

**SUYUN KATALİTİK YÜKSELTGENMESİ İÇİN
DEMİR OKSİT-MANGAN OKSİT NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
IRON OXIDE-MANGANESE OXIDE NANOCOMPOSITES
FOR CATALYTIC WATER OXIDATION**

GÖKHAN ELMACI

Prof. Dr. BİRGÜL KARAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

Olarak hazırlanmıştır

2015

GÖKHAN ELMACI'nın hazırladığı "Suyun Katalitik Yükseltgenmesi için Demir Oksit-Mangan Oksit Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Çetin BOZKURT

Başkan



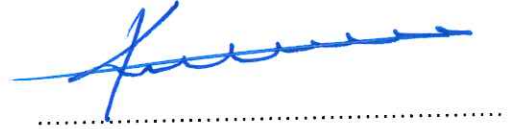
Prof. Dr. Birgül KARAN

Danışman



Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Üye



Doç. Dr. Ahmet Nedim AY

Üye



Doç. Dr. Emrah ÖZENSOY

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Arzum ve Elifim' e...

ETİK

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

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

29/05/2015

GÖKHAN ELMACI

ÖZET

SUYUN KATALİTİK YÜKSELTGENMESİ İÇİN DEMİR OKSİT-MANGAN OKSİT NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

GÖKHAN ELMACI

DOKTORA, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı : Prof. Dr. BİRGÜL KARAN

Haziran 2015, 134 sayfa

Fosil yakıtlara alternatif olarak sera etkisi oluşturmeyen moleküler hidrojenin sudan elde edilmesinde ilk adım suyun yükseltgenmesidir. Suyun ayrışmasında hız belirleyen basamak suyun yükseltgenmesi tepkimesi olduğundan araştırmalar bu konu üzerinde yoğunlaşmıştır ve bu amaçla çeşitli katalizörler geliştirilmektedir. Ucuz ve çevre dostu olması ve doğal fotosentez’deki aktif Mn_4O_5Ca kümesinde bulunması nedeniyle Mn bileşiklerine olan ilgi artmıştır. Bu nedenle homojen katalizör olarak birçok mangan kompleksi sentezlenmiştir ancak bu Mn kompleksleri çok düşük hızlarda ve düşük katalitik çevrim sayılarında etkinlik göstermişlerdir. Buna karşın doğada bol miktarda bulunan ve sentetik olarak ta kolay elde edilebilen MnO_x formları suyun ayrışmasında umut vaat eden katalizörler olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada kriptomelan (bir boyutlu), birnesit (iki boyutlu) ve hausmanit (üç boyutlu) tipi MnO_x formları demir oksit nanoparçacıkları üzerinde bir kabuk şeklinde *in situ* büyütüldü. Hazırlanan nanokompozitler kimyasal/fiziksel yöntemlerle (kimyasal analiz, toz X-ışını kırınımı, titreşim spektroskopisi, ısıl analiz, morfolojik analiz, yüzey

özellikleri, manyetik ölçümler) karakterize edildi. Ortalama 100-120nm büyüklüğündeki nanokompozit taneciklerinin çekirdek-kabuk yapısında oldukları ve kabukların mangan oksitlerin karakteristik özelliklerini (1D kriptomelan: çubuklu; 2D birnesit: tabakalı ve 3D hausmanit: kübik) taşıdığı görüldü.

Hazırlanan nanokompozitlerin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkileri kimyasal test ajanı $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ kullanılarak incelendi ve açığa çıkan oksijen Clark oksijen elektrodu sistemi kullanılarak ölçüldü. Kriptomelan ve hausmanit ile hazırlanan manyetik kompozitler, birnesit ile hazırlanan kompozitlere kıyasla düşük bir katalitik aktivite gösterdi. Katalitik aktiviteyi belirleyen en önemli faktörün kabuktaki MnOx yapısı olduğu anlaşıldı. Katalitik çalışmalar birnesit ve kompozitleri üzerine yoğunlaştırıldı. 2D birnesit@FeOx kompozitlerinin aynı şartlarda katalitik aktiviteleri GC (gaz kromatografisi) sistemi kullanılarak daha detaylı olarak incelendi.

K-birnesit, Ca-birnesit ve bunlardan hazırlanan kompozitlerle yapılan katalitik çalışmalarda, çekirdek-kabuk yapısındaki kompozitlerin MnOx bileşenlerinden daha aktif olduğu görüldü, çekirdek ve kabuğun sinerjik bir etkisi olduğu anlaşıldı. Gözlenen yüksek aktiviteye etkisi olduğu düşünülen; yüzey alanı, tabakalar arasındaki katyon türü ($\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$), yüzey morfolojisi, kompozitteki su miktarı ve çekirdeğin türü gibi faktörler incelendi. Bu faktörlerin sentez koşulları optimizasyonu ile kontrol edilebileceği tespit edildi.

Birnesitin mangan ferrit ve magnetit çekirdekleriyle hazırlanan kompozitleri, özellikle organik asitlerle sentezlenen Ca-birnesit@mangan ferrit örnekleri, suyun yükseltgenmesinde en yüksek aktiviteyi gösterdi. Bu katalizörler ile Mn başına açığa çıkan O_2 miktarına göre elde edilen sonuçlar; literatürde bilinen MnOx katalizörleriyle elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında en yüksek değer olarak literatüre sunulmaktadır.

Anahtar kelimeler: Suyun yükseltgenmesi, mangan oksitler, demir oksitler, manyetik nanokompozitler, katalizörler, nanokompozit katalizörler

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON OXIDE-MANGANESE OXIDE NANOCOMPOSITES FOR CATALYTIC WATER OXIDATION

GÖKHAN ELMACI

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. BİRGÜL KARAN

June 2015, 134 pages

The first step in the production of molecular hydrogen - an alternative to fossil fuels with no greenhouse effect- is the oxidation of water. Current research has been focused on the oxidation of water, that is the rate determining step. A variety of catalysts are now being developed for this reaction and the interest has been significantly directed towards cheap and environmentally benign manganese compounds as Mn is present in the Mn_4O_5Ca cluster active in natural photosynthesis. Many biomimetic Mn-based homogeneous catalysts have been synthesized which displayed relatively low turnover rates. On the other hand, naturally abundant and also practically synthesizable manganese oxide forms appear to be promising catalysts for water oxidation.

This project involves the preparation of iron oxide-manganese oxide nanocomposites for chemical water oxidation applications in the presence of $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Iron oxide core nanoparticles (magnetite, maghemite or manganese ferrite) were coated with polymorphic manganese oxides (birnessite, hausmannite, cryptomelane) and a series of nanocomposite materials were prepared. The materials were characterized by a variety of chemical/physical methods (chemical analysis, powder X-ray diffraction, vibrational

spectroscopy, thermogravimetric analysis, morphological analysis, surface properties, magnetometric measurements). The nanocomposites were defined as core-shell structures with average dimensions of 100-120 nm and the shells having the characteristic properties of the manganese oxides (cryptomelane: sticks/tunnels; birnessite: layers and hausmannite: cubic).

The obtained nanocomposites were examined for their water splitting properties using a Clark electrode system as the oxygen sensor and $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ as the catalytic test agent. Cryptomelane, hausmannite and their magnetic nanocomposites displayed low catalytic activity while Ca-birnessites, in particular those with manganese ferrite core, displayed quite a high activity in water oxidation. The shell type/structure was realized to be the most important factor in determining the catalytic activity. Catalytic studies were concentrated on birnessite and birnessite@FeOx composites and detailed analyses were conducted with the GC system.

K-birnessite, Ca-birnessite and their core-shell composites were found to be more active than their MnOx components indicating a synergistic effect of both the core and the shell on activity. Factors like surface area, interlayer cation type ($\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$), surface morphology, water content and core material type were examined for their effects on the observed high catalytic activity. Studies showed that these factors can be controlled via optimization of experimental parameters.

The highest catalytic activity in terms of the amount of evolved O_2 per Mn was achieved with birnessite composites having manganese ferrite and magnetite cores. The results obtained herein with Ca-birnessite@manganese ferrite are presented as the highest scores when compared to the other MnOx catalysts known in the literature.

Key words: Water oxidation, manganese oxides, iron oxides, magnetic nanocomposites, catalysts, nanocomposite catalysts

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bilgi ve deneyimleriyle hiç bir zaman desteğini esirgemeyen, sosyal ve akademik hayatımda her zaman örnek alacağım tez danışmanım sayın hocam **Prof. Dr. Birgül KARAN'** a en içten sevgi ve saygılarımla çok teşekkür ediyorum.

Sayın hocam **Doç. Dr. Ahmet Nedim AY'** a yakın ilgisi ve değerli fikirleri için teşekkür ediyorum.

Sayın hocam **Prof. Dr. Murat KOCA'** ya yakın ilgisi ve manevi desteği için teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarımın bir kısmını yapma fırsatı bulduğum Albert Ludwigs Freiburg Üniversitesi' nde sayın hocam **Prof. Dr. Philipp KURZ'** a, grup üyeleri **Carolin FREY** ve **Bruce Seung Young LEE'** ye çalışmalarımıdaki yardımları için teşekkür ediyorum.

Öneri ve yardımları için sayın hocam **Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE'** ye, sevgili arkadaşlarım **Arş. Gör. Okan İÇTEN**, **Arş. Gör. Demet BAYKAN**, **Arş. Gör. Volkan Şahin**, **Arş. Gör. Bengi ÖZTÜRK** ve **Süleyman Gökçe OZAN'** a çalışmalarımıdaki yardımları için teşekkür ediyorum.

Tez çalışmamda desteklerini esirgemeyen; XRD ölçümleri için **Gülay KILIÇ'** a, SEM ölçümleri için **Doç. Dr. Evren ÇUBUKÇU** ve **Mehmet ÖZCAN'** a, VSM ölçümleri için **Prof. Dr. Şadan ÖZCAN** ve **Dr. Burak KAYNAR'** a, ICP ölçümleri için **Nilgün OĞUZ'** a teşekkür ediyorum.

Bu çalışmada polimorfik mangan oksitlerin hazırlanmasında 013 D02 601 002 no' lu proje ile destekleri için Hacettepe Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine

Nanokompozitlerin hazırlanması ve suyun katalitik aktivitesini incelemede katalizör olarak kullanılmasında 113Z900 no' lu proje ile destekleri için TÜBİTAK' a teşekkür ederim.

Her zaman maddi, manevi destekleriyle hep yanımda olan, sevgili annem ve babama, canım kardeşim **Alper ELMACI** ve eşi **Zehra ELMACI'** ya çok teşekkür ediyorum.

Her an yanımda olan bir tanecik eşim **Arzu** ve bir tanecik minik kızım **Elif Neva'** ya teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Çalışmalarımın emeği geçmiş ismini saymadığım herkese ve manevi destekleri ile yanımda olan hayatımda yer alan tüm sevdiklerime çok teşekkür ediyorum.

Mayıs 2015

Gökhan ELMACI

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | iii |
| TEŞEKKÜR..... | v |
| İÇİNDEKİLER..... | vi |
| ÇİZELGELER..... | ix |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | xiv |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER..... | 3 |
| 2.1. Suyun Ayrışması..... | 3 |
| 2.1.1. Suyun Işık ile Ayrışması..... | 3 |
| 2.1.1.1. Fotosistem II İçinde Doğal Ayrışma..... | 3 |
| 2.1.1.2. Suyun Işık ile Yapay Ayrışması..... | 5 |
| 2.1.1.2.1. Fotoelektrokimyasal Ayrışma..... | 6 |
| 2.1.1.2.2. Fotokatalitik Ayrışma..... | 7 |
| 2.1.1.2.3. Fotobiyolojik Ayrışma..... | 8 |
| 2.1.2. Isısal Ayrışma..... | 9 |
| 2.1.3. Kimyasal Ayrışma..... | 9 |
| 2.2. Suyun Katalitik Yükseltgenmesi..... | 9 |
| 2.2.1. Heterojen Katalizörler..... | 10 |
| 2.2.2. Mn – Bazlı katalizörler..... | 12 |
| 2.3. Tez Çalışmasının Amacı ve Kapsamı..... | 17 |
| 2.3.1. Demir oksit çekirdekleri..... | 20 |
| 2.3.1.1. Magnetit..... | 20 |
| 2.3.1.2. Maghemit..... | 20 |
| 2.3.1.3. Mangan Ferrit..... | 21 |
| 2.3.2. Kabuk malzemesi olarak kullanılan mangan oksitler..... | 22 |
| 2.3.2.1. Tek Boyutlu Mangan Oksit (kriptomelan)..... | 24 |
| 2.3.2.2. İki Boyutlu Mangan Oksit (birnesit)..... | 25 |
| 2.3.2.3. Üç Boyutlu Mangan Oksit (hausmanit)..... | 26 |

| | |
|---|----|
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 27 |
| 3.1. Kullanılan maddeler..... | 27 |
| 3.2. Nanokompozitlerin sentezi..... | 27 |
| 3.2.1. Kriptomelan@demir oksit nanokompozitleri..... | 28 |
| 3.2.2. Birnesit@demir oksit nanokompozitleri..... | 29 |
| 3.2.3. Hausmanit@demir oksit nanokompozitleri..... | 30 |
| 3.3. Nanokompozitlerin karakterizasyonu..... | 33 |
| 3.3.1. Kimyasal Analizler..... | 33 |
| 3.3.2. Isısal Analizler..... | 33 |
| 3.3.3. Toz X-Işını Kırınımı (PXRD) Analizleri..... | 33 |
| 3.3.4. Mikroskopik Analizler..... | 33 |
| 3.3.5. Manyetizasyon Ölçümleri..... | 33 |
| 3.3.6. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)Analizleri..... | 34 |
| 3.3.7. Yüzey Alanı Ölçümleri..... | 34 |
| 3.4. Katalitik Çalışmalar..... | 34 |
| 3.4.1. Clark Elektrotu ve GC ile O ₂ miktarı tayini..... | 34 |
| 3.4.1.1. Clark Elektrot Sistemi..... | 34 |
| 3.4.1.2. Ölçüm Yöntemi..... | 35 |
| 3.4.2. Gaz Kromatografisi (GC) ile O ₂ miktarı tayini..... | 37 |
| 4. DENEYSEL BULGULAR | 39 |
| 4.1. Kriptomelan@Demir Oksit Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri..... | 39 |
| 4.1.1. CB@MF ve CP@MF..... | 39 |
| 4.1.2. CB@MG ve CP@MG | 46 |
| 4.1.3. CB@MH ve CP@MH | 52 |
| 4.2. Birnesit@Demir Oksit Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri..... | 59 |
| 4.2.1. B@MF..... | 59 |
| 4.2.2. B@MG..... | 63 |
| 4.2.3. B@MH..... | 68 |
| 4.3. PB@MF , BB@MF, CaPB@MF, CaBB@MF Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri..... | 76 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi..... | 76 |
| 4.3.2. SEM Analizleri..... | 77 |
| 4.3.3. TEM Analizleri..... | 78 |
| 4.4. Hausmanit@Demir Oksit Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri..... | 88 |
| 4.4.1. H@MF..... | 88 |
| 4.4.2. H@MG..... | 93 |
| 4.4.3. H@MH..... | 97 |
| 5. Tartışma..... | 104 |
| 6. SONUÇLAR..... | 118 |
| KAYNAKLAR..... | 122 |
| EK-1..... | 129 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 134 |

ŞEKİLLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Şekil 2.1. Doğal fotosentez süreci (Z şeması)..... | 4 |
| Şekil 2.2. Fotosistem II' deki aktif mangan kümesi..... | 5 |
| Şekil 2.3. Strasbourg şeması..... | 5 |
| Şekil 2.4. Bolonya şeması..... | 6 |
| Şekil 2.5. Schottky ve Tandem tipi hücre..... | 7 |
| Şekil 2.6. Suyun nano-kompozit katalizörlerle fotokatalitik ayrışması için önerilen mekanizma (kablesiz sistem)..... | 8 |
| Şekil 2.7. Suyun fotokatalitik ayrışması için önerilen mekanizma (kablolu sistem) | 8 |
| Şekil 2.8. Tekli metal oksit ve ikili metal oksitler için soğurma spektrumu..... | 11 |
| Şekil 2.9. a) Mn_4O_4Ca kümesi b) Model bileşik..... | 12 |
| Şekil 2.10. Farklı Mn çekirdekleri içeren Mn-okso tetramerleri..... | 13 |
| Şekil 2.11. Tabakalı MnO_2 yapısı (Biyomimetik mangan oksit)..... | 13 |
| Şekil 2.12. Suyun birnesit ile yükseltgenmesi için önerilen mekanizma..... | 14 |
| Şekil 2.13. Suyun fotokatalitik ayrışması için önerilen sistem..... | 15 |
| Şekil 2.14. (a) Küresel çekirdek-kabuk, (b) Nano matruşka, (c) Çoklu çekirdek-tek kabuk, (d) Hareketli çekirdek-boşluklu kabuk, (e) Hegzagonal çekirdek-kabuk şeklindeki nano yapılar..... | 18 |
| Şekil 2.15. Magnetit- (Fe_3O_4) kristal yapısı..... | 20 |
| Şekil 2.16. Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) kristal yapısı..... | 21 |
| Şekil 2.17. $MnFe_2O_4$ kristal yapısı..... | 21 |
| Şekil 2.18. Mangan için Pourbaix diagramı..... | 22 |
| Şekil 2.19. α , β , γ , δ , λ formlarındaki mangan oksit yapıları | 23 |
| Şekil 2.20. Mangan oksit nanoyapılarının elde edilmesinin şematik gösterilişi..... | 24 |
| Şekil 2.21. Kriptomelan kristal yapısı..... | 24 |
| Şekil 2.22. Tabakalı mangan oksit (birnesit) yapısı..... | 25 |
| Şekil 2.23. Hausmanit kristal yapısı..... | 26 |
| Şekil 3.1. Deneysel çalışmaların şematik özeti..... | 32 |
| Şekil 3.2. Clark elektrot sistemi | 35 |
| Şekil 3.3. Clark elektrot sistemi ile çözünmüş oksijen miktarı tayininin bir örnekle gösterilişi..... | 36 |
| Şekil 3.4. Zamana karşı O_2/N_2 oranı değişimi..... | 37 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.5. Hazırlanan MnOx@FeOx nanokompozitleri ve örnek kodları | 38 |
| Şekil 4.1. C, MF, CB@MF ve CP@MF' nin XRD desenleri..... | 39 |
| Şekil 4.2. (a) MF çekirdeğinin, (b) CB@MF SEM görüntüleri..... | 40 |
| Şekil 4.3. (a) MF çekirdeği, (b) CP@MF TEM görüntüleri..... | 41 |
| Şekil 4.4. CP, CB,CP@MF ve CB@MF' nin TGA eğrileri..... | 43 |
| Şekil 4.5. MF, CP@MF ve CB@MF' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri..... | 44 |
| Şekil 4.6. MF, CP, CB, CP@MF ve CB@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 45 |
| Şekil 4.7. C, MG, CB@MG ve CP@MG' nin XRD desenleri..... | 46 |
| Şekil 4.8. (a) Ticari MG, (b) CB@MG, ve (c) CP@MG kompozitlerinin SEM görüntüleri..... | 47 |
| Şekil 4.9. (a) Ticari MG ve (b) CP@MG, (c ve d) CB@MG kompozitlerinin TEM görüntüleri..... | 48 |
| Şekil 4.10. CP, CB,CP@MG ve CB@MG' nin TGA eğrileri..... | 49 |
| Şekil 4.11. MG, CP@MG ve CB@MG' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri..... | 50 |
| Şekil 4.12. MG, CP, CB, CP@MG ve CB@MG ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 51 |
| Şekil 4.13. C, MH, CB@MH ve CP@MH' nin XRD desenleri..... | 52 |
| Şekil 4.14. (a) Ticari MH, (b) CP@MH ve (c) CB@MH kompozitlerinin SEM görüntüleri..... | 53 |
| Şekil 4.15. (a) Ticari MH, (b) CB@MH, (c,d) CP@MH kompozitinin TEM görüntüleri..... | 54 |
| Şekil 4.16. CP, CB, CP@MH ve CB@MH' nin TGA eğrileri..... | 55 |
| Şekil 4.17. MH, CP@MH ve CB@MH' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri..... | 56 |
| Şekil 4.18. MH, CP, CB, CP@MH ve CB@MH ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 57 |
| Şekil 4.19. Kriptomelan ve kompozitlerinin suyu yükseltgeme hızlarının karşılaştırılması..... | 58 |
| Şekil 4.20. B, MF ve B@MF' nin XRD desenleri..... | 59 |
| Şekil 4.21. (a) MF, (b) B@MF kompozitinin SEM görüntüsü ve (c) B@MF kompozitinin SEM- EDX haritası..... | 60 |
| Şekil 4.22. (a) MF ve (b) B@MF kompozitinin TEM görüntüleri..... | 61 |
| Şekil 4.23. MF ve B@MF'nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri..... | 62 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.24. B, MG ve B@MG' nin XRD desenleri..... | 63 |
| Şekil 4.25. (a) Ticari MG,(b) B@MG kompozitinin SEM görüntüsü ve (c) B@MG kompozitinin SEM-EDX haritası..... | 64 |
| Şekil 4.26. (a) Ticari MG ve (b) B@MG kompozitinin TEM görüntüleri..... | 65 |
| Şekil 4.27. MG ve B@MG' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri..... | 66 |
| Şekil 4.28. B@MG' nin XPS Derinlik Profili Analizi..... | 67 |
| Şekil 4.29. B, MH ve B@MH' nin XRD desenleri..... | 68 |
| Şekil 4.30. (a) MH ve (b) B@MH kompozitinin SEM görüntüsü ve (c) B@MH kompozitinin SEM-EDX haritası..... | 69 |
| Şekil 4.31. (a) MH ve (b) B@MH kompozitinin TEM görüntüleri..... | 70 |
| Şekil 4.32. MH ve B@MH' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri..... | 71 |
| Şekil 4.33. B, B@MH, B@MG ve B@MF' nin TGA eğrileri..... | 72 |
| Şekil 4.34. B, B@MF, B@MG ve B@MH ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 73 |
| Şekil 4.35. Birnesit ve kompozitlerinin suyu yükseltgeme hızlarının karşılaştırılması..... | 73 |
| Şekil 4.36. B, B@MF, B@MH, B@MG ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 74 |
| Şekil 4.37. PB@MF, BB@MF ve CaPB@MF serisinin karşılaştırmalı XRD desenleri..... | 76 |
| Şekil 4.38. (a) PB@MF , (b) BB@MF örneklerinin SEM görüntüleri..... | 77 |
| Şekil 4.39. Ca ₀₂ PB@MF örneğinin SEM görüntüsü..... | 78 |
| Şekil 4.40. (a) PB@MF , (b) BB@MF, (c) CaPB@MF serisinin TEM görüntüleri..... | 79 |
| Şekil 4.41. PB, PB@MF, Ca ₀₂ PB@MF ve Ca ₀₄ PB@MF' nin TGA eğrileri..... | 80 |
| Şekil 4.42. BB, BB@MF, Ca ₀₂ BB@MF ve Ca ₀₄ BB@MF' nin TGA eğrileri..... | 80 |
| Şekil 4.43. MF, PB@MF ve Ca ₀₂ PB@MF' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri..... | 81 |
| Şekil 4.44. MF, BB@MF ve Ca ₀₂ BB@MF' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri..... | 82 |
| Şekil 4.45. MF, PB, PB@MF, Ca ₀₂ PB@MF ve Ca ₀₄ PB@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 83 |
| Şekil 4.46. MF, BB, BB@MF, Ca ₀₂ BB@MF ve Ca ₀₄ BB@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 84 |
| Şekil 4.47. PB, PB@MF, Ca ₀₂ PB@MF, Ca ₀₄ PB@MF BB, BB@MF, Ca ₀₂ BB@MF ve Ca ₀₄ BB@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 84 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.48. PB, PB@MF, Ca02PB@MF ve Ca04PB@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 85 |
| Şekil 4.49. BB, BB@MF, Ca02BB@MF ve Ca04BB@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 86 |
| Şekil 4.50. H, MF ve H@MF' nin XRD desenleri..... | 88 |
| Şekil 4.51. (a) MF ve (b) hidrotermal yöntemle hazırlanan H@MF kompozitinin SEM görüntüleri..... | 89 |
| Şekil 4.52. (a) MF ve (b) hidrotermal yöntemle hazırlanan H@MF kompozitinin TEM görüntüleri..... | 90 |
| Şekil 4.53. MF ve H@MF' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri..... | 91 |
| Şekil 4.54. MF, H ve H@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 92 |
| Şekil 4.55. H, MG ve H@MG' nin XRD desenleri..... | 93 |
| Şekil 4.56. (a) Ticari MG ve (b) hidrotermal yöntemle hazırlanan H@MG kompozitinin SEM görüntüleri..... | 94 |
| Şekil 4.57. (a) Ticari MG ve (b,c) hidrotermal yöntemle hazırlanan H@MG kompozitinin TEM görüntüleri..... | 95 |
| Şekil 4.58. MG ve H@MG' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri..... | 96 |
| Şekil 4.59. MG, H ve H@MG ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 97 |
| Şekil 4.60. H, MH ve H@MH' nin XRD desenleri..... | 97 |
| Şekil 4.61. (a) Ticari MH ve (b) hidrotermal yöntemle hazırlanan H@MH kompozitinin SEM görüntüleri..... | 98 |
| Şekil 4.62. (a) Hidrotermal yöntemle hazırlanan H@MH kompozitinin TEM görüntüsü, (b) H@MH kompozit taneciğinin önerilen şematik kesit yapısı..... | 99 |
| Şekil 4.63. H@MH kompozitinin TEM görüntüsünde çizgi analizi element dağılımı..... | 99 |
| Şekil 4.64. MH ve H@MH' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri..... | 100 |
| Şekil 4.65. H, H@MF, H@MH, H@MG' nin TGA eğrileri..... | 101 |
| Şekil 4.66. H, MF ve H@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları..... | 102 |
| Şekil 4.67. H, H@MF, H@MG ve H@MH ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan karşılaştırmalı oksijen miktarları..... | 103 |
| Şekil 5.1. B@MH için SAED diyagramı | 105 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 5.2. Bir FeOx@MnOx nanokompozitinin sudaki süspansiyonu..... | 110 |
| Şekil 5.3. Manyetik balık ile karıştırılan katalizör süspansiyonuna Ce ⁴⁺ eklendikten sonra oksijen açığa çıkışı..... | 111 |
| Şekil 5.4. FeOx çekirdeklerinin katalitik aktivitelerinin birnesit ve kompozitleriyle karşılaştırılması..... | 112 |
| Şekil 5.5. Hazırlanan mangan oksitler ve kompozitlerin Clark elektrod sistemindeki katalitik etkinliklerinin..... | 113 |
| Şekil 5.6. Birnesit ve birnesit kompozitlerinin GC ile ölçülen katalitik etkinliklerinin (suyu yükseltgeme hızlarının) karşılaştırılması..... | 114 |
| Şekil 5.7. Birnesit ve çekirdek-kabuk yapısındaki birnesit@demir oksit nanokompozitinin katalitik aktiflikleri için önerilen “aktif bölge” ve “gözenek” modelleri..... | 117 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

| | |
|-----|-----------------------------------|
| Å | Angström (1×10^{-10} m) |
| µM | Mikro Molar |
| kOe | kilo örsted |

Kısaltmalar

| | |
|--------|--|
| DI | Deiyonize Su |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi) |
| TEM | Transmission Electron Microscope (Geçirgenlik Elektron Mikroskobu) |
| SEM | Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu) |
| TGA | Thermal Gravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz) |
| XRD | X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı) |
| GC-TCD | Gas Chromatography-Thermal Conductivity Detector (Gaz Kromatografisi Termal İletkenlik Detektörü) |
| GC-MS | Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi) |
| XPS | X-ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) |
| BET | BET Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analizi |

| | |
|---------|---|
| VSM | Vibrating sample magnetometer (Titreşimli Örnek Magnetometresi) |
| CP: | Propiyonik asitle hazırlanan kriptomelan |
| CB: | Bütirik asitle hazırlanan kriptomelan |
| B: | HCl ile hazırlanan birnesit |
| PB: | Propiyonik asit ile hazırlanan birnesit |
| BB: | Bütirik asit ile hazırlanan birnesit |
| Ca02PB: | Propiyonik asit ile hazırlanan kalsiyum iyonu içeren birnesit |
| Ca02BB: | Bütirik asit ile hazırlanan kalsiyum iyonu içeren birnesit |
| Ca04PB: | Propiyonik asit ile hazırlanan kalsiyum iyonu içeren birnesit |
| Ca04BB: | Bütirik asit ile hazırlanan kalsiyum iyonu içeren birnesit |
| 1D | Bir boyutlu |
| 2D | İki boyutlu |
| 3D | Üç boyutlu |

1. GİRİŞ

Yerkürede her canlı enerjiye bağımlıdır ve doğal olaylar enerjinin paylaşımı ve aktarımı üzerine kuruludur. Enerjiye olan bu bağımlılık ve paylaşım canlılar dünyasındaki ve toplumlararası mücadelenin asıl sebebidir. Günümüzde yaşam düzeyimizi enerji belirler, bu düzeyin korunması ve geliştirilmesi için gereken enerji ihtiyacına cevap vermek gerekir. Bu ihtiyaç, halen büyük oranda fosil yakıtlar olan kömür ve petrolden karşılanmaktadır. Fosil yakıtların çevreye olan olumsuz etkileri ve sınırlı bir ömrünün olmasından dolayı yeni enerji kaynaklarına ihtiyacımız vardır. Bu yeni enerji kaynaklarının da temiz ve sürdürülebilir olması gerekmektedir. Güneş ışığı, su, rüzgar ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, mevcut tüketimi karşılayabilecek potansiyele sahiptir. Güneşten dünyaya gelen enerji 100000 TW/yıl'dır ve bu enerjinin bir saatlik kısmı tüm insanların bir yıllık enerji tüketimine eşittir [1-3]. Doğa, güneşten gelen enerjiyi fotosentez ile biyokütle olarak ya da biyolojik ve uzun fiziksel süreçlerden sonra petrol, kömür ve doğalgaz olarak depolar, ancak güneşten gelen enerjinin çok az bir kısmı depolanır. Güneş enerjisini kimyasal enerjiye ve elektrik enerjisine çevirmenin birçok yöntemi vardır bunlar;

- Foto-katalitik ve foto-elektro-kimyasal olarak suyun ayrıştırılması
- Güneş pilleri kullanarak sudan elektroliz ile H₂ eldesi
- Biyo-kütlenin çevirimi şeklinde sıralanabilir [1-5].

Güneşten dünyamıza geniş bir dalga boyu aralığında enerji gelmektedir. Bitkiler UV/görünür bölgede gelen ışığın %2'sini kullanarak biyokütleyle çevirmektedir. Gelen ışığın toplam spektrumda 600 nm'ye kadar %16'sının ve 800 nm'ye kadar %32'sinin enerjiye çevrilebilmesi teorik olarak mümkündür. Hedef, UV/görünür bölgede %30 oranında enerji dönüşümüdür ki bu güneşten gelen enerjinin %5'inin kullanılabilmesi demektir. Bu aralıktaki güneş enerjisini kullanılabilir farklı enerji türlerine dönüştürmek için fotovoltaiik organik güneş pilleri, metal oksit bazlı fotokatalitik katalizörler geliştirilmektedir [6].

"Su geleceğin kömürü olabilir". 1870 yılında Jules Verne "**The Mysterious Island**" adlı kitabında bunu yazdığı gibi diğer hikayeleri gibi bu da hayal ürünüydü. Birçok hayali gerçeğe dönüşen yazarın, suyun yakıt olarak kullanılabileceği fikri; 1972'de Honda ve Fujishima'nın TiO₂ kristali ile UV ışığı altında H₂ ve O₂ ye parçalanabileceğini göstermesiyle bir kez daha gerçek olmuştur [7]. Bu çalışmadan sonra konu üzerine olan

ilgi artmış ve bugün hala bu konuda etkin katalizörün geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir. Günümüzde güneş ışığından fotokatalitik olarak H₂ eldesi ve fotoelektrokimyasal olarak doğrudan elektrik enerjisi eldesi Fe, Co, Ru ve Ir gibi elementlerin bileşik ve kompozitleri ile başarıyla gerçekleştirilmektedir [8], ancak bu yöntemler halen fosil yakıtlara karşı ekonomik bir alternatif değildir.

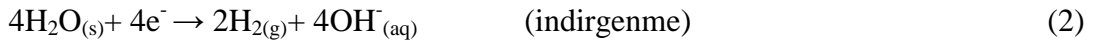
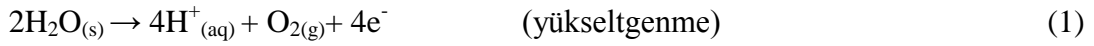
Suyun fotokatalitik ayrışması için indirgenmenin ve yükseltgenmenin farklı hücrelerde gerçekleştiği sistemler veya tek bir kompozit malzeme üzerinde hem indirgenmenin hem yükseltgenmenin gerçekleşebildiği sistemler geliştirilmektedir. Nocera ve arkadaşları suyun fotokatalitik ayrışmasını; ince plaka filmin bir yüzeyinde indirgenme diğer yüzeyde yükseltgenmenin gerçekleştiği kablosuz bir sistemde başarıyla gerçekleştirmişlerdir [9, 10]. Yapay (suni) yaprak olarak da adlandırılan bu sistemler ileri teknoloji ürünü olup, yüksek maliyetlerinden ve toksik etkilerinden dolayı ticari üretime henüz geçmemiştir. Çalışmalar daha kolay üretilen, geniş bir dalga boyu aralığında etkin yüksek aktiviteye sahip bileşikler ve kompozitler elde etme üzerine yoğunlaşmıştır [11, 12]. Bu bileşik ve kompozitlerin nano boyutta elde edilebilmesi ise geniş bir dalga aralığında soğurma yapabilmeleri ve etkin yüzey alanının artmasından dolayı tercih sebebi olmaktadır. Bu yüzden çalışmalar Mn, Fe, Cr 'dan üretilen daha ucuz ve çevre dostu yarı iletken oksitler ve kompozitler üzerine devam etmektedir [8]. Önümüzdeki 30 yıl içinde güneş enerjisinin %5'i etkin ve ucuz bir yöntemle kimyasal enerji ve elektrik enerjisine dönüştürülebildiği takdirde; enerji temelli savaşların yerine temiz ve barışçıl bir toplum hayatı hayalinin gerçekleşmesi mümkün olabilecektir.

Nano-boyuttaki Mn-oksitler; kararlı yapıları, çevre dostu olmaları, ekonomik olmaları ve kolay kullanımları nedeniyle suyun yükseltgenmesi için ümit veren katalizörlerdir [13]. **Bu çalışmada, suyun (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ ile kimyasal yükseltgenmesinde kullanılmak üzere mangan oksit-demir oksit nanokompozitlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir.** Manyetik nanoparçacıkların bir organik veya anorganik kabuk ile kaplanmasıyla hazırlanan çekirdek-kabuk (core-shell) yapısındaki manyetik nanokompozitler, bir dış manyetik alan yardımıyla kullanıldıkları alandan uzaklaştırılabilmeleri ve kabuk malzemesine kazandırılabilen işlevsel özellikler nedeniyle özellikle katalitik uygulamalarda giderek artan bir ilgi görmektedirler [14]. Mangan oksit - demir oksit nanokompozitleri yeni çalışılmaya başlanan bir konu olup, suyun yükseltgenmesindeki katalitik özellikleri ilk kez bu tez çalışması kapsamında incelenecektir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Suyun Ayrışması

Suyun ayrışması, suyun oksijen ve hidrojene ayrıldığı kimyasal tepkime için kullanılan genel bir ifadedir. Fosil yakıtlara alternatif olarak sera etkisi oluşturmeyen H₂ gazı üretimi farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Yakıt olarak kullanılacak olan moleküler hidrojenin sudan elde edilmesinde ilk adım suyun yükseltgenmesidir. Bu basamak yüksek bir aşırı-potansiyel gerektirdiği için elektrokimyasal olarak zordur. Suyun yükseltgenmesi; dört elektron, dört proton açığa çıkaran ve oksijen-oksijen ikili bağının olduğu karmaşık bir olaydır ve suyun ayrışmasındaki en zor ve hız belirleyen yarı tepkimedir [15].

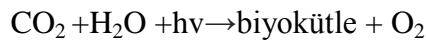


2.1.1. Suyun Işık ile Ayrışması

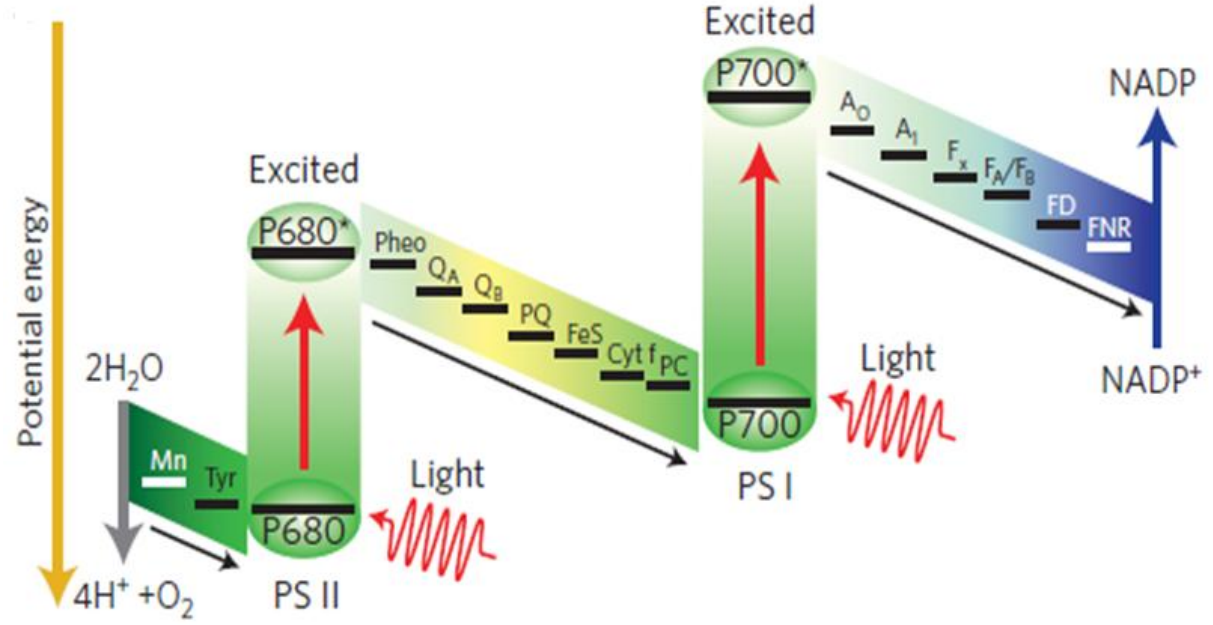
2.1.1.1. Fotosistem II İçinde Doğal Ayrışma

Fotosentez yeryüzünde en az 3,5 milyar yıl önce ortaya çıkmıştır. Canlılar için besin zincirinin en önemli halkasını oluşturan bitkiler ürettikleri O₂ ile de dünyamızı yaşanabilir bir ortam haline getirmişlerdir [16-18].

Doğal fotosentezi çok basit bir şekilde aşağıdaki tepkime ile özetleyebiliriz;



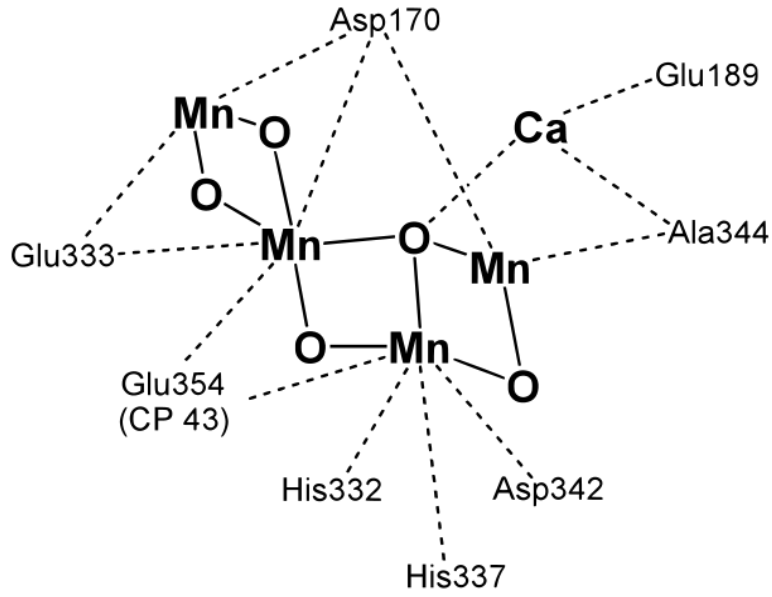
Burada CO₂ indirgenirken su yükseltgenmektedir [19]. Bu tepkime üç temel kısımda ilerler; ışığı soğurma, yük üretimi-yük ayrımı ve katalitik süreç (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Doğal fotosentez süreci (Z şeması) [20].

