.
- [41] R. Ji, S. Zhai, W. Zheng, Z. Xiao, Q. An, F. Zhang, Enhanced metal–support interactions between Pd NPs and ZrSBA-15 for efficient aerobic benzyl alcohol oxidation, RSC advances, 6 (2016) 70424-70432.
- [42] V. Mahdavi, M. Mardani, M. Malekhosseini, Oxidation of alcohols with tert-butylhydroperoxide catalyzed by Mn (II) complexes immobilized in the pore channels of mesoporous hexagonal molecular sieves (HMS), Catalysis Communications, 9 (2008) 2201-2204.
- [43] H.T. Tan, Y. Chen, C. Zhou, X. Jia, J. Zhu, J. Chen, X. Rui, Q. Yan, Y. Yang, Palladium nanoparticles supported on manganese oxide–CNT composites for solvent-free aerobic oxidation of alcohols: Tuning the properties of Pd active sites using MnO_x, Applied Catalysis B: Environmental, 119 (2012) 166-174.
- [44] J. Yang, K. Cao, M. Gong, B. Shan, R. Chen, Atomically decorating of MnO_x on palladium nanoparticles towards selective oxidation of benzyl alcohol with high yield, Journal of catalysis, 386 (2020) 60-69.
- [45] L. Khandare, S. Terdale, Gold nanoparticles decorated MnO₂ nanowires for high performance supercapacitor, Applied Surface Science, 418 (2017) 22-29.
- [46] H.-W. Chang, Y.-C. Huang, J.-L. Chen, C.-L. Chen, J.-M. Chen, D.-H. Wei, W.-C. Chou, C.-L. Dong, Y.-C. Tsai, Soft X-ray absorption spectroscopic investigation of MnO₂/graphene nanocomposites used in supercapacitor, Catalysis Today, 388 (2022) 63-69.

- [47] C.-S. Liu, C.-L. Huang, H.-C. Fang, K.-Y. Hung, C.-A. Su, Y.-Y. Li, MnO₂-based carbon nanofiber cable for supercapacitor applications, *Journal of Energy Storage*, 33 (2021) 102130.
- [48] T. Zhang, Z. Li, P. Sun, L. Wang, X. Niu, S. Wang, α -MnO₂ nanorods supported on three dimensional graphene as high activity and durability cathode electrocatalysts for magnesium-air fuel cells, *Catalysis Today*, 355 (2020) 304-310.
- [49] S. Qiu, R. Li, Z. Huang, Z. Huang, C.P. Tsui, C. He, X. Han, Y. Yang, Scalable sonochemical synthesis of petal-like MnO₂/graphene hierarchical composites for high-performance supercapacitors, *Composites Part B: Engineering*, 161 (2019) 37-43.
- [50] S.K. Ghosh, Diversity in the family of manganese oxides at the nanoscale: from fundamentals to applications, *ACS omega*, 5 (2020) 25493-25504.
- [51] J.E. Post, Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96 (1999) 3447-3454.
- [52] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, Manganese oxide porous crystals, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 319-333.
- [53] S. Devaraj, N. Munichandraiah, Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 4406-4417.
- [54] Y. Liu, J. Wei, Y. Tian, S. Yan, The structure–property relationship of manganese oxides: highly efficient removal of methyl orange from aqueous solution, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 19000-19010.
- [55] Z. Chen, Z. Jiao, D. Pan, Z. Li, M. Wu, C.-H. Shek, C.L. Wu, J.K. Lai, Recent advances in manganese oxide nanocrystals: fabrication, characterization, and microstructure, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 3833-3855.
- [56] J. Zhang, H. Zhang, X. Zhu, H. Liu, G. Hou, H. Kang, B. Liu, W. Zhu, S. Yin, Z. Song, Constructing three-dimensional Mn₂O₃ catalysts with various morphologies for catalytic oxidation of benzene, *Applied Organometallic Chemistry*, 37 (2023) e7010.
- [57] R. Yang, Y. Fan, R. Ye, Y. Tang, X. Cao, Z. Yin, Z. Zeng, MnO₂-based materials for environmental applications, *Advanced Materials*, 33 (2021) 2004862.

- [58] C. Klingsberg, R. Roy, Solid-Solid and Solid-Vapor Reactions and a New Phase in the System Mn-O, *Journal of the American Ceramic Society*, 43 (1960) 620-626.
- [59] H. Oswald, M. Wampetich, Die Kristallstrukturen von Mn₅O₈ und Cd₂Mn₃O₈, *Helvetica Chimica Acta*, 50 (1967) 2023-2034.
- [60] Y. Dessie, S. Tadesse, R. Eswaramoorthy, B. Abebe, Recent developments in manganese oxide based nanomaterials with oxygen reduction reaction functionalities for energy conversion and storage applications: A review, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4 (2019) 353-369.
- [61] T. Gao, P. Norby, F. Krumeich, H. Okamoto, R. Nesper, H. Fjellvåg, Synthesis and properties of layered-structured Mn₅O₈ nanorods, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 922-928.
- [62] S.L. Brock, N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S.L. Suib, A review of porous manganese oxide materials, *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 2619-2628.
- [63] B. Ding, P. Zheng, P.a. Ma, J. Lin, Manganese oxide nanomaterials: synthesis, properties, and theranostic applications, *Advanced Materials*, 32 (2020) 1905823.
- [64] X. Liu, C. Chen, Y. Zhao, B. Jia, A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries, *Journal of Nanomaterials*, 2013 (2013).
- [65] S. Gai, C. Li, P. Yang, J. Lin, Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications, *Chemical reviews*, 114 (2014) 2343-2389.
- [66] M. Yin, S. O'Brien, Synthesis of monodisperse nanocrystals of manganese oxides, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 10180-10181.
- [67] W.S. Seo, H.H. Jo, K. Lee, B. Kim, S.J. Oh, J.T. Park, Size-dependent magnetic properties of colloidal Mn₃O₄ and MnO nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 1115-1117.
- [68] Y.S. Ding, X.F. Shen, S. Gomez, H. Luo, M. Aindow, S.L. Suib, Hydrothermal growth of manganese dioxide into three-dimensional hierarchical nanoarchitectures, *Advanced Functional Materials*, 16 (2006) 549-555.

- [69] G. Cao, L. Su, X. Zhang, H. Li, Hydrothermal synthesis and catalytic properties of α - and β -MnO₂ nanorods, *Materials Research Bulletin*, 45 (2010) 425-428.
- [70] Y. Yuan, J. Zhu, Y. Wang, S. Li, P. Jin, Y. Chen, Facile synthesis of manganese oxide nanostructures with different crystallographic phase and morphology for supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 830 (2020) 154524.
- [71] A. Wang, M. Guo, N. Wang, J. Zhao, W. Qi, F. Muhammad, L. Chen, Y. Guo, N.-T. Nguyen, G. Zhu, Redox-mediated dissolution of paramagnetic nanolids to achieve a smart theranostic system, *Nanoscale*, 6 (2014) 5270-5278.
- [72] S. Guan, W. Li, J. Ma, Y. Lei, Y. Zhu, Q. Huang, X. Dou, A review of the preparation and applications of MnO₂ composites in formaldehyde oxidation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66 (2018) 126-140.
- [73] X. Hong, G. Zhang, Y. Zhu, H. Yang, Sol-gel synthesis and characterization of mesoporous manganese oxide, *Materials research bulletin*, 38 (2003) 1695-1703.
- [74] E.J. Witzemann, A new method of preparation and some interesting transformations of colloidal manganese dioxide, *Journal of the American Chemical Society*, 37 (1915) 1079-1091.
- [75] S. Bach, M. Henry, N. Baffier, J. Livage, Sol-gel synthesis of manganese oxides, *Journal of Solid State Chemistry*, 88 (1990) 325-333.
- [76] S. Ching, J.L. Roark, N. Duan, S.L. Suib, Sol-Gel route to the tunneled manganese oxide cryptomelane, *Chemistry of materials*, 9 (1997) 750-754.
- [77] P. Wang, Y.-J. Zhao, L.-X. Wen, J.-F. Chen, Z.-G. Lei, Ultrasound-microwave-assisted synthesis of MnO₂ supercapacitor electrode materials, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 20116-20123.
- [78] S. Ren, J. Yang, L. Ma, X. Li, W. Wu, C. Liu, J. He, L. Miao, Ternary-responsive drug delivery with activatable dual mode contrast-enhanced in vivo imaging, *ACS applied materials & interfaces*, 10 (2018) 31947-31958.
- [79] V. Hoseinpour, N. Ghaemi, Green synthesis of manganese nanoparticles: Applications and future perspective-A review, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 189 (2018) 234-243.

- [80] M. Jayandran, M.M. Haneefa, V. Balasubramanian, Green synthesis and characterization of Manganese nanoparticles using natural plant extracts and its evaluation of antimicrobial activity, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 5 (2015) 105-110.
- [81] K.S. Prasad, A. Patra, Green synthesis of MnO₂ nanorods using *Phyllanthus amarus* plant extract and their fluorescence studies, *Green Processing and Synthesis*, 6 (2017) 549-554.
- [82] V. Hoseinpour, M. Souri, N. Ghaemi, Green synthesis, characterisation, and photocatalytic activity of manganese dioxide nanoparticles, *Micro & Nano Letters*, 13 (2018) 1560-1563.
- [83] P. Singh, Y.-J. Kim, D. Zhang, D.-C. Yang, Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms, *Trends in biotechnology*, 34 (2016) 588-599.
- [84] A. Sinha, V.N. Singh, B.R. Mehta, S.K. Khare, Synthesis and characterization of monodispersed orthorhombic manganese oxide nanoparticles produced by *Bacillus* sp. cells simultaneous to its bioremediation, *Journal of hazardous materials*, 192 (2011) 620-627.
- [85] J.-W. Moon, C.J. Rawn, A.J. Rondinone, L.J. Love, Y. Roh, S.M. Everett, R.J. Lauf, T.J. Phelps, Large-scale production of magnetic nanoparticles using bacterial fermentation, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 37 (2010) 1023-1031.
- [86] H. Veeramani, D. Aruguete, N. Monsegue, M. Murayama, U. Dippon, A. Kappler, M.F. Hochella, Low-temperature green synthesis of multivalent manganese oxide nanowires, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2013) 1070-1074.
- [87] A. Kaur, B. Bajaj, A. Kaushik, A. Saini, D. Sud, A review on template assisted synthesis of multi-functional metal oxide nanostructures: Status and prospects, *Materials Science and Engineering: B*, 286 (2022) 116005.
- [88] R. Arshady, Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey, *Colloid and polymer science*, 270 (1992) 717-732.
- [89] S. Kawaguchi, K. Ito, Dispersion polymerization, *Polymer Particles: -/-*, (2005) 299-328.