Doğal fotosentezin aydınlık alan tepkimeleri (PS I ve II), suyun ayrışmasında ve karanlık alanda gerçekleşen olaylar için gerekli olan enerjiyi üretmek için çok basamaklı elektron aktarımı süreçlerinden oluşur. Bu tepkimeler tilakoit zar üzerinde gerçekleşir ve ışığı soğuran klorofil molekülünden serbest kalan elektronlar elektron taşıma sistemi birimlerinden geçer. Bu sırada enerji (ATP) ve NADPH çıkışı gerçekleşir. Bu süreç kısaca zigzag çizdiği için Z şeması olarak bilinir ve optimal koşullarda neredeyse %100 verimle gerçekleşir [20]. Bu şema, O₂ üreten fotosentetik organizmaların anlaşılmasını kolaylaştırmıştır. Şemaya göre her biri kendine ait ışığı absorblayan molekülü olan, PS I ve PS II sistemleri, bir elektron taşınım zinciri ile birbirine bağlanmıştır.

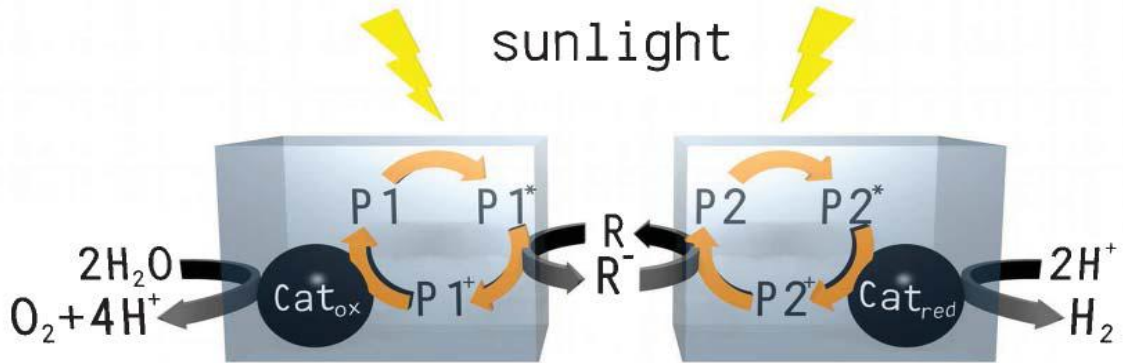
Soğurulan foton ile gerçekleşen yük oluşumu ve aktarımı, katalitik süreç için gerekli enerjiyi sağlar ve PS II basamağında gerçekleşen suyun ayrışması, protein yapısı içinde bulunan komplekslerle gerçekleşir. **Siyano bakterileri ve bitkiler üzerinde yapılan çalışmalarda, PS II basamağındaki O₂ üretiminde Şekil 2.2 de gösterilen Mn₄O₄Ca kümesinin katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur** [21].



Şekil 2.2. Fotosistem II' deki aktif mangan kümesi [22].

2.1.1.2. Suyun Işık ile Yapay Ayrışması

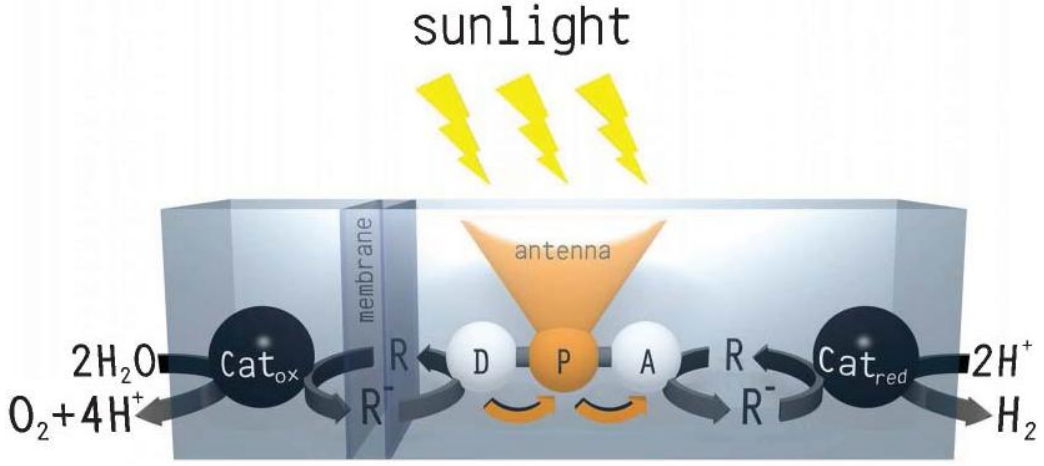
1970 yılında Lehn ve arkadaşları güneş ışığını kullanmak için Strasbourg şeması olarak literatüre geçen bir yaklaşım önerdiler [23].



Şekil 2.3. Strasbourg şeması [23, 24].

Strasbourg grubu suyun güneş ışığı ile yükseltgenmesi ve indirgenmesi tepkimelerini ayrı birimlerden oluşan sistemlerde, boyar maddeler (P1 ve P2) üzerinden gerçekleştirmiştir (Şekil 2.3). Bu yaklaşım üzerinden bir çok alternatif malzeme sentezlenerek başarılı uygulamaları gerçekleştirilmiştir [12, 25].

Strasbourg şemasına alternatif olarak Balzani ve arkadaşları Bolonya şeması olarak bilinen farklı bir tasarım önermişlerdir [26].

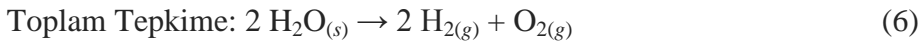
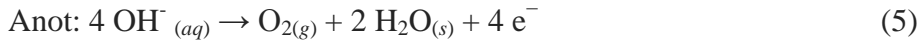
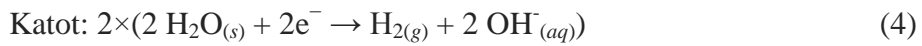


Şekil 2.4. Bolonya şeması [24, 26]

Strasbourg şemasından farklı olarak Bolonya şeması, güneş ışığının soğurulması ve donör - akseptör grupların üzerinden indirgenmesi ve yükseltgenmesi tepkimelerinin tek bir sistem içinde gerçekleşmesi şeklinde özetlenebilir (Şekil 2.4). Her iki yaklaşımın birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları vardır ancak malzeme üretimi ve uygulama çalışmaları için her iki yaklaşım da ayrı ayrı tercih edilmektedir.

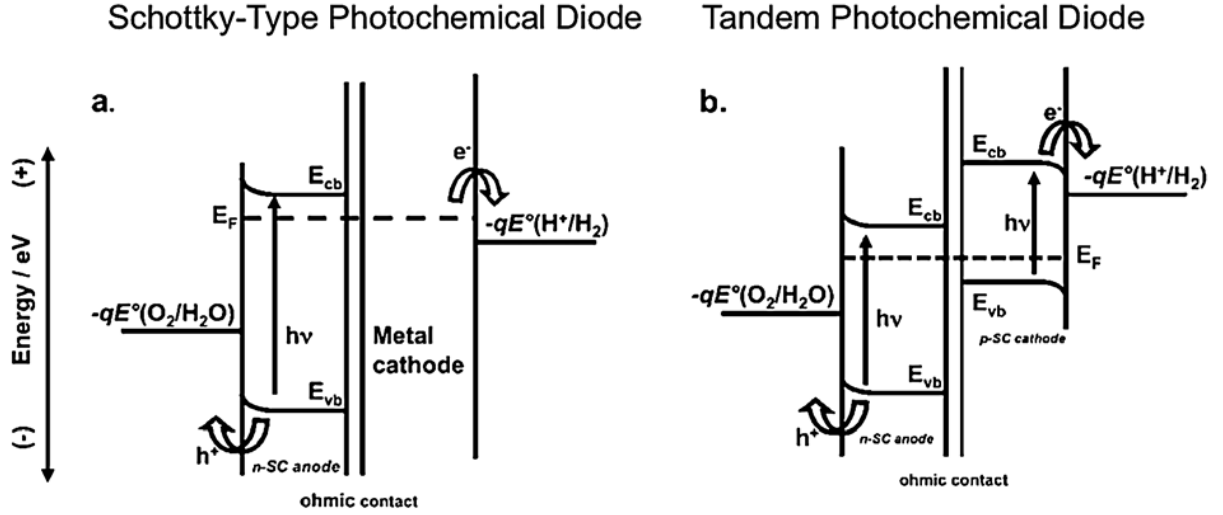
2.1.1.2.1. Fotoelektrokimyasal Ayrışma

Suyun, doğru elektrik akımı ile katotta indirgenerek $H_{2(g)}$ ' ye ve anotta yükseltgenerek $O_{2(g)}$ ' ye ayrışması işlemine elektroliz denir.



Suyun fotokimyasal ayrışması, temel olarak suyun elektroliz ile ayrışma reaksiyonu için kullanılan elektriğin foto-anot yardımıyla güneşten elde edilmesi prensibine dayanır. İki tip foto-elektrokimyasal hücre vardır, bunlar Schottky ve Tandem (birleşik) tipi hücrelerdir. Schottky tipi hücreler metal oksit ve yarı iletken birimlerden oluşan, p ve n tipi silikon tabakalara sahip, yapımı kolay, verimi düşük hücrelerdir (Şekil 2.5). Tandem tipi hücreler ise soğurma kapasitesi farklı iki farklı tabakanın seri bağlanması ile elde edilir, farklı dalga boyunda soğurma yapabilen bu tabakalar hücre verimini artırır [27]. Tandem tipi hücre

şimdiye kadar yapılmış en etkin foto-elektrokimyasal hücredir. Bu hücrenin avantajı düşük band aralığına sahip yarı iletkenlerin kullanılmasıdır ki bu güneşten gelen enerjinin geniş bir dalga boyu aralığında soğurulmasını sağlar [11].



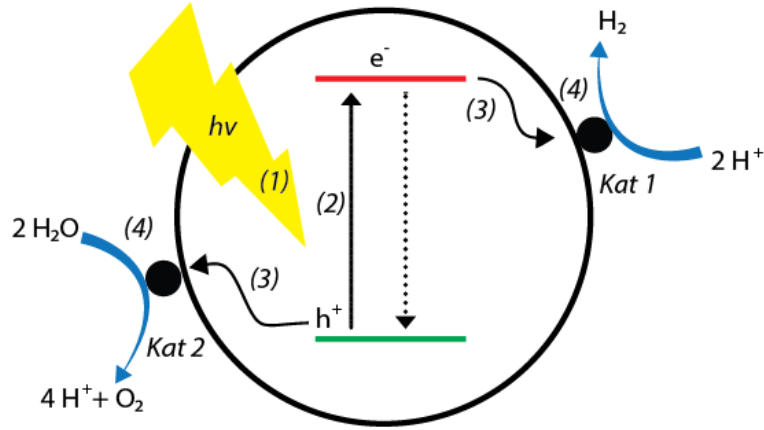
Şekil 2.5. Schottky ve Tandem tipi hücre [2].

2.1.1.2.2. Fotokatalitik Ayırışma

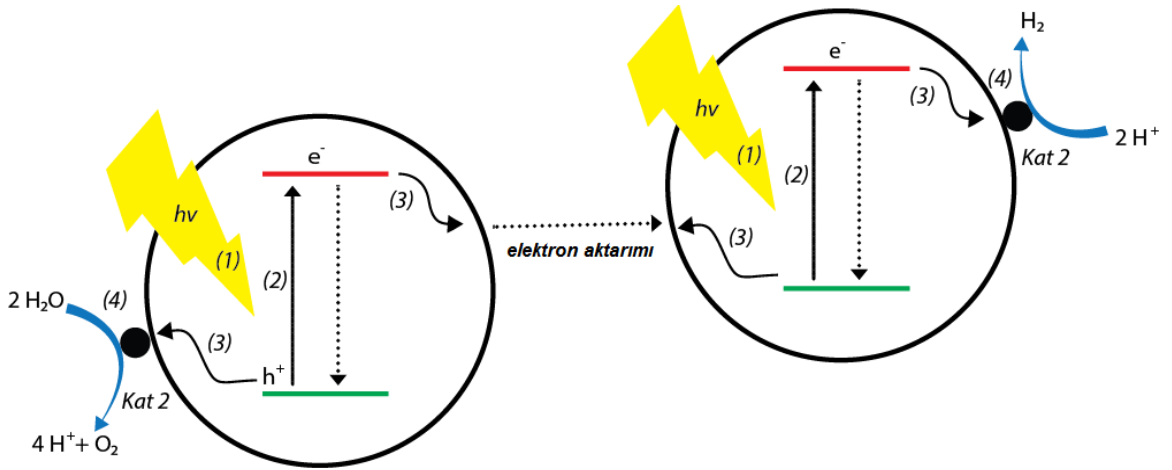
Sadece 10 yıl önceye kadar suyu heterojen katalizörlerle foto-katalitik olarak etkin bir şekilde H_2 ve O_2 ' ye dönüştürmek hayal edilen bir tepkimeydi, ancak günümüzde suyun güneş enerjisi ile heterojen katalizörler üzerinden parçalanması kablolu ve kablosuz sistemlerde başarıyla gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.6 ve Şekil 2.7)

Bu süreci özetlersek; fotonu absorblayan yarı iletken yüzeyde, VB'den (Değerlik bandı) CB' ye (iletkenlik bandı) elektron aktarımı olur, oluşan elektron $2H^+$ iyonunu H_2 ' ye indirger, oluşan elektron boşluğu ise suyu yükseltgeyerek O_2 açığa çıkarır [6]. Suyun foto-katalitik ayrışması için önerilen bu mekanizma tam olarak aydınlatılmamıştır.

Kablosuz sistemler; ışığı soğurabilen, indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerini aynı anda yüzeyde gerçekleştirebilen $WO_3/Pt/TiO_2$, $CaTiO_3/Pt$, $ZrNb_2O_6/NiO_x$ gibi nano-kompozitlerden oluşan suni yaprak sistemleri olarak özetlenebilir [5].



Şekil 2.6. Suyun nano-kompozit katalizörlerle fotokatalitik ayrışması için önerilen mekanizma (kablusuz sistem) [25].



Şekil 2.7. Suyun fotokatalitik ayrışması için önerilen mekanizma (kablolu sistem) [25, 28].

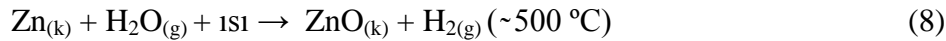
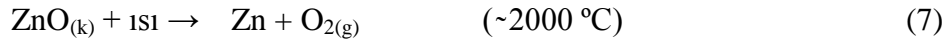
2.1.1.2.3. Fotobiyolojik Ayrışma

Fotosentez yapan organizmalar güneşten gelen enerjinin biyokütle olarak depolanmasını sağlar. Fotosentez sürecinde CO_2 karbonhidratlara indirgenir ancak ortamda hidrojenaz ve nitrogenaz gibi enzimler bulunduğunda H_2 üretimi de mümkün olmaktadır [21]. Fotobiyolojik hidrojen üretiminde siyano bakterileri ve yeşil yosunlar kullanılır. Deneysel koşullar optimize edildiğinde hidrojen üretim verimi %24'e kadar çıkabilmektedir. Bu sistemlerin bazı dezavantajları vardır; üretim sürecinde H_2 ve O_2 ile birlikte olduğundan saf H_2 elde edilemez ve ortam koşullarında O_2 konsantrasyonu arttıkça fotosentetik organizmaların yaşam koşulları bundan etkilenir. Güneş ışığının ve sıcaklığın fazla yada az

olmasının yine bu organizmalar üzerinde olumsuz etkileri vardır. Fotobiyolojik sistemlerde üretim basamakları hassastır. Bu dezavantajları gidermek için yeşil yosunlar ve fotosentetik bakterilerin genetik değişiklikleri üzerine çalışılmaktadır [29]. H₂ üretimi için gelecekte başarılı olması beklenen yöntemler arasında sayılmaktadır.

2.1.2. Isıl Ayrışma

Güneş ışığı bir alana odaklanarak yüksek sıcaklık elde edilir. Bu sıcaklık yaklaşık 2000 °C'ye kadar çıkabilir, ZnO katalizörü varlığında su buharından H₂ açığa çıkarılır [30].



2.1.3. Kimyasal Ayrışma

Günümüzde H₂ üretimi için en fazla uygulanan yöntem kimyasal ayrışmadır. Buhar dönüşümü olarak da adlandırılan bu üretim süreci; metan veya karbon monoksit'in su buharı ile karıştırılarak 700-900 °C sıcaklıkta 1,5-3 MPa basınç altında H₂ açığa çıkartma prensibine dayanır.



Bu yöneme alternatif olarak kömür gazlaştırma yöntemi kullanılmaktadır. Kısmen yanan kömür CO açığa çıkarır, CO ve karbon su buharı ile 1000 °C sıcaklıkta 5 MPa basınç altında H₂ gazı açığa çıkarır [4].



2.2. Suyun Katalitik Yükseltgenmesi

Suyun ayrışmasında hız belirleyen basamak suyun yükseltgenmesi tepkimesi (1) olduğundan araştırmalar daha ziyade bu konu üzerinde yoğunlaşmıştır ve bu amaçla çeşitli katalizörler geliştirilmektedir. Suyun yükseltgenmesinin gerçekleştiği PSII deki aktif Mn₄O₅Ca kümesine benzeyen homojen ve heterojen katalizörlerin geliştirilmesi konusunda son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Ucuz ve çevre dostu olması ve

doğal fotosentez'deki aktif Mn_4O_5Ca kümesinde bulunması nedeniyle Mn bileşiklerine olan ilgi artmıştır. Bu nedenle homojen katalizör olarak birçok mangan kompleksi sentezlenmiştir ancak bu Mn kompleksleri çok düşük hızlarda ve düşük katalitik çevrim sayılarında etkinlik göstermişlerdir [31]. Bu komplekslerin kil veya polimer gibi bir yüzeyde daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür [31-33]. Homojen katalizörlere kıyasla, metal oksit bazlı katalizörlerin ise termodinamik kararlılık ve yüksek aktiflik gibi avantajları vardır.

2.2.1. Heterojen Katalizörler

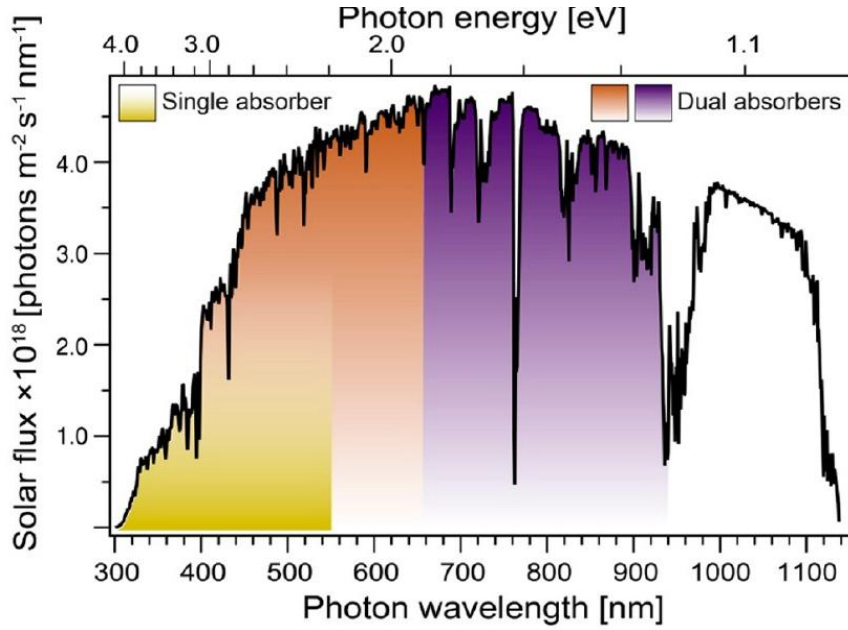
1972'de Honda ve Fujishima tarafından n-tipi TiO_2 (rutil) anot ve Pt katot kullanılarak suyun fotokimyasal olarak parçalanabileceği gösterilmiştir [7]. Bu çalışmadan sonra TiO_2 üzerine, Pt, Rh, Pd ve Ru gibi birçok farklı soy metal kullanılarak yapılan çalışmalar genişletilmiştir. Günümüzde halen inorganik ve organik yapıların farklı kombinasyonları ile çalışmalar devam etmektedir. Benzer çalışmalar ZrO_2 , $BaTi_4O_9$, Ta_2O_5 , $SrTiO_3$ gibi farklı metal oksitler ile yapılmıştır [5]. Bu tür metal oksitler elektrot üzerine kaplanarak, ince film yüzeyine kaplanarak veya kolloid halde; foto-elektrokimyasal ve foto-katalitik uygulamalarda kullanılmıştır. Aşağıda test edilmiş bazı metal oksit türleri verilmiştir [5].

Tablo 2.1. Suyun fotokatalitik ayrışmasında kullanılan bazı metal oksitler ve aktiviteleri

| Katalizör | Ko-katalizör | Işık Kaynağı | Tepkime ortamı | Aktivite ($\mu\text{mol gaz/saat}$) | |
|-------------------|---------------------|--------------|---------------------------|---------------------------------------|-------|
| | | | | H_2 | O_2 |
| TiO_2 | Rh | 500 W Hg | Su buharı | 449 | - |
| TiO_2 (Kolloid) | Pt-RuO ₂ | 450 W Hg | Saf su+HCl | 100 | 50 |
| $SrTiO_3Ga$ | $Rh_xCr_{2-x}O_3$ | 450 W Hg | Saf su | 4400 | 2200 |
| $NaTaO_3:La$ | NiO | 450 W Hg | Saf su | 19800 | 9660 |
| ZrO_2 | - | 400 W Hg | Saf su+NaHCO ₃ | 309 | 167 |

Suyun parçalanması için minimum 237 kJ/mol (1,23 eV) enerji gerekir ki bunun dalga boyu karşılığı 1100 nm' dir. Buna göre, seçilen katalizörlerin değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki enerji farkı en az 1,23 eV olmalıdır. Ancak bu aralıkta metal oksitler kararlı

katalitik aktivite gösteremezler. Güneşten gelen enerjinin büyük bir kısmı görünür bölge olan 400 -800 nm (3-1,5 eV) aralığındadır [34].



Şekil 2.8. Tekli metal oksit ve ikili metal oksitler için soğurma spektrumu [34].

Bu yüzden çalışmalar; kararlı, UV-görünür bölgede soğurma yapabilen ve katalitik aktivitesi yüksek katalizörler üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak bu özelliklere sahip tek tip metal oksit katalizörü bulmak oldukça zordur. Bunun yerine farklı metal oksit kombinasyonları kullanarak geniş dalga boyunda soğurma yapabilen, kararlı kompozitler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır (Şekil 2.8).

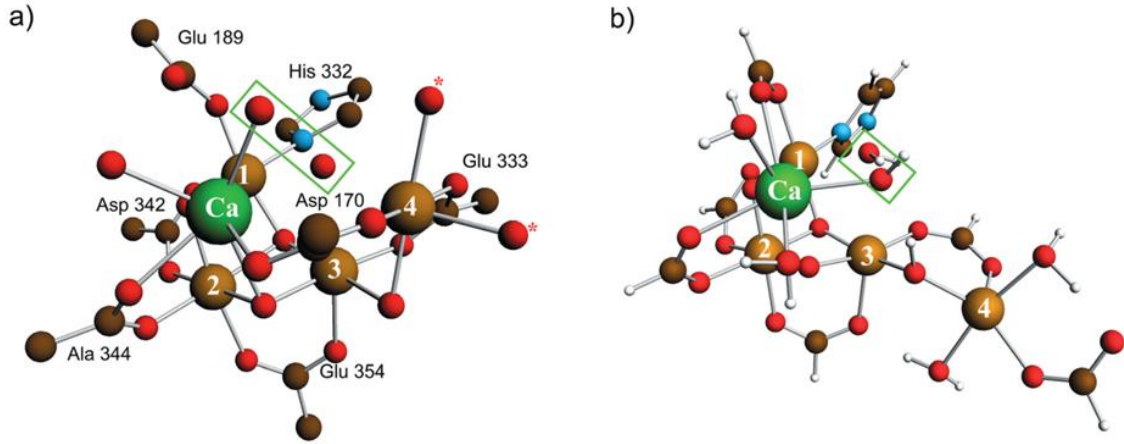
Tablo 2.2. Suyun fotokatalitik ayrışmasında kullanılan bazı metal oksit nanokompozitleri ve aktiviteleri

| H ₂ için Foto-Katalizör | O ₂ için Foto-Katalizör | Reaksiyon Ortamı | Aktivite (µmol gaz/saat) | |
|------------------------------------|---|---------------------------------|--------------------------|----------------|
| | | | H ₂ | O ₂ |
| Pt/ZrO ₂ -TaON [35] | Pt/WO ₃ | IO ₃ ⁻ /Γ | 26 | 13 |
| Pt/ZrO ₂ -TaON [36] | Ir/TiO ₂ /Ta ₃ N ₅ | IO ₃ ⁻ /Γ | 1,8 | 0,9 |

Yukarıdaki tabloda verilen Pt/ZrO₂-TaON (Pt yüklenmiş ZrO₂-TaON kompoziti) ve Pt/WO₃(Pt yüklenmiş WO₃) kombinasyonu 420 nm' de %6,3 verimle çalışmaktadır. Hedef: 600 nm' de teorik olarak hesaplanan %30 verimle çalışacak olan ideal sistemler için daha etkin kompozit katalizörlerin geliştirilmesidir. Şu ana kadar yapılmış çalışmalar etkin katalizörler yapılabileceğini göstermiştir, ancak kolay sentezlenen, ucuz, yüksek aktiviteye sahip ve ticari olarak büyük miktarlarda üretilebilen süper katalizörler henüz yapılmamıştır. Bu potansiyele sahip Mn bileşiklerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır.

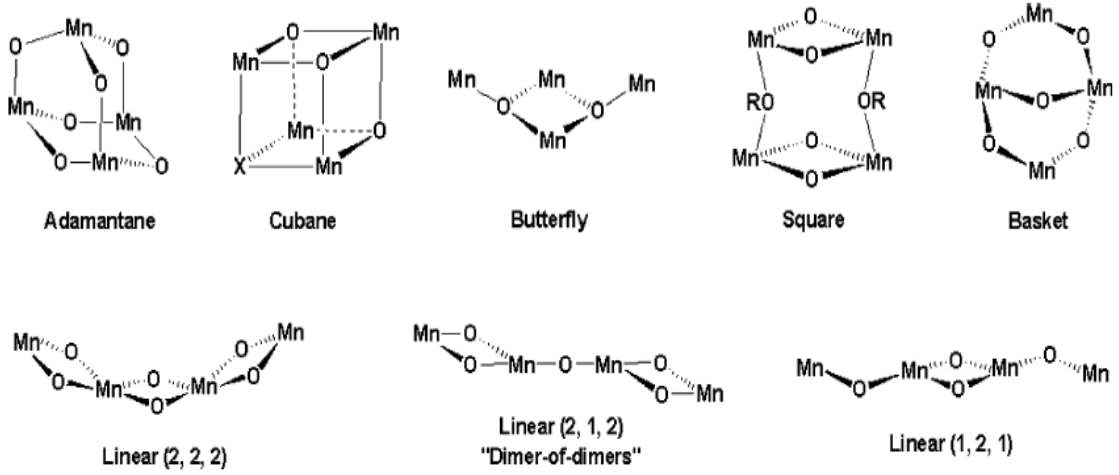
2.2.2. Mn – Bazlı katalizörler

Fotosentetik organizmalar suyu parçalamak için PS II' deki protein kompleksinin içinde bulunan Mn₄O₄Ca küme' sini kullanırlar. Bu birim tüm oksijen üreten canlılar için aynıdır ve 2 milyar yıl önceki ortak bir atadan geldiği tahmin edilmektedir [37]. Suyun yükseltgenmesinde işlevi olan bu birimde doğanın neden Mn elementini seçtiği önemli bir sorudur.Yapılan deneysel ve teorik çalışmalar, bu küme bileşiğinin redoks potansiyelinin suyun katalitik ayrışması için uygun olduğunu ve mangan'ın farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabildiğini göstermiştir. Suni fotosentez deneyleri için sentezlenen katalizörler, bu 4 çekirdekli Mn küme' si model alınarak yapılmaya çalışılmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. a) Mn₄O₄Ca kümesi b) Model bileşik [37].

Yukarıdaki şekillerde 1, 2, 3, 4 olarak numaralandırılan Mn atomlarının yükseltgenme basamakları sırasıyla III, IV, III, II'dir. Mn₄O₄Ca küme'si model alınarak, yapıları doğrusaldan kübik geometriye değişen bir çok yapısal model önerilmiştir (Şekil 2.10).

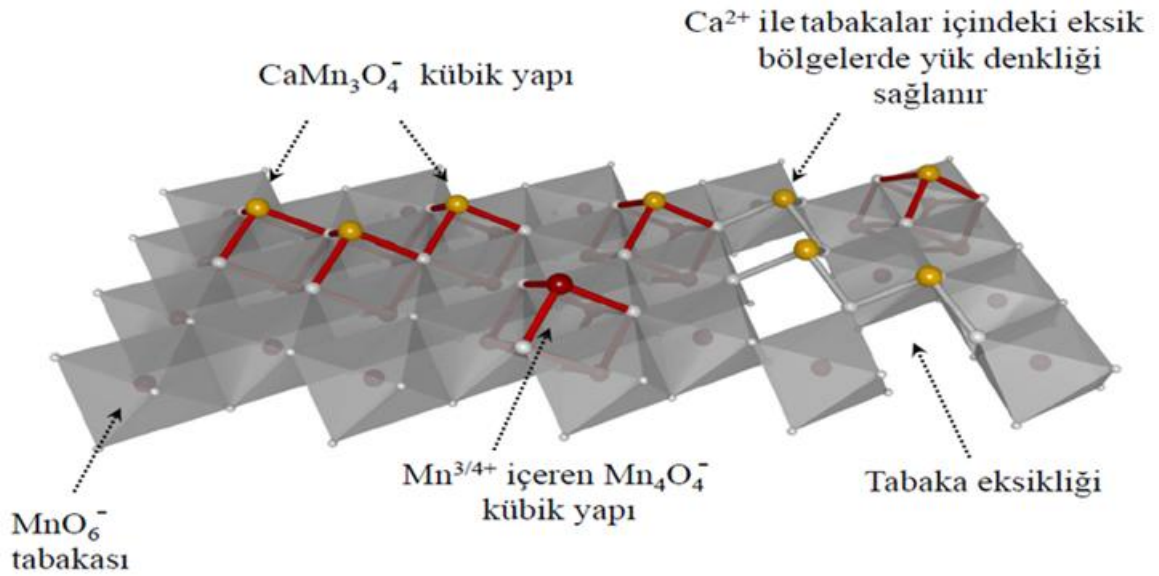


Şekil 2.10. Farklı Mn çekirdekleri içeren Mn-okso tetramerleri [38].

Mn_4O_4Ca küme yapısına benzeyen MnO_x gibi doğal yapılar da vardır. Hatta Mn_4O_4Ca kompleksinin, evrim süreci içinde doğal MnO_x bileşiklerinden türediği düşünülmektedir [39].

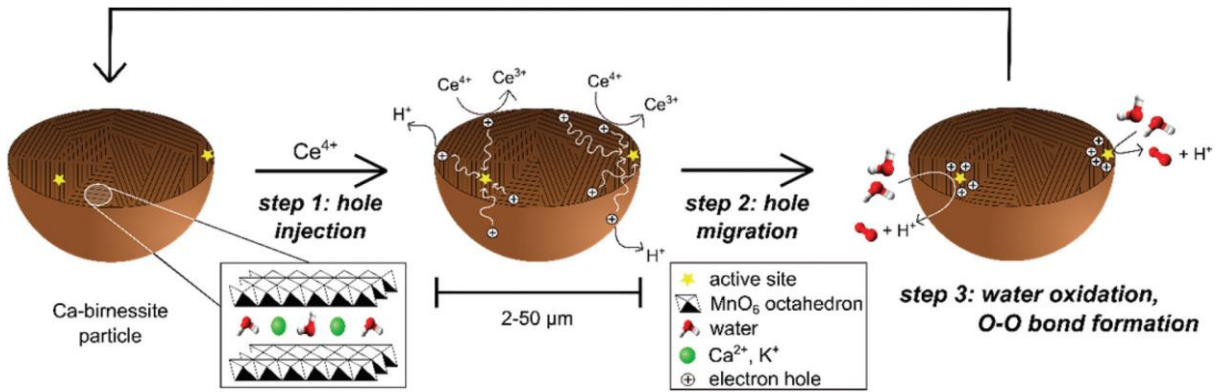
Doğada mineral olarak bulunan MnO_x bileşikleri, sentetik yoldan da kolay bir şekilde elde edilebilmektedir. Bu bileşikler ile suyun fotokatalitik ve kimyasal olarak parçalanmasında; kimyasal kompozisyonun, morfolojinin, parçacık büyüklüğünün önemi gösterilmiştir.

Doğada "birnesit" olarak bilinen mangan oksitler Mn_4O_5Ca kümesine benzerlikleri ve suyun yükseltgenmesini katalizleme özellikleri nedeniyle "biyomimetik kayalar" olarak adlandırılmıştır (Şekil 2.11) [24].



Şekil 2.11. Tabakalı MnO_2 yapısı (Biyomimetik mangan oksit) [40].

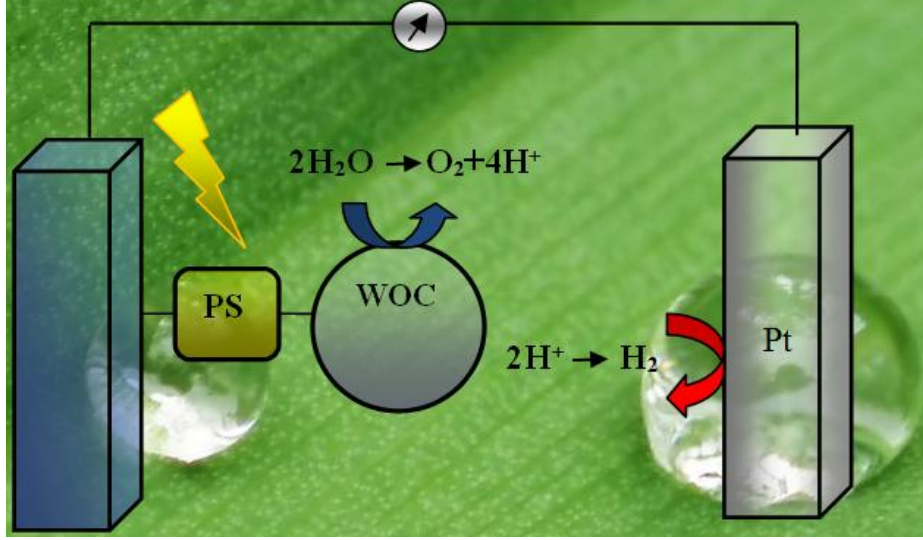
Kurz ve arkadaşları, tabakalı MnO_2 ile suyun katalitik ayrışmasını, yükseltgenme ajanı olarak kullanılan $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ varlığında gerçekleştirdiler. Bu sistemde suyun yükseltgenmesi için önerilen mekanizma (Şekil 2.12) şöyledir; Ce^{4+} mangan oksitin yüzeyinde ve gözeneklerinde Ce^{3+} olarak indirgenir ve elektron boşluğu oluşturur (1. Basamak). Elektron boşlukları göç eder ve 4 elektron boşluğu aktif mangan bölgesine geldiğinde (2. Basamak) suyu yükseltgeyerek $\text{O}=\text{O}$ bağı oluşturur, açığa çıkan O_2 ortamdaki gaz olarak uzaklaşır, suyun yükseltgenmesinden oluşan elektronlar MnO_2 'deki elektron boşluklarını tekrar doldurur (3. Basamak) [41]. Kurz ve arkadaşları tarafından önerilen bu mekanizma MnO_2 katalizörlerinin nasıl çalıştığına dair bir yaklaşımdır. Suyun katalitik yükseltgenmesine dair ispatlanan bir mekanizma henüz yoktur, ancak geometrik yapının, morfolojinin, yükseltgenme basamağının ve kimyasal bileşimin katalitik aktiviteyi önemli oranda değiştirdiği gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Suyun birnesit ile yükseltgenmesi için önerilen mekanizma [41].

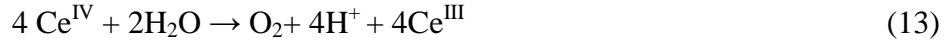
Suyun ışık ile ayrıştırılması (Şekil 2.13); yükseltgenme katalizörü (WOC: water oxidation catalyst), ışığı soğurarak elektron kaynağı sağlayan PS(Photosensitizers) ve H^+ iyonunu indirgeyen (Pt veya Hidrojen indirgeme katalizörü) birimlerinden oluşur. Bu sistemlerin etkin çalışabilmesi için katalizörlerin test edilerek kullanılması gerekmektedir.

Test işlemlerinde, kimyasal elektron kaynağı olarak $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ve foto elektron kaynağı olarak ise $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ kullanılan kurban ajanlardır.



Şekil 2.13. Suyun fotokatalitik ayrışması için önerilen sistem

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, suda çözünen ve 1 elektron aktarabilen kendi içinde kararlı kuvvetli yükseltgeyici ajandır (13), ayrıca UV- görünür bölgede zayıf absorpsiyon gösterir bundan dolayı suyun katalitik yükseltgenmesi deneylerinde tercih edilen kurban ajanlardan biridir. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ise, UV ve UV-vis bölgede soğurma yapabilen foto-elektron kaynağıdır, katalitik indirgenme ve yükseltgenme deneylerinde kurban ajan olarak kullanılır [13].



Yükseltgenme ve indirgenme test reaksiyonları sırasında açığa çıkan H_2 ve O_2 gazlarını analiz etmek için Clark elektrot ve GC-MS sistemleri kullanılır. (Katalizörün aktivitesi: $\text{mmol}(\text{O}_2\text{-H}_2)/\text{mol}(\text{metal atomu})$, $\text{mmol}(\text{O}_2\text{-H}_2)/\text{katalizör kütlesi}$, $\text{mmol}(\text{O}_2\text{-H}_2)/\text{katalizör yüzey alanı}$ birimleri üzerinden hesaplanır ve değerlendirilir.

Tablo 2.3. de farklı formlarda sentezlenmiş MnO_x bileşiklerinin suyun katalitik yükseltgenmesindeki performansları verilmiştir.