- [90] A.P. Richez, H.N. Yow, S. Biggs, O.J. Cayre, Dispersion polymerization in non-polar solvent: Evolution toward emerging applications, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 897-931.
- [91] X. Tang, H. Yang, Y. Gao, Z.A. Lashari, C. Cao, W. Kang, Preparation of a micron-size silica-reinforced polymer microsphere and evaluation of its properties as a plugging agent, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 547 (2018) 8-18.
- [92] G. Riess, C. Labbe, Block copolymers in emulsion and dispersion polymerization, *Macromolecular rapid communications*, 25 (2004) 401-435.
- [93] K.E. Barrett, *Dispersion polymerization in organic media*, Wiley 1975.
- [94] Y. Almog, S. Reich, M. Levy, Monodisperse polymeric spheres in the micron size range by a single step process, *British Polymer Journal*, 14 (1982) 131-136.
- [95] K.P. Lok, C.K. Ober, Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene, *Canadian Journal of Chemistry*, 63 (1985) 209-216.
- [96] A.J. Paine, Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 7. A simple mechanistic model to predict particle size, *macromolecules*, 23 (1990) 3109-3117.
- [97] A.J. Paine, Dispersion polymerization of styrene in polar solvents: I. Grafting mechanism of stabilization by hydroxypropyl cellulose, *Journal of Colloid and Interface Science*, 138 (1990) 157-169.
- [98] C. Tseng, Y. Lu, M. El-Aasser, J. Vanderhoff, Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 24 (1986) 2995-3007.
- [99] K. Cao, B.-F. Li, Y. Huang, B.-G. Li, Z.-R. Pan, Mechanism and model of dispersion polymerization using homopolymer as dispersant in polar media, *Macromolecular Symposia*, 2000, pp. 187-194.
- [100] D. Horák, Effect of reaction parameters on the particle size in the dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37 (1999) 3785-3792.
- [101] J.M. Saenz, J.M. Asua, Kinetics of the dispersion copolymerization of styrene and butyl acrylate, *Macromolecules*, 31 (1998) 5215-5222.

- [102] M. Cunningham, Microsuspension polymerization of methyl methacrylate, *Polymer Reaction Engineering*, 7 (1999) 231-257.
- [103] L. Danicher, P. Gramain, Preparation of polystyrene-co-divinylbenzene microspheres with controlled sizes by polymerization of stabilized microsuspensions, *Reactive polymers*, 20 (1993) 111-121.
- [104] J. Ugelstad, P. Mork, K.H. Kaggerud, T. Ellingsen, A. Berge, Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of preparation, *Advances in colloid and interface science*, 13 (1980) 101-140.
- [105] C. Cheng, J. Vanderhoff, M. El-Aasser, Monodisperse porous polymer particles: Formation of the porous structure, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 30 (1992) 245-256.
- [106] M. Omer-Mizrahi, S. Margel, Synthesis and characterization of uniform polyepoxide micrometer sized particles by redox graft polymerization of glycidyl methacrylate on oxidized polystyrene and polydivinylbenzene microspheres for enzyme immobilization, *Polymer*, 51 (2010) 1222-1230.
- [107] S. Senel, S. Camli, M. Tuncel, A. Tuncel, Nucleotide adsorption-desorption behaviour of boronic acid functionalized uniform-porous particles, *Journal of Chromatography B*, 769 (2002) 283-295.
- [108] L.-C. Wang, Q. Liu, X.-S. Huang, Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-N. Fan, Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 204-212.
- [109] M. Baldi, V.S. Escribano, J.M.G. Amores, F. Milella, G. Busca, Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 17 (1998) L175-L182.
- [110] T. Yamashita, A. Vannice, NO decomposition over Mn₂O₃ and Mn₃O₄, *Journal of Catalysis*, 163 (1996) 158-168.
- [111] E. Akbari, S.M. Alavi, M. Rezaei, A. Larimi, Catalytic methane combustion on the hydrothermally synthesized MnO₂ nanowire catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (2021) 7572-7587.

- [112] A. Maltha, T.L. Favre, H.F. Kist, A.P. Zuur, V. Ponec, Manganese oxides as catalysts for the selective reduction of nitrobenzene to nitrosobenzene, *Journal of Catalysis*, 149 (1994) 364-374.
- [113] J. Pal, C. Mondal, A.K. Sasmal, M. Ganguly, Y. Negishi, T. Pal, Account of nitroarene reduction with size-and facet-controlled CuO–MnO₂ nanocomposites, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 9173-9184.
- [114] V. Sabna, S.G. Thampi, S. Chandrakaran, Degradation of rhodamine B with manganese dioxide nanorods, *Journal of Water and Health*, 16 (2018) 846-856.
- [115] A.A. Shaly, G.H. Priya, A. Matharasi, A.S. Prabha, J.M. Linet, The nature and role of α -MnO₂ nanowires in the photocatalytic degradation of the antibiotic tetracycline, *Materials Today: Proceedings*, 68 (2022) 282-286.
- [116] S. Ozcan, D. Yildirim, H. ÇILDIROĞLU, M. Polat, K. HAMALOĞLU, R. Tosun, F. KİP, S. Tuncel, Monodisperse-porous Mn₅O₈ microspheres as an efficient catalyst for fast degradation of organic pollutants via peroxymonosulfate activation, *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY*, 46 (2022).
- [117] D. Makovec, M. Drofenik, A. Žnidaršič, Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite powders from oxides, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 1113-1120.
- [118] S.M. Pourmortazavi, M. Rahimi-Nasrabadi, A.A. Davoudi-Dehaghani, A. Javidan, M.M. Zahedi, S.S. Hajimirsadeghi, Statistical optimization of experimental parameters for synthesis of manganese carbonate and manganese oxide nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 1045-1050.
- [119] Z. Sobańska, J. Roszak, K. Kowalczyk, M. Stępnik, Applications and biological activity of nanoparticles of manganese and manganese oxides in in vitro and in vivo models, *Nanomaterials*, 11 (2021) 1084.
- [120] J. Liu, X. Duan, M. Wang, X. Su, A label-free fluorescent sensor based on silicon quantum dots–MnO₂ nanosheets for the detection of α -glucosidase and its inhibitor, *Analyst*, 144 (2019) 7398-7405.
- [121] X. Zhang, X. Mao, S. Li, W. Dong, Y. Huang, Tuning the oxidase mimics activity of manganese oxides via control of their growth conditions for highly sensitive detection of glutathione, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 258 (2018) 80-87.

- [122] C.E. Langley, B. Šljukić, C.E. Banks, R.G. Compton, Manganese dioxide graphite composite electrodes: application to the electroanalysis of hydrogen peroxide, ascorbic acid and nitrite, *Analytical sciences*, 23 (2007) 165-170.
- [123] R.B. Tosun, Ç. Kıp, A. Tuncel, Polymeric template assisted synthesis of monodisperse-porous manganese oxide microspheres: a new nanozyme with oxidase-like activity allowing biomolecule determination via bimodal sensing, *New Journal of Chemistry*, 43 (2019) 18505-18516.
- [124] Y. Zhan, W. Zhan, H. Li, X. Xu, X. Cao, S. Zhu, J. Liang, X. Chen, In vivo dual-modality fluorescence and magnetic resonance imaging-guided lymph node mapping with good biocompatibility manganese oxide nanoparticles, *Molecules*, 22 (2017) 2208.
- [125] D. Zeng, L. Wang, L. Tian, S. Zhao, X. Zhang, H. Li, Synergistic photothermal/photodynamic suppression of prostatic carcinoma by targeted biodegradable MnO₂ nanosheets, *Drug Delivery*, 26 (2019) 661-672.
- [126] W. Xu, X. Qing, S. Liu, D. Yang, X. Dong, Y. Zhang, Hollow mesoporous manganese oxides: application in cancer diagnosis and therapy, *Small*, 18 (2022) 2106511.
- [127] X. Wu, F. Li, B. Zhang, L. Sun, Molecular complexes in water oxidation: Pre-catalysts or real catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25 (2015) 71-89.
- [128] J.H. Nugent, A.M. Rich, M.C. Evans, Photosynthetic water oxidation: towards a mechanism, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1503 (2001) 138-146.
- [129] M.M. Najafpour, S. Heidari, S.E. Balaghi, M. Hołyńska, M.H. Sadr, B. Soltani, M. Khatamian, A.W. Larkum, S.I. Allakhverdiev, Proposed mechanisms for water oxidation by Photosystem II and nanosized manganese oxides, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1858 (2017) 156-174.
- [130] M. Wiechen, M. Najafpour, S.I. Allakhverdiev, L. Spiccia, Water oxidation catalysis by manganese oxides: learning from evolution, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 2203-2212.
- [131] W.C. Ellis, N.D. McDaniel, S. Bernhard, T.J. Collins, Fast water oxidation using iron, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 10990-10991.