Tablo 2.3. Farklı formlardaki mangan oksitlerin suyun yükseltgenmesindeki katalitik performansları [42].

| Bileşik | Yükseltgeyici | mmolO ₂ /mol Mn (TOF) |
|---|------------------------------------|----------------------------------|
| Ca-Mn oksit | Ce(IV) | 3.00 |
| Nano Mn oksit NaY zeolit kompozit | Ce(IV) | 2.62 |
| Tabakalı Mn-Ca oksit | Ce(IV) | 2.2 |
| Tabakalı Mn-Al,Zn,K,Cd ve Mg oksit | Ce(IV) | 0.8-2.2 |
| Tabakalı Mn oksit /Nano elmas kompoziti | Ce(IV) | 1 |
| CaMn ₂ O ₄ .H ₂ O | Ce(IV) | 0.54 |
| Amorf Mn oksit | Ce(IV) | 0.52 |
| Amorf Mn oksit | Ru(bpy) ₃ ³⁺ | 0.06 |
| Mn oksit nanoküme | Ru(bpy) ₃ ³⁺ | 0.28 |
| Mnoksit-Montmorinolit | Ce(IV) | 0.22 |
| Nano α-Mn ₂ O ₃ | Ce(IV) | 0.15 |
| Oktohedral moleküler elek | Ce(IV) | 0.11 |
| Oktohedral moleküler elek | Ru(bpy) ₃ ³⁺ | 0.05 |
| MnO ₂ kolloid | Ce(IV) | 0.09 |
| α-MnO ₂ nano çubuk | Ru(bpy) ₃ ³⁺ | 0.059 |
| CaMn ₃ O ₆ | Ce(IV) | 0.046 |
| CaMn ₄ O ₈ | Ce(IV) | 0.035 |
| α-MnO ₂ nano tüp | Ru(bpy) ₃ ³⁺ | 0.035 |
| Mn ₂ O ₃ | Ce(IV) | 0.027 |
| β-MnO ₂ nanoçubuk | Ru(bpy) ₃ ³⁺ | 0.02 |
| Ca ₂ Mn ₃ O ₈ | Ce(IV) | 0.016 |
| CaMnO ₃ | Ce(IV) | 0.012 |
| Nano-λ MnO ₂ | Ru(bpy) ₃ ³⁺ | 0.03 |
| Bulk MnO ₂ | Ru(bpy) ₃ ³⁺ | 0.01 |
| Mn kompleks | Ce(IV) | 0.01-0.6 |
| PS II (Fotosistem II) | Güneş ışığı | 100-400 x10 ³ |
| MnOx@FeOx (bu çalışmada hazırlandı ve kullanıldı) | Ce(IV) | Bkz. Bölüm 4 |

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

2.3. Tez Çalışmasının Amacı ve Kapsamı

Bu tez çalışmasının amacı; suyun katalitik yükseltgenmesini sağlayan MnO_x tipi mangan oksitleri nano boyuttaki demir oksitler üzerine kaplayarak, çekirdek-kabuk yapısında yeni tip manyetik nanokatalizörler sentezlemek, karakterizasyonunu yapmak, suyun yükseltgenmesindeki katalitik aktivitelerini incelemek, yapı-aktivite ilişkilerini araştırmak ve MnO_x tipi mangan oksitlerin katalitik aktivitesini etkileyen;

1. Mangan oksit kabuğunun türü ve

- yüzey morfolojisi
- yüzey alanı
- iyon içeriği
- parçacık boyutu ve şekli
- Mn içeriği
- kristalinite
- su içeriği gibi özellikleri ile

2. Demir oksit çekirdeğinin türü

gibi kabuk ve çekirdek parametrelerinin kontrolü ile kompozit katalizörlerin katalitik aktivitelerini artırmaktır. **Bu amaçla, üç farklı demir oksit çekirdeği (maghemit, magnetit ve mangan ferrit) ve üç farklı polimorfik mangan oksit (birnesit, kriptomelan ve hausmanit) kullanılarak nanokompozit katalizörler hazırlanmıştır.**

Nano kompozitler bir veya birden çok boyutlu, parçacık büyüklüğü $\leq 100nm$ olan ve yığın (Bulk) yapılardan farklı özellikler gösterebilen malzemelerdir. Nanoteknoloji alanının yeni malzeme sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları konusunda önemli alt dallarından birisidir. Malzemelerin nano boyuta inildikçe farklı kimyasal ve fiziksel özellik göstermeleri, bunların sentezine ve kullanımına olan ilgiyi artırmıştır. Nano kompozitlerin sentez yöntemlerini üç ana başlık altında gruplayabiliriz;

- Kimyasal buhardan yoğunlaştırma ile
- Kimyasal tepkime ile
- Mekanik olarak veya katı hal tepkimeleri ile

Bu malzemelerin fiziksel veya kimyasal özellikleri yalnızca boyuta bağlı değildir; şekil de önemlidir. Örneğin manyetik nano kristallerin manyetik duygunluk (magnetic

susceptibility) ve doyum manyetizasyonu (saturation magnetization) gibi özellikleri parçacık büyüklüğüne bağlı iken mıknatıslanma gidergenliği (coercivity) anizotropik etkilerden dolayı tamamen parçacığın şekline bağlıdır. Parçacığın şekli optik, elektrik, erime noktası gibi fiziksel özelliklerin yanı sıra katalitik tepkimelerde seçicilik ve yüksek aktivite gibi kimyasal özellikleri de değiştirebilir [43].

Çekirdek-kabuk yapısına sahip nano yapılar merkezde bir çekirdek ve bunu çevreleyen kabuk olarak tanımlanabilir. Çekirdek ve kabuk yapısı aynı malzemeden (örneğin Fe_2O_3 için alfa ve gama formları çekirdek ve kabuk formu olabilir) veya birden fazla malzemeden oluşabilir. Bu yapılar; küresel çekirdek/kabuk, nano matruşka, çoklu çekirdek-tek kabuk, hareketli çekirdek-boşluklu kabuk, hegzagonal çekirdek-kabuk gibi şekil ve içerik açısından sınıflandırılabilir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. (a) Küresel çekirdek-kabuk, (b) Nano matruşka, (c) Çoklu çekirdek-tek kabuk, (d) Hareketli çekirdek-boşluklu kabuk, (e) Hegzagonal çekirdek-kabuk şeklindeki nano yapılar [14].

Çekirdek-kabuk yapısındaki nano yapıların sentezi için iki farklı yaklaşım söz konusudur: “bottom-up” ve “top-down”. “bottom-up” yaklaşımı için; kimyasal sentez, kimyasal buhar yoğunlaştırma, film kaplama veya film büyütme teknikleri sayılabilir. “top-down” yaklaşımı ise litografik baskı, UV, elektron ya da iyon ışını tarama probu kullanılarak veya mekanik teknikler ile yapılabilir. Bu tekniklerin hangisinin kullanılacağını ekipman, süre, maliyet gibi faktörler belirler.

Çekirdek/kabuk yapısındaki kompozit katalizörler bileşenlerine göre 4 ana sınıfa ayrılabilir [14].

Tablo 2.4. Çekirdek/kabuk yapısındaki kompozit katalizör türleri ve örnekleri

| Kompozit Katalizörler | Çekirdek | Kabuk |
|------------------------------|--------------------------|----------------------|
| İnorganik/inorganik | FeNi | SiO ₂ |
| | Ag | SiO ₂ |
| İnorganik/organik | (Ag/Au)/ZrO ₂ | yağ asidi |
| Organik/inorganik | Polistiren | Cu ₂ O |
| Organik/organik | Polistiren | N-izopropilakrilamid |

Birçok farklı türü sentezlenebilen çekirdek kabuk yapısındaki manyetik nanokatalizörler bir manyetik çekirdek ile bir kabuktan oluşmaktadır. Özellikle Fe, Ni, Co gibi demir grubundan çekirdekleri içeren manyetik nanoparçacıklar genişlemiş mıknatıslanma gidergenliği (coercivity), manyetik moment, 100 nm den küçük olabilmeleri ve yüksek yüzey alanlarından dolayı amorf hallerine göre daha üstün fiziksel özellikler taşırlar. Çekirdek–kabuk yapısı sadece manyetik özelliğin korunmasını sağlamaz; optik-elektronik, manyetik ilaç taşınımı ve biyo-görüntüleme gibi farklı uygulama alanlarında kullanılmasının da önünü açar [14, 43]. Bu kompozit yapılar seçici organik tepkimeler, yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri gibi çeşitli alanlarda yüksek yüzey alanlı ve manyetik alan ile kolay uzaklaştırılabilen katalizör olarak da kullanılmaktadır. Çekirdek-kabuk kompozitleri üç sınıfa ayrılabilirler [43].

- Çekirdeğin destek, kabuğun katalizör olarak kullanıldığı
- Çekirdeğin katalizör, kabuğun koruyucu olarak kullanıldığı
- Çekirdeğin ve kabuğun her ikisinin de katalizör olarak kullanıldığı katalizörler.

Kullanım amacına göre kompozit katalizörler sentezlenirken bu faktörler göz önüne alınır.

Bu tez çalışmasında kullanılan kompozitler; nano boyuttaki demir oksit çekirdekleri ve mangan oksit kabukları ile hazırlanmıştır. Bu kombinasyonların seçilmesindeki amaç;

1. Aktif mangan oksit kabuğunun yüksek yüzey alanı ile katalitik reaksiyon merkezi sayısını artırmak
2. Çekirdeğin katalitik aktivitedeki rolünü incelemek
3. Katalitik işlemde sonra ortamdan manyetik alan yardımıyla kolayca uzaklaştırmaktır.

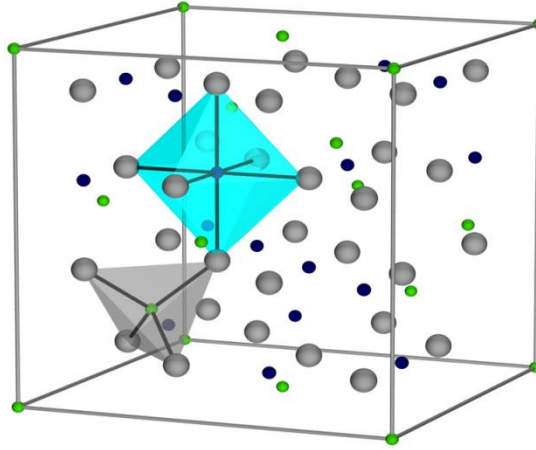
2.3.1. Çekirdek olarak kullanılan demir oksitler

Demir oksitler manyetik özellikleri nedeniyle; saflaştırma, çevre ve endüstriyel kimya, jeoloji, mineraloji, biyoloji ve tıp gibi farklı disiplinlerde önemli rol oynarlar. Bundan dolayı demir oksitlerin sentetik olarak hazırlanması önemlidir. Demir oksitler nano boyuttan mikron boyutuna kadar büyük miktarlarda sentezlenebilir. Genel olarak Fe^{3+} ve Fe^{2+} tuzlarının asidik hidrolizi, Fe^{2+} tuzlarının oksidatif hidrolizi, sol-jel metodu, hidrotermal çöktürme, metal şelatlarının termal bozunması ve termal faz dönüştürmesi yöntemleriyle elde edilebilirler [44-46].

2.3.1.1. Magnetit (Fe_3O_4)

Magnetit, Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarını içeren spinel formda, $[Fe^{III}]_{Td} [Fe^{III}Fe^{II}]_{Oh} O_4$ formülünde, bir demir oksittir (Şekil 2.15). Atmosferik koşullarda termodinamik olarak kararludur bu yüzden kayalarda büyük kristaller halinde bulunabilir. Magnetit, doğada bilinen manyetizasyonu en yüksek mineraldir. Mineral kayalara manyetik bir imza bırakır, bu kayanın geçmişi, zamanla manyetik değişimi ve kıta hareketleri gibi farklı alanlarda bilgiler verir.

Magnetit, manyetik görüntüleme, hard disk veya ince film haline getirilmiş plastiklerde bilgi depolomada, amonyağın endüstriyel sentezi, ağır metal adsorbanı ve ilaçların manyetik taşınımında kullanılmaktadır.

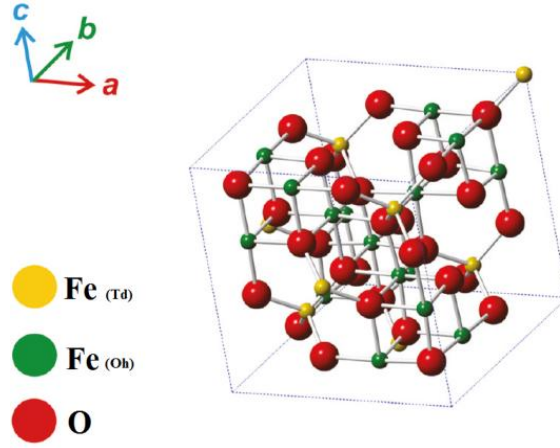


Şekil 2.15. Magnetit-(Fe_3O_4) kristal yapısı [47].

2.3.1.2. Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$)

Maghemit, $[Fe_8^{III}]_{Td} [Fe_{40/3}^{III}\square_{8/3}]_{Oh} O_{32}(\square_{boşluk})$ formülünde ve magnetit ile aynı yapıda olan, az miktarda oktahedral boşluk içeren bir spinel oksittir (Şekil 2.16). Ferrimanyetik

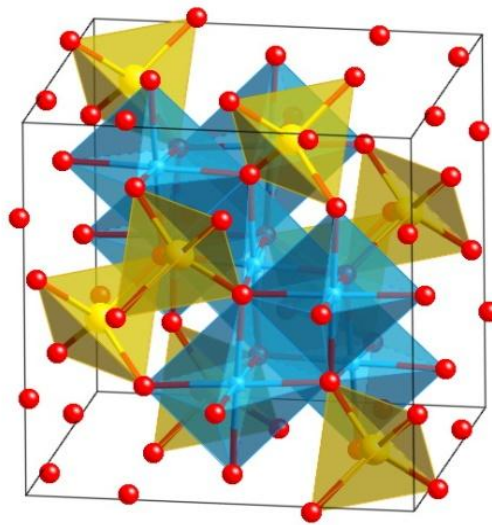
özelliik gösterir. Maghemitin band aralığı yaklaşık 2 eV olup yarı iletken olarak davranır. Kararlı yapısı, toksik özelliik göstermemesi ve manyetik özelliiklerinden dolayı biyomedikal uygulamaları vardır [48].



Şekil 2.16. Maghemit (γ -Fe₂O₃) kristal yapısı [49].

2.3.1.3. Mangan ferrit-MnFe₂O₄

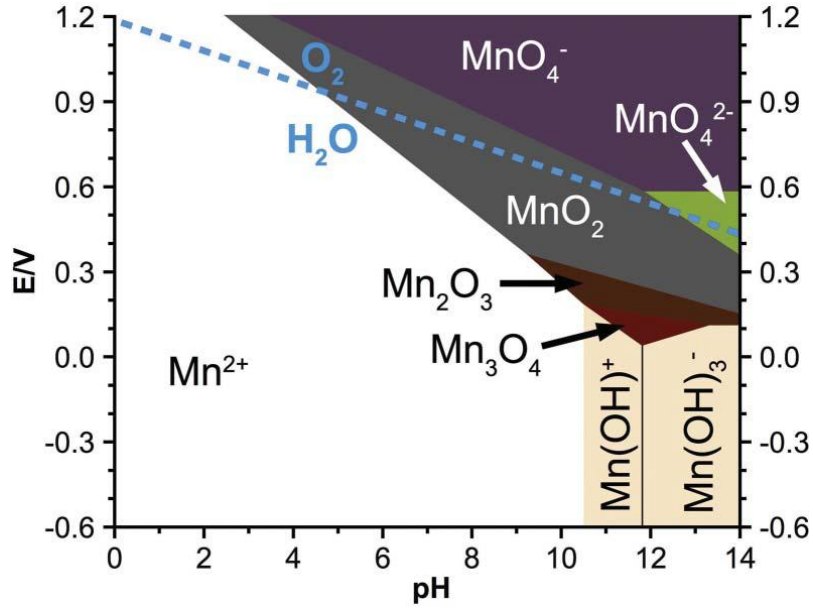
Mangan ferrit, [Fe^{III}]_{Td}[Fe^{III}Mn^{II}]_{Oh}O₄ formülüyle gösterilen, kimyasal kararlılığa ve mekanik sertliğe sahip bir spinel oksittir (Şekil 2.17). Süper paramanyetik özelliik gösterdiğinden dolayı; manyetik kayıt cihazlarında, biyoyumlu olduğu için kontrast ajanı olarak biyo-görüntüleme (MR), hipertermi tedavisinde ve özel ilaç taşınımı alanlarında kullanılmaktadır.



Şekil 2.17. MnFe₂O₄ kristal yapısı

2.3.2. Kabuk malzemesi olarak kullanılan mangan oksitler

Mangan, [Ar] 3d⁵4s² elektronik düzeninde, 7B grubuna dahil gümüş renkli bir elementtir, II-VII arasında farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Bileşiklerinin asitliği yükseltgenme basamağı arttıkça artar. MnO bazik karakterde iken Mn₂O₇ kuvvetli asidiktir. Mangan için çizilen Pourbaix diagramı, MnO₂ yapısının geniş bir pH aralığında termodinamik olarak kararlı olduğunu gösterir (Şekil 2.18). Mangan dioksit, mangan tuzlarından asidik veya bazik koşullarda elde edilebilir.

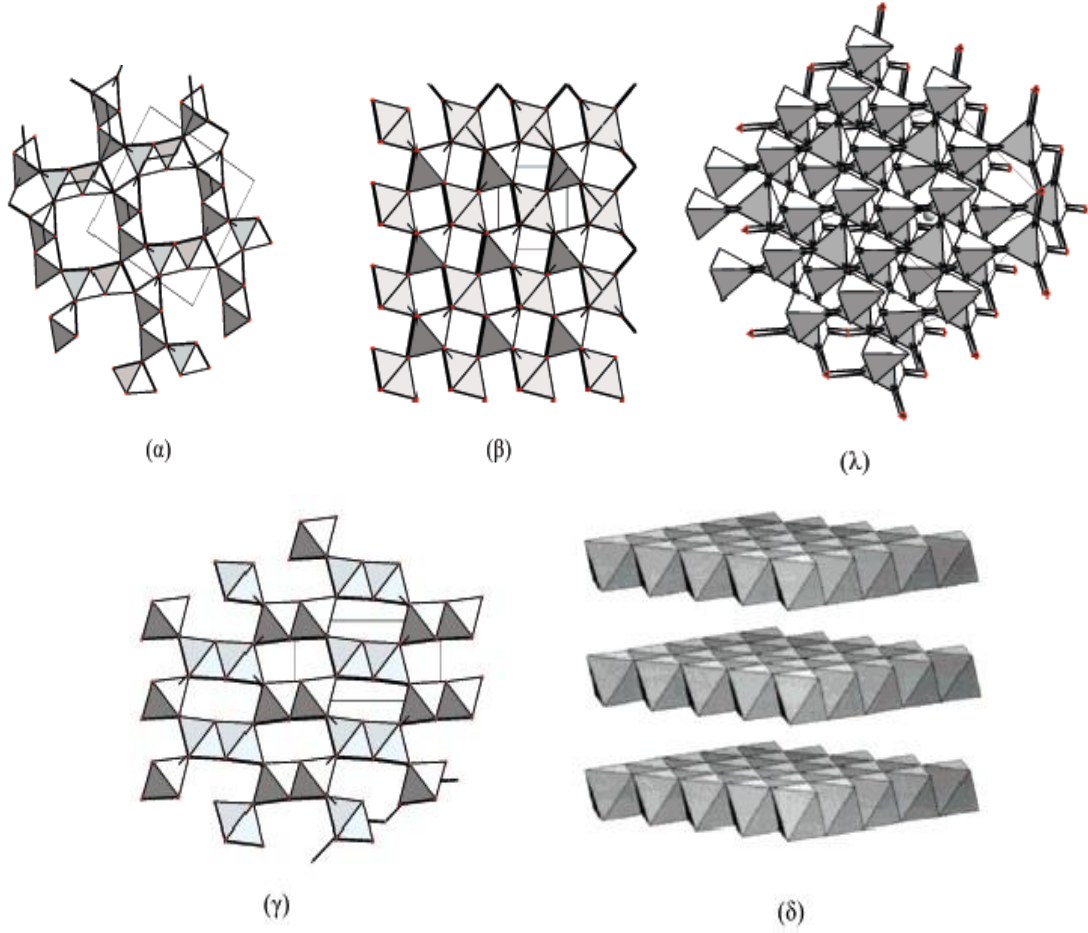


Şekil 2.18. Mangan için Pourbaix diagramı [24].

Mangan oksit mineralleri binlerce yıldan beri bilinmektedir. Toprakta ve büyük ölçüde okyanus tabanında bulunan bu mineraller, kataliz ve pil uygulamalarında kullanılan Mn metali için uygun kaynaklar olarak değerlendirilmektedir. Kenar ve köşe paylaşımlı MnO₆ birimlerinden oluşan MnO₂-tipindeki karışık değerlikli (mixed valent) mangan oksitler; stokiyometrilere ve yapıları değişen çok sayıda (30'dan fazla) farklı fazı (polimorfu) olduğu bilinen geniş bir malzeme sınıfını oluşturmaktadır. Bu yapısal farklılıklardan kaynaklanan büyüklük-seçimli gözenekleri ve aktif oksit yüzeyleri bu malzemelerin kataliz ve iyon-değişimi uygulamalarında tercih edilmelerine yol açmıştır.

Mangan oksit; α , β , γ , δ , λ gibi bir çok kristalografik formda bulunur. Bu polimorflardan α , β , γ bir boyutlu (1D) tünel yapısında, δ formu 2 boyutlu (2D) tabakalı yapıda, λ formu ise 3 boyutlu (3D) spinel yapıda bulunur (Şekil 2.19). Mangan oksitin bu kristalografik

formları; *i.* ortamın pH sı, *ii.* Örgüde bulunan alkali metal iyonların türü ve *iii.* yarıçapına bağlı olarak oluşur.

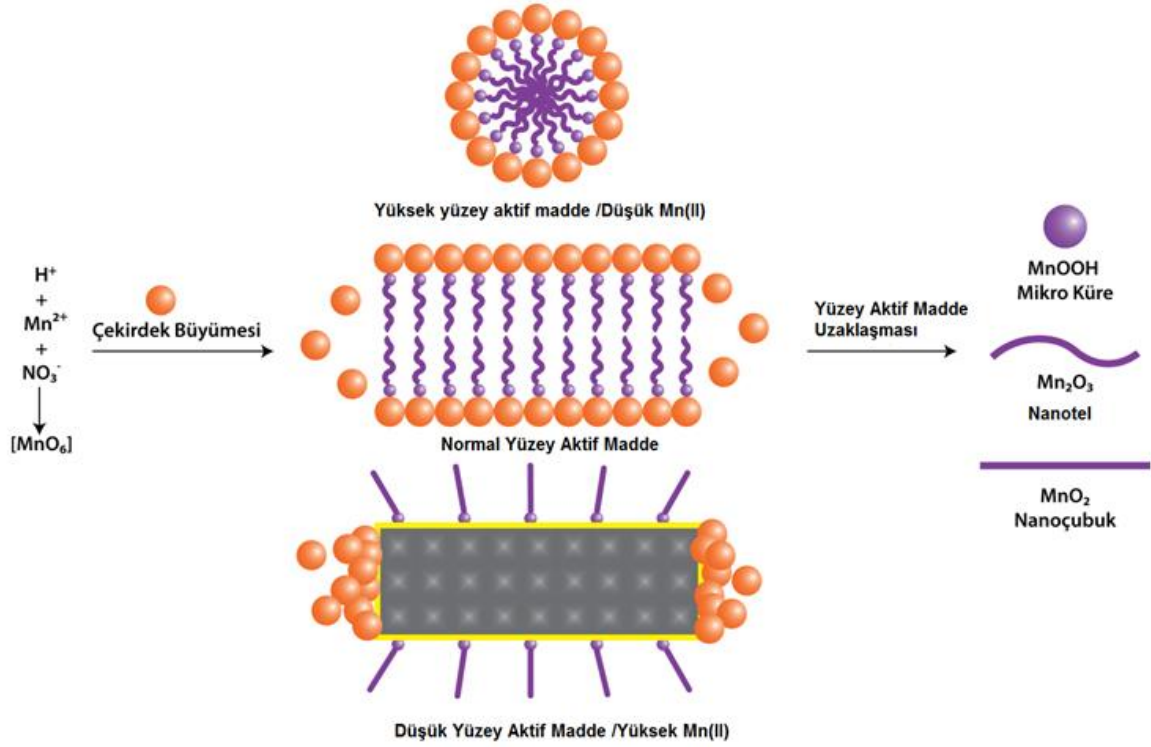


Şekil 2.19. α , β , γ , δ , λ formlarındaki mangan oksit yapıları [50].

Kristalografik yapıdaki bu farklılıklar, MnO₂'nin fiziksel, kimyasal ve katalitik özelliklerini değiştirmektedir. **Kübik** (spinel hausmanit), **tabakalı** (birnesit) veya **tünel** (todorokit, kriptomelanit, pirolusit) yapılarında bulunabilen mangan oksitler “**oktahedral moleküler elekler**” olarak da tanımlanmaktadır.

Mangan oksit bileşikleri; hidrotermal, mikrodalga, sol-jel ve yüksek sıcaklık yöntemleriyle, nano boyutta tabakalı, tel ve küre formunda elde edilebilir [51]. Yapıdaki bu küçük değişimler malzemenin katalitik, elektrokimyasal ve iyon değişimi özelliklerini değiştirir.

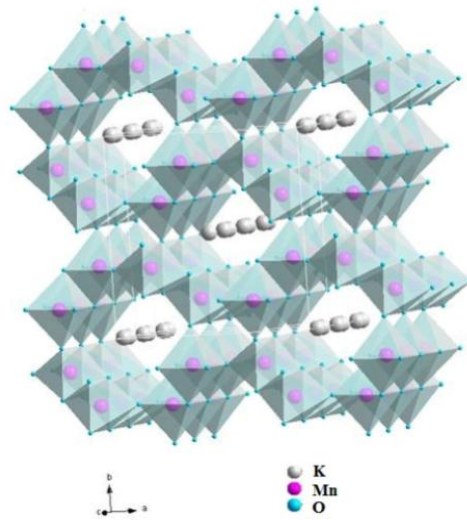
Çeşitli mangan oksit bileşiklerinin heterojen katalizör olarak suyun parçalanmasında kullanılabileceği bazı çalışma grupları tarafından rapor edilmiştir [52, 53].



Şekil 2.20. Mangan oksit nanoyapılarının elde edilşinin şematik gösterilişi [51].

2.3.2.1. Tek Boyutlu Mangan Oksit (kriptomelan)

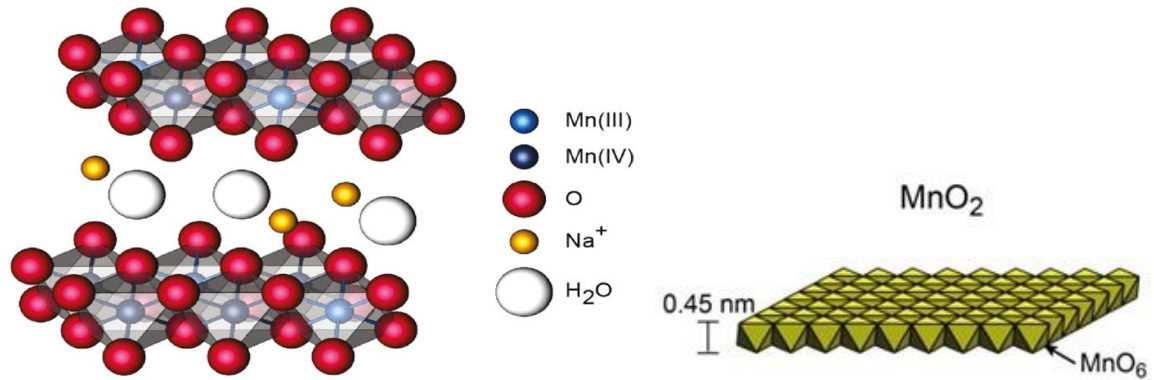
Tünel yapısındaki mangan oksitlerin kimyasal bileşimleri ve Mn yükseltgenme basamakları birnesit'e benzer, formülü $K^+Mn^{4+}_7Mn^{3+}O_{16} \cdot nH_2O$ olarak verilebilir. Kenar paylaşımlı MnO_6 birimlerinin oluşturduğu zincirlerin köşelerden birleşmesiyle oluşan $4,7 \times 4,7 \text{ \AA}$ boyutunda tünellerden oluşur. Bu tünellerde dikkate değer miktarda su molekülleri ve çeşitli metal katyonları bulunabilmektedir (Şekil 2.21) [52].



Şekil 2.21. Kriptomelan kristal yapısı

2.3.2.2. İki Boyutlu Mangan Oksit (Birnesit)

Birnesit kenar paylaşımli oktahedral geometride, iki boyutlu bir mangan oksit formudur. Mn^{IV} ve Mn^{III} iyonlarından oluşan bu oksit yapısında Mn iyonlarının yükseltgenme basamağı 3.6-3.8 arasında değişmektedir. Birnesit yapısında, negatif yüklü MnO_6 tabakaları arasındaki galerilerde su molekülleri ile birlikte yük dengeleyici kationlar (H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...) bulunmaktadır (Şekil 2.22). Birnesit, farklı sıcaklık ve pH koşullarında üç-boyutlu veya tek-boyutlu diğer mangan oksit yapılarına dönüşebilir. Kimyasal formülleri, kullanılan metal iyonu ve reaksiyon koşulları ile değişmekle beraber genel olarak $M_xMnO_2 \cdot yH_2O$ (M: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , x:0.1-0.5, y: 0.25-3) şeklinde ifade edilebilir [54, 55]. Kendine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı doğal sistemler ve endüstriyel uygulamalar için önem taşımaktadır. Doğal birnesit toprakta ve tortularda bol miktarda bulunur, metallerin ve organik maddelerin taşınımı ve türleşmesinde önemli rol oynar.

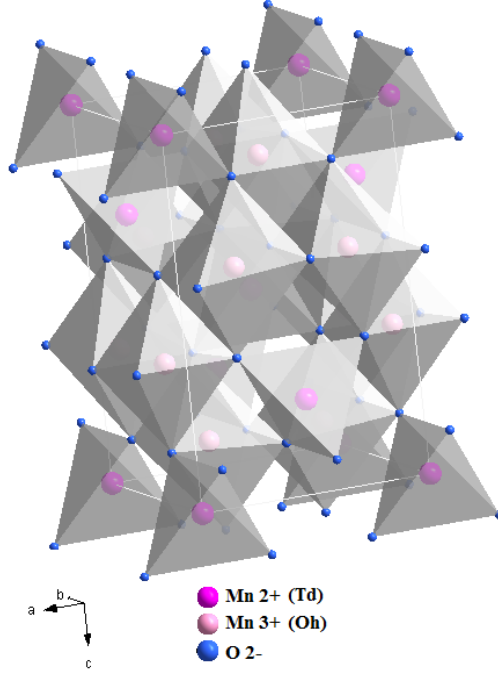


Şekil 2.22. Tabakalı mangan oksit (birnesit) yapısı [56].

Tabakalı MnO_2 (birnesit), yüksek yüzey alanı ve küçük parçacık büyüklüğü sayesinde yaygın olarak lityum pilleri için katot olarak ve indirgeme-yükseltgenme işlemleri için de katalizör olarak kullanılmaktadır.

2.3.2.3. Üç Boyutlu Mangan Oksit (Hausmanit)

Hausmanit (Mn_3O_4), Mn^{II} ve Mn^{III} iyonlarından oluşan spinel tipteki bir oksit örgüsüdür. Oda koşullarında paramanyetik özellik gösterirken 45 K' de ve altında ferrimanyetik olarak davranır. Li pillerinin yapımında başlangıç maddesi olarak ve pek çok yükseltgenme-indirgenme tepkimesinde ucuz ve etkin bir katalizör olarak kullanılır [57, 58]. Hausmanit, mangan eldesi için başlangıç minerali olarak da kullanılmaktadır.



Şekil 2.23. Hausmanit kristal yapısı

Bölüm 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan maddeler

γ -Fe₂O₃ (Sigma, nano-toz <50nm), Fe₃O₄ (Aldrich, nano-toz<50nm), KMnO₄ (Merck), HCl (Merck), MnSO₄.H₂O (Merck), PVP (BASF, MW 38000 Da), Fe(NO₃)₃.9H₂O (Merck), NaOAc (Merck), etilen glikol (Merck), propiyonik asit ve bütirik asit (Merck) alındığı gibi kullanıldı.

Bütün deneysel çalışmalarda deiyonize su kullanıldı.

MnFe₂O₄ laboratuvarında hidrotermal yöntemle sentezlendi: 0.70 g MnSO₄.H₂O, 3.13 g Fe(NO₃)₃.9H₂O, 0.90 g PVP ve 5.97 g NaOAc, 60 mL etilen glikolde homojenize olana kadar 30 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra çözelti teflon otoklav reaktörde (PARR-5500) 5 saat 200°C'de karıştırıldı. Ürün, siyah renkli süspansiyondan magnet yardımıyla ayrıldı, etil alkol-su karışımıyla birkaç kez yıkandı ve 70 °C' de etüvde kurutuldu [59].

3.2. Nanokompozitlerin sentezi

Çekirdek olarak kullanılan mangan ferrit (**MF**), magnetit (**MG**) ve maghemit (**MH**) üzerine 1D kriptomelan (**C**), 2D K-birnesit (**B**), 2D Ca-birnesit (**Ca-B**) ve 3D hausmannit (**H**) kabuklarının kaplanmasıyla manyetik nanokompozitler elde edildi. Sentez çalışmalarının şematik bir özeti Şekil 3.1 de gösterilmektedir.

Kabuk malzemelerinin hazırlanması sırasında farklı asitler kullanıldı;

CP: Propiyonik asitle hazırlanan kriptomelan

CB: Bütirik asitle hazırlanan kriptomelan

B: HCl ile hazırlanan birnesit

PB: Propiyonik asit ile hazırlanan birnesit

BB: Bütirik asit ile hazırlanan birnesit

Ca02PB: Propiyonik asit ile hazırlanan kalsiyum iyonu içeren birnesit (0.2 g Ca(Ac)₂ kullanılarak hazırlanan örnek)

Ca02BB: Bütirik asit ile hazırlanan kalsiyum iyonu içeren birnesit (0.2 g Ca(Ac)₂ kullanılarak hazırlanan örnek)

Ca04PB: Propiyonik asit ile hazırlanan kalsiyum iyonu içeren birnesit (0.4 g Ca(Ac)₂ kullanılarak hazırlanan örnek)

Ca04BB: Bütirik asit ile hazırlanan kalsiyum iyonu içeren birnesit (0.4 g Ca(Ac)₂ kullanılarak hazırlanan örnek)

3.2.1. Kriptomelan@demir oksit nanokompozitleri

3.2.1.1. CP@MF

Hidrotermal yöntemle saf kriptomelan sentezi ve manyetik çekirdek üzerine kriptomelan kaplanmasında mineral asit ve bazlarla yapılan denemeler başarısızlıkla sonuçlandı. Çekirdek kabuk yapısını düzgün bir şekilde oluşturmak için; manyetik çekirdek üzerinde MnO_x yapılarının yavaş yavaş büyümesi gerekliliği, manyetik çekirdeğin topaklanmasını engellemek için sonikatör ile ayrıştırılması gerektiği ve tekrar topaklanmanın olmaması için manyetik balık yerine mekanik karıştırıcı kullanımının gerekliliği yapılan denemelerde anlaşıldı. Çekirdek-kabuk yapısının düzgün şekilde oluşması için FeO_x manyetik çekirdekleri üzerine, $KMnO_4$ 'ün organik asit ortamında yavaş gerçekleşen bir indirgenme ile kaplanabileceği saptandı.

Nanokompozitlerin sentezinde uygun koşullar, çekirdek kabuk oranı: 1/1 ve 1/1.5, indirgeme ajanı organik asit (propiyonik asit ve bütirik asit), sıcaklık 110°C ve süre: 6 saat olarak belirlendi.

CP sentezi için literatürde verilen sentez yöntemi [60] uygun oranlarda kompozit sentezine uygulandı. 1g MF 100 mL deiyonize su içerisinde 30 dk süreyle sonikatörde tutuldu, üzerine 6.3×10^{-3} mol (1g) $KMnO_4$ eklendi. Bu çözeltiye damla damla 2.5mL propiyonik asit eklenerek mekanik karıştırıcıda 110°C' de 6 saat karıştırıldı. Kompozit, magnet ile ayrıldı, deiyonize su ile yıkandı, 24 saat 65°C deki etüvde vakum altında kurutuldu.

3.2.1.2. CP@ MG

1g MG ile 3.2.1.1' de anlatıldığı şekilde yapıldı.

3.2.1.3. CP@ MH

1g MH ile 3.2.1.1' de anlatıldığı şekilde yapıldı.

3.2.1.4. CB@ MF

1g MF ile 3.2.1.1' de anlatıldığı şekilde propiyonik asit yerine bütirik asit kullanılarak yapıldı.

3.2.1.5. CB@ MG

1g **MG** ile 3.2.1.1' de anlatıldığı şekilde propiyonik asit yerine bütirik asit kullanılarak yapıldı.

3.2.1.6. CB@ MH

1g **MH** ile 3.2.1.1' de anlatıldığı şekilde propiyonik asit yerine bütirik asit kullanılarak yapıldı.

3.2.2. Birnesit@demir oksit nanokompozitleri

Kriptomelan ile hazırlanan kompozitlerde izlenen sentetik adımlar, birnesit ile yapılan kaplama işleminde de, ancak bu kez mineral asit ortamında uygulandı. İlk olarak HCl kullanılarak kaplamalar gerçekleştirildi. Sentezlenen nanokompozitlerin çekirdek kabuk yapısında olduğu belirlendi. Ancak kullanılan HCl'nin demir oksit çekirdeğini kısmen çözmesi nedeniyle sonraki deneylerde zayıf asitlerle çalışıldı. Kriptomelan oluşum mekanizmasında birnesitin ara ürün olduğu ve birnesitin asidik ortamda sıcaklık ile kriptomelana dönüştüğü göz önüne alınarak [61] kriptomelan sentezinde kullanılan organik asitler ile daha düşük sıcaklıklarda (90°C) ve daha kısa sürede (1-2 saat) çalışıldı.

3.2.2.1. K-birnesit (B) *in situ* olarak demir oksit çekirdekleri üzerine aşağıdaki gibi kaplandı:

3.2.2.1.1. B@MF

0.05 g **MF** 20 mL deiyonize su içinde 30 dk sonikatörde tutuldu. 30 mL 3.16×10^{-2} M KMnO_4 çözeltisi ve 0.8 mL derişik HCl yavaşça eklendi. 100°C de tutulan bu çözelti mekanik karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı. Magnet ile kompozit ayrıldı, deiyonize su ile yıkandı, 24 saat 65°C deki etüvde kurutuldu.

3.2.2.1.2. B@MG

0.05 g **MG** 20 mL deiyonize su içinde 30 dk sonikatörde tutuldu. 30 mL $3.16 \cdot 10^{-2}$ M KMnO_4 çözeltisi ve 0.8 mL derişik HCl yavaşça eklendi. 100°C de tutulan bu çözelti mekanik karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı. Magnet ile kompozit ayrıldı, deiyonize su ile yıkandı, 24 saat 65°C deki etüvde kurutuldu.

3.2.2.1.3. B@MH

0.05 g **MH** 20 mL deiyonize su içinde 30 dk sonikatörde tutuldu. 30 mL $3.16 \cdot 10^{-2}$ M KMnO_4 çözeltisi ve 0.8 mL derişik HCl yavaşca eklendi. 100°C de tutulan bu çözelti mekanik karıştırıcıda 8 saat karıştırıldı. Magnet ile kompozit ayrıldı, deiyonize su ile yıkandı, 24 saat 65°C deki etüvde kurutuldu.

3.2.2.1.4. PB@MF

1g **MF** 100 mL deiyonize su içerisinde 30 dk süreyle sonikatörde tutuldu, üzerine $6.3 \cdot 10^{-3}$ mol (1g) KMnO_4 eklendi. Bu çözeltiye damla damla 0.5mL propiyonik asit eklenerek mekanik karıştırıcıda 90°C ' de 1 saat karıştırıldı. Magnet ile kompozit ayrıldı, deiyonize su ile yıkandı, 24 saat 65°C deki etüvde vakum altında kurutuldu.

3.2.2.1.5. BB@MF

1g **MF** ile 3.2.2.1.4' de anlatıldığı şekilde propiyonik asit yerine bütirik asit kullanılarak yapıldı.

3.2.2.1.6. Ca02BB@MF

1g **MF** ile 3.2.2.1.4' de anlatıldığı şekilde 0.2g $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ eklenerek yapıldı.

3.2.2.1.7. Ca04BB@MF

1g **MF** ile 3.2.2.1.4' de anlatıldığı şekilde 0.4g $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ eklenerek yapıldı.

3.2.2.1.7. Ca02PB@MF

1g **MF** ile 3.2.2.1.4' de anlatıldığı şekilde 0.2g $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ eklenerek ve propiyonik asit yerine bütirik asit kullanılarak yapıldı.

3.2.2.1.7. Ca04PB@MF

1g **MF** ile 3.2.2.1.4' de anlatıldığı şekilde 0.4g $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ eklenerek ve propiyonik asit yerine bütirik asit kullanılarak yapıldı.

3.2.3. Hausmanit@Demir oksit nanokompozitleri

Kriptomelan (1D) ve birnesit (2D) ile kaplama işlemi gerçekleştirilirken izlenen yol hausmanit (3D) için de tekrarlanmıştır. FeO_x çekirdekleri üzerinde MnO_x formu yavaş

yavaş büyütülmüş, ancak daha sonra reaktör içinde sıcaklık ve basınç ortamında kristal morfolojisi kontrol altına alınmıştır.

3.2.3.1. H@MF

1g **MF** 90 mL deiyonize su içinde 30 dk sonikatörde tutuldu, üzerine 6.3×10^{-3} mol (1g) KMnO_4 eklendi. Bu çözeltiye damla damla 2 mL etilen glikol eklenerek mekanik karıştırıcıda 100°C ' de 3 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve hiç bir işlem yapmadan otoklavda 180°C ' de 6 saat karıştırıldı [62]. Magnet ile kompozit ayrıldı, deiyonize su ile yıkandı, 24 saat 60°C deki etüvde kurutuldu.

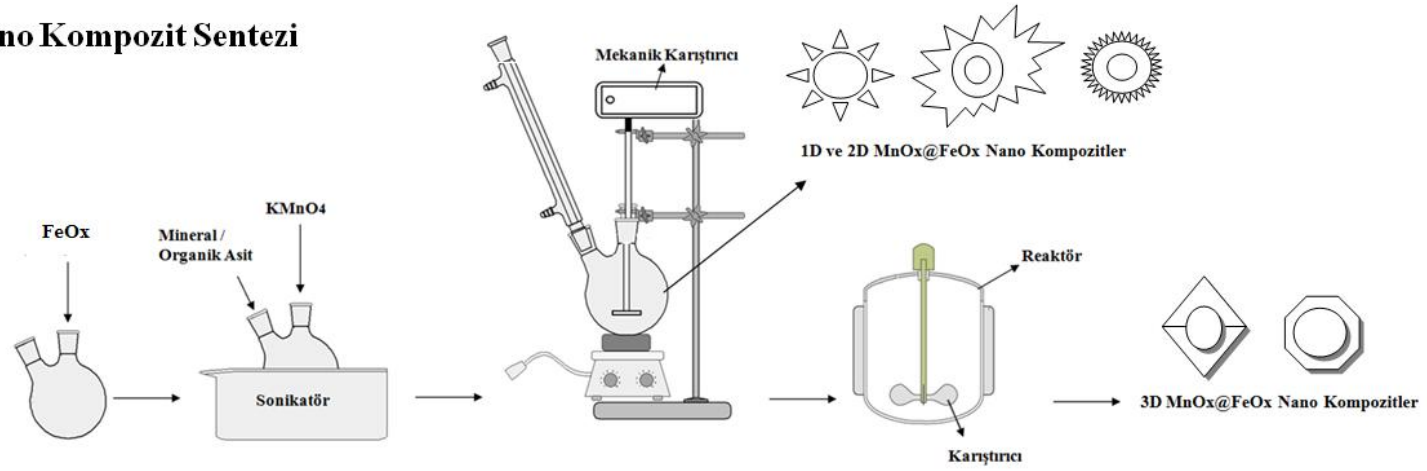
3.2.3.2. H@MG

1g **MG** ile 3.2.3.1. de anlatıldığı gibi yapıldı.

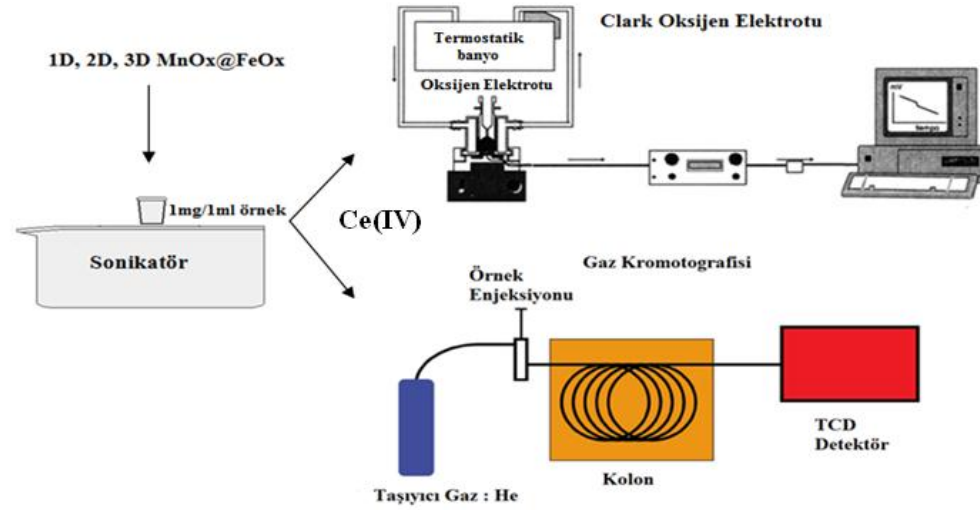
3.2.3.3. H@MH

1g **MH** ile 3.2.3.1. de anlatıldığı gibi yapıldı.

Nano Kompozit Sentezi



Katalitik Testler



Şekil 3.1. Deneysel çalışmaların şematik özeti

3.3. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

3.3.1. Kimyasal Analizler

K, Mn, Fe, Ca tayinleri, kütle aralığı 5-270 amu ve gözlenebilme sınırı ng/L düzeyinde olan Perkin Elmer DRC II model ICP-MS spektrometre ve Agilent 700 ICP-OES ile yapıldı.

3.3.2. Isısal Analizler

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

3.3.3. Toz X-Işını Kırınımı (PXRD) Analizleri

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

3.3.4. Mikroskopik Analizler

3.3.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

SEM analizleri, FEI Quanta 200 FEG ve Carl Zeiss EVO 50 EP cihazları ile altın kaplama yöntemi kullanılarak yapıldı.

3.3.4.2. Geçirgenlik Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri

FEI Tecnai F30 ve JEOL JEM 2100F yüksek çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu ile yapıldı.

3.3.5. Manyetizasyon Ölçümleri

Nano kompozitlerin oda sıcaklığındaki manyetizasyonları ± 30 kOe aralığında VSM (vibrating sample magnetometer, Quantum Designed Physical Property Measurement System) ile ölçüldü.

3.3.6. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri

XPS analizi ile derinlik profili, SPECS EA 300 cihazı ile $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ alanda 2 keV Ar^+ ile süpürülerek her iki dakika da bir çevrim olmak üzere toplam 30 çevrim yapılarak elde edildi.

3.3.7. Yüzey Alanı Ölçümleri

Nanokompozit örneklerinin BET yüzey alanı ölçümleri, Quantachrome Autosorb 6B cihazı gerçekleştirildi. Örnekler 70°C ' de dört saat ön ısıtma/de-gaz işlemine tabi tutulduktan sonra yüzey alanı ölçüldü.

3.4. Katalitik Çalışmalar

Suyun, foto-katalitik, elektro-katalitik veya kimyasal olarak ayrışmasında açığa çıkan O_2 ve H_2 farklı teknikler kullanılarak ölçülebilir. Bunlardan en fazla kullanılanlar Clark tipi elektrot, GC-TCD ve GC-MS sistemleridir.

Clark tipi oksijen elektrotu, suda çözülmüş oksijenin miktarını μM seviyesinde ölçmek için kullanılır. Katot ve anot' tan oluşan bir sistemdir. Katotta oksijen indirgenir ve elektrik akımı oluşur, bu akım oksijen konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artar.

GC ve GC-MS sistemleri ile ölçümde ise katalitik tepkime düzeneği doğrudan cihaza bağlanarak veya kapalı sistemden enjektör yardımıyla çekilen oksijen GC' ye verilerek ölçülebilir. Kolon olarak 5 Å moleküler elek kolon, TCD (Termal iletkenlik detektörü), MS (Kütle spektroskopisi) detektörleri kullanılabilir.

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

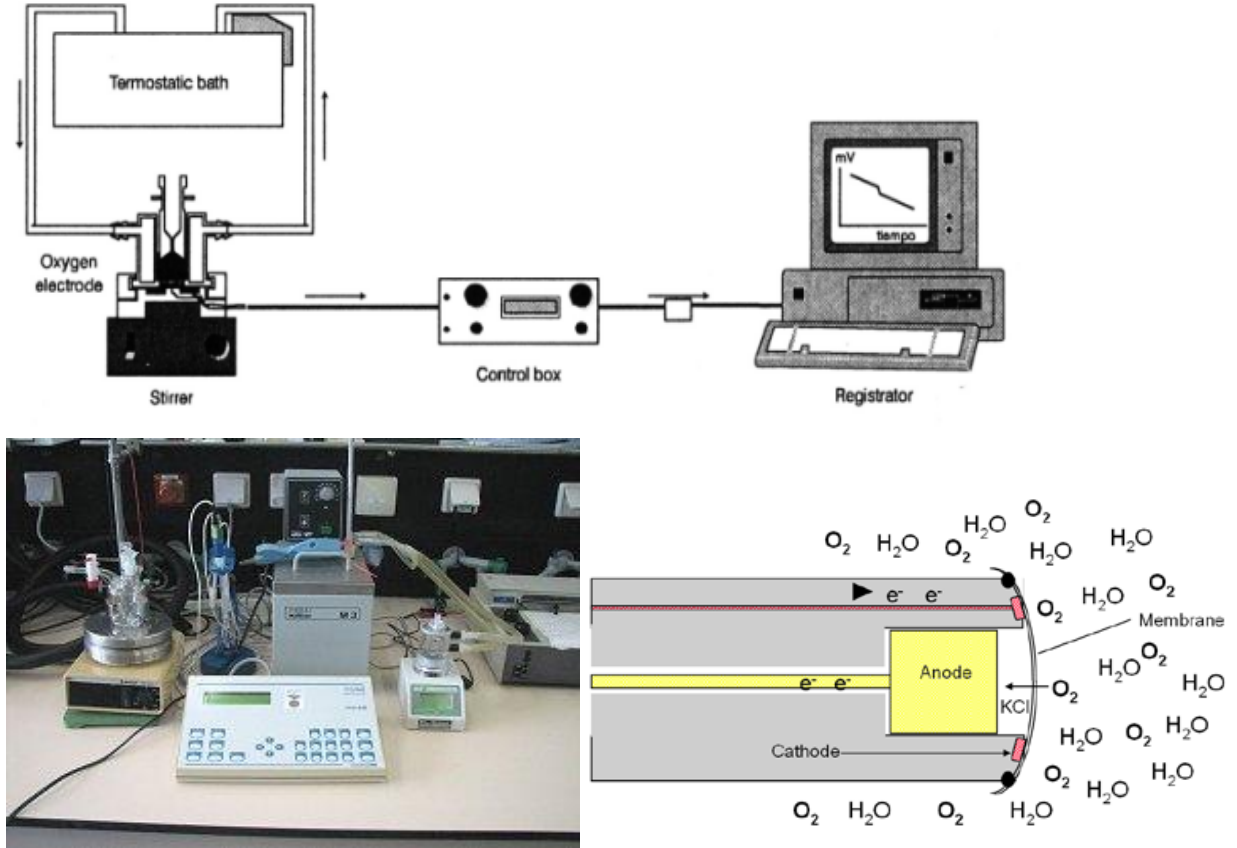
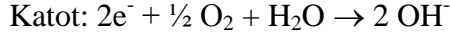
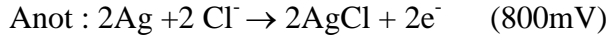
3.4.1. Clark Elektrotu ve GC ile O_2 miktarı tayini

O_2 ölçümü için; Rank Brothers Digital Model 10 Clark elektrot sistemi ve HP 6890 Series GC System (8 ft. x 1/8 in. 5 Å moleküler elek kolon, TCD ve taşıyıcı gaz olarak helyum) kullanıldı.

3.4.1.1. Clark Elektrot Sistemi

Clark elektrot, suda çözülmüş oksijeni ölçebilen, temel olarak 800 mV civarında polarizlenen amperometrik hücredir (Şekil 3.2). Oksijenin bu hücrede indirgenmesi 400 - 1200 mV arasında gerçekleşmektedir. Clark elektrotta bu enerji dış enerji kaynağından

sağlanır. Bu elektrotta Ag/AgCl yarı hücresi ile altın, platin veya paladyum soy metali kullanılır [63].



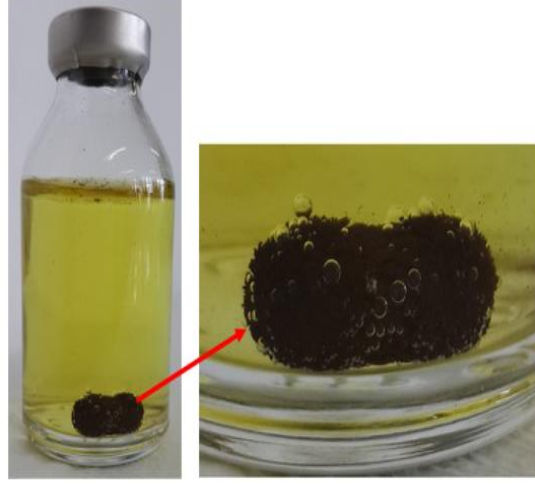
Şekil 3.2.Clark elektrot sistemi

Katod'ta oksijen indirgendikçe; oksijenin harcanmasına bağlı olarak potansiyel değişimi oluşur, zamana karşı potansiyel değişimi kaydedilir ve potansiyel-zaman grafiği çözünmüş O₂ -zaman grafiğine çevrilir.

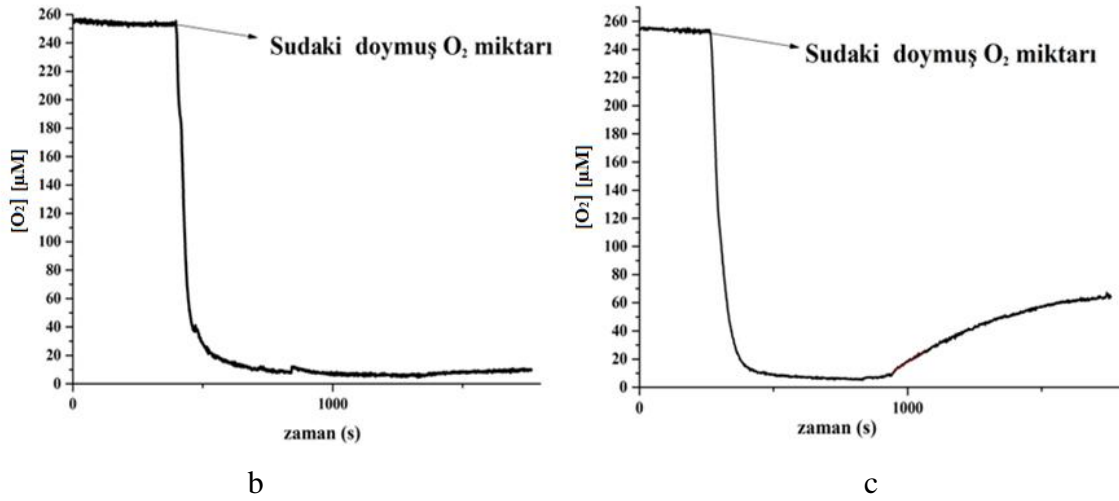
3.4.1.2 Ölçüm Yöntemi

5 mg katalizör, 5mL deiyonize suya konuldu. 2 dakika sonikatörde tutuldu ve 1mL'si Clark elektrot haznesine eklendi. Önce deiyonize suda çözünmüş olan O₂ gazı N₂ ile süpürülerek uzaklaştırıldı, O₂ miktarı çok düşük seviyelere ininceye kadar bu işlem sürdürüldü, daha

sonra ortama oksidant olarak 100 μL Ce^{4+} çözeltisi (137 mg/mL) eklendi ve oksijen açığa çıkışıyla Clark elektrotta voltaj değişimi izlendi. Voltaj değişimi Origin-9 programı ile çözülmüş O_2 miktarına çevrildi.



a



b

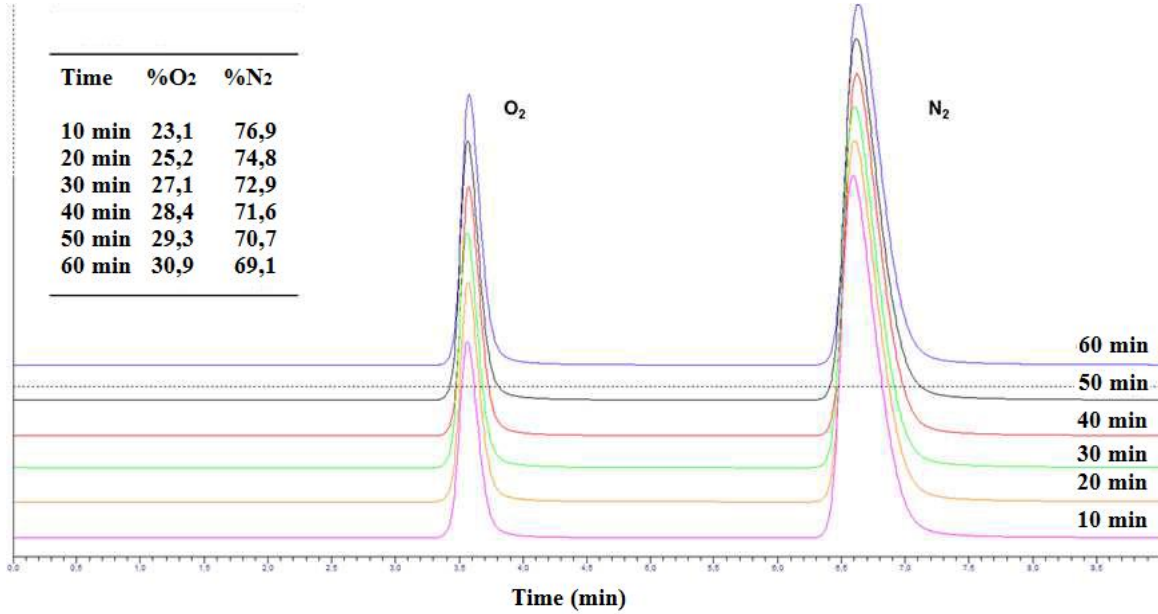
c

Şekil 3.3.Clark elektrot sistemi ile çözülmüş oksijen miktarı tayininin bir örnekle gösterilişi. a- Hematit-Birnesit nanokompoziti ile yapılan katalitik çalışma sırasında oksijen açığa çıkışı, b- Sadece Hematit ile ve c- Hematit-Birnesit nanokompoziti ile ortamdaki çözülmüş oksijen miktarındaki değişim

Yukarıdaki grafik (b) düz bir doğru ile başlar ki bu deiyonize sudaki çözülmüş oksijenin miktarını gösterir. Ortamdan N_2 geçirilmeye başlanınca çözülmüş oksijen miktarı ani olarak düşer, sabit bir eğim görülene kadar N_2 geçirilmeye devam edilir. Daha sonra ortama oksidant eklenir ve suyun yükseltgenmesiyle açığa çıkan oksijen kaydedilir. Grafik b' de aktif olmayan; grafik c' de ise aktif bir katalizörün davranışı görülmektedir.

3.4.2. Gaz Kromatografisi (GC) ile O₂ miktarı tayini

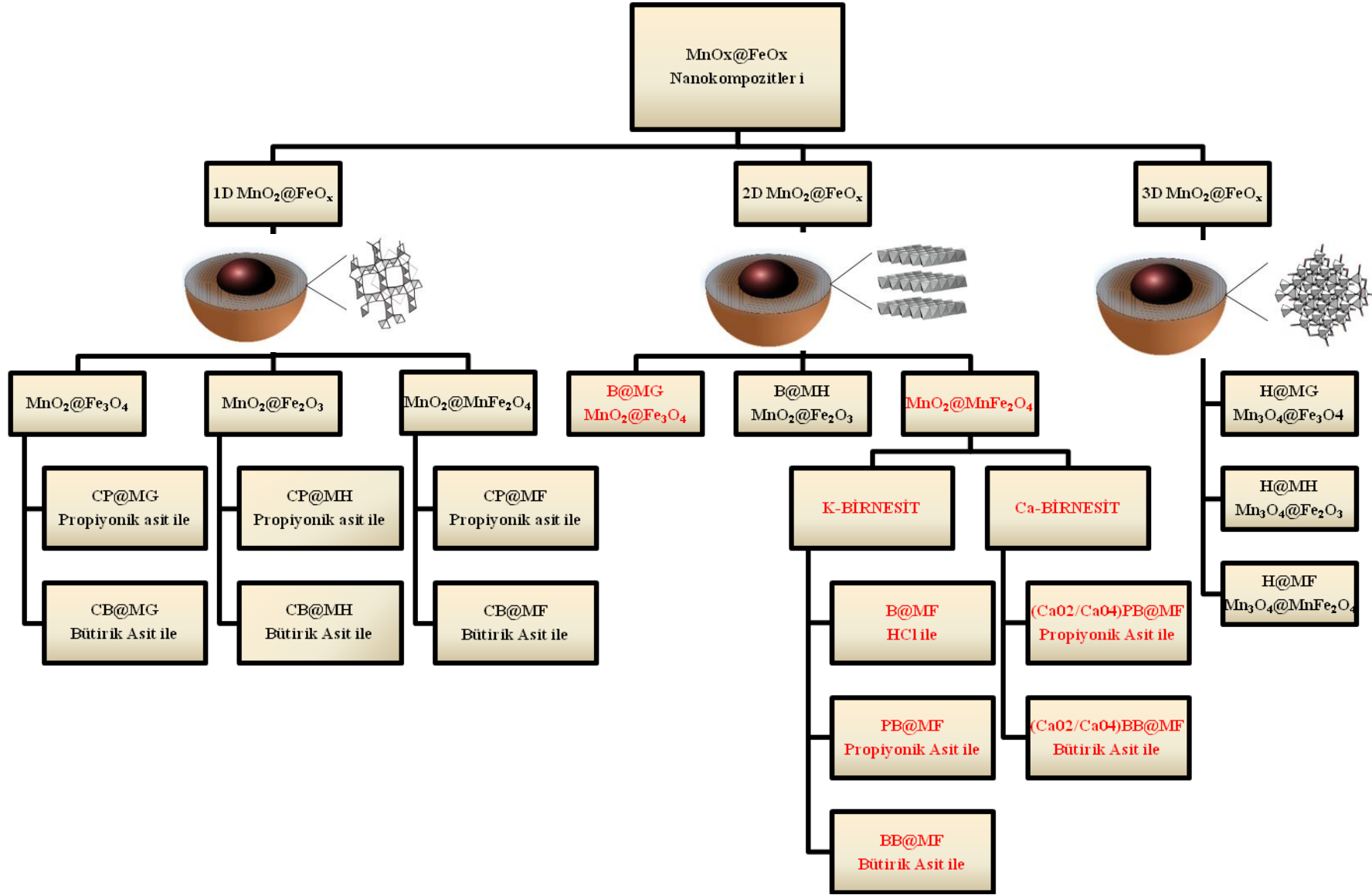
20 mL' lik vial (kapalı cam kap) içine 5 mg katalizör ve 685 mg (1.25 mmol) (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ konuldu. İçinde çözülmüş oksijen bulunan 5 mL deiyonize su eklendi ve vial septum ile kapatıldı. 20 saniye sonikatörde tutuldu. 40°C'de su banyosunda karıştırıldı. Kapalı vial' de bulunan boşluktan 100 mikro litre hava çekilerek her 10 dakikada bir GC'ye enjekte edildi. Daha sonra kromatogramdaki N₂:O₂ sinyal oranları hesaplanarak O₂ miktarı tayin edildi*.



Şekil 3.4. Zamana karşı O₂/N₂ oranı değişimi

*Hazırlanan nanokompozitlerin katalitik özellikleri ilk olarak Clark elektrod sistemiyle test edildi ve aktivite gösterenlerin katalitik performansının belirlenebilmesi için Gaz Kromatografisi ile O₂ miktarı tayinleri Albert-Ludwigs-Freiburg Üniversitesinde Prof. Dr. Philipp Kurz' un laboratuvarında ortak çalışma ile yapıldı.

Nanokompozit sentezinde izlenen adımlar ve örneklerin kodlarıyla tanımlanması şematik bir şekilde Şekil 3.5.' te verilmiştir.



Şekil 3.5. Hazırlanan MnOx@FeOx nanokompozitleri ve örnek kodları

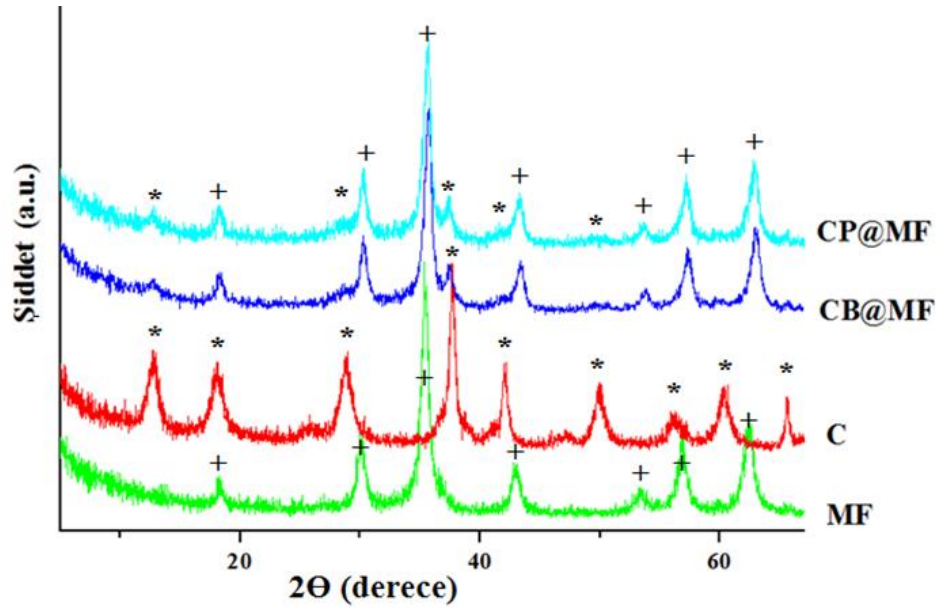
4. DENEYSEL BULGULAR

Bu bölümde hazırlanan nanokompozitlerin karakterizasyonu ve yapılan katalitik çalışmalar sunulmaktadır.

4.1. Kriptomelan@Demir Oksit Nanokompozitleri

4.1.1. CB@MF ve CP@MF Kompozitlerinin Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri

4.1.1.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi



Şekil 4.1. C, MF, CB@MF ve CP@MF' nin XRD desenleri

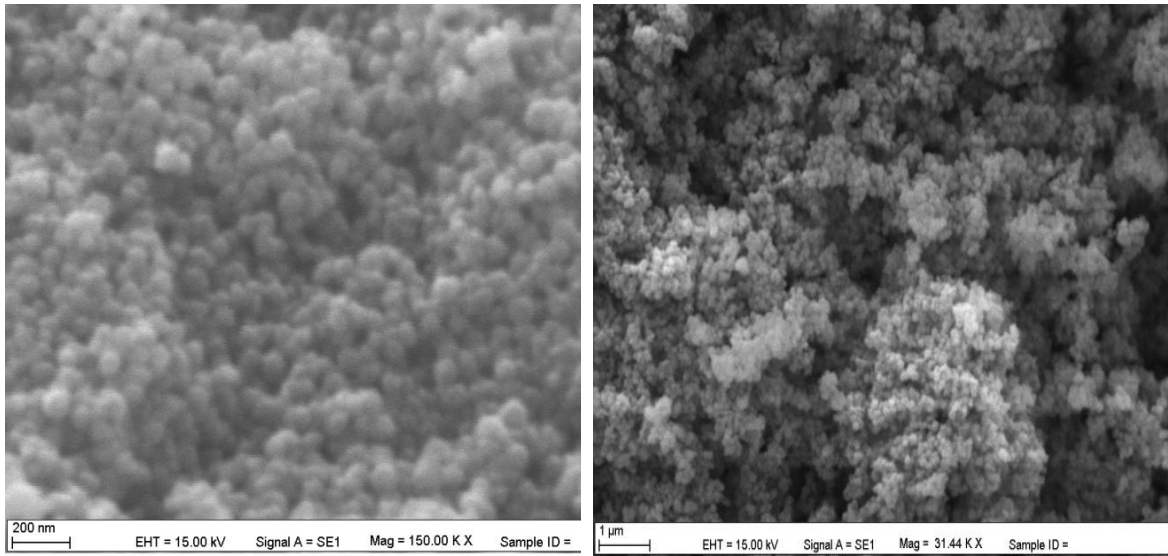
3.2.1.1.'de anlatıldığı şekilde sentezlenen **CB@MF** ve **CP@MF** nanokompozit örneklerinin toz XRD desenleri Şekil 4.1'de görülmektedir. **MF** manyetik çekirdeği için toz XRD kırınım deseninde $2\theta = 18.3^\circ$ (111), 30.2° (220), 35.5° (311), 36.9° (222), 43.1° (400), 53.5° (422), 57.0° (511) ve 62.6° (440) değerlerinde gözlenen yansımalar literatürde mangan ferriti tanımlayan JCPDS 17-465 kartındaki değerler ile örtüşmektedir. **CP** ve **CB** için 6.94 (110), 4.91 (200), 3.10 (310), 2.39 (121), 2.15 (301), 1.83 (411), 1.64 (600), 1.53 (521), 1.42 (002), 1.34 (451) yansımaları, kriptomelan tipi MnO_2 'yi (**C**) tanımlayan JCPDS 29-1020 kartı ile örtüşmektedir. **CB@MF** ve **CP@MF** nanokompozit örneklerinin XRD desenlerinde ise hem **MF** çekirdeğinin ve hem de MnO_2 kabuğunun karakteristik

yansımaları birlikte gözlenmektedir. Nanokompozitteki bağıl kütle oranının az olmasından dolayı MnO_2 kabuğuna ait yansımalar daha düşük şiddette gözlenmektedir.

Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen **MF** ($MnFe_2O_4$) çekirdeği, MnO_2 kabukları ve nanokompozit örneklerinin kristalin olduğunu göstermektedir. Kristalinitenin sıcaklık ve süre artırıldıkça arttığı ancak bu koşullarda kriptomelan kabuğunun mikron büyüklüğüne ulaşan çubuklara dönüşmesiyle çekirdek-kabuk yapısının bozulduğu belirlendi. Bu yüzden çekirdek üzerinde kriptomelan kabuğu oluşumu tamamlanana kadar (değişik koşullarda hazırlanan örneklerde kabuk oluşumu SEM ve TEM analizleriyle izlendi) tepkime devam ettirildi.

Kompozit sentezi sırasında propiyonik asit veya bütirik asit kullanılması kriptomelan kabuğunda herhangi bir yapısal değişikliğe neden olmamaktadır. **CP@MF** ve **CB@MF** için XRD desenleri aynıdır ancak propiyonik asit kullanılması durumunda kristalinitenin biraz daha iyi olduğu görülmektedir. XRD verileri **CB@MF** ve **CP@MF** kompozitlerinin sentezlendiğini göstermektedir.

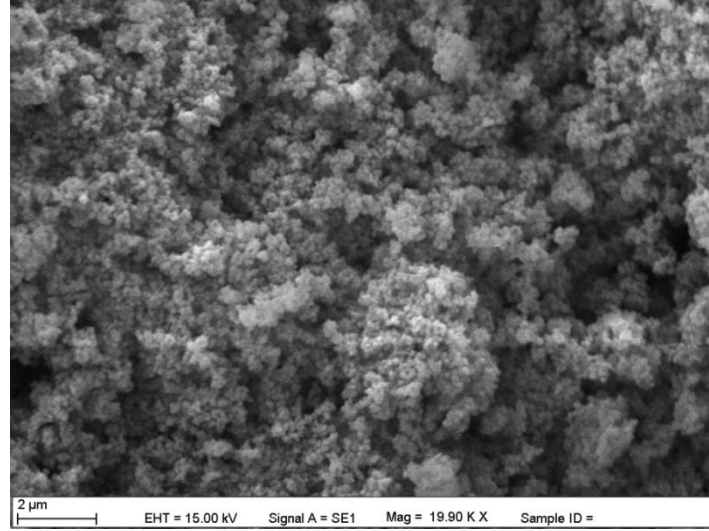
4.1.1.2. SEM Analizi



a

b

Şekil 4.2. (a) **MF** çekirdeğinin, (b) **CB@MF** SEM görüntüleri

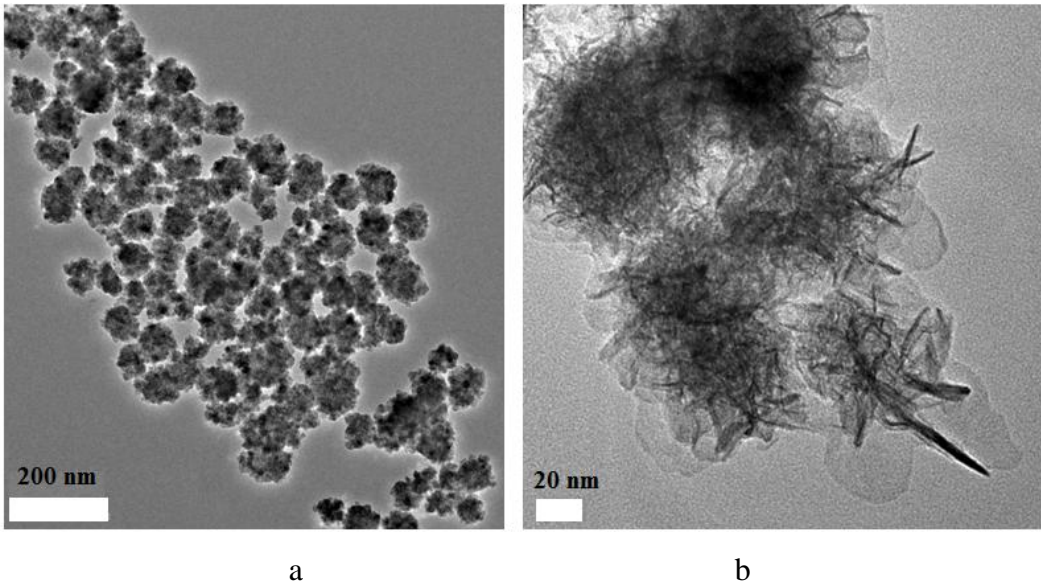


c

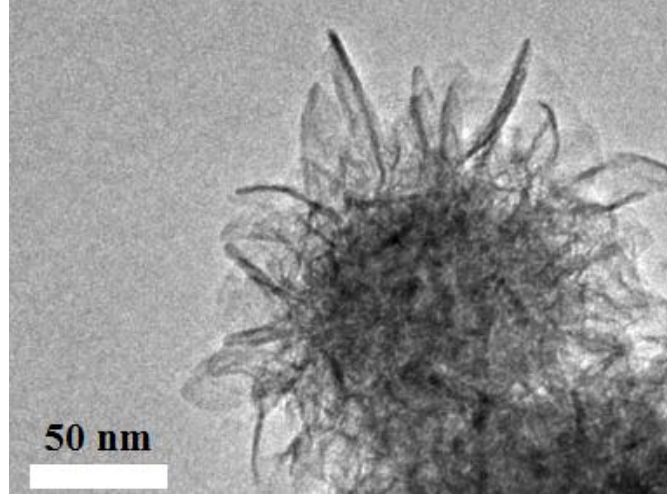
Şekil 4.2. (c) **CP@MF** kompozitlerinin SEM görüntüleri

SEM analizleri, sentezlenen **MF** çekirdeklerinin 50-60 nm boyutunda tek tip küresel taneciklerden oluştuğunu gösterdi. **CB@MF** ve **CP@MF** kompozitlerinin de homojen olarak dağılmış nano boyutta taneciklerden oluştuğu görüldü ancak daha detaylı görüntüler TEM analizleri ile elde edildi.

4.1.1.3. TEM Analizi



Şekil 4.3. (a) **MF** çekirdeği, (b) **CP@MF** TEM görüntüleri

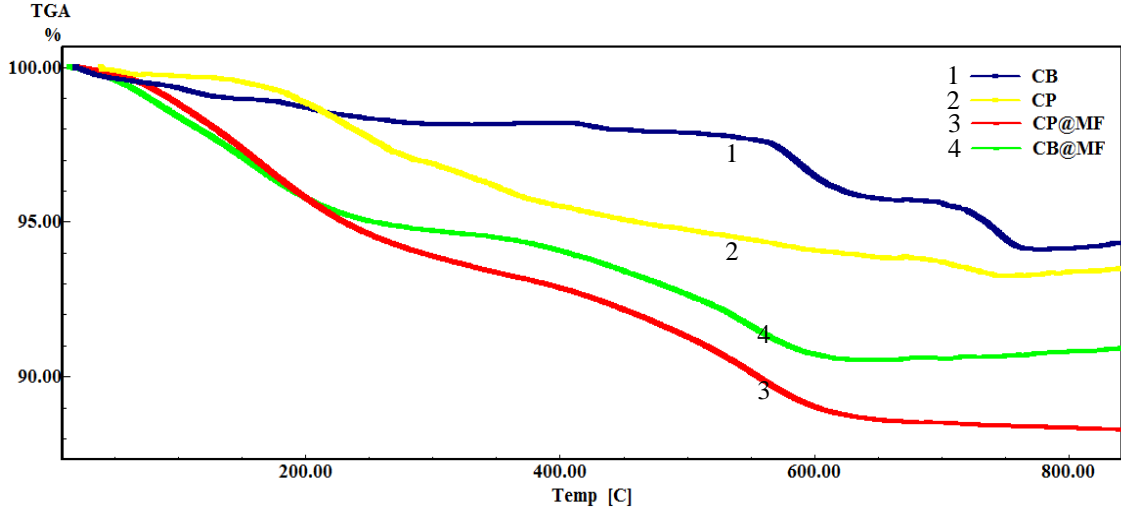


Şekil 4.3. (c) **CB@MF** kompozitlerinin TEM görüntüleri

MF çekirdeğinin TEM görüntüsündeki 50-60 nm büyüklüğündeki küresel parçacıkların aslında 5-10 nm büyüklüğündeki daha küçük taneciklerden oluşan küme yapıları olduğu anlaşılmaktadır. **CB@MF** ve **CP@MF** kompozitlerinin TEM görüntüleri de nanokompozit taneciklerinin SEM görüntülerindeki küresel morfolojilerini (detaylı görüntüde küresel çekirdeğin üzerinde saplanmış kriptomelan çubuklarıyla deniz kestanesi görünümü) desteklemektedir. MnO_2 kabuğunun homojen bir şekilde kaplandığı, çekirdeğin etrafında yaklaşık 50 nm büyüklüğünde nanoçubuklar oluştuğu, tepkime süresinin uzaması, asit türü ve miktarı ile çubukların büyüme eğiliminin arttığı gözlenmiştir [60]. Kaplama kalınlığının yaklaşık 50 nm olduğu ve nanokompozitin “çekirdek-kabuk” yapısında oluştuğu görülmektedir. Kriptomelan oluşumunun aşamalı bir şekilde olduğu öngörülmektedir. Öncelikle manyetik çekirdek üzerine amorf $MnOx$ tabakaları birikmekte daha sonra sıcaklık ve asit etkisi ile yarı kristalin birnesit formuna dönüşmektedir. Süre ve sıcaklık faktörleri artırıldıkça birnesit formunun kriptomelan formuna döndüğü öngörüsü, XRD kırınım deseninde kriptomelan piklerinin ortaya çıkışı ile birnesit piklerinin kayboluşu ve TEM görüntüsünde kriptomelana özgü çubuk formunun büyümesi ile desteklenmektedir.

4.1.1.4. TGA Analizi

Şekil 4.4. iki farklı organik asit kullanılarak hazırlanan kriptomelan örneklerinin ve bunların mangan ferrit çekirdeği etrafına kaplanmasıyla elde edilen kompozitlerin ısısal bozunma eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.4. **CP, CB,CP@MF** ve **CB@MF**' nin TGA eğrileri

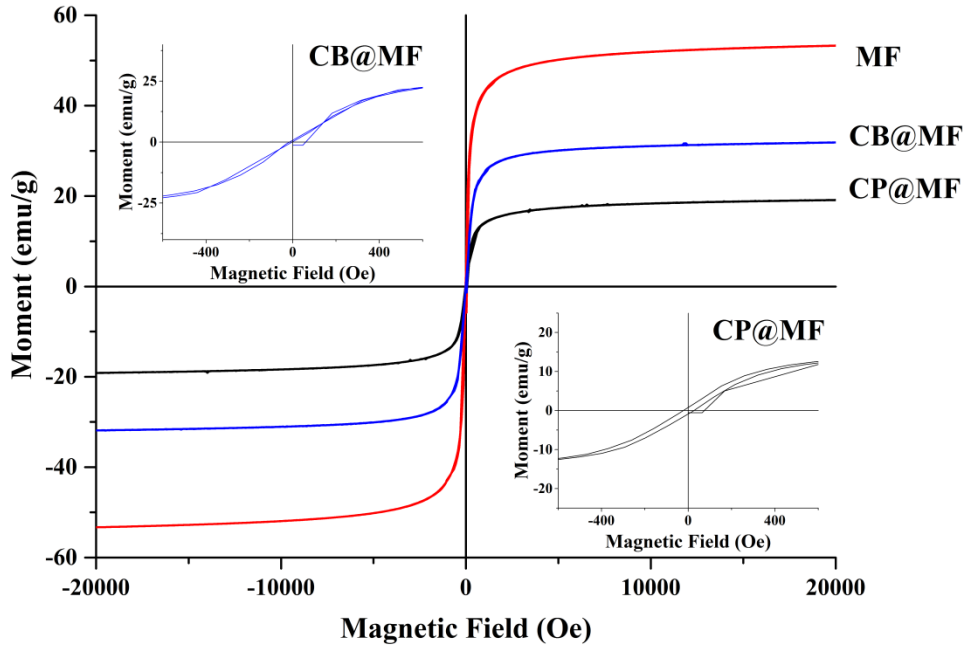
Kompozitlerdeki toplam kütle kaybının beklendiği gibi saf kabuğa göre daha fazla olduğu görülmektedir. Saf kriptomelan için 20°C-200°C arasında gözlenen kütle kaybı (**CP**: %1.1, **CB**: %1.33) yüzeye adsorblanmış suyun uzaklaşması olarak; 200°C - 400°C aralığındaki kütle kaybı (**CP**: %3.35, **CB**: %0.5) kriptomelan tünellerindeki suyun çıkışı olarak kabul edildi. 500°C' den sonraki kütle kaybı (**CP**:%2.13, **CB**:%4.03) ise mangan oksidin MnO_2 formundan Mn_2O_3 formuna dönüşümü sırasında açığa çıkan O_2 gazından ileri gelmektedir [50, 66]. Farklı organik asitlerle sentezlenen **CP** ve **CB** kodlu MnO_2 formları kristal yapıları aynı olmasına rağmen morfolojik ve kimyasal farklılık gösterebilmektedir. Kriptomelan sentezi sırasında sıcaklık/süre/asit gibi değişkenler tünellerin uzunluk ve genişlik oranlarını değiştirmektedir. Tünel formu uzadıkça su ve katyon miktarı değişmektedir ve buna bağlı olarak dehidrasyon sıcaklık aralıkları da değişebilmektedir. TGA eğrilerindeki küçük farklar bu değişkenlere bağlı olabilir [64, 65].