- [132] N.D. Morris, T.E. Mallouk, A high-throughput optical screening method for the optimization of colloidal water oxidation catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 11114-11121.
- [133] M.M. Najafpour, F. Rahimi, E.-M. Aro, C.-H. Lee, S.I. Allakhverdiev, Nano-sized manganese oxides as biomimetic catalysts for water oxidation in artificial photosynthesis: a review, *Journal of the Royal Society Interface*, 9 (2012) 2383-2395.
- [134] A. Ikeda-Ohno, S. Tsushima, C. Hennig, T. Yaita, G. Bernhard, Dinuclear complexes of tetravalent cerium in an aqueous perchloric acid solution, *Dalton transactions*, 41 (2012) 7190-7192.
- [135] A. Mills, D. Hazafy, S. Elouali, C. O'Rourke, Periodate—an alternative oxidant for testing potential water oxidation catalysts, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 2863-2872.
- [136] L. Fagiolari, M. Bini, F. Costantino, G. Gatto, A.J. Kropf, F. Marmottini, M. Nocchetti, E.C. Wegener, F. Zaccaria, M. Delferro, Iridium-Doped Nanosized Zn–Al Layered Double Hydroxides as Efficient Water Oxidation Catalysts, *ACS applied materials & interfaces*, 12 (2020) 32736-32745.
- [137] C.J. Shearer, J.F. Alvino, M. Batmunkh, G.F. Metha, Pt Nanocluster co-catalysts for photocatalytic water splitting, *C*, 4 (2018) 64.
- [138] J. Liu, Y. Li, X. Zhou, H. Jiang, H.G. Yang, C. Li, Positively charged Pt-based cocatalysts: An orientation for achieving efficient photocatalytic water splitting, *Journal of materials chemistry A*, 8 (2020) 17-26.
- [139] R. Sen, S. Das, A. Nath, P. Maharana, P. Kar, F. Verpoort, P. Liang, S. Roy, Electrocatalytic water oxidation: An overview with an example of translation from lab to market, *Frontiers in Chemistry*, (2022) 414.
- [140] K.Ö. Hamaloğlu, R.B. Tosun, H. Kayı, P.A. Kavaklı, C. Kavaklı, A. Tuncel, Monodisperse-porous cerium oxide microspheres carrying iridium oxide nanoparticles as a heterogeneous catalyst for water oxidation, *Applied Surface Science*, 547 (2021) 149219.
- [141] N. Yan, R.J. Detz, N. Govindarajan, J.M. Koelewijn, B. Hua, P. Li, E.J. Meijer, J.N. Reek, Selective surface functionalization generating site-isolated Ir on a MnO_x/N-

doped carbon composite for robust electrocatalytic water oxidation, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 23098-23104.

[142] H. Li, Y. Xu, N. Lv, Q. Zhang, X. Zhang, Z. Wei, Y. Wang, H. Tang, H. Pan, Ti-Doped SnO₂ Supports IrO₂ Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction (OER) in PEM Water Electrolysis, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (2023).

[143] R. Pokhrel, M.K. Goetz, S.E. Shaner, X. Wu, S.S. Stahl, The “best catalyst” for water oxidation depends on the oxidation method employed: a case study of manganese oxides, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 8384-8387.

[144] M.M. Najafpour, S. Salimi, R. Safdari, Nanosized manganese oxide supported on carbon black: A new, cheap and green composite for water oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 255-264.

[145] S.E. Balaghi, C.A. Triana, G.R. Patzke, Molybdenum-doped manganese oxide as a highly efficient and economical water oxidation catalyst, *ACS Catalysis*, 10 (2020) 2074-2087.

[146] C.-H. Kuo, I.M. Mosa, A.S. Poyraz, S. Biswas, A.M. El-Sawy, W. Song, Z. Luo, S.-Y. Chen, J.F. Rusling, J. He, Robust mesoporous manganese oxide catalysts for water oxidation, *Acs Catalysis*, 5 (2015) 1693-1699.

[147] M.N. Kopylovich, A.P. Ribeiro, E.C. Alegria, N.M. Martins, L.M. Martins, A.J. Pombeiro, Catalytic oxidation of alcohols: Recent advances, *Advances in organometallic chemistry*, 63 (2015) 91-174.

[148] C.E. Chan-Thaw, A. Savara, A. Villa, Selective benzyl alcohol oxidation over Pd catalysts, *Catalysts*, 8 (2018) 431.

[149] J. Sánchez-García, A.M. Benito, W.K. Maser, E. García-Bordejé, Ru supported on N-doped reduced graphene oxide aerogels with different N-type for alcohol selective oxidation, *Molecular Catalysis*, 484 (2020) 110737.

[150] K.S. Keshri, G. Spezzati, S. Ruidas, E. Hensen, B. Chowdhury, Role of bismuth on aerobic benzyl alcohol oxidation over ceria polymorph-supported gold nanoparticles, *Catalysis Communications*, 140 (2020) 106004.

[151] R.B. Tosun, K.Ö. Hamaloğlu, A. Tuncel, Bimetallic Pd-Au Nanoparticles Supported Monodisperse Porous Silica Microspheres as an Efficient Heterogenous Catalyst for Fast Oxidation of Benzyl Alcohol, *ChemistrySelect*, 7 (2022) e202201646.