CP@MF ve **CB@MF** kompozitlerinde ise 400°C' ye kadarki kütle kaybı (**CP@MF**: %7.14, **CB@MF**: %5.88) yüzeyde adsorblanmış ve tünellerde bulunan suyun uzaklaşması şeklinde yorumlanabilir. Saf kriptomelanda olduğu gibi kaplamalarda da tünel formu farklı uzunlukta ve genişlikte oluşabilmektedir ki bu farklılık kompozitin termal kararlılığını etkilemekte ve TGA eğrilerinde bazı farklılıklara neden olabilmektedir. 500°C' den sonraki kütle kaybı için (**CP@MF**:%5.98) kabukta $2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2$ [66] ve 700 °C nin üzerinde çekirdekte $2MnFe_2O_4 \rightarrow \alpha-Mn_2O_3 + \alpha-Fe_2O_3 + O_2$ dönüşümleri kabul edilmiştir [46, 67]. Gözlenen ısıl bozunma davranışları birbiriyle örtüşen basamaklar üzerinden gerçekleşmektedir. O nedenle bozunma adımları için net sıcaklık aralıkları ve net kütle

kayıplarının tanımlanması zordur. Mn ve Fe atom ağırlıkları birbirine çok yakın olduğu için çekirdek ve kabuk arasında karışık oksit oluşumu dikkate alınmamıştır.

4.1.1.5. VSM Analizi

Şekil 4.5. MF, CP@MF ve CB@MF örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen manyetizasyon eğrilerini göstermektedir. Doyum manyetizasyonu değerleri MF için 50 emu/g, CB@MF için 32 emu/g ve CP@MF için 19 emu/g olarak ölçülmüştür. Mangan oksit kabuğunun katkısıyla nanokompozitteki manyetik çekirdeğin mol kesri azalmakta ve bu da doyum manyetizasyonunun azalmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.5. MF, CP@MF ve CB@MF' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri

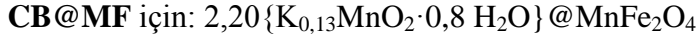
CP@MF ve CB@MF' nin manyetizasyon eğrilerinde gözlenen minimal histeresis ve küçük mıknatıslanma gidergenlikleri kompozitlerin yumuşak ferromanyetizma özelliğine işaret etmektedir [43, 68].

4.1.1.6. CB@MF ve CP@MF Kompozitlerinin Kimyasal Bileşimi

Kimyasal formüllerin bulunmasında başlıca metal içerikleri dikkate alınmıştır. TGA analizlerinde kütle kaybı basamaklarının örtüşmesi nedeniyle H₂O içerikleri net olarak

saptanamamış ve sıcaklık artışıyla MnO₂ fazının, yükseltgenme basamağı <IV olan diğer mangan oksitlere dönüşümü nedeniyle 800 °C deki toplam kütle kayıpları da hesaplamalarda dikkate alınmamıştır.

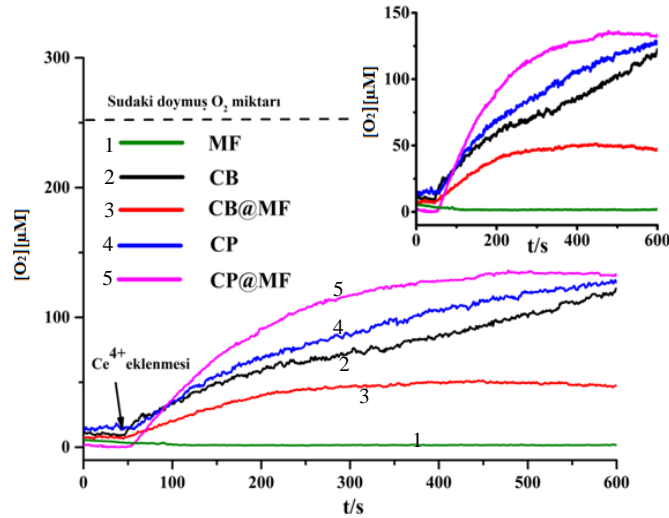
ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içerikleri temel alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda



kimyasal bileşimleri bulundu (Tablo 4.1). Kompozit sentezi sırasında propiyonik asit veya bütirik asit kullanılmasının kriptomelan kabuğunda önemli bir yapısal değişikliğe neden olmadığı XRD verileri (Şekil 4.1) ile anlaşılmıştı, kimyasal bileşimler de bu iki yapının hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir.

4.1.1.7. Katalitik Test Sonuçları

Şekil 4.6'da, bütirik ve propiyonik asit ile sentezlenmiş kriptomelanlar (CB ve CP), bunlardan hazırlanan nanokompozitler (CB@MF ve CP@MF) ile saf MF çekirdeğinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



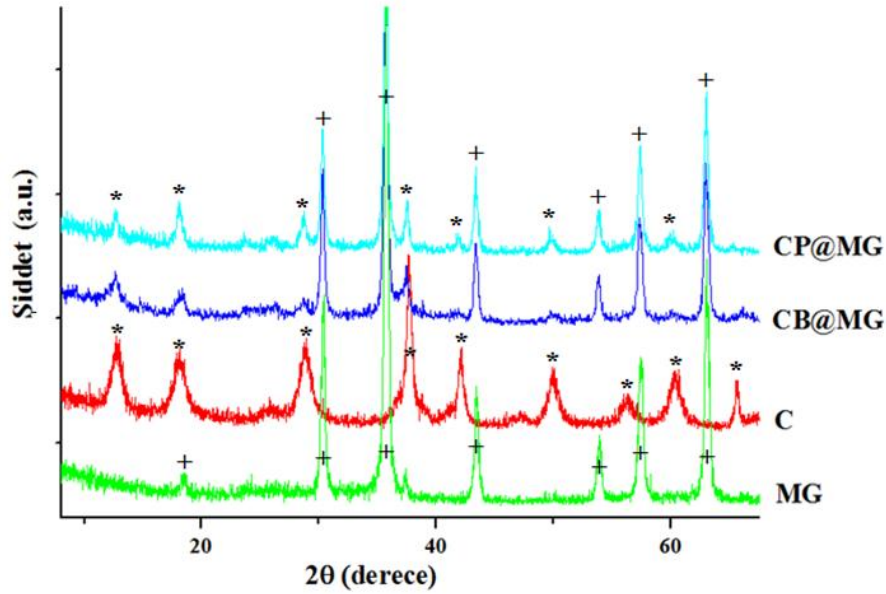
Şekil 4.6. MF, CP, CB, CP@MF ve CB@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C'de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 µL 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).

Görüldüğü gibi; MF çekirdeğinin tek başına suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinliği sıfıra yakındır. Saf kriptomelan (kabuk) ve nanokompozitlerin de suyun Ce(IV) varlığında yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri de yüksek değildir. Çekirdek-kabuk kompozit

yapısında katalitik aktivite bir miktar artmıştır ancak ileri çalışmalarda kullanılabilen düzeyde katalitik aktivite tespit edilememiştir.

4.1.2. CB@MG ve CP@MG Kompozitlerinin Karakterizasyonu ve Katalitik Özellikleri

4.1.2.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi

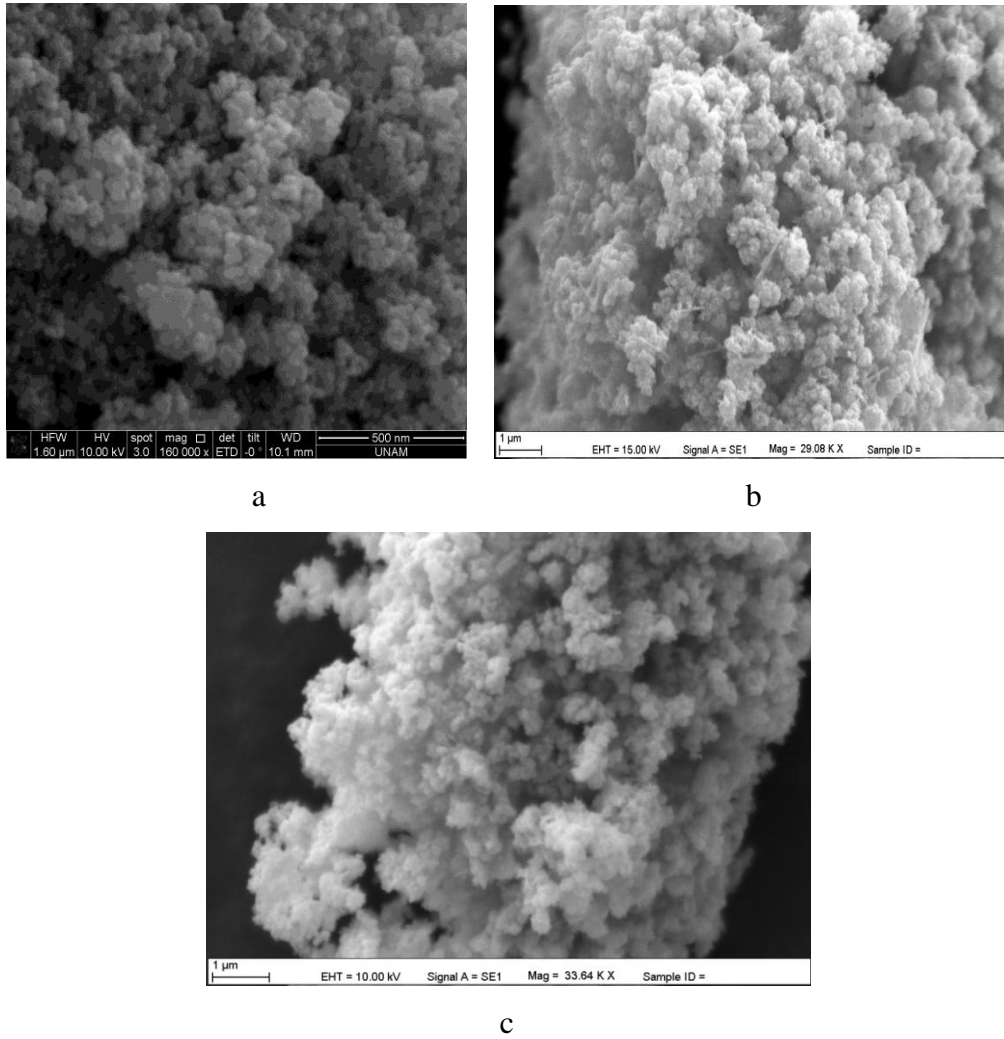


Şekil 4.7. C, MG, CB@MG ve CP@MG' nin XRD desenleri

Bölüm 3.2.1.1. de anlatıldığı şekilde sentezlenen **CB@MG** ve **CP@MG** örneklerinin toz XRD desenleri Şekil 4.7' de görülmektedir. **MG** manyetik çekirdeği için toz XRD kırınım deseninde $2\theta = 30.1^\circ$ (220), 35.6° (311), 43.3° (400), 52.5° (422), 57.2° (511) ve 62.8° (440) değerlerinde gözlenen yansımalar literatürde magnetit için verilen JCPDS 19-629 kartındaki değerler ile örtüşmektedir. **CP** ve **CB** (MnO_2) kabukları için 6.94 (110), 4.91 (200), 3.10 (310), 2.39 (121), 2.15 (301), 1.83 (411), 1.64 (600), 1.53 (521), 1.42 (002), 1.34 (451), yansımaları kriptomelan tipi MnO_2 'yi (**C**) tanımlayan JCPDS 29-1020 kartı ile örtüşmektedir. **CB@MG** ve **CP@MG** nanokompozit örneklerinin XRD desenlerinde ise hem **MG** çekirdeğinin ve hem de MnO_2 kabuğunun karakteristik yansımaları birlikte gözlenmektedir. Nanokompozitteki bağıl kütle oranının az olmasından dolayı MnO_2 kabuğuna ait yansımalar daha düşük şiddette gözlenmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen **C** (MnO_2), **MG** (Fe_3O_4) ve nanokompozit örneklerinin kristalin olduğunu göstermektedir.

Kompozit sentezi sırasında kullanılan organik asit türü, kriptomelan kabuğunda herhangi bir yapısal değişikliğe neden olmamaktadır. **CP@MG** ve **CB@MG** için XRD desenleri aynıdır ancak propiyonik asit kullanılması durumunda kristalinitenin biraz daha iyi olduğu söylenebilir. XRD verileri **CB@MF** ve **CP@MF** kompozitlerinin sentezlendiğini göstermektedir.

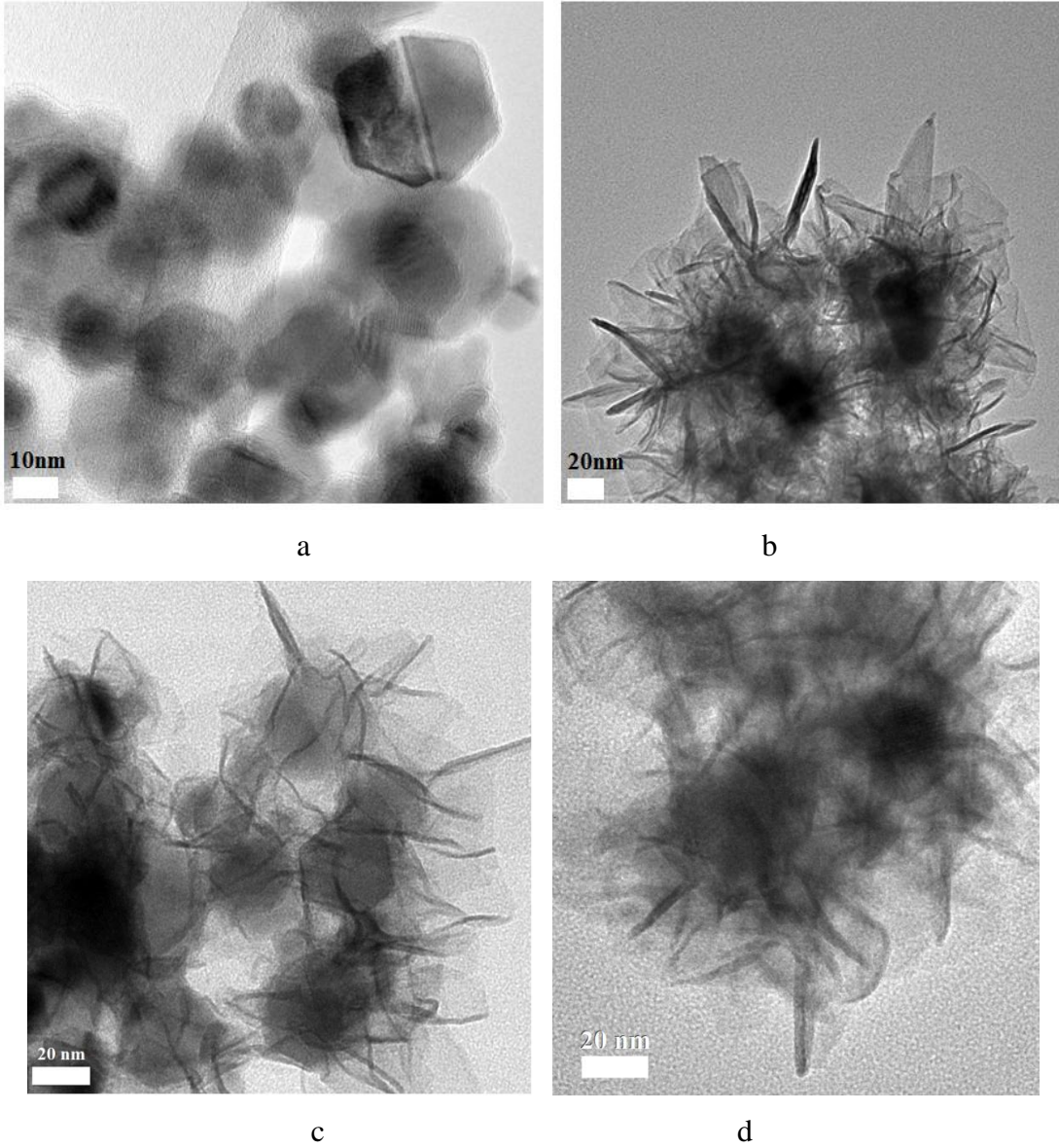
4.1.2.2. SEM Analizi



Şekil 4.8. (a) Ticari **MG**, (b) **CB@MG**, ve (c) **CP@MG** kompozitlerinin SEM görüntüleri

SEM analizleri, ticari **MG** çekirdeklerinin genel olarak 100 nm' den daha küçük taneciklerden oluştuğunu gösterdi. **CB@MG** ve **CP@MG** kompozitlerinin de homojen olarak dağılmış nano boyutta küresel kabul edilebilecek taneciklerden oluştuğu görüldü.

4.1.2.3. TEM Analizi

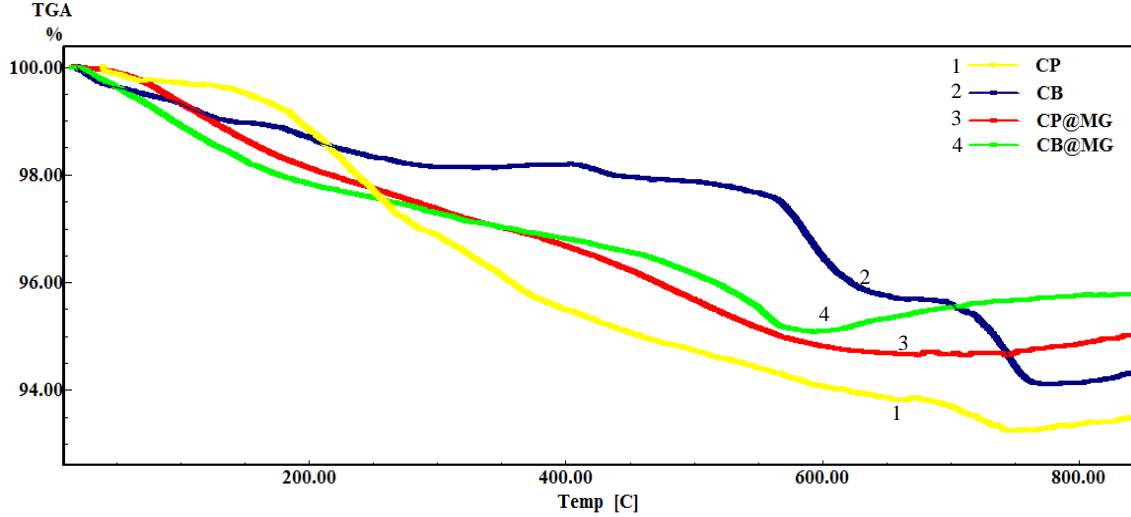


Şekil 4.9. (a) Ticari **MG** ve (b) **CP@MG**, (c ve d) **CB@MG** kompozitlerinin TEM görüntüleri

Çekirdek olarak kullanılan ticari **MG**'nin TEM görüntüsünde, polihedral parçacıkların 100 nm' den küçük ancak homojen bir boyut dağılımına sahip olmadığı görülmektedir. **CB@MG** ve **CP@MG** örneklerinin TEM görüntülerinde, deniz kestanesi morfolojisine benzeyen çekirdek-kabuk yapısındaki nanokompozit taneciklerinin kabuk bölgesinde kriptomelana özgü çubuk formu görülmektedir. Kaplama süresi uzatıldıkça çubukların

daha fazla büyüdüğü gözlenmiştir. MnO₂ kabuklarının homojen bir şekilde kaplanmadığı bazı bölgelerin kalın bazı bölgelerin daha ince olduğu görülmektedir.

4.1.2.4. TGA Analizi



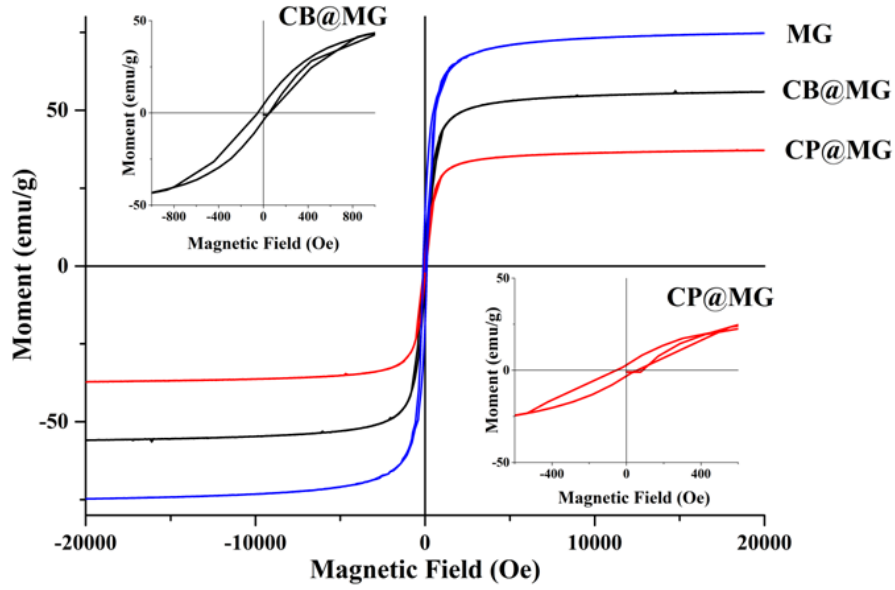
Şekil 4.10. CP, CB,CP@MG ve CB@MG' nin TGA eğrileri

4.1.1.4. de tartışıldığı gibi, kompozitlerin TGA eğrilerinde 200°C'ye kadar gözlenen kütle kaybı (CP@MG: %1.86, CB@MG: %2.15) kriptomelan yüzeyine adsorblanmış su kaybı, 200°C - 400°C aralığındaki kütle kaybı (CP@MG: %1.46, CB@MG: %1.02) kriptomelan tünellerindeki suyun çıkışı olarak kabul edildi. Gözlenen ısıl bozunma davranışları birbiriyle örtüşen basamaklar üzerinden gerçekleşmektedir. O nedenle bozunma adımları için net sıcaklık aralıklarının ve net kütle kayıplarının tanımlanması zordur. 500 °C' den sonraki kütle kaybı (CP@MG: %1.82, CB@MG: %1.07) kabuğun MnO₂ formundan Mn₂O₃ formuna dönüşümü sırasında açığa çıkan O₂ gazına aittir. 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gözlenen bir miktar kütle artışı ise magnetit çekirdeğinin termodinamik olarak daha kararlı olan hematite dönüşümünün ($4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) başlamasından kaynaklanmaktadır [46, 69].

4.1.2.5. VSM Analizi

Şekil 4.11. MG, CP@MG ve CB@MG örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen manyetizasyon eğrilerini göstermektedir. Doyum manyetizasyonu değerleri MG için 73 emu/g, CB@MG için 37 emu/g ve CP@MG için 56 emu/g olarak ölçülmüştür. Mangan

oksit kabuğunun katkısıyla nanokompozitteki **MG** çekirdeğinin mol kesri azalmakta ve bu da doyum manyetizasyonunun azalmasına yol açmaktadır.

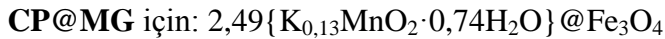
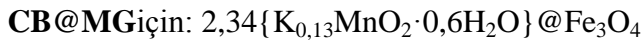


Şekil 4.11. **MG**, **CP@MG** ve **CB@MG**' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri

CP@MG ve **CB@MG**' nin manyetizasyon eğrilerinde gözlenen minimal histeresis ve küçük mıknatıslanma gidergenlikleri kompozitlerin yumuşak ferromanyetizma özelliğine işaret etmektedir

4.1.2.6. **CB@MG** ve **CP@MG** Kompozitlerinin Kimyasal Bileşimi

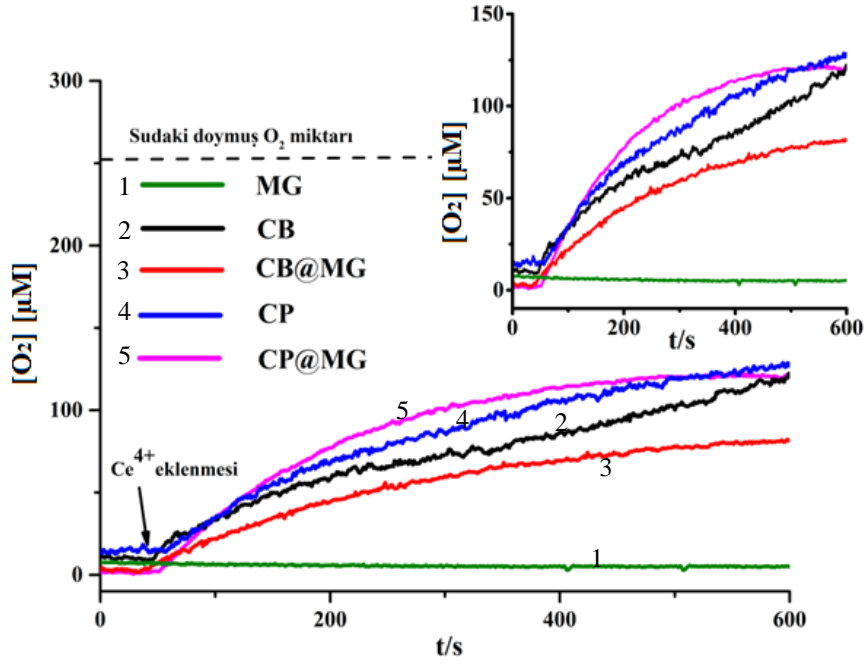
ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içerikleri temel alınarak, yapılan hesaplamalar sonucunda



kimyasal bileşimleri bulundu (Tablo 4.1).

4.1.2.7. **Katalitik Test Sonuçları**

Şekil 4.12'da, bütirik ve propiyonik asit ile sentezlenmiş kriptomelanlar (**CB** ve **CP**), bunlardan hazırlanan nanokompozitler (**CB@MG** ve **CP@MG**) ile saf **MG** çekirdeğinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri, açığa çıkan oksijen bazında karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

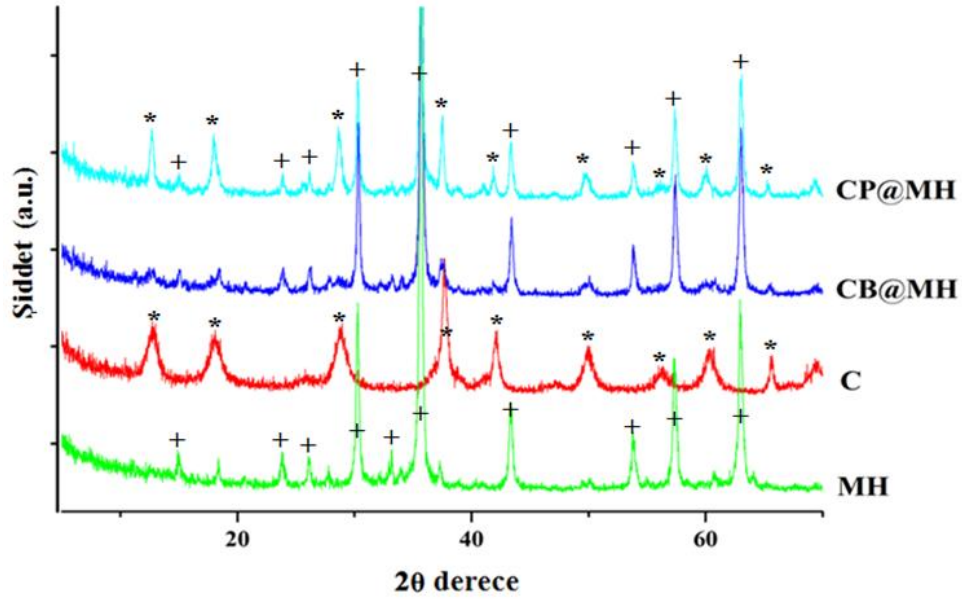


Şekil 4.12. **MG**, **CP**, **CB**, **CP@MG** ve **CB@MG** ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C'de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 μ L 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).

Görüldüğü gibi; **MG** çekirdeğinin tek başına suyu yükseltgemesindeki katalitik etkinliği sıfıra yakındır. Saf kriptomelan (kabuk) ve nanokompozitlerin de suyun Ce(IV) varlığında yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri de yüksek değildir. **CP@MG** kompoziti ile açığa çıkan oksijen göreceli olarak bir miktar artmıştır ancak yine de etkin bir katalizör olarak kullanılmaya elverişli değildir (Tablo 4.1).

4.1.3. CB@MH ve CP@MH Kompozitlerinin Analizleri ve Katalitik Test Çalışmaları

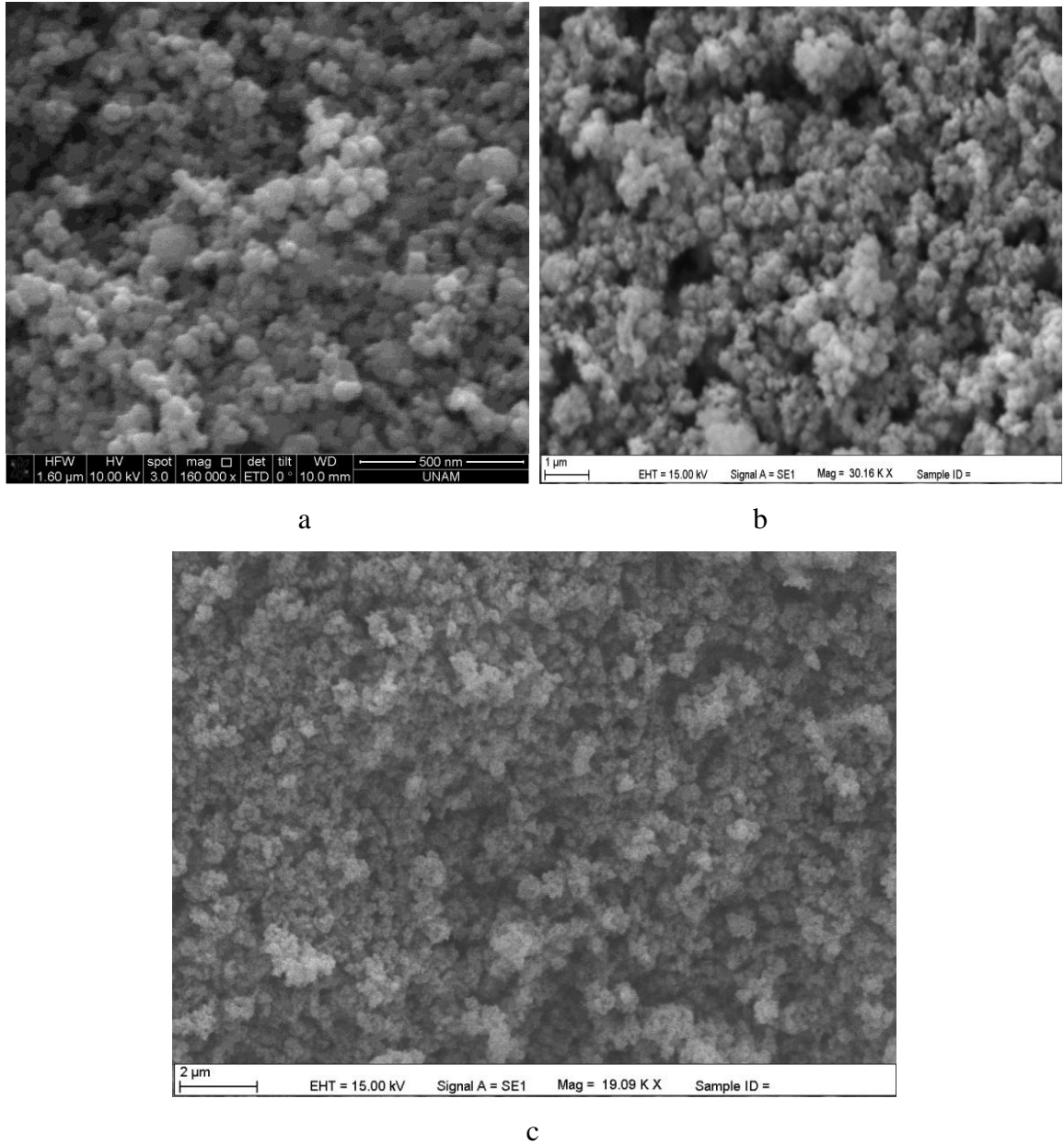
4.1.3.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi



Şekil 4.13. C, MH, CB@MH ve CP@MH' nin XRD desenleri

CB@MH ve **CP@MH** örneklerinin toz XRD desenleri Şekil 4.13'de görülmektedir. **MH** manyetik çekirdeği için toz XRD kırınım deseninde $2\theta = 30.2^\circ$ (220), 35.7° (202), 43.4° (400), 53.9° (422), 57.4° (511), 64.1° (440) değerlerinde gözlenen yansımalar literatürde maghemit için verilen JCPDS 39-1346 kartındaki değerlerle örtüşmektedir. **CP** ve **CB** kabukları için 6.94 (110), 4.91 (200), 3.10 (310), 2.39 (121), 2.15 (301), 1.83 (411), 1.64 (600), 1.53 (521), 1.42 (002), 1.34 (451), yansımaları kriptomelan tipi MnO_2 'yi (**C**) tanımlayan JCPDS 29-1020 kartındaki değerlerle örtüşmektedir. **CB@MH** ve **CP@MH** nanokompozit örneklerinin XRD desenlerinde ise hem **MH** çekirdeğinin ve hem de MnO_2 kabuğunun karakteristik yansımaları birlikte gözlenmektedir. Nanokompozitteki bağlı kütle oranının az olmasından dolayı MnO_2 kabuğuna ait yansımalar daha düşük şiddette gözlenmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen **C** (MnO_2), **MH** (Fe_2O_3) ve nanokompozit örneklerinin kristalin olduğunu göstermektedir. XRD verileri **CB@MH** ve **CP@MH** kompozitlerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

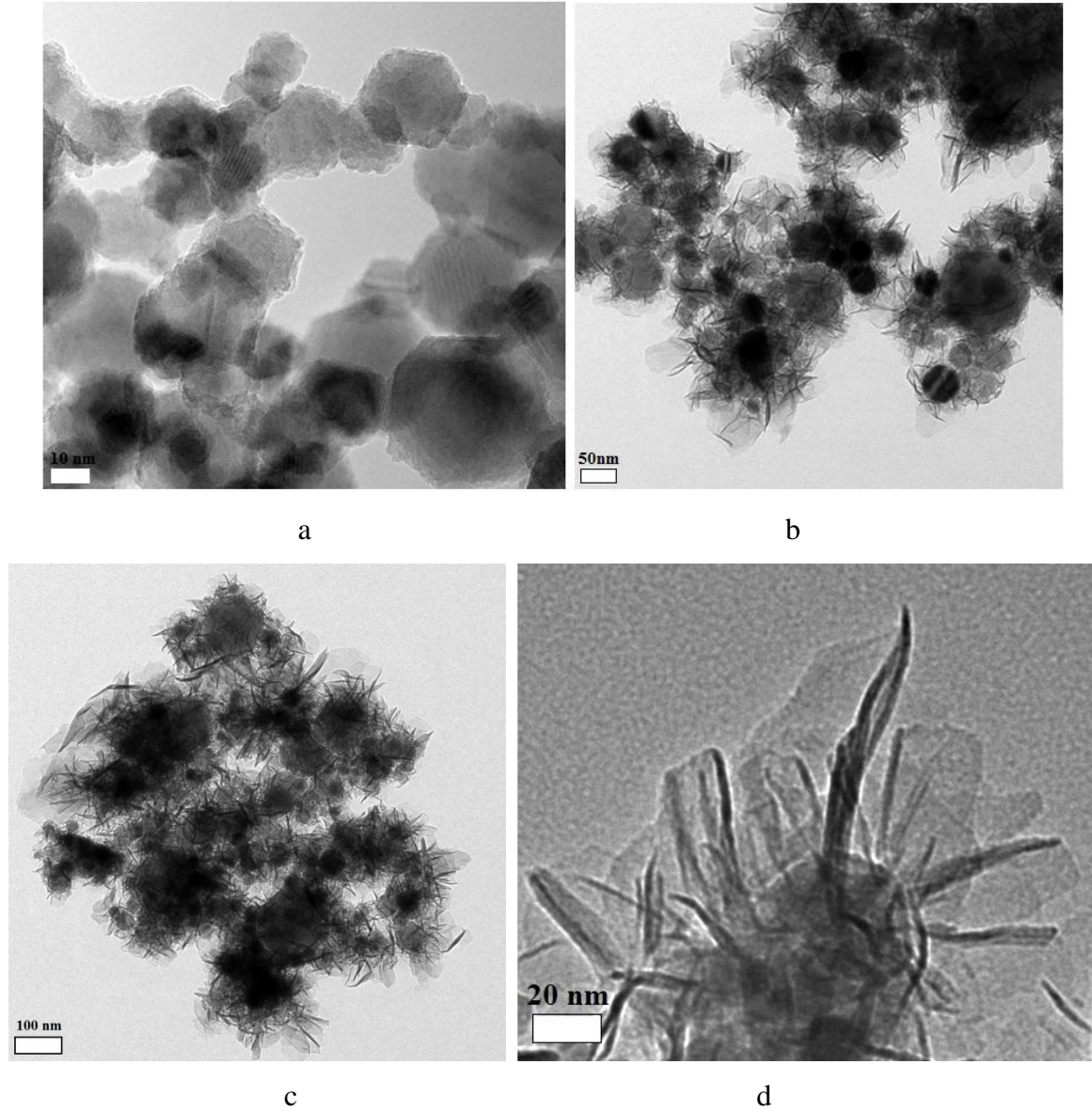
4.1.3.2. SEM Analizi



Şekil 4.14. (a) Ticari **MH**, (b) **CP@MH** ve (c) **CB@MH** kompozitlerinin SEM görüntüleri

SEM analizleri, ticari **MH** örneğinin, büyüklükleri 100 nm'nin altında küresel sayılabilecek taneciklerden oluştuğunu gösterdi. **CB@MH** ve **CP@MH** kompozitleri için de taneciklerin genel olarak nano boyutta ve küresel forma yakın oluştuğu görüldü. Bu örnekler için morfolojik detaylar 4.1.3.3. deki TEM görüntülerinde görülebilmektedir.

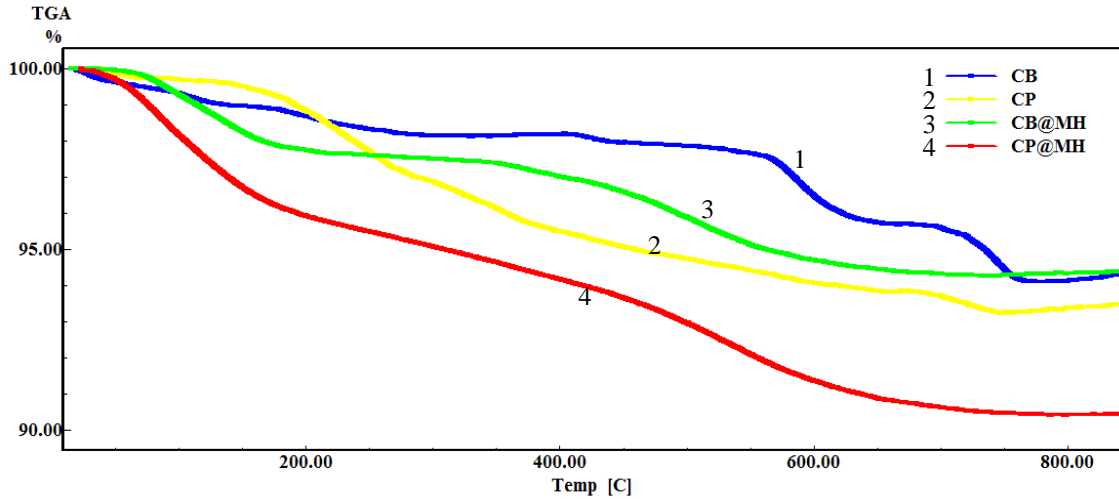
4.1.3.3. TEM Analizi



Şekil 4.15. (a) Ticari **MH**, (b) **CB@MH**, (c,d) **CP@MH** kompozitinin TEM görüntüleri

Ticari **MH**' nin büyüklükleri 10-100 nm arasında değişen polihedral taneciklerden oluştuğu görüldü. TEM görüntüleri; **CB@MH** ve **CP@MH** kompozitlerinin ise deniz kestanesi morfolojisinde olduğunu ve kabuk yapısında kriptomelan'a özgü çubukların bulunduğunu açıkça gösterdi. MnO_2 kabuğunun homojen bir şekilde kaplanmadığı büyük çekirdeklerin daha fazla kaplandığı, küçük taneciklerin daha az kaplandığı görüldü.

4.1.3.4. TGA Analizi

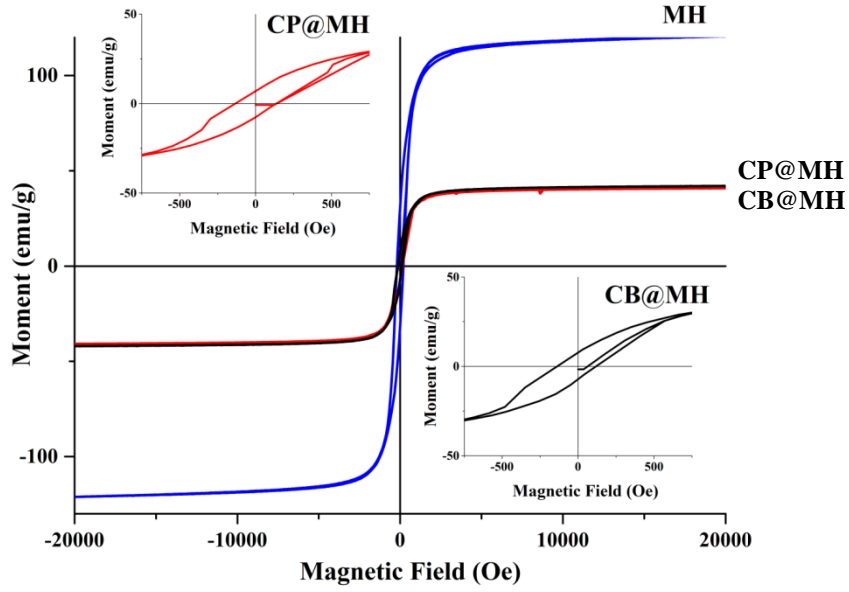


Şekil 4.16. CP, CB, CP@MH ve CB@MH' nin TGA eğrileri

Kompozitlerde, 200°C' ye kadar gözlenen kütle kaybı (CP@MH: %4.08, CB@MH: %2.25) kabuk yüzeyine adsorblanmış su kaybı, 200°C - 400°C arasındaki kütle kaybı (CP@MH: %1.75, CB@MH: %0.74) kriptomelan tünellerindeki suyun çıkışı olarak kabul edildi. Gözlenen ısıl bozunma davranışları birbiriyle örtüşen basamaklar üzerinden gerçekleşmektedir. O nedenle bozunma adımları için net sıcaklık aralıklarının ve net kütle kayıplarının tanımlanması zordur 500°C' den sonraki kütle kaybı (CP@MH: %3.75, CB@MH: %2.68) kabukta MnO₂ formunun Mn₂O₃'e dönüşümü sırasında açığa çıkan O₂ gazına aittir. Bu sırada bir taraftan γ -Fe₂O₃→ α -Fe₂O₃ dönüşümü gerçekleşirken aynı zamanda ortamdaki kararsız MnO_x fazları ile çekirdekteki Fe₂O₃ arasında karışık oksitler oluşabilir ve bir miktar daha kütle kaybı olabilir.

4.1.3.5. VSM Analizi

Şekil 4.17. MH, CP@MH ve CB@MH örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen manyetizasyon eğrilerini göstermektedir. Doyum manyetizasyonu değerleri MH için 121 emu/g, CB@MH için 42 emu/g ve CP@MH için 41 emu/g olarak ölçülmüştür. Mangan oksit kabuğunun katkısıyla nanokompozitte manyetik MH çekirdeğinin mol kesri azalmakta ve bu da doyum manyetizasyonunun azalmasına yol açmaktadır.

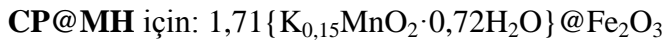
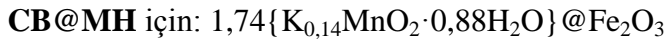


Şekil 4.17. **MH**, **CP@MH** ve **CB@MH**' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri

CP@MH ve **CB@MH**' nin manyetizasyon eğrilerinde gözlenen minimal histeresis ve küçük mıknatıslanma gidergenlikleri kompozitlerin yumuşak ferromanyetizma özelliğine işaret etmektedir. Bu kompozitlerin **CP@MG** ve **CB@MG** kompozitlerinden daha büyük doyum manyetizasyonuna sahip olması hem **MH** çekirdeğinin doyum manyetizasyonun daha yüksek olması hem de kabuk kalınlığının farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.3.6. **CB@MH** ve **CP@MH** Kompozitlerinin Kimyasal Bileşimi

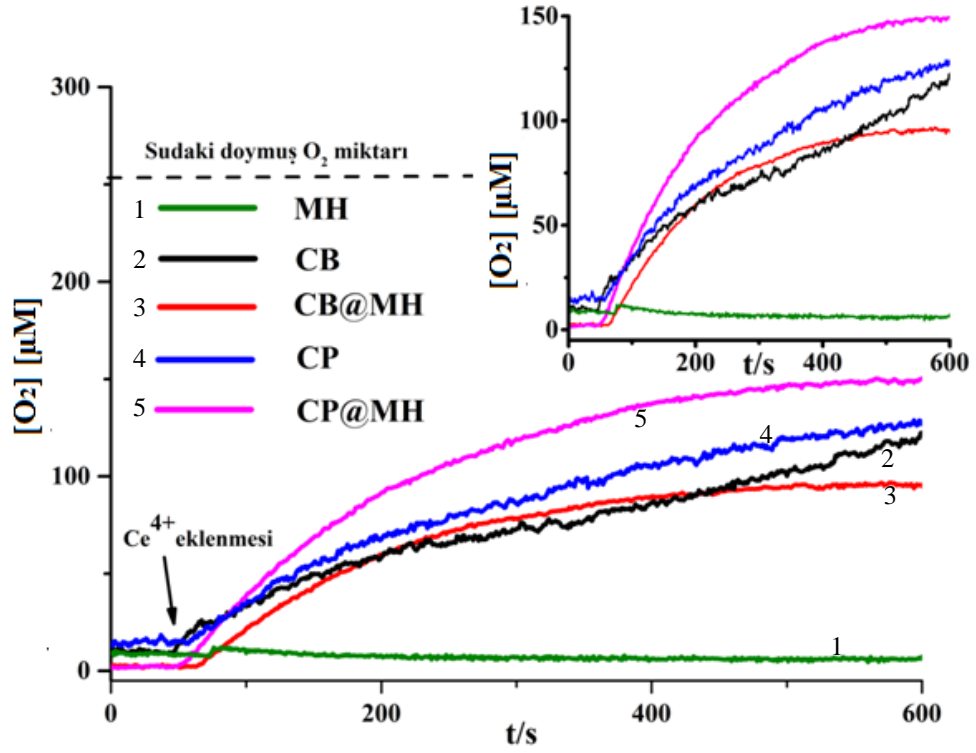
ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içerikleri temel alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda



kimyasal bileşimleri bulunmuştur (Tablo 4.1).

4.1.3.7. **Katalitik Test Sonuçları**

Şekil 4.18' de, bütirik ve propiyonik asit ile sentezlenmiş kriptomelanlar (**CB** ve **CP**), bunlardan hazırlanan nanokompozitler (**CB@MH** ve **CP@MH**) ile saf **MH** çekirdeğinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri açığa çıkan oksijen bazında karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



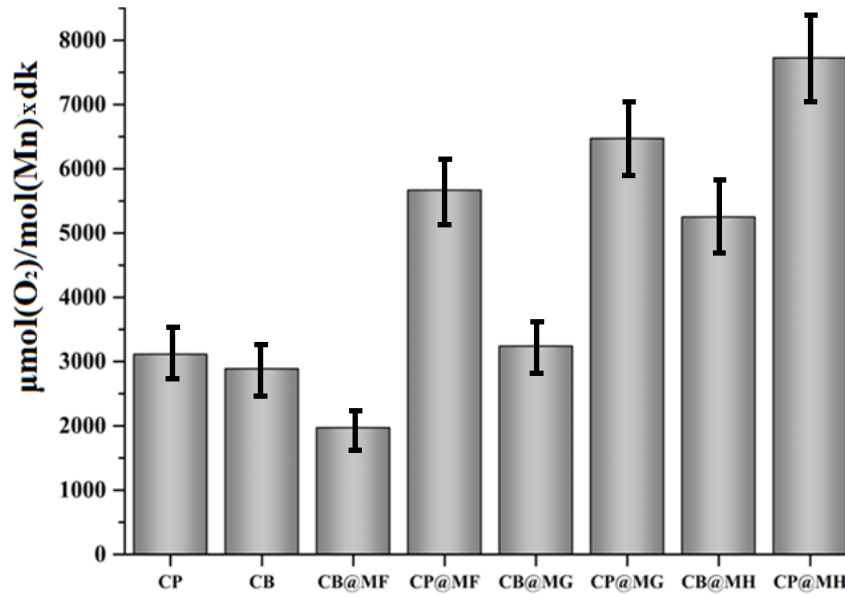
Şekil 4.18. **MH**, **CP**, **CB**, **CP@MH** ve **CB@MH** ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C'de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 μ L 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).

Görüldüğü gibi; **MH** çekirdeğinin tek başına suyu yükseltgemesindeki katalitik etkinliği sıfıra yakındır. Saf kriptomelan (kabuk) ve nanokompozitlerin de suyun Ce(IV) varlığında yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri yüksek değildir.

Tablo 4.1. Kriptomelan-demir oksit nanokompozitlerinin kimyasal bileşimleri, Clark elektrod ile elde edilen katalitik test sonuçları

| Kod | Kriptomelan Serisi Formülasyonu | %Mn* | %Fe* | %K* | $\mu\text{mol}(\text{O}_2)/\text{mol}(\text{Mn})^{-1}\times\text{dk}^{-1}$ |
|--------------|--|------------------|------------------|----------------|--|
| CP | $\text{K}_{0,12}\text{MnO}_2\cdot 0,19 \text{H}_2\text{O}$ | 58.76 (57.83) | - | 5.08 (4.68) | 3113 |
| CB | $\text{K}_{0,13}\text{MnO}_2\cdot 0,11 \text{H}_2\text{O}$ | 59.26 (58.48) | - | 5.59 (5.3) | 2888 |
| CP@MF | $2,22\{\text{K}_{0,14}\text{MnO}_2\cdot 0,52 \text{H}_2\text{O}\} @ \text{MnFe}_2\text{O}_4$ | 39.58 (38.9) | 24.69 (24.61) | 2.70 (2.66) | 5666 |
| CB@MF | $2,20\{\text{K}_{0,13}\text{MnO}_2\cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}\} @ \text{MnFe}_2\text{O}_4$ | 38.27 (38.76) | 24.19 (24.67) | 2.31 (2.45) | 1971 |
| CP@MG | $2,49\{\text{K}_{0,14} \text{MnO}_2\cdot 0,70\text{H}_2\text{O}\} @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ | 27.96 (27.72) | 34.22 (34.00) | 2.61 (2.75) | 6470 |
| CB@MG | $2,34\{\text{K}_{0,13}\text{MnO}_2\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}\} @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ | 27.43 (27.22) | 35.72 (35.54) | 2.51 (2.51) | 3240 |
| CP@MH | $1,71\{\text{K}_{0,15}\text{MnO}_2\cdot 0,72\text{H}_2\text{O}\} @ \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 27.78 (27.58) | 33.00 (32.85) | 3.02 (2.93) | 7722 |
| CB@MH | $1,74\{\text{K}_{0,14}\text{MnO}_2\cdot 0,88\text{H}_2\text{O}\} @ \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 27.63 (27.46) | 32.25 (32.14) | 2.94 (2.73) | 5248 |

*Parantez içindeki değerler önerilen formüllere göre hesaplanan değerlerdir.



Şekil 4.19. Kriptomelan ve kompozitlerinin suyu yükseltgeme hızlarının karşılaştırılması (Clark elektrod sisteminde, 1 mol Mn atomu başına dakikada açığa çıkan oksijen miktarı olarak kaydedildi) (bar = $\sim\pm$ %10 deneysel hatayı gösterir)

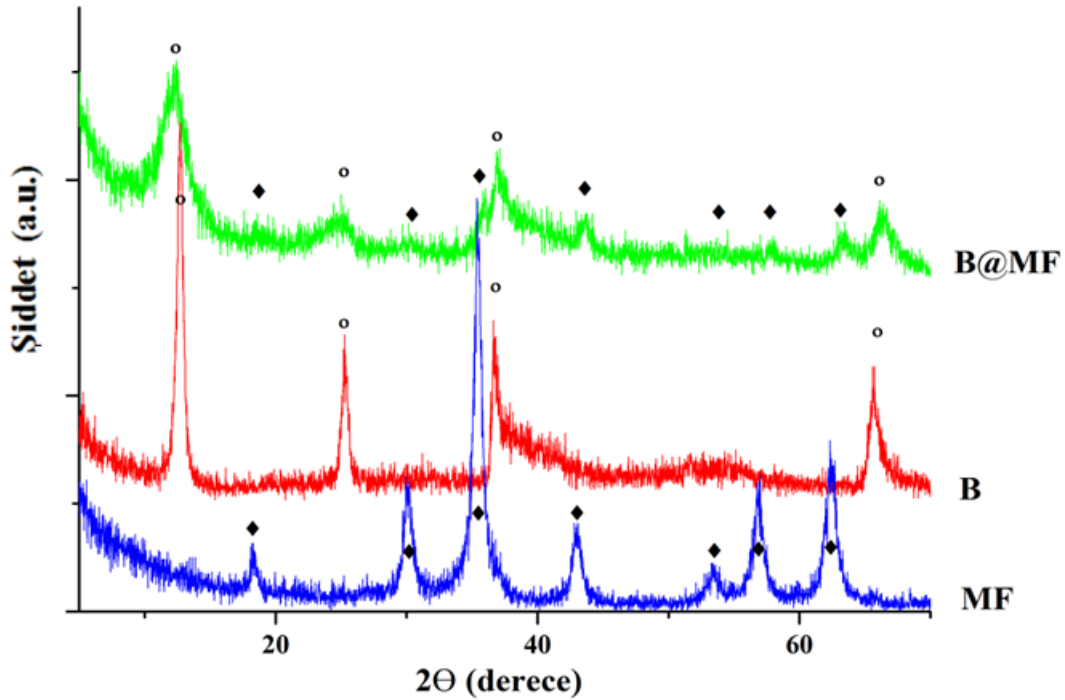
Katalitik hızlar Mangan atomu başına dakikada açığa çıkan O_2 ' nin μmol miktarı olarak verilmiştir. Grafiğe göre, propiyonik asit ile sentezlenen kriptomelan ve kompozitleri

bütirik asit ile sentezlenen türlere göre daha reaktiftir. Buradan, katalizör sentezi sırasında kullanılan organik asit türünün katalitik aktiviteyi etkilediği anlaşılmaktadır; ancak sonuçlar uygulama için yeterli hızlara ulaşmadığından, GC ile detaylı katalitik inceleme yapılmamıştır.

4.2. Birnesit@Demir Oksit Kompozitlerinin Analizleri ve Katalitik Test Çalışmaları

4.2.1. B@MF

4.2.1.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi

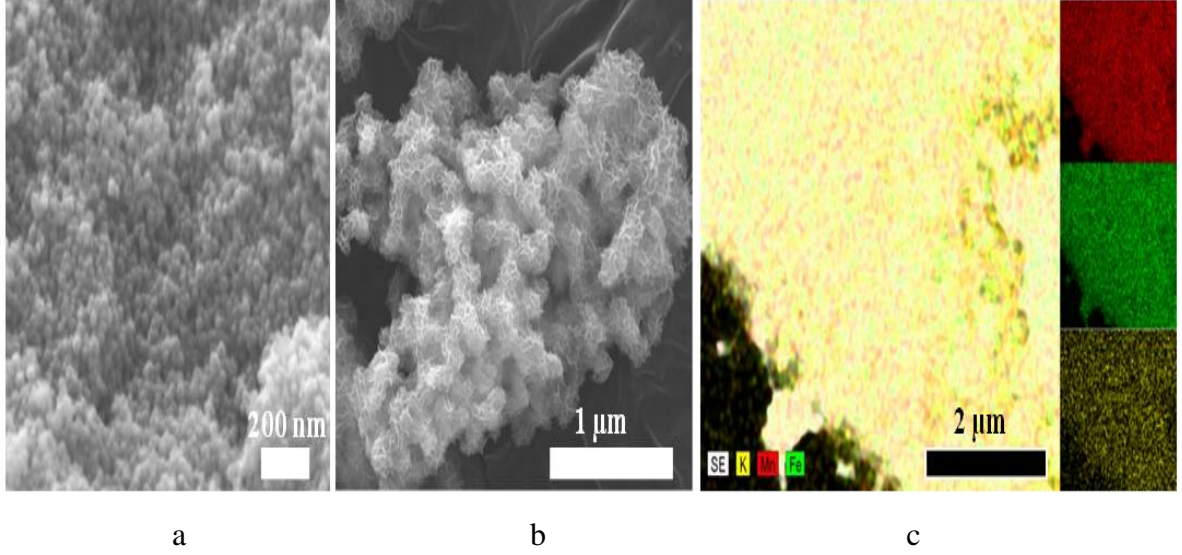


Şekil 4.20. B, MF ve B@MF' nin XRD desenleri

MF, B ve B@MF örneklerinin toz XRD desenleri Şekil 4.20' de görülmektedir. MF çekirdeğinin toz-XRD verileri daha önceki bölümlerde tartışılmıştı. B kabuğu için toz XRD kırınım desenindeki 7.06 (001), 3.52 (002), 2.45 (110), 1.42 (001) yansımaları birnesit tipi MnO₂ (B) için verilen JCPDS 80-1098 kart numarasındaki değerler ile örtüşmektedir. B@MF nanokompozit örneğinin XRD deseninde ise hem MF çekirdeğinin ve hem de MnO₂ kabuğunun karakteristik yansımaları birlikte gözlenmektedir. Nanokompozitteki bağıl kütle oranının az olmasından dolayı MF çekirdeğine ait yansımalar daha düşük şiddette gözlenmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen

B (MnO_2), **MF** (MnFe_2O_4) ve **B@MF** örneklerinin kristalin olduğunu göstermektedir. XRD verisi **B@MF** kompozitinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

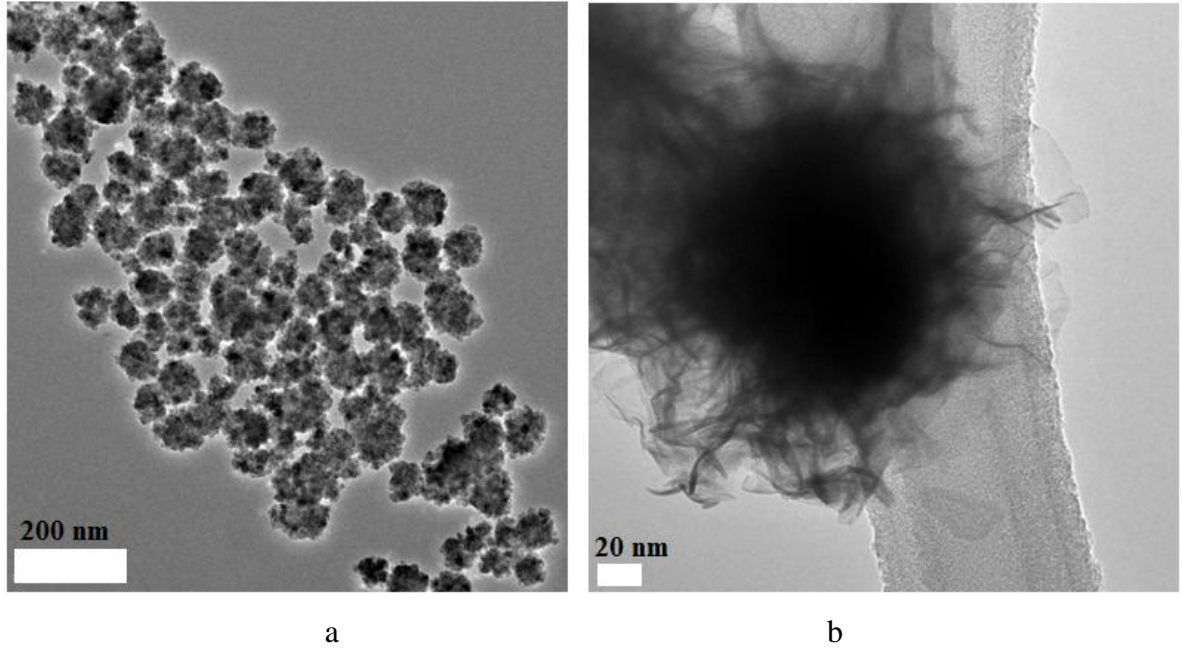
4.2.1.2. SEM Analizi



Şekil 4.21. (a) **MF**, (b) **B@MF** kompozitinin SEM görüntüsü ve (c) **B@MF** kompozitinin SEM- EDX haritası

MF manyetik çekirdeği için SEM ve TEM görüntüleri Bölüm 4.1.1.2 ve 4.1.1.3 de yorumlandığı gibidir. SEM analizleri, **B@MF** kompozitinde çekirdeğin kıvrımlar halinde gözenekli bir kabukla homojen bir şekilde kaplandığını ve parçacık büyüklüğünün yaklaşık 150 nm olduğunu gösterdi. SEM-EDX analizi, kompozitin kabuk yapısında ağırlıklı olarak Mn ve K atomlarının varlığını ve bir miktar da Fe bulunduğunu gösterdi. SEM-EDX genel olarak bir yüzey analiz tekniği olarak kabul edilmekle beraber kaplama kalınlığının homojen olmamasından dolayı ince kabuklu örneklerde çekirdekteki Fe atomları da haritalanmış olabilir.

4.2.1.3. TEM Analizi

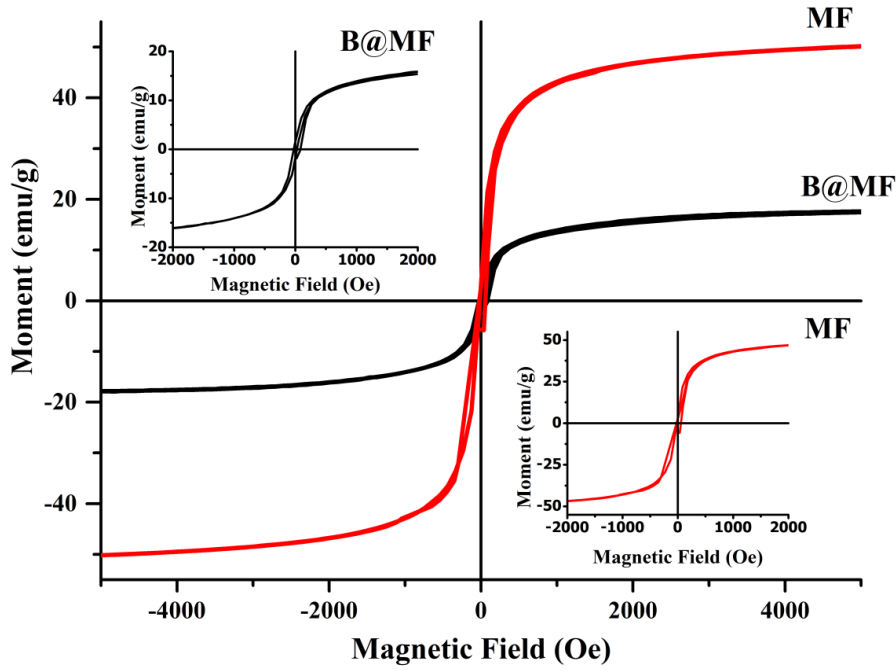


Şekil 4.22. (a) **MF** ve (b) **B@MF** kompozitinin TEM görüntüleri

B@MF kompozitinin TEM görüntüsü taneciklerin çekirdek-kabuk yapısını desteklemektedir. MnO_2 kabuğunun mangan ferrit etrafına tül perde gibi kaplandığı ve kabuk kalınlığının 40-50 nm arasında olduğu görüldü. Kabuğun SEM görüntülerindeki kıvrımlı ve katmanlı kabuk yapısı, TEM analiziyle daha net görülmektedir.

4.2.1.4. VSM Analizi

Şekil 4.23. **MF** ve **B@MF** örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen manyetizasyon eğrilerini göstermektedir. Doyum manyetizasyonu değerleri **MF** için 50 emu/g, **B@MF** için 18 emu/g olarak ölçülmüştür. Mangan oksit kabuğunun katkısıyla nanokompozitte **MF** çekirdeğinin mol kesri azalmakta ve bu da doyum manyetizasyonunun azalmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.23. MF ve B@MF'nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri

MF ve B@MF' nin manyetizasyon eğrilerinde gözlenen minimal histeresis ve küçük mıknatıslanma gidergenlikleri kompozitlerin yumuşak ferromanyetizma özelliğine işaret etmektedir. HCl asidi ile hazırlanan birnesit-demir oksit kompozitleri içinde en düşük doyum manyetizasyonuna sahip kompozit B@MF kompozitidir, bunun sebebi MF manyetik çekirdeğinin manyetizasyonunun diğer çekirdeklere kıyasla daha düşük olması ve kompozitte çekirdeğin mol kesrinin düşmesidir.

4.2.1.5. B@MF Kompozitinin Kimyasal Bileşimi

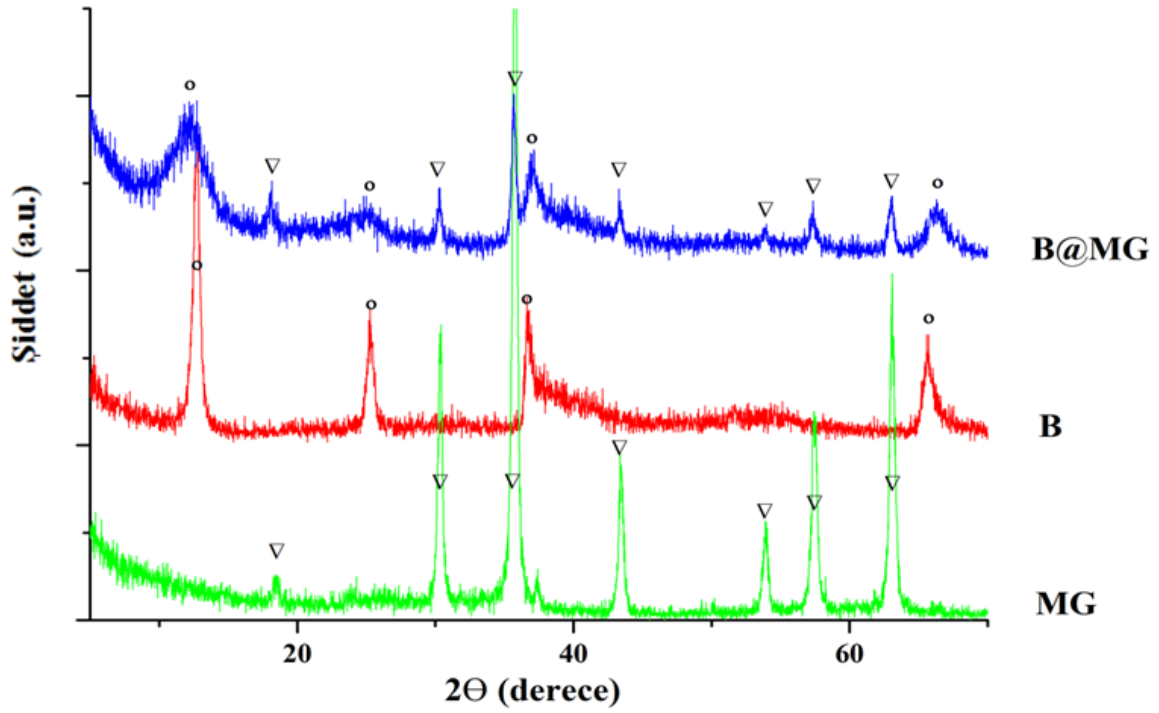
ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içerikleri temel alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda



kimyasal bileşimi bulundu (Tablo 4.2).

4.2.2. B@MG

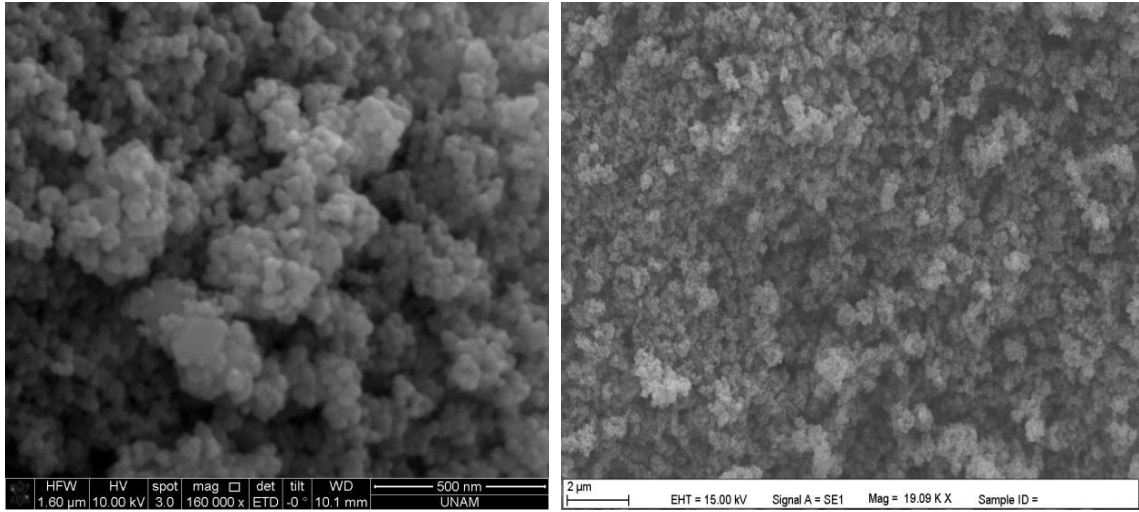
4.2.2.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi



Şekil 4.24. B, MG ve B@MG' nin XRD desenleri

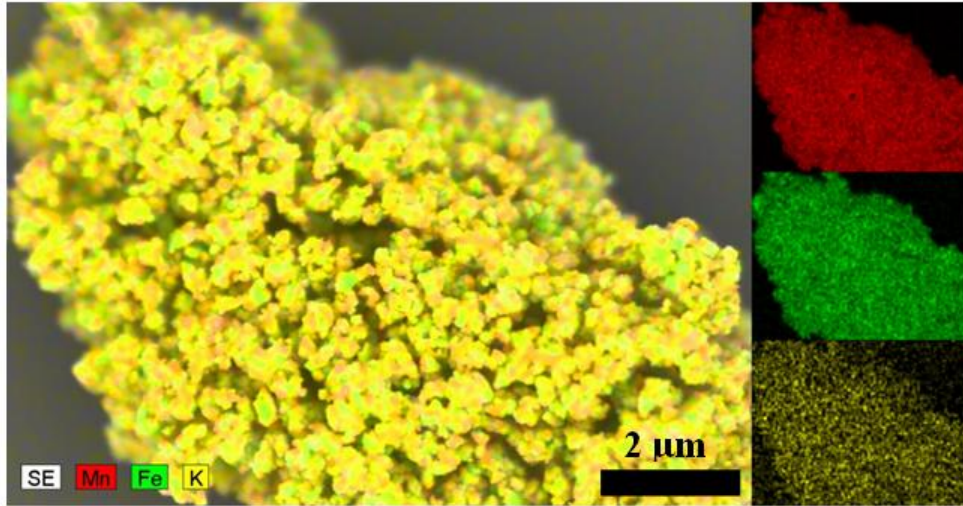
Ticari MG çekirdeği, B ve B@MG örneklerinin toz XRD desenleri Şekil 4.25'de görülmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen nanokompozit örneğinin, saf B ve saf MG'nin kristalin olduğunu göstermektedir. MG çekirdeğinin toz-XRD verileri daha önceki bölümlerde tartışılmıştı. B kabuğu için toz XRD kırınım deseni de 4.2.1.1. de tartışıldığı gibidir. B@MG nanokompozit örneğinin XRD deseninde ise hem MG çekirdeğinin ve hem de MnO₂ kabuğunun karakteristik yansımaları birlikte gözlenmektedir. Nanokompozitteki bağıl kütle oranının az olmasından dolayı MG çekirdeğine ait yansımalar daha düşük şiddette gözlenmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen B (MnO₂), MG (Fe₃O₄) ve B@MG nanokompozit örneklerinin kristalin olduğunu göstermektedir. XRD verisi B@MG kompozitinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

4.2.2.2. SEM Analizi



a

b



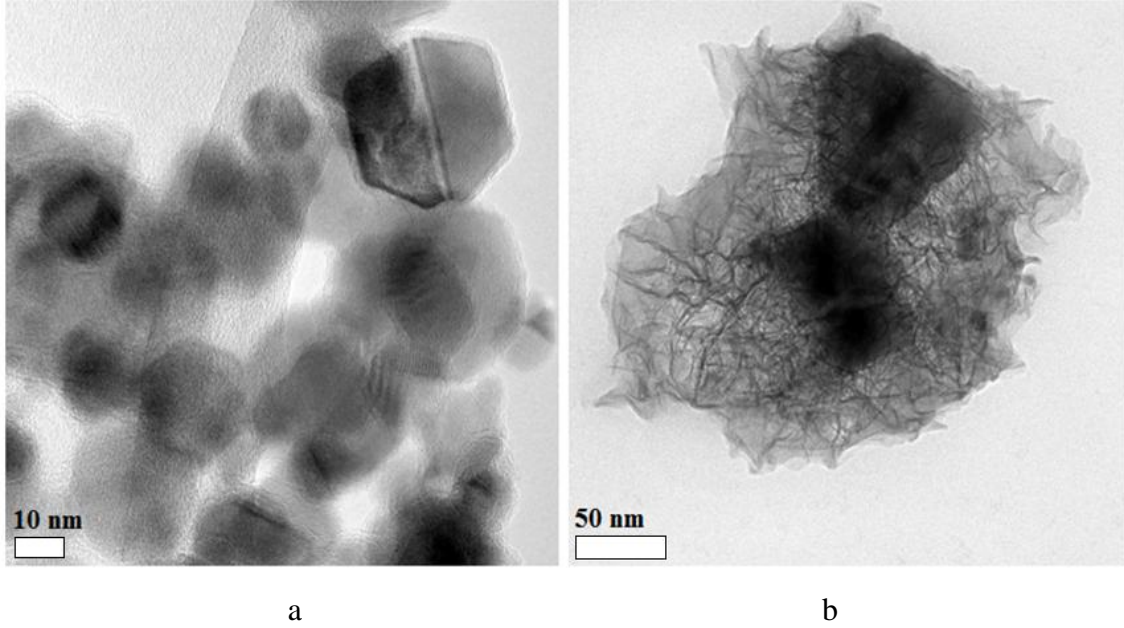
c

Şekil 4.25. (a) Ticari **MG**,(b) **B@MG** kompozitinin SEM görüntüsü ve (c) **B@MG** kompozitinin SEM-EDX haritası

MG için 4.1.2.2. ve 4.1.2.3' te tartışılan SEM görüntülerine dayanılarak birnesit ile kaplamadan sonra da kompozit taneciklerinin küresele yakın şekilde homojen bir dağılım gösterdiği söylenebilir. SEM-EDX analizi, kompozitin kabuk yapısında ağırlıklı olarak Mn ve K atomlarının varlığını ve bir miktar da Fe bulunduğunu gösterdi. SEM-EDX genel olarak bir yüzey analiz tekniği olarak kabul edilmekle beraber kaplama kalınlığının homojen olmamasından dolayı ince kabuklu örneklerde çekirdekteki Fe atomları da haritalanmış olabilir ya da mineral asitli ortamda hazırlanan bu örnekte çekirdekten bir

miktar Fe iyonu çözünerek birnesit tabakaları arasına girmiş olabilir. Saf **MG** çekirdeklerinin düzgün polihedral geometrisi **B@MG** kompozitinin TEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında çekirdekte meydana gelen aşınma görülebilmektedir (Şekil 4.26).

4.2.2.3. TEM Analizi

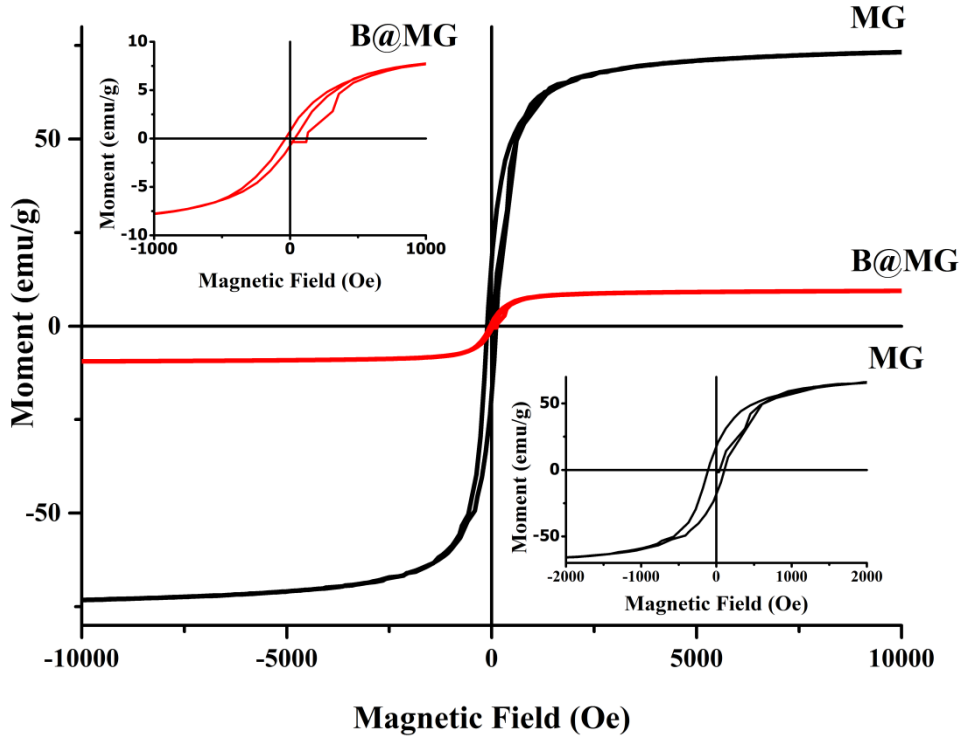


Şekil 4.26. (a) Ticari **MG** ve (b) **B@MG** kompozitinin TEM görüntüleri

B@MG kompozitinin TEM görüntüsü taneciklerin çekirdek-kabuk yapısını desteklemektedir. Küresel sayılabilecek kompozit taneciklerinde, birnesit kabuğunun polihedral **MG** çekirdekleri etrafına saç yumağını (hairball morphology) andıran bir şekilde kaplandığı ve kabuk kalınlığının 40-50 nm arasında olduğu ancak homojen olmadığı görüldü.