- [152] T. Mallat, A. Baiker, Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts, *Chemical reviews*, 104 (2004) 3037-3058.
- [153] M.J. Beier, T.W. Hansen, J.-D. Grunwaldt, Selective liquid-phase oxidation of alcohols catalyzed by a silver-based catalyst promoted by the presence of ceria, *Journal of catalysis*, 266 (2009) 320-330.
- [154] J. Zhu, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, A. Thomas, Reaction Mechanism of Aerobic Oxidation of Alcohols Conducted on Activated-Carbon-Supported Cobalt Oxide Catalysts, *Chemistry–A European Journal*, 17 (2011) 7112-7117.
- [155] J. Chen, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan, Size-dependent catalytic activity of supported palladium nanoparticles for aerobic oxidation of alcohols, *Advanced synthesis & catalysis*, 350 (2008) 453-464.
- [156] N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su, L. Prati, Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols, *Journal of Catalysis*, 244 (2006) 113-121.
- [157] X. Li, J. Feng, M. Perdjon, R. Oh, W. Zhao, X. Huang, S. Liu, Investigations of supported Au-Pd nanoparticles on synthesized CeO₂ with different morphologies and application in solvent-free benzyl alcohol oxidation, *Applied Surface Science*, 505 (2020) 144473.
- [158] E.J. García-Suárez, M. Tristany, A.B. García, V. Collière, K. Philippot, Carbon-supported Ru and Pd nanoparticles: Efficient and recyclable catalysts for the aerobic oxidation of benzyl alcohol in water, *Microporous and mesoporous materials*, 153 (2012) 155-162.
- [159] Z.-W. Yang, X. Zhao, T.-J. Li, W.-L. Chen, Q.-X. Kang, X.-Q. Xu, X.-X. Liang, Y. Feng, H.-H. Duan, Z.-Q. Lei, Catalytic properties of palygorskite supported Ru and Pd for efficient oxidation of alcohols, *Catalysis Communications*, 65 (2015) 34-40.
- [160] A. Savara, I. Rossetti, C.E. Chan-Thaw, L. Prati, A. Villa, Microkinetic Modeling of Benzyl Alcohol Oxidation on Carbon-Supported Palladium Nanoparticles, *ChemCatChem*, 8 (2016) 2482-2491.
- [161] A. Savara, C.E. Chan-Thaw, I. Rossetti, A. Villa, L. Prati, Benzyl alcohol oxidation on carbon-supported Pd nanoparticles: elucidating the reaction mechanism, *ChemCatChem*, 6 (2014) 3464-3473.

- [162] A. Savara, C.E. Chan-Thaw, J.E. Sutton, D. Wang, L. Prati, A. Villa, Molecular origin of the selectivity differences between palladium and gold–palladium in benzyl alcohol oxidation: Different oxygen adsorption properties, *ChemCatChem*, 9 (2017) 253-257.
- [163] M.B. Poudel, M. Shin, H.J. Kim, Polyaniline-silver-manganese dioxide nanorod ternary composite for asymmetric supercapacitor with remarkable electrochemical performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 474-485.
- [164] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and sustainable energy reviews*, 58 (2016) 1189-1206.
- [165] Y.B. Tan, J.-M. Lee, Graphene for supercapacitor applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 14814-14843.
- [166] K.M. Racik, A. Manikandan, M. Mahendiran, P. Prabakaran, J. Madhavan, M.V.A. Raj, Fabrication of manganese oxide decorated copper oxide (MnO₂/CuO) nanocomposite electrodes for energy storage supercapacitor devices, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 119 (2020) 114033.
- [167] P. Anjana, S.S. Kumar, R. Rakhi, Direct growth of Mn (OH)₂/Co (OH)₂ nanocomposite on carbon cloth for flexible supercapacitor electrodes, *Journal of Energy Storage*, 33 (2021) 102151.
- [168] A.R. Akbar, W. Tian, M.B. Qadir, Z. Khaliq, Z. Liu, M. Tahir, Y. Hu, C. Xiong, Q. Yang, A novel ternary composite aerogel for high-performance supercapacitor, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 610 (2021) 125644.
- [169] D. Mohanadas, M.A.A. Mohd Abdah, N.H.N. Azman, T.B. Ravooof, Y. Sulaiman, Facile synthesis of PEDOT-rGO/HKUST-1 for high performance symmetrical supercapacitor device, *Scientific reports*, 11 (2021) 1-13.
- [170] E. Karaca, D. Gökçen, N.Ö. Pekmez, K. Pekmez, Electrochemical synthesis of PPy composites with nanostructured MnO_x, CoO_x, NiO_x, and FeO_x in acetonitrile for supercapacitor applications, *Electrochimica Acta*, 305 (2019) 502-513.
- [171] A. Yabuki, Y. Matsuo, S. Kang, I.W. Fathona, One-step direct fabrication of manganese oxide electrodes by low-temperature thermal decomposition of manganese

formate-amine ink for supercapacitors, *Materials Science and Engineering: B*, 262 (2020) 114754.

[172] H. Yi, A. Gao, X. Pang, Z. Ao, D. Shu, S. Deng, F. Yi, C. He, X. Zhou, Z. Zhu, Preparation of single-atom Ag-decorated MnO₂ hollow microspheres by redox etching method for high-performance solid-state asymmetric supercapacitors, *ACS Applied Energy Materials*, 3 (2020) 10192-10201.

[173] G. Zhu, Z. He, J. Chen, J. Zhao, X. Feng, Y. Ma, Q. Fan, L. Wang, W. Huang, Highly conductive three-dimensional MnO₂-carbon nanotube-graphene-Ni hybrid foam as a binder-free supercapacitor electrode, *Nanoscale*, 6 (2014) 1079-1085.

[174] J. Hao, Y. Zhong, Y. Liao, D. Shu, Z. Kang, X. Zou, C. He, S. Guo, Face-to-face self-assembly graphene/MnO₂ nanocomposites for supercapacitor applications using electrochemically exfoliated graphene, *Electrochimica Acta*, 167 (2015) 412-420.

[175] W. Xiao, W. Zhou, H. Yu, Y. Pu, Y. Zhang, C. Hu, Template synthesis of hierarchical mesoporous δ -MnO₂ hollow microspheres as electrode material for high-performance symmetric supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 264 (2018) 1-11.

[176] R.B. Tosun, K.Ö. Hamaloğlu, C. Kavaklı, P.A. Kavaklı, A. Tuncel, Reusable water oxidation catalyst with dual active center for enhanced water oxidation: Iridium oxide nanoparticles immobilized on monodisperse-porous Mn₅O₈ microspheres, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 15482-15496.

[177] B. Gökçal, Ç. Kıp, D. Şahinbaş, E. Çelik, A. Tuncel, Silica microspheres functionalized with the iminodiacetic acid/copper (II) complex as a peroxidase mimic for use in metal affinity chromatography-based colorimetric determination of histidine-tagged proteins, *Microchimica Acta*, 187 (2020) 1-9.

[178] R.B. Tosun, K.Ö. Hamaloğlu, P.A. Kavaklı, C. Kavaklı, A. Tuncel, A synergistic catalyst based on a multivalence monodisperse-porous microspheres with oxygen vacancies for benzyl alcohol oxidation, *Molecular Catalysis*, 497 (2020) 111227.

[179] K.Ö. Hamaloğlu, B. Çelebi, E. Sağ, A. Tuncel, A new method for the synthesis of monodisperse-porous titania microbeads by using polymethacrylate microbeads as template, *Microporous and Mesoporous Materials*, 207 (2015) 17-26.

- [180] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.-C. Qin, Graphene and nanostructured MnO₂ composite electrodes for supercapacitors, *Carbon*, 49 (2011) 2917-2925.
- [181] J. Luo, S. Jiang, Y. Wu, M. Chen, X. Liu, Synthesis of stable aqueous dispersion of graphene/polyaniline composite mediated by polystyrene sulfonic acid, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50 (2012) 4888-4894.
- [182] S. Yugambica, A.C. Dhanmozhi, Synthesis and characterization of MnO₂/rGO nanocomposite for supercapacitors, *Int Res J Eng Technol*, 4 (2017) 486-491.
- [183] O.-E. Plastiras, E. Deliyanni, V. Samanidou, Applications of graphene-based nanomaterials in environmental analysis, *Applied Sciences*, 11 (2021) 3028.
- [184] X. Hu, L. Shi, D. Zhang, X. Zhao, L. Huang, Accelerating the decomposition of KMnO₄ by photolysis and auto-catalysis: a green approach to synthesize a layered birnessite-type MnO₂ assembled hierarchical nanostructure, *RSC advances*, 6 (2016) 14192-14198.
- [185] T. Camli, M. Tuncel, S. Şenel, A. Tuncel, Functional, uniform, and macroporous latex particles: Preparation, electron microscopic characterization, and nonspecific protein adsorption properties, *Journal of applied polymer science*, 84 (2002) 414-429.
- [186] A. Tuncel, M. Tuncel, B. Salih, Electron microscopic observation of uniform macroporous particles. I. Effect of seed latex type and diluent, *Journal of applied polymer science*, 71 (1999) 2271-2290.
- [187] S. Currivan, J.M. Macak, P. Jandera, Polymethacrylate monolithic columns for hydrophilic interaction liquid chromatography prepared using a secondary surface polymerization, *Journal of Chromatography A*, 1402 (2015) 82-93.
- [188] R. Thekkathu, D. Ashok, P.K. Ramkollath, S. Neelakandapillai, L.P. Kurishunkal, M.P. Yadav, N. Kalarikkal, Magnetically recoverable Ir/IrO₂@ Fe₃O₄ core/SiO₂ shell catalyst for the reduction of organic pollutants in water, *Chemical Physics Letters*, 742 (2020) 137147.
- [189] V. Pfeifer, T.E. Jones, J.J. Velasco Vélez, C. Massué, R. Arrigo, D. Teschner, F. Girgsdies, M. Scherzer, M.T. Greiner, J. Allan, The electronic structure of iridium and its oxides, *Surface and Interface Analysis*, 48 (2016) 261-273.