4.2.2.4. VSM Analizi

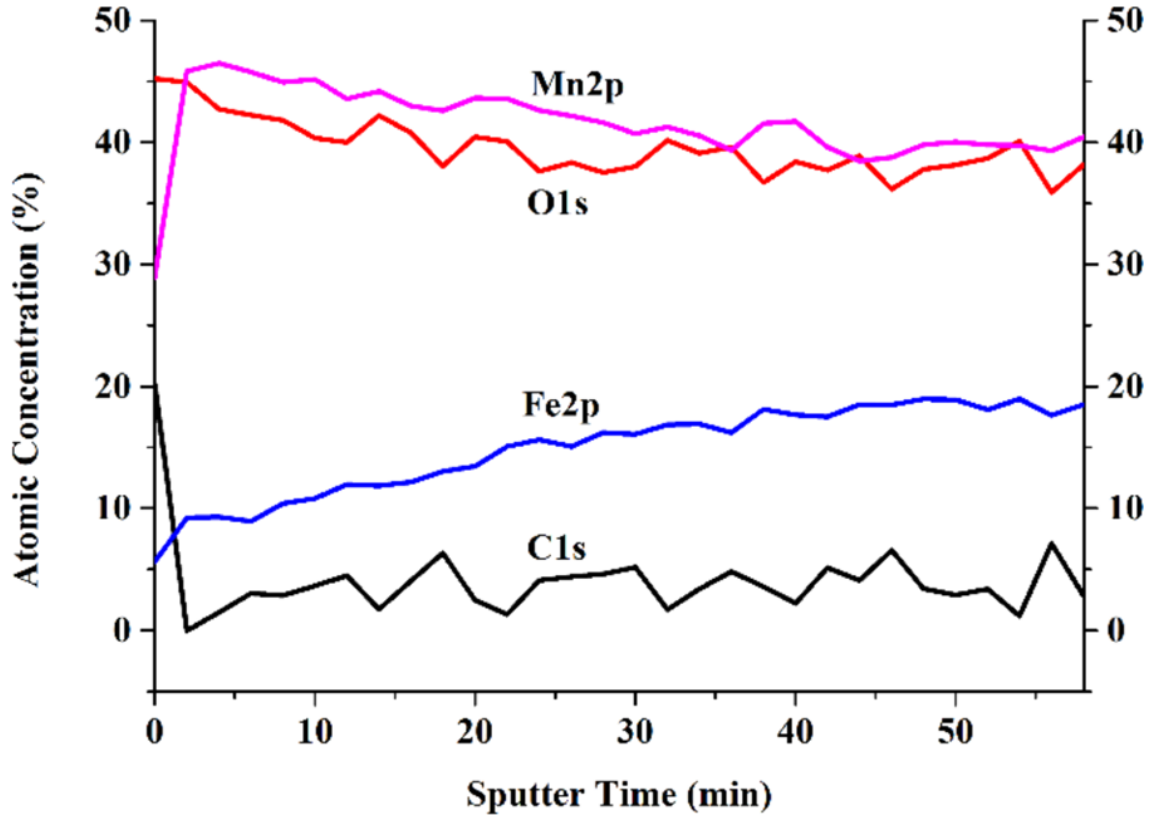
Şekil 4.27. **MG** ve **B@MG** örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen manyetizasyon eğrilerini göstermektedir. Doyum manyetizasyonu değerleri **MG** için 73 emu/g, **B@MG** için 9 emu/g olarak ölçülmüştür. Mangan oksit kabuğunun katkısıyla nanokompozitte **MG** çekirdeğinin mol kesri azalmakta ve bu da doyum manyetizasyonunun azalmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.27. **MG** ve **B@MG**' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri

MG ve **B@MG**' nin manyetizasyon eğrilerinde gözlenen minimal histeresis ve küçük mıknatıslanma gidergenlikleri kompozitlerin yumuşak ferromanyetizma özelliğine işaret etmektedir. **B@MG** kompozitinin doyum manyetizasyonu **B@MH** ve **B@MF** kompozitinden daha fazla azalma göstermiştir. Bu da kompozitteki **MG** çekirdeğinin mol kesrinin küçük olduğunu gösterir. Bu sonuç kompozitin kimyasal formülü (Tablo 4.2) ile uyum içindedir.

4.2.2.5. XPS Derinlik Profili Analizi



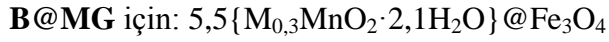
Şekil 4.28. B@MG' nin XPS Derinlik Profili Analizi

B@MG kompoziti için XPS derinlik profili analizi $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ alanda 2 keV enerji kullanılarak 2' şer dakikalık 30 çevrim ile gerçekleştirilmiştir. Derinlik taraması ilerledikçe Fe miktarının arttığı, Mn miktarının azaldığı görülmekle beraber kabuk yüzeyine yakın bölgelerde de \approx %10 atomik konsantrasyonda Fe bulunması iki farklı şekilde yorumlanabilir: 1. İlk olarak kabuktan başlayarak çekirdeğe doğru süpürme işleminin düzgün bir şekilde ilerlemiş olduğunu kabul edersek, çekirdeğin asidik ortamda çözünmesi sonucu açığa çıkmış olabilecek $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonlarının birnesitin yüzeyinde ve tabakaları arasında olduğunu söyleyebiliriz. 2. İkinci olarak XPS analiz tekniğinden kaynaklanan problemlerden (süpürme işleminin $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ gibi bir alanda gerçekleşmesi ve bu alanda kaplanmamış veya ince kaplanmış bir bölgeye denk gelebilecek olması veya kullanılan enerjinin kompozite fazla gelmesi) dolayı kabuğun sıyrılması sonucunda çekirdek dışında demirin gözlenmesi olabilir. Ancak kabukta Fe iyonunun olup olmadığı kesin bir şekilde

söylenememektedir. Bu yüzden birnesitin kabuk olarak kullanıldığı diğer kompozitlerde HCl yerine organik asit kullanımı tercih edilmiştir.

4.2.2.6. B@MG Kompozitinin Kimyasal Bileşimi

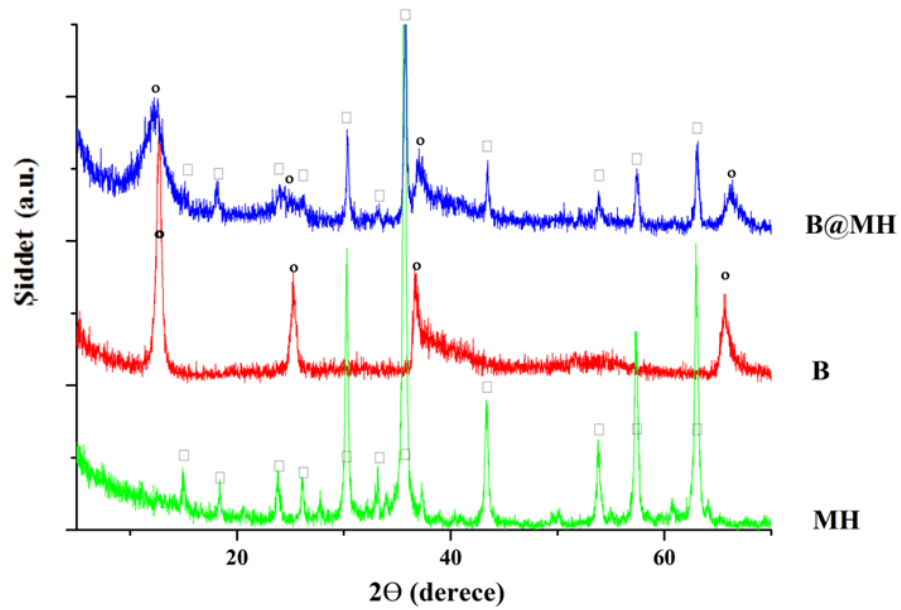
ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içerikleri temel alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda



kimyasal bileşimi bulundu (Tablo 4.2).

4.2.3. B@MH

4.2.3.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi

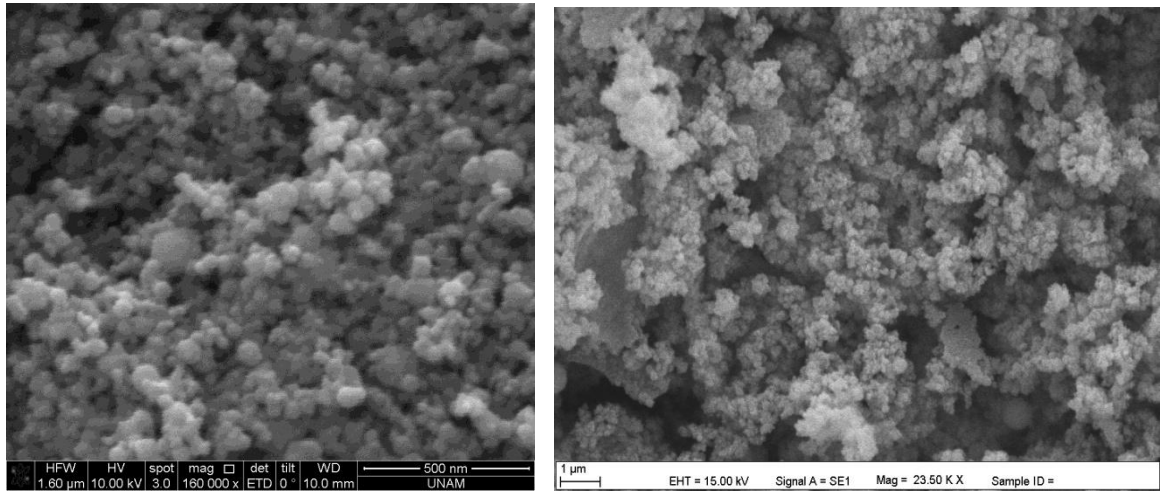


Şekil 4.29. **B**, **MH** ve **B@MH**' nin XRD desenleri

MH, **B** ve **B@MH** örneklerinin toz XRD desenleri Şekil 4.30' de görülmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen nanokompozit örneğinin ve saf **B** ve **MH** ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) çekirdeğinin kristalin olduğunu göstermektedir. **MH** çekirdeğinin toz-XRD verileri daha önceki bölümlerde tartışılmıştı. **B** kabuğu için toz XRD kırınım deseni de 4.2.1.1. de tartışıldığı gibidir. **B@MH** nanokompozit örneğinin XRD deseninde ise hem **MH** çekirdeğinin ve hem de MnO_2 kabuğunun karakteristik yansımaları birlikte

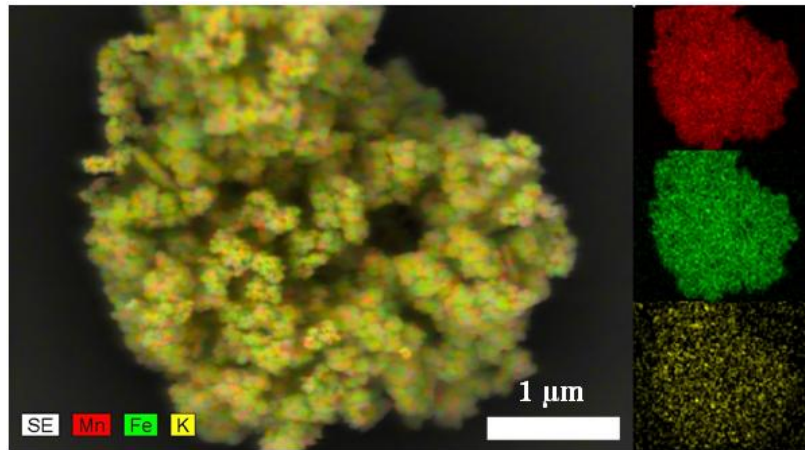
gözlenmektedir. Nanokompozitteki bağıl kütle oranının az olmasından dolayı **MH** çekirdeğine ait yansımalar daha düşük şiddette gözlenmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen **B** (MnO_2), **MH** (Fe_2O_3) ve **B@MH** nanokompozit örneğinin kristalin olduğunu göstermektedir. XRD verisi **B@MH** kompozitinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

4.2.3.2. SEM Analizi



a

b

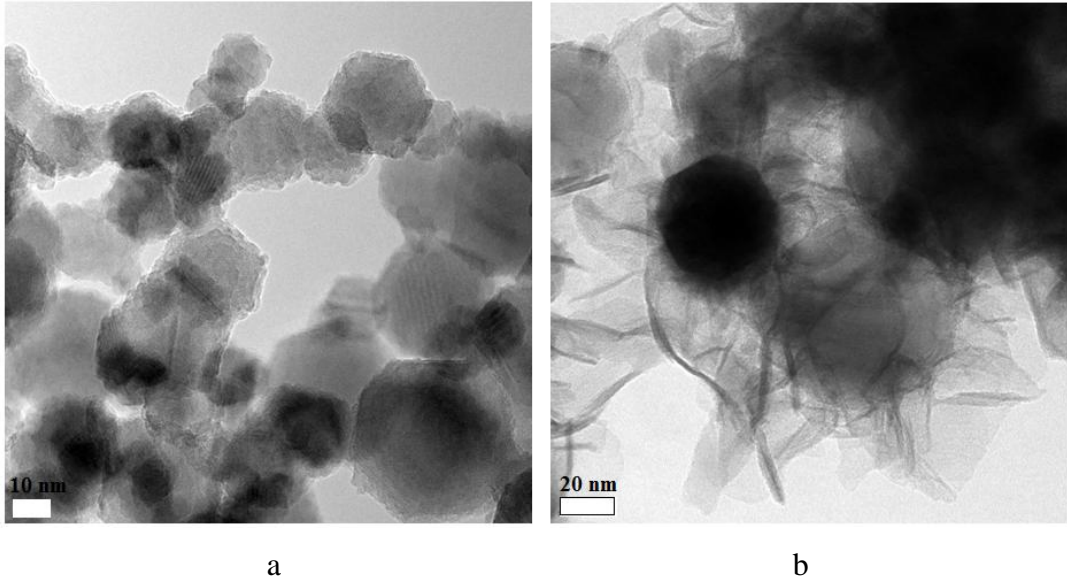


c

Şekil 4.30. (a) **MH** ve (b) **B@MH** kompozitinin SEM görüntüsü ve (c) **B@MH** kompozitinin SEM-EDX haritası

SEM görüntülerine dayanılarak birnesit ile kaplandıktan sonra küresele yakın morfolojideki kompozit taneciklerinin homojen bir dağılım gösterdiği söylenebilir. **B@MF** ve **B@MG** kompozitlerinde olduğu gibi burada da kabuğu oluşturan birnesitin tabakaları arasındaki iyon dengesinin K^+ ve bir miktar $Fe^{2+/3+}$ iyonları ile sağlandığı SEM-EDX analizinden görülmektedir.

4.2.3.3. TEM Analizi

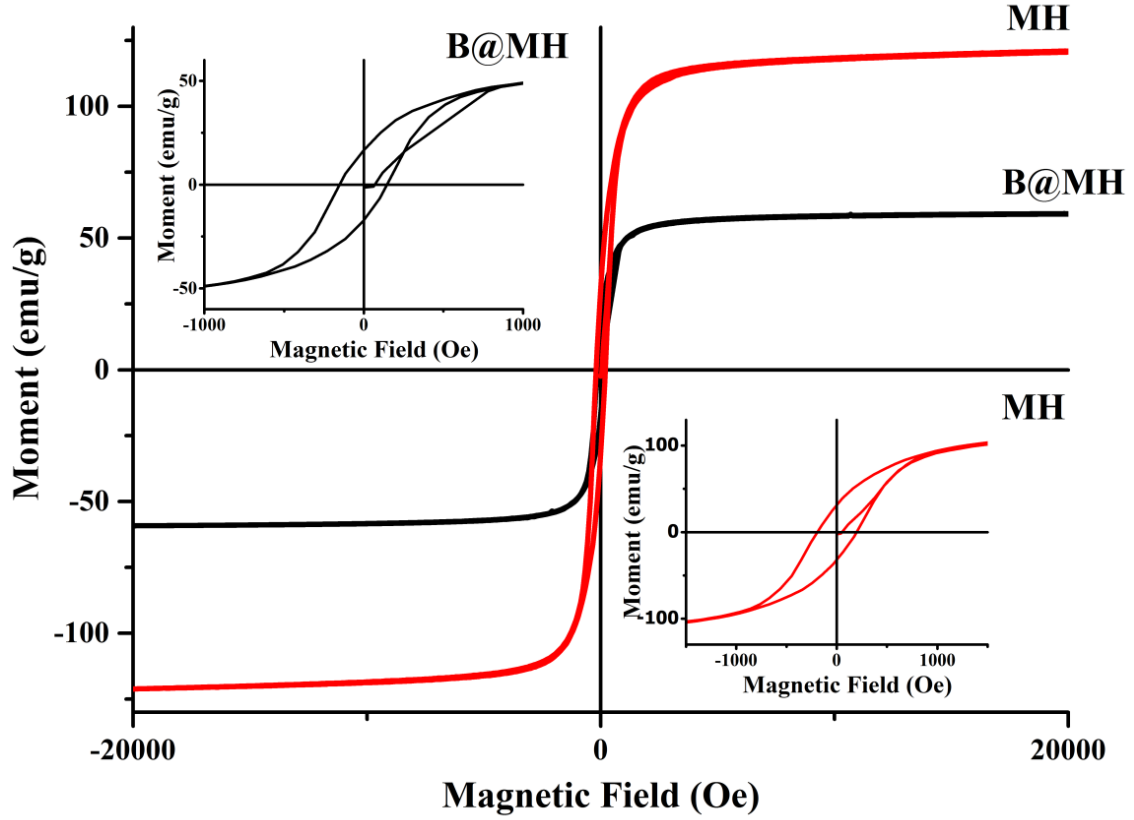


Şekil 4.31. (a) **MH** ve (b) **B@MH** kompozitinin TEM görüntüleri

B@MH kompozitinin TEM görüntüsü, **B@MF** için Şekil 4.22' de verilen görüntüye benzerdir. Ancak büyük taneciklerin daha fazla kaplanması, küçük taneciklerin daha az kaplanması nedeniyle homojen bir dağılım olmadığından kaplama kalınlığı ve parçacık boyutu dağılımı yapılamamıştır.

4.2.3.4. VSM Analizi

Şekil 4.32' de **MH** ve **B@MH** örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen manyetizasyon eğrilerini göstermektedir. Doyum manyetizasyonu değerleri **MH** için 121 emu/g, **B@MH** için 59 emu/g olarak ölçülmüştür. Mangan oksit kabuğunun katkısıyla nanokompozitte manyetik özellikli **MH** çekirdeğinin mol kesri azalmakta ve bu da doyum manyetizasyonunun azalmasına yol açmaktadır.

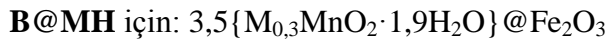


Şekil 4.32. MH ve B@MH' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri

MH ve B@MH' nin manyetizasyon eğrilerinde gözlenen minimal histeresis ve küçük mıknatıslanma gidergenlikleri kompozitlerin yumuşak ferromanyetizma özelliğine işaret etmektedir. B@MH kompozitinin doyum manyetizasyonu B@MF ve B@MG kompozitlerine kıyasla göreceli olarak yüksektir, bu sonuç hem MH çekirdeğinin manyetizasyonunun yüksek oluşu hem de kompozitteki mol kesrinin yüksek oluşu ile açıklanabilir.

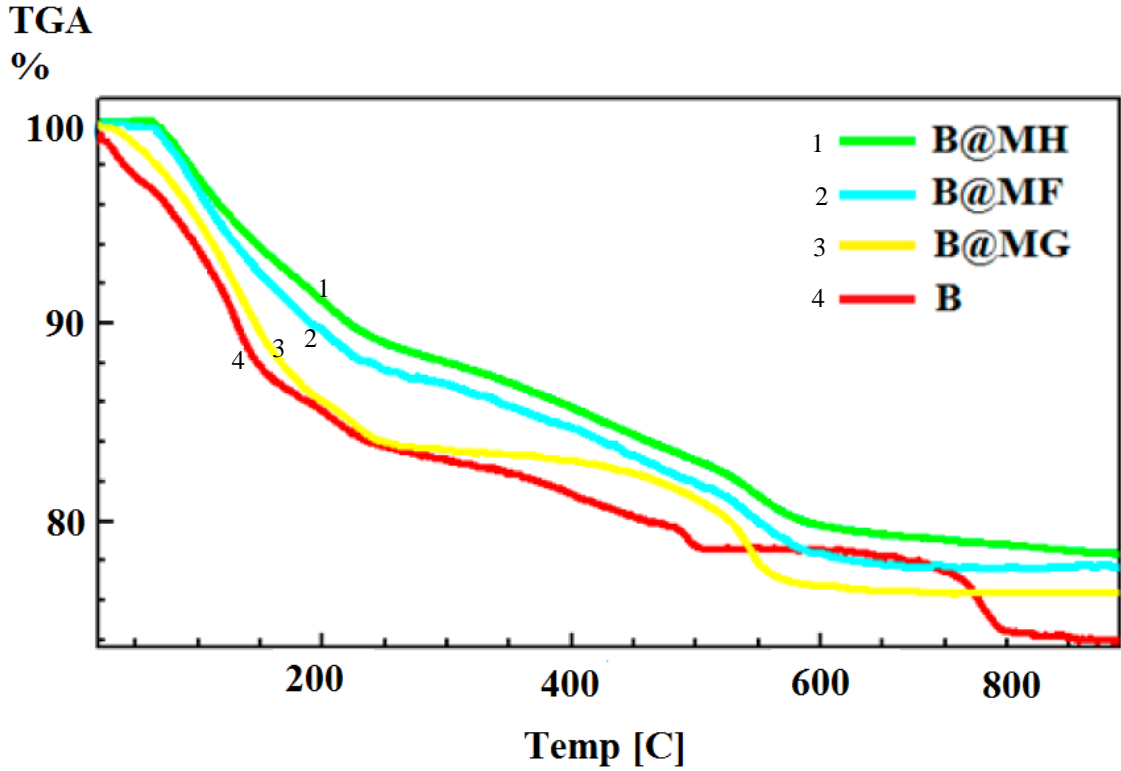
4.2.3.5. B@MH Kompozitinin Kimyasal Bileşimi

ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içerikleri temel alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda



kimyasal bileşimi bulundu (Tablo 4.2).

4.2.3.6. TGA Analizi

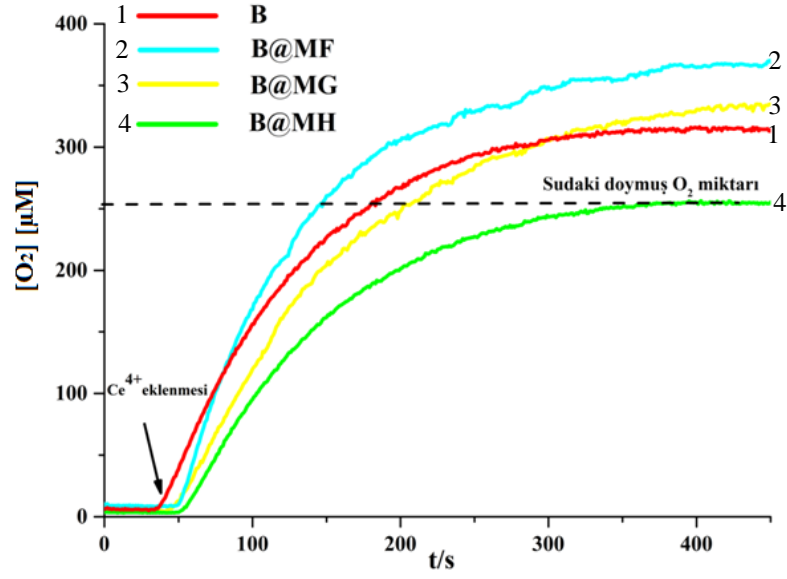


Şekil 4.33. B, B@MH, B@MG ve B@MF' nin TGA eğrileri

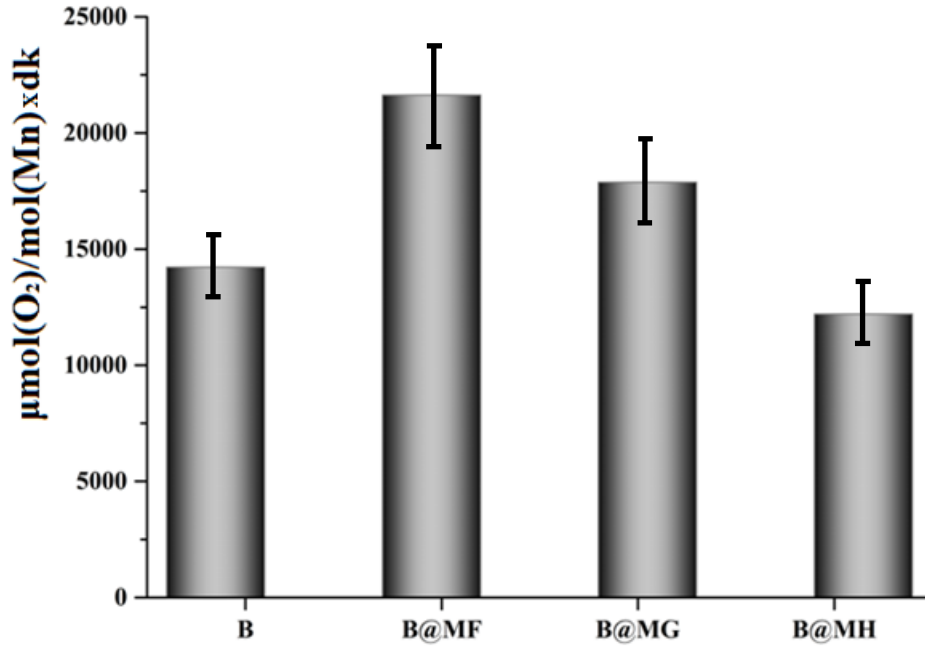
B (MnO_2) için; 400 °C' ye kadar fiziksel adsorblanmış su ve tabakalar arası suyun kaybı (%18), 400 °C' den sonra kriptomelan formuna dönüşüm ve 800 °C' de Mn_2O_3 formuna dönüşüm gerçekleşmektedir. Kompozitler için ise 400 °C' ye kadarki kütle kaybı fiziksel ve tabakalar arası su çıkışı (**B@MH**: %15, **B@MG**: %18, **B@MF**: %16) olarak kabul edilebilir. 500°C' den sonra kompozitin kimyasal kompozisyonunda ve kabuk ile çekirdeklerin kristal yapılarında değişim olur. Gözlenen ısıl bozunma davranışları birbiriyle örtüşen basamaklar üzerinden gerçekleşmektedir. O nedenle bozunma adımları için net sıcaklık aralıklarının ve net kütle kayıplarının tanımlanması zordur.

4.2.3.7. B@MH, B@MG ve B@MF kompozitlerinin katalitik test sonuçları

Şekil 4.34. ve Şekil 4.35. saf birnesit ve nanokompozitleri için Clark elektrod sisteminde elde edilen oksijen açığa çıkışı eğrilerini ve grafiğini göstermektedir. Birnesit ve nanokompozitlerinin suyun katalitik yükseltgenmesinde aktif oldukları görülmektedir.

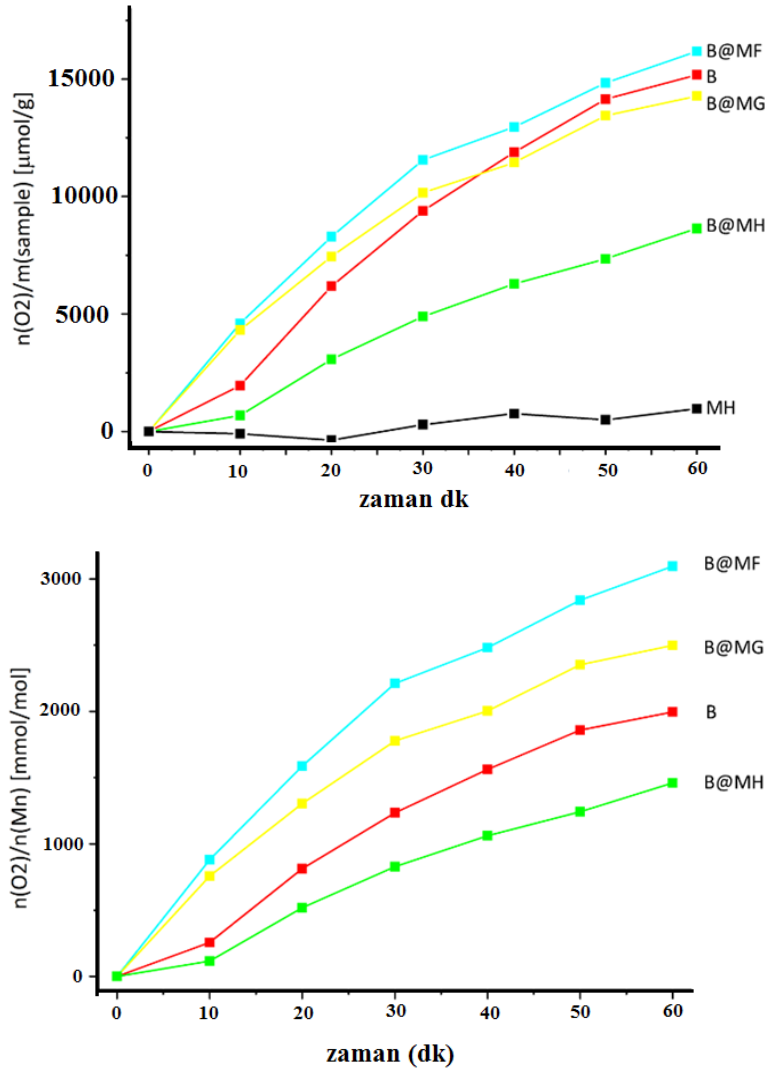


Şekil 4.34. **B**, **B@MF**, **B@MG** ve **B@MH** ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C'de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 μ L 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).



Şekil 4.35. Birnesit ve kompozitlerinin suyu yükseltgeme hızlarının karşılaştırılması (Clark elektrod sisteminde, 1 mol Mn atomu başına dakikada açığa çıkan oksijen miktarı olarak kaydedildi) (bar = $\sim \pm$ %10 deneysel hatayı gösterir)

Görüldüğü gibi; **B@MF** ve **B@MG** kompozitleri saf **B** ile kıyaslandığında daha yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Bu sonuçlar uygulamada kullanılabilir olarak öngörüldüğü için daha detaylı katalitik inceleme GC-TCD sistemi ile yapıldı. Clark yöntemi ile GC-TCD yöntemi sonuçları tam olarak aynı olmayabilir Her iki yöntemle alınan verileri kıyaslamak yanlış olur, çünkü Clark ölçümü amperometrik olarak ilk 120 sn içinde açığa çıkan oksijeni değerlendirirken, GC-TCD yöntemi ile 1 saatlik kromatografik sonuçlar değerlendirilmektedir. Şekil 4.34 ve Şekil 4.36' da her iki yöntem ile verilen sonuçlar farklı olsa bile katalitik oksidasyon eğilimleri benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.36. **B**, **B@MF**, **B@MH**, **B@MG** ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (GC-TCD sistemiyle, 40 °C' de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 μL 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).

Bu kompozitler içinde **B@MF** diğer kompozitlere kıyasla ön plana çıkmaktadır. Çekirdek olarak kullanılan demir oksitlerin ise herhangi bir aktivite göstermediği gözlemlendi ve karşılaştırma amacıyla şekilde sadece **MH** eğrisi verildi.

Katalizör hızını kontrol edebilmek için kompozitlerin bileşimini ve morfolojisini kontrol etmek önemlidir. Kuvvetli asidik ortamda kabuk içerisine çekirdekten demir iyonlarının geçebileceği olasılığı EDX çalışmaları ile görüldüğünden daha sonraki çalışmalarda; kabuğun kimyasal kontrolü ve çekirdeğin çözünmesini engellemek için demir oksitler ile etkileşmeyen organik asit türleri (propiyonik ve bütirik asit) kullanılarak kaplama gerçekleştirildi. Katalitik aktiviteyi daha da fazla artırmak için Ca^{2+} iyon içeriği zengin kompozitler sentezlendi. Bu kompozitler ve katalitik aktiviteleri sonraki bölümde detaylı bir şekilde anlatılacaktır.

Tablo 4.2. HCl ile hazırlanan birnesit-demir oksit nanokompozitlerinin kimyasal bileşimleri, bazı karakteristik özellikleri ve katalitik test sonuçları^a

| Kod | Birnesit Serisi (mineral asitli) Formülasyon | %Mn | %Fe | %K (M) ^b | BET m^2g^{-1} | Clark Kat. Hızı $\mu M O_2$ $/(dk \times mol(Mn))$ | GC-TCD Kat.Hızı $n(O_2)/mol Mn$ $mmol/(mol \times saat)$ |
|-------------|--|----------------|----------------|------------------------|--------------------|---|--|
| B | $K_{0,3}MnO_2 \cdot 1,8 H_2O$ | 41.8 (41.3) | - | 10.3 | 25 | 14218 | 1834 |
| B@MG | $5,5 \{M_{0,3}MnO_2 \cdot 2,1H_2O\} @Fe_3O_4$ | 31.4 (32.9) | 16.4 (18.3) | 0.1 | 205 | 17873 | 2666 |
| B@MH | $3,5 \{M_{0,3}MnO_2 \cdot 1,9H_2O\} @Fe_2O_3$ | 32.5 (32.9) | 19.7 (19.1) | 0.21 | 175 | 12204 | 1460 |
| B@MF | $2,2 \{M_{0,3}MnO_2 \cdot 3,0 H_2O\} @MnFe_2O_4$ | 28.7 (32.5) | 18.1 (20.7) | 0.14 | 210 | 21624 | 3137 |

^a önerilen formüllere göre hesaplanan değerler parantezlerin içinde verilmiştir.

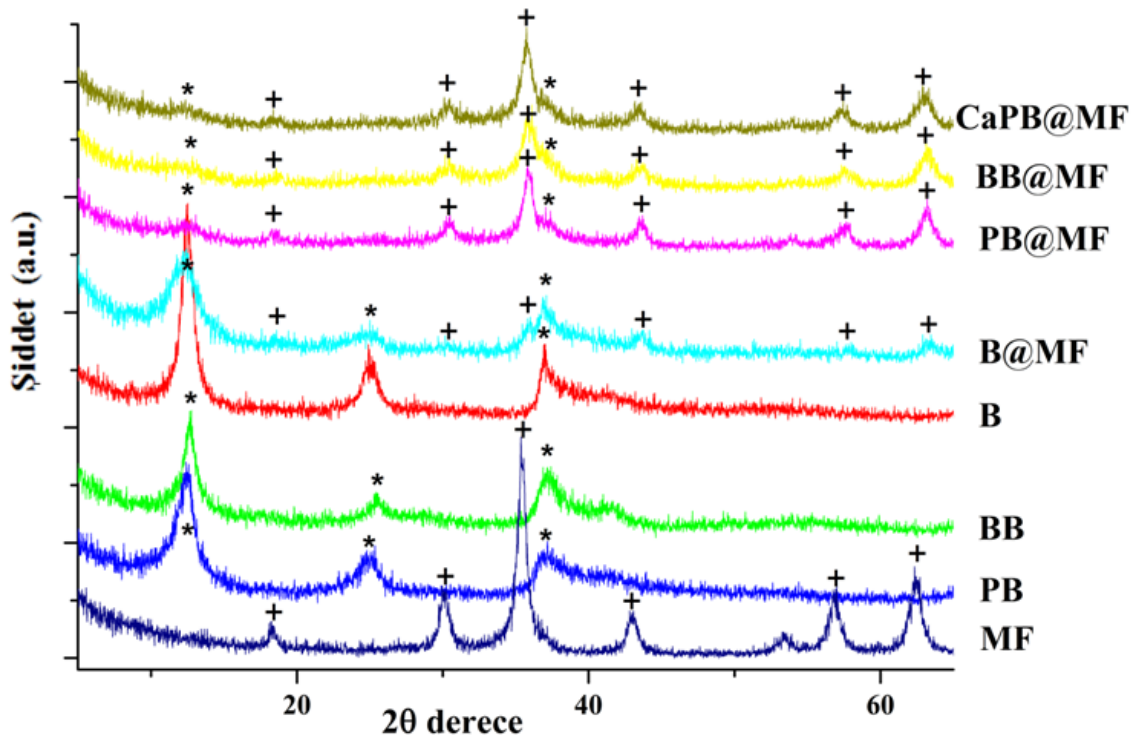
^b $M = H^+, \frac{1}{2}Fe^{2+}, \frac{1}{2}Mn^{2+}$ (birnesit yapısında bulunabilecek yük dengeleyici katyonlar) olabilir

Tablo 4.2 deki formüllerin hesabında ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içeriklerinin yanısıra TGA dan belirlenen su içerikleri ve toplam kütle kaybı da dikkate alınmıştır. Tablo 4.1. de verilen formülasyonlar ile karşılaştırıldığında; burada da deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki uyum kompozit tipi malzemeler için oldukça iyi kabul edilebilir. Bununla beraber TGA'da kütle kaybı sıcaklık aralıklarının net bir şekilde belirlenmesindeki güçlük nedeniyle bundan sonraki kısımlarda formüllerin çıkarılmasında Tablo 4.1. deki gibi sadece metal içerikleri kullanılarak daha pratik hesaplamalar yapıldı.

4.3. Organik Asitlerle Hazırlanan PB@MF, BB@MF, CaPB@MF, CaBB@MF

Kompozitlerinin Analizleri ve Katalitik Test Çalışmaları

4.3.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi

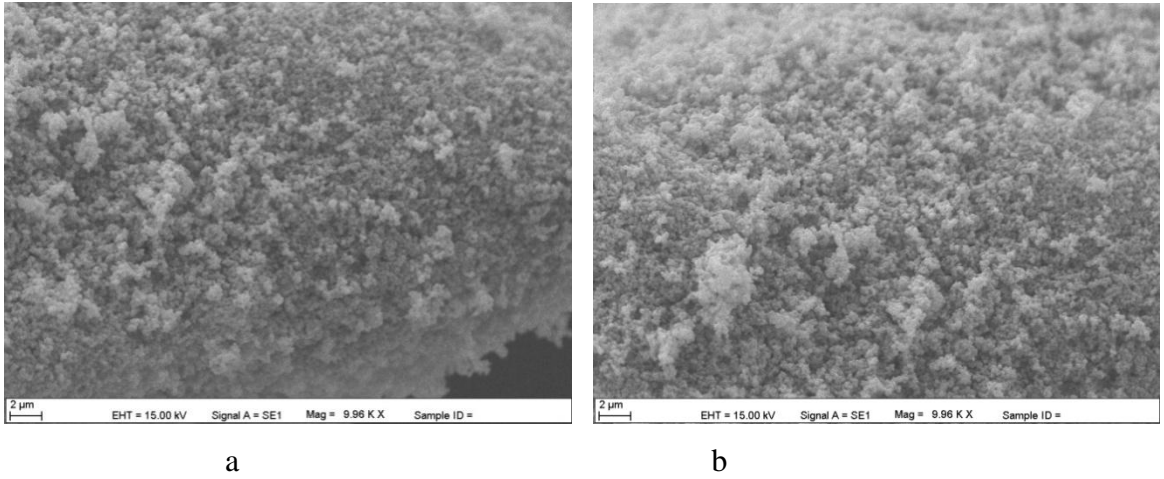


Şekil 4.37. PB@MF, BB@MF ve CaPB@MF serisinin karşılaştırmalı XRD desenleri

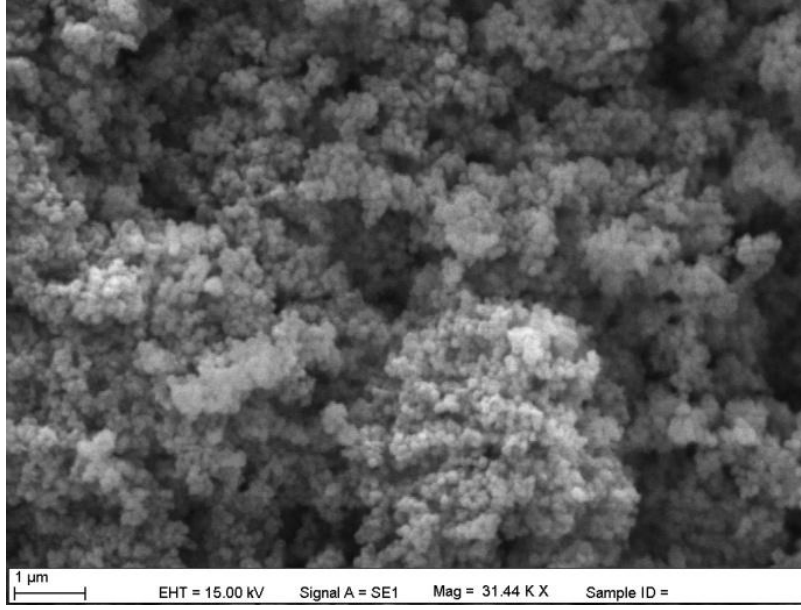
PB@MF, BB@MF ve CaPB@MF örneklerinin toz XRD desenleri Şekil 4.37' de görülmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği, organik asitlerle sentezlenen saf B, PB, BB ve nanokompozit örneklerinin kristalin olduğunu göstermektedir. B, PB, BB kabukları için toz XRD kırınım deseninde 7.06 (001), 3.52 (002), 2.45 (110), 1.42 (001) yansımaları,

literatürde birnesit için verilen JCPDS 80-1098 kart numarası ile benzer kırınım desenleri gösterir. Tabakalar arasındaki su ve iyon miktarının farklı olmasından dolayı yansıma piklerinde bir miktar kayma görülmektedir. Bu kaymalar; su miktarı ve/veya iyon miktarı fazla ise sola, az ise sağa doğru kaymaktadır. **PB@MF**, **BB@MF** ve **CaPB@MF** örneklerinin XRD desenlerinde ise hem **MF** çekirdeğinin ve hem de MnO_2 kabuklarının karakteristik yansımaları birlikte gözlenmektedir (**Ca02PB@MF** ve **Ca04PB@MF** kodlu örneklerin XRD desenleri çok benzer olduğu için Ca^{2+} iyonu içeren birnesit kompozitlerini temsilen **CaPB@MF** kodu kullanılmıştır). Nanokompozitlerdeki bağıl kütle oranının az olmasından dolayı **PB**, **BB** kabuklarına ait yansımalar daha düşük şiddette gözlenmektedir. XRD verileri **PB@MF**, **BB@MF** ve **CaPB@MF** kompozitlerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

4.3.2.SEM Analizi



Şekil 4.38. (a) **PB@MF** , (b) **BB@MF** örneklerinin SEM görüntüleri

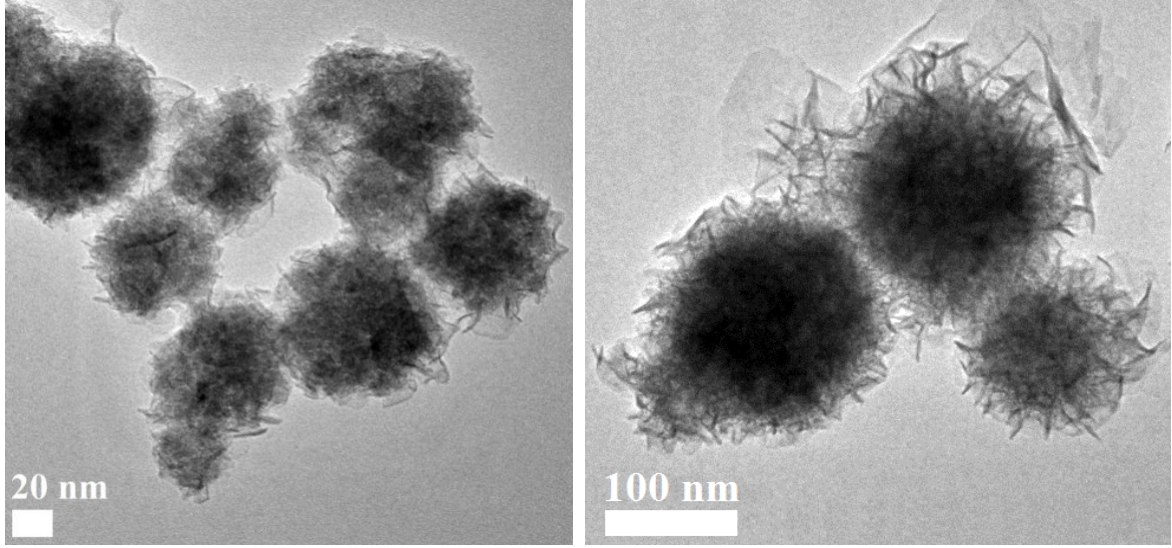


Şekil 4.39. **Ca02PB@MF** örneğinin SEM görüntüsü

SEM analizleri, **PB@MF**, **BB@MF**, **Ca02PB@MF** nano kompozitlerinin morfoloji ve parçacık büyüklüğü gibi özelliklerinin benzer olduğunu; farklı organik asit ve farklı katyon kullanılmasının morfolojide ve kaplama işleminde önemli bir farklılığa neden olmadığını gösterdi.

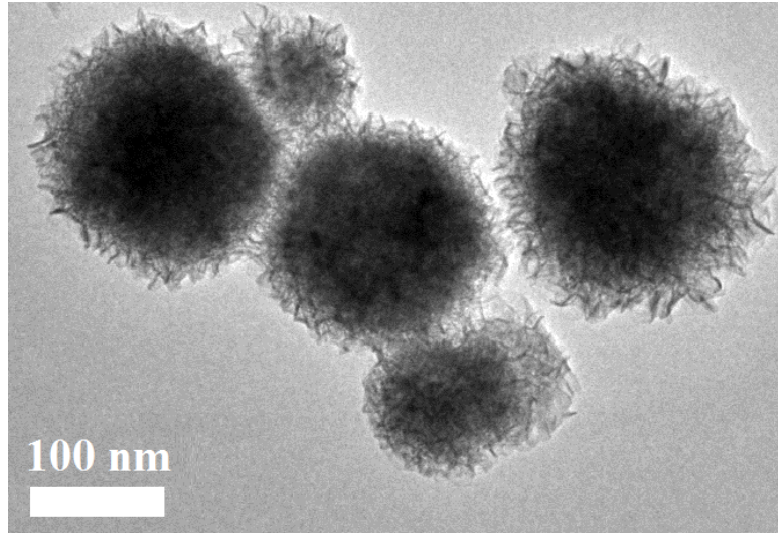
4.3.3. TEM Analizi

Şekil 4.40.'daki TEM görüntülerinde bütirik asit ve propiyonik asit kullanılarak sentezlenen nano kompozitlerde **MF** çekirdeğinin üzerinin homojen bir şekilde kaplandığı gözlemlendi. SEM görüntüsünden öngörüldüğü üzere, organik asit türünün "morfolojide ve kaplama işleminde önemli bir farklılık olmadığı" yaklaşımı desteklendi. Kaplama kalınlığının yaklaşık ~20 nm olduğu gözlemlendi. HCl ile hazırlanan önceki kompozitlerle karşılaştırıldığında burada kaplamanın daha düzgün olduğu ve kabuk kalınlığının daha ince ve homojen olduğu söylenebilir.



a

b

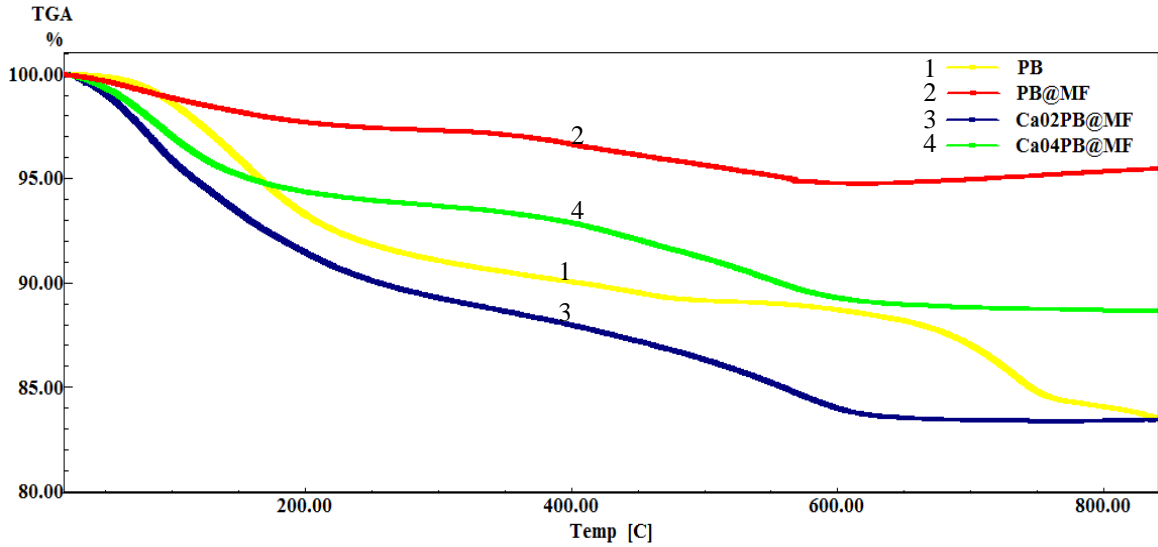


c

Şekil 4.40. (a) **PB@MF** , (b) **BB@MF**, (c) **CaPB@MF** serisinin TEM görüntüleri

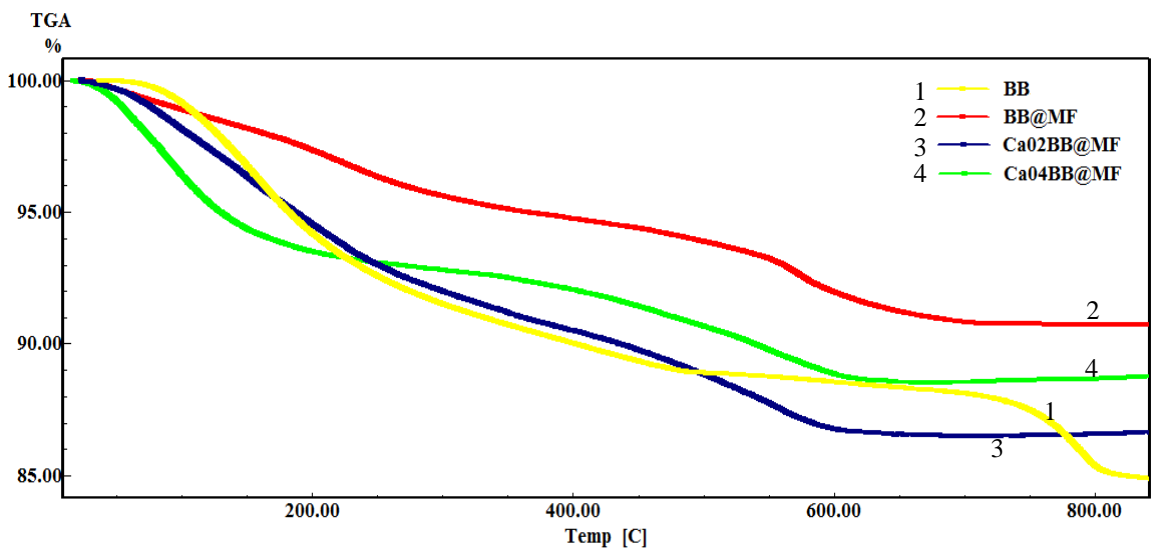
4.3.4. TGA Analizi

Şekil 4.41 ve 4.42' deki organik asitlerle hazırlanan ve Ca-birnesit ve kompozitlerin TGA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.41. PB, PB@MF, Ca02PB@MF ve Ca04PB@MF' nin TGA eğrileri

Diğer birnesit bazlı nanokompozitler için verilmiş olan TGA eğrilerinde olduğu gibi, 200°C ye kadar (PB: %6.73, PB@MF: %2.30, Ca02PB@MF: %8.56, Ca04PB@MF: %5.67) birnesit yüzeyine adsorblanmış su kaybı, 200°C - 400°C arası (PB:%3.24, PB@MF: %1.05, Ca02PB@MF: %3.5, Ca04PB@MF: %1.48) saf birnesit ve kompozitteki birnesit için tabakalar arasındaki suyun kaybı devam etmektedir. 500°C' den sonraki kütle kaybı (PB: %5.98, PB@MF: %1.35, Ca02PB@MF: %4,59, Ca04PB@MF:%4.17) için; kabukta $2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ [66] ve 700 °C nin üzerinde çekirdekte $2\text{MnFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ dönüşümleri kabul edilmiştir.

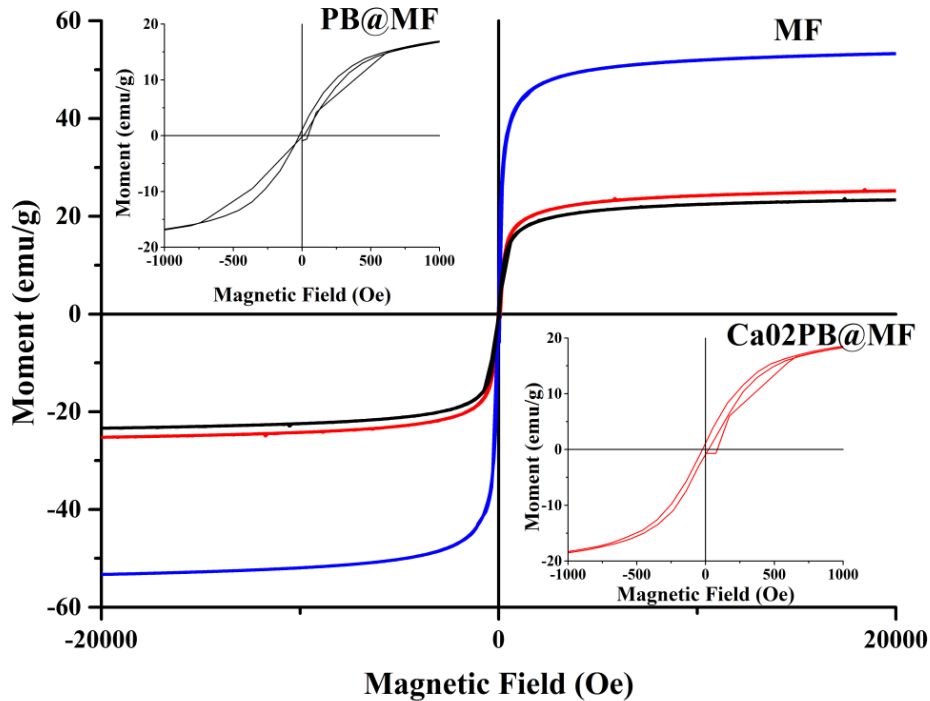


Şekil 4.42. BB, BB@MF, Ca02BB@MF ve Ca04BB@MF' nin TGA eğrileri

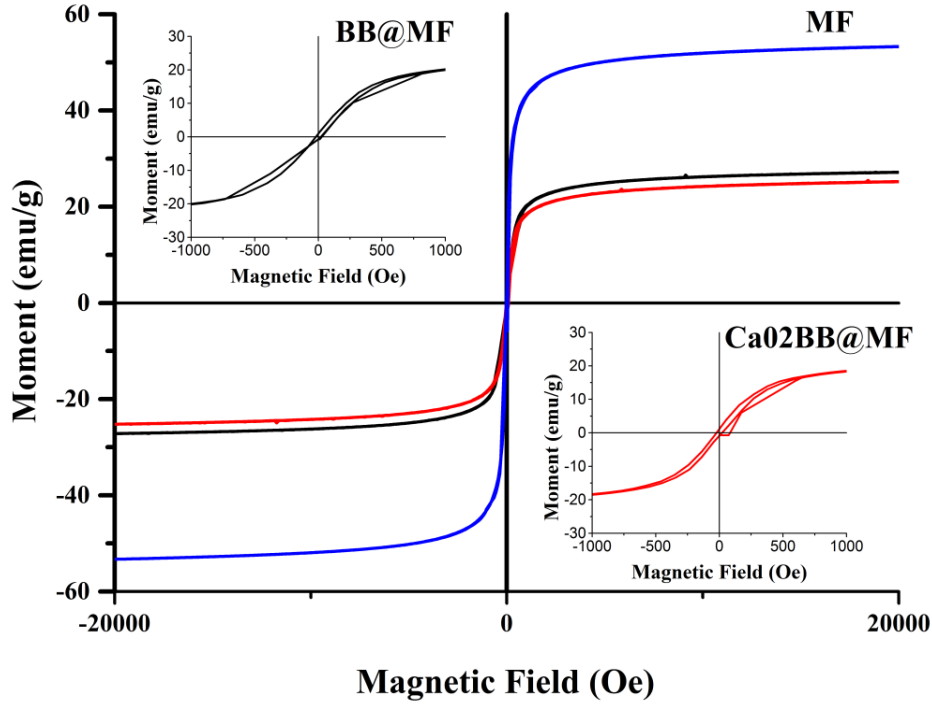
Benzer davranış bütirik asitle hazırlanmış birnesit ve kompozitlerde de gözlemlendi. 200°C ye kadar (**BB**:%5.81, **BB@MF**:%2.65, **Ca02BB@MF**:%5.48, **Ca04BB@MF**:%6.51) birnesit yüzeyine adsorblanmış su kaybı, 200°C - 400°C arası (**BB**:%4.17, **BB@MF**:%2.61, **Ca02BB@MF**:%4.03, **Ca04BB@MF**:%1.44) saf birnesitin ve kabuktaki birnesit için tabakalar arası su kaybı devam etmektedir. 500°C' den sonraki kütle kaybı (**BB**:%4.6 5, **BB@MF**: %4.02, **Ca02BB@MF**: %3.91, **Ca04BB@MF**: %3.38) yüksek sıcaklıklarda kabuk ve çekirdeğin farklı oksit formlarına dönüşümü sırasındaki oksijen kaybından ileri gelmektedir.

4.3.5. VSM Analizi

Şekil 4.43. ve Şekil 4.44' deki **MF**, **PB@MF**, **Ca02PB@MF**, **BB@MF** ve **Ca02BB@MF** örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen manyetizasyon eğrilerini göstermektedir. Doyum manyetizasyonu değerleri **MF** için 50 emu/g, **PB@MF** için 23 emu/g, **Ca02PB@MF** için 24 emu/g, **BB@MF** için 27 emu/g, **Ca02BB@MF** için 25 emu/g olarak ölçülmüştür. Mangan oksit kabuğunun katkısıyla nanokompozitte manyetik özellikli **MF** çekirdeğinin mol kesri azalmakta ve bu da doyum manyetizasyonunun azalmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.43. **MF**, **PB@MF** ve **Ca02PB@MF**' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri



Şekil 4.44. MF, BB@MF ve Ca02BB@MF' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri

MF, PB@MF, Ca02PB@MF, BB@MF ve Ca02BB@MF örneklerinin manyetizasyon eğrilerinde gözlenen minimal histeresis ve küçük mıknatıslanma güdergenlikleri kompozitlerin yumuşak ferromanyetizma özelliğine işaret etmektedir. Organik asitle sentez yönteminin ve kompozitlerdeki K^+ ve Ca^{2+} iyonlarının manyetizasyon değerlerine fazla bir etkisi olmadığı, manyetik özelliğin çekirdek/kabuk oranıyla ilişkili olduğu tekrar gözlemlendi.

4.3.6. PB, PB@MF, Ca02PB@MF, Ca04PB@MF, BB, BB@MF, Ca02BB@MF ve Ca04BB@MF Kompozitlerinin Kimyasal Bileşimi

ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen Ca, K, Mn ve Fe içerikleri temel alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda

PB için: $K_{0,32}MnO_2 \cdot 0,54 H_2O$

PB@MF için: $1,95 \{ K_{0,1}MnO_2 \cdot 0,23 H_2O \} @ MnFe_2O_4$

Ca02PB@MF için : $2,17 \{ K_{0,034} Ca_{0,054} MnO_2 \cdot 0,42 H_2O \} @ MnFe_2O_4$

Ca04PB@MF için : $2,27 \{ K_{0,05} Ca_{0,1} MnO_2 \cdot 0,37 H_2O \} @ MnFe_2O_4$

BB için: $K_{0,29}MnO_2 \cdot 0,43 H_2O$

BB@MF için: $2,14 \{ K_{0,1}MnO_2 \cdot 0,17 H_2O \} @ MnFe_2O_4$

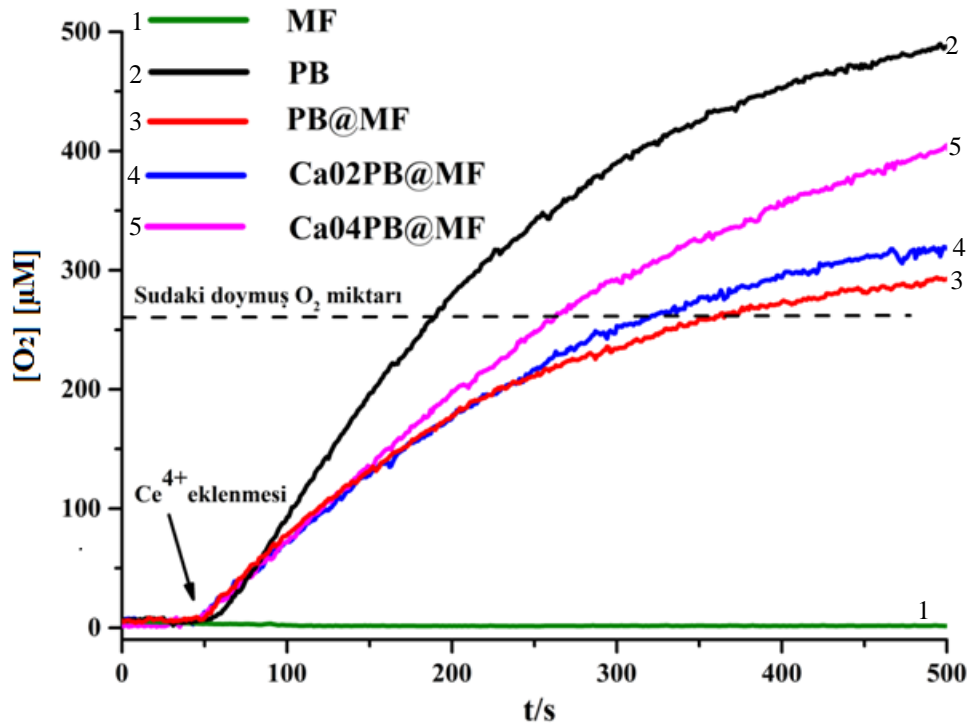
Ca02BB@MF için: $2,14\{K_{0,04}Ca_{0,06}MnO_2 \cdot 0,36 H_2O\}@MnFe_2O_4$

Ca04BB@MF için: $2,23\{K_{0,04}Ca_{0,12}MnO_2 \cdot 0,23 H_2O\}@MnFe_2O_4$

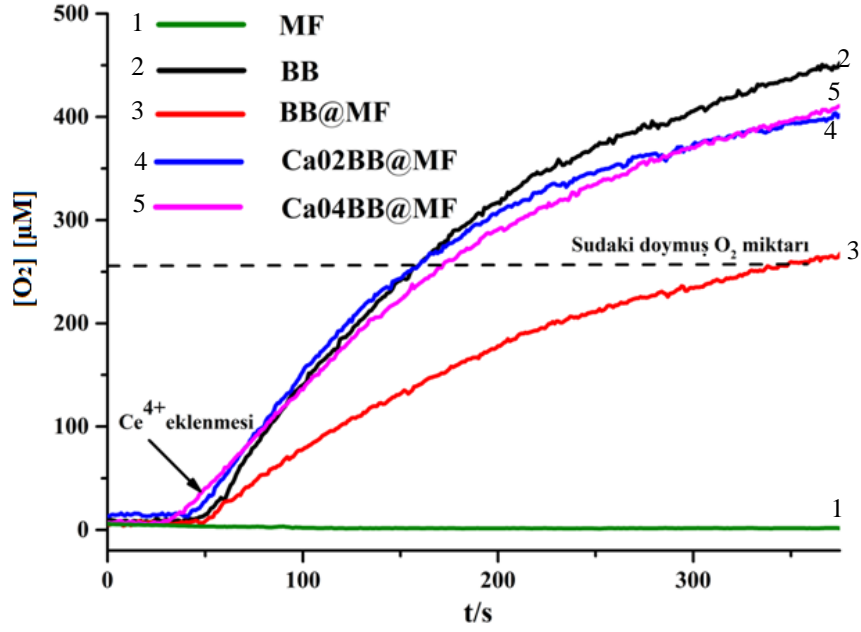
kimyasal bileşimleri bulundu (Tablo 4.3).

4.3.7. Katalitik Test Sonuçları

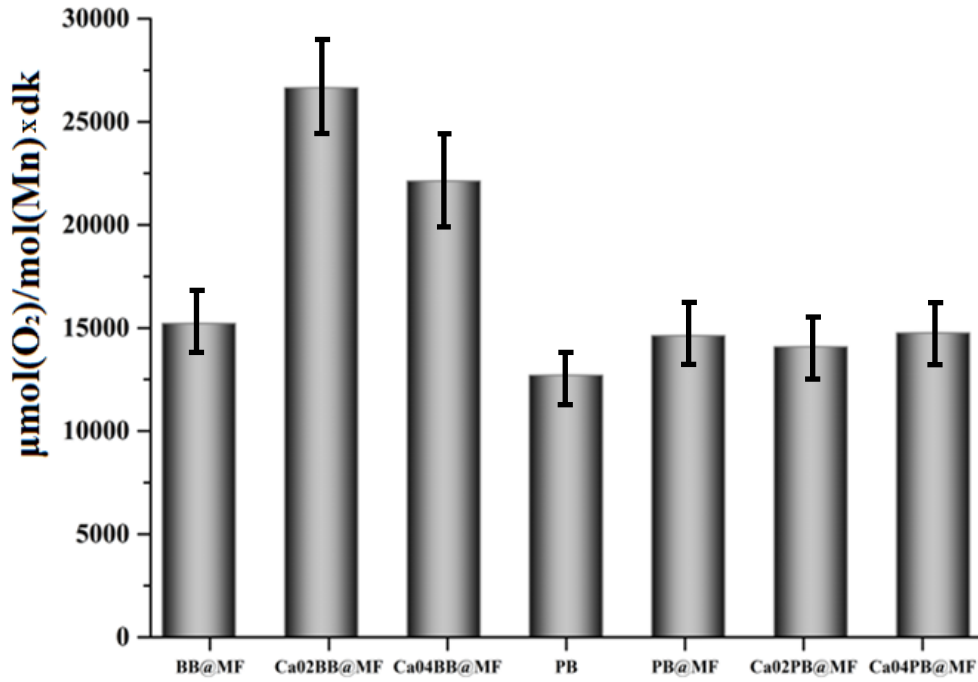
Şekil 4.44 ,Şekil 4.45 ve Şekil 4.46 da bütirik ve propiyonik asit ile sentezlenmiş birnesitler (**PB** ve **BB**), bunlardan hazırlanan nanokompozitler (**PB@MF**, **Ca02PB@MF**, **Ca04PB@MF**, **BB@MF**, **Ca02BB@MF**, **Ca04BB@MF** ve **CP@MH**) ve saf **MF** çekirdeğinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.45. **MF**, **PB**, **PB@MF**, **Ca02PB@MF** ve **Ca04PB@MF** ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C'de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 μL 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).

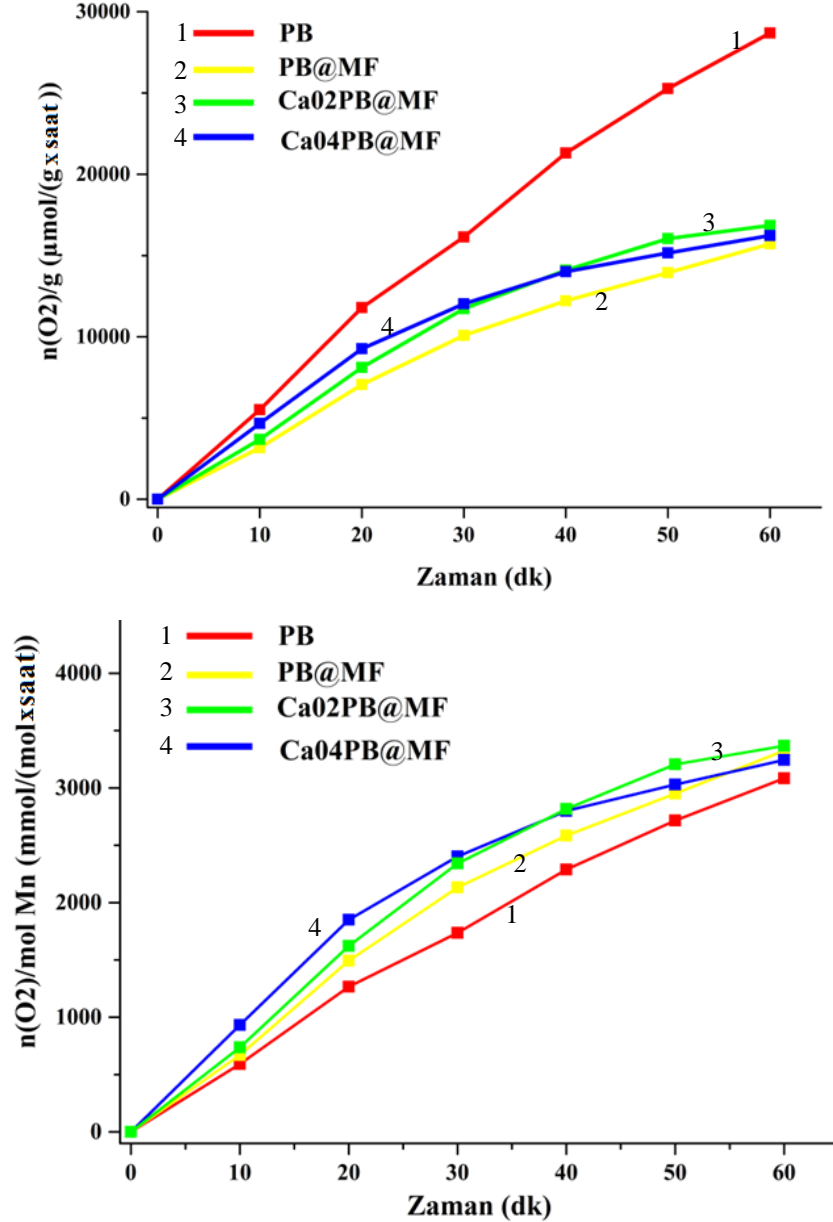


Şekil 4.46. MF, BB, BB@MF, Ca02BB@MF ve Ca04BB@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C' de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 μ L 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).

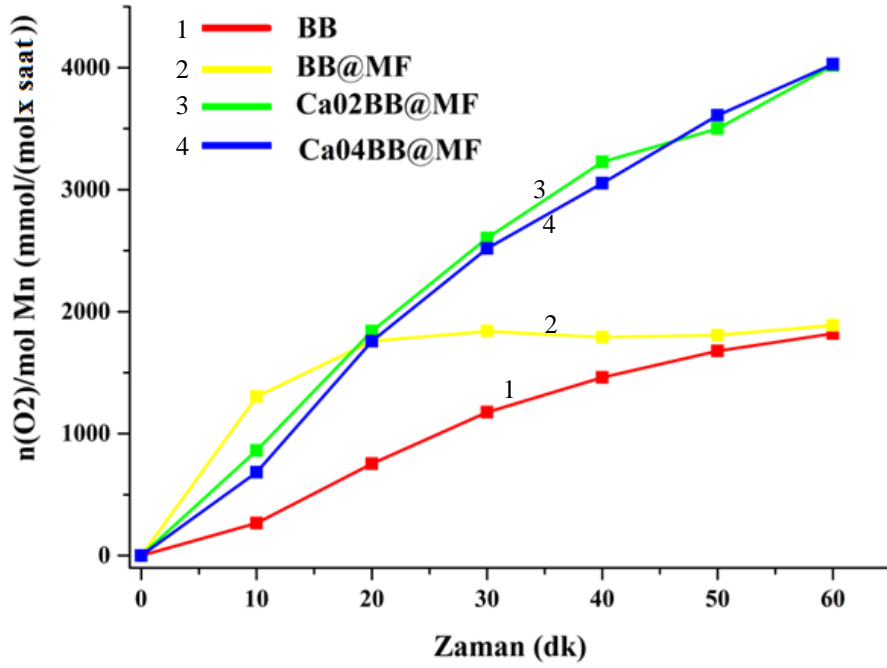
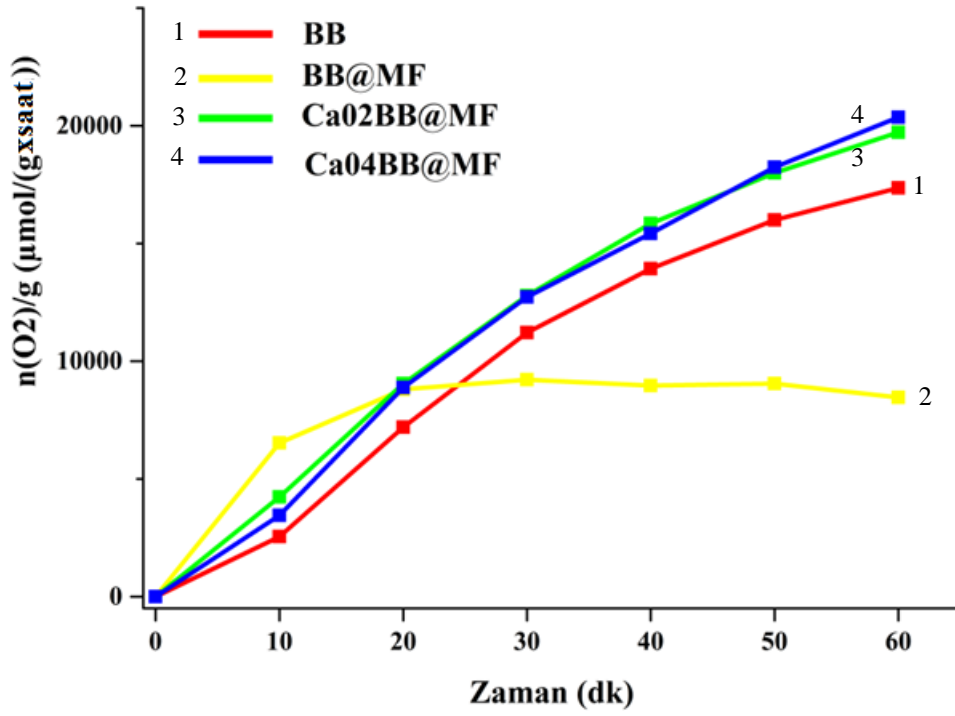


Şekil 4.47. PB, PB@MF, Ca02PB@MF, Ca04PB@MF BB, BB@MF, Ca02BB@MF ve Ca04BB@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C'de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 μ L 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü) (bar = \pm %10 deneysel hatayı gösterir)

Organik asit yöntemiyle hazırlanan birnesit ve nanokompozitlerinin de suyun katalitik yükseltgenmesinde aktif oldukları görüldüğü için detaylı katalitik ölçümler GC-TCD sistemiyle alındı ve sonuçlar Bölüm 5’de tartışıldı.



Şekil 4.48. PB, PB@MF, Ca₀₂PB@MF ve Ca₀₄PB@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (GC-TCD sistemiyle, 40 °C' de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 μL 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).



Şekil 4.49. BB, BB@MF, Ca02BB@MF ve Ca04BB@MF ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (GC-TCD sistemiyle, 40 °C' de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 µL 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü)

Tablo 4.3. Organik asit ile hazırlanan birnesit-demir oksit nanokompozitlerinin kimyasal bileşimleri^a, bazı karakteristik özellikleri ve katalitik test sonuçları

| Kod | Birnesit Serisi (organik asitli) Formülasyonu | %Mn | %Fe | %K | %Ca | BET m ² g ⁻¹ | Clark Kat. Hızı μM O ₂ / (min×mol(Mn)) | GC-TCD Kat. Hızı n(O ₂)/mol Mn mmol/(mol×saat) |
|------------------|--|-------------------|------------------|------------------|----------------|------------------------------------|---|--|
| PB | K _{0,32} MnO ₂ ·0,54 H ₂ O | 51.12 (50.33) | - | 11.50 (11.43) | - | 9.6 | 12702 | 2968 |
| PB@MF | 1,95 { K _{0,1} MnO ₂ ·0,23 H ₂ O } @MnFe ₂ O ₄ | 39.51 (38.97) | 27.09 (26.86) | 1.82 (1.82) | - | 58 | 14625 | 3400 |
| Ca02PB@MF | 2,17 { K _{0,034} Ca _{0,054} MnO ₂ ·0,42H ₂ O } @MnFe ₂ O ₄ | 39.834 (39.28) | 25.41 (25.19) | 0.65 (0.64) | 1.06 (1.05) | 108 | 14081 | 3350 |
| Ca04PB@MF | 2,27 { K _{0,05} Ca _{0,1} MnO ₂ ·0,37 H ₂ O } @MnFe ₂ O ₄ | 39.76 (39.39) | 24.55 (24.49) | 0.98 (0.97) | 2.22 (1.99) | 29.7 | 14760 | 3900 |
| BB | K _{0,29} MnO ₂ ·0,43 H ₂ O | 52.42 (51.83) | - | 11.14 (10.67) | - | 15.5 | 14147 | 1954 |
| BB@MF | 2,14 { K _{0,1} MnO ₂ ·0,17 H ₂ O } @MnFe ₂ O ₄ | 40.57 (39.99) | 26.14 (25.88) | 1.79 (1.93) | - | 53 | 15216 | 1700 |
| Ca02BB@MF | 2,14 { K _{0,04} Ca _{0,06} MnO ₂ ·0,36 H ₂ O } @MnFe ₂ O ₄ | 39.79 (39.29) | 25.64 (25.43) | 0.83 (0.76) | 1.14 (1.17) | 100.4 | 26639 | 4200 |
| Ca04BB@MF | 2,23 { K _{0,04} Ca _{0,12} MnO ₂ ·0,23 H ₂ O } @MnFe ₂ O ₄ | 40.41 (39.61) | 25.28 (24.93) | 0.79 (0.77) | 2.46 (2.39) | 28.9 | 22117 | 3367 |

^a önerilen formüllere göre hesaplanan değerler parantezlerin içinde verilmiştir.

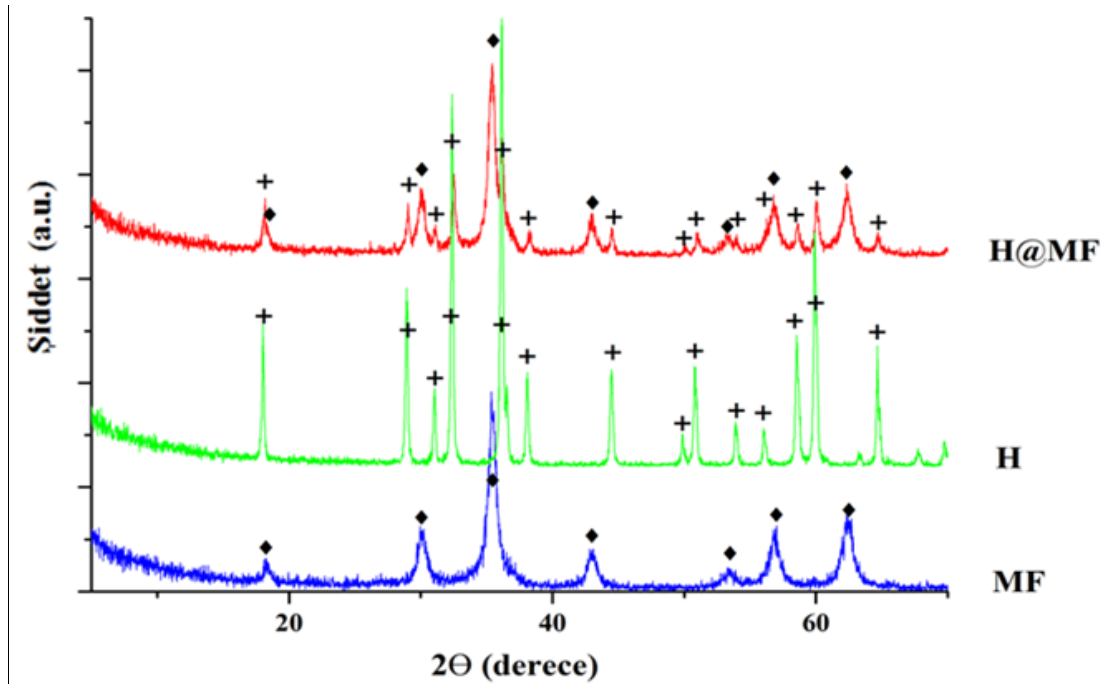
Tablo 4.3 deki formüllerin hesabında ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içeriklerinin yanısıra TGA dan belirlenen su içerikleri ve toplam kütle kaybı da dikkate alınmıştır. Tablo 4.1. de verilen formülasyonlar ile karşılaştırıldığında; burada da deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki uyum kompozit tipi malzemeler için oldukça iyi kabul edilebilir. Bununla beraber TGA'da kütle kaybı sıcaklık aralıklarının net bir şekilde belirlenmesindeki güçlük nedeniyle daha düşük aktivite gösteren kriptomelan ve hausmanit kompozitlerinin formüllerinin çıkarılmasında Tablo 4.1. deki gibi sadece metal içerikleri kullanılarak daha pratik hesaplamalar yapıldı.

4.4. Hausmanit@Demir Oksit Kompozitlerinin Analizleri ve Katalitik Test

Çalışmaları

4.4.1. H@MF

4.4.1.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi

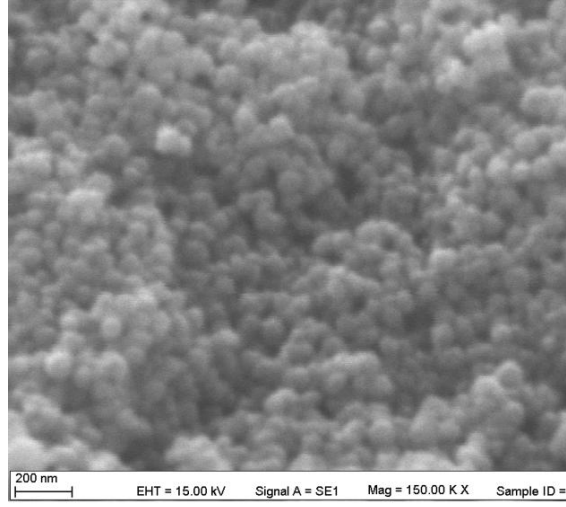


Şekil 4.50. H, MF ve H@MF' nin XRD desenleri