- [190] M. Brun, A. Berthet, J. Bertolini, XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO, *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 104 (1999) 55-60.
- [191] A. Khan, S. Zou, T. Wang, J. Ifthikar, A. Jawad, Z. Liao, A. Shahzad, A. Ngambia, Z. Chen, Facile synthesis of yolk shell Mn₂O₃@Mn₅O₈ as an effective catalyst for peroxymonosulfate activation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (2018) 13909-13919.
- [192] M.I. Said, B. Harbrecht, Controlled synthesis of Mn₅O₈ and β-MnO₂ nanorods via thermal decomposition of γ-MnOOH precursor: Characterization and magnetic properties of Mn₅O₈, *Journal of Alloys and Compounds*, 710 (2017) 635-643.
- [193] Y. Zhou, Q. Bao, L.A.L. Tang, Y. Zhong, K.P. Loh, Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 2950-2956.
- [194] S. Bala, D. Nithya, M. Doraisamy, Exploring the effects of graphene oxide concentration on properties and antifouling performance of PEES/GO ultrafiltration membranes, *High Performance Polymers*, 30 (2018) 375-383.
- [195] S. Ruiz, J.A. Tamayo, J. Delgado Ospina, D.P. Navia Porras, M.E. Valencia Zapata, J.H. Mina Hernandez, C.H. Valencia, F. Zuluaga, C.D. Grande Tovar, Antimicrobial films based on nanocomposites of chitosan/poly (vinyl alcohol)/graphene oxide for biomedical applications, *Biomolecules*, 9 (2019) 109.
- [196] H. Feng, R. Cheng, X. Zhao, X. Duan, J. Li, A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide, *Nature communications*, 4 (2013) 1539.
- [197] D. Konios, M.M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis, Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide, *Journal of colloid and interface science*, 430 (2014) 108-112.
- [198] S.L. Suib, Porous manganese oxide octahedral molecular sieves and octahedral layered materials, *Accounts of chemical research*, 41 (2008) 479-487.
- [199] Y.C. Son, V.D. Makwana, A.R. Howell, S.L. Suib, Efficient, catalytic, aerobic oxidation of alcohols with octahedral molecular sieves, *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (2001) 4280-4283.

- [200] H. Jang, W. Jin, G. Nam, Y. Yoo, J.S. Jeon, J. Park, M.G. Kim, J. Cho, Exploring the artificially induced nonstoichiometric effect of Li_2RuO_3 as a reactive promoter on electrocatalytic behavior, *Energy & Environmental Science*, 13 (2020) 2167-2177.
- [201] X. Li, Y. Wang, W. Liu, G. Jiang, C. Zhu, Study of oxygen vacancies' influence on the lattice parameter in ZnO thin film, *Materials Letters*, 85 (2012) 25-28.
- [202] M. Khawaji, D. Chadwick, Au-Pd NPs immobilised on nanostructured ceria and titania: impact of support morphology on the catalytic activity for selective oxidation, *Catalysis Science & Technology*, 8 (2018) 2529-2539.
- [203] X. Li, J. Feng, J. Sun, Z. Wang, W. Zhao, Solvent-Free Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol over Au-Pd Bimetal Deposited on TiO_2 : Comparison of Rutile, Brookite, and Anatase, *Nanoscale Research Letters*, 14 (2019) 1-9.
- [204] J. Luo, Q. Zhang, J. Garcia-Martinez, S.L. Suib, Adsorptive and acidic properties, reversible lattice oxygen evolution, and catalytic mechanism of cryptomelane-type manganese oxides as oxidation catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 3198-3207.
- [205] E.I. Ross-Medgaarden, I.E. Wachs, W.V. Knowles, A. Burrows, C.J. Kiely, M.S. Wong, Tuning the electronic and molecular structures of catalytic active sites with titania nanoligands, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 680-687.
- [206] Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V.V. Krishnan, S.L. Suib, Manganese oxide mesoporous structures: mixed-valent semiconducting catalysts, *Science*, 276 (1997) 926-930.
- [207] F. Galvanin, M. Sankar, S. Cattaneo, D. Bethell, V. Dua, G.J. Hutchings, A. Gavriilidis, On the development of kinetic models for solvent-free benzyl alcohol oxidation over a gold-palladium catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 342 (2018) 196-210.

EKLER

EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar

1. R.B. Tosun, Ç. Kip, A. Tuncel, Polymeric template assisted synthesis of monodisperse-porous manganese oxide microspheres: a new nanozyme with oxidase-like activity allowing biomolecule determination via bimodal sensing, *New Journal of Chemistry*, 43 (2019) 18505-18516.
2. R.B. Tosun, K.Ö. Hamaloğlu, P.A. Kavaklı, C. Kavaklı, A. Tuncel, A synergistic catalyst based on a multivalence monodisperse-porous microspheres with oxygen vacancies for benzyl alcohol oxidation, *Molecular Catalysis*, 497 (2020) 111227.
3. R.B. Tosun, K.Ö. Hamaloğlu, C. Kavaklı, P.A. Kavaklı, A. Tuncel, Reusable water oxidation catalyst with dual active center for enhanced water oxidation: Iridium oxide nanoparticles immobilized on monodisperse-porous Mn₅O₈ microspheres, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 15482-15496

EK 2 - Tezden Türetilmiş Bildiriler

1. R. Babacan Tosun, C. Kip, B. Gokcal, C. Demir, A. Tuncel, Effects of vitamins on the peroxidase-like activity of monodisperse-porous MnO₂ microspheres 5 µm in size, 32nd International Symposium on Chromatography, ISC2018, 23-27 September 2018, Cannes, France.

EK 3 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu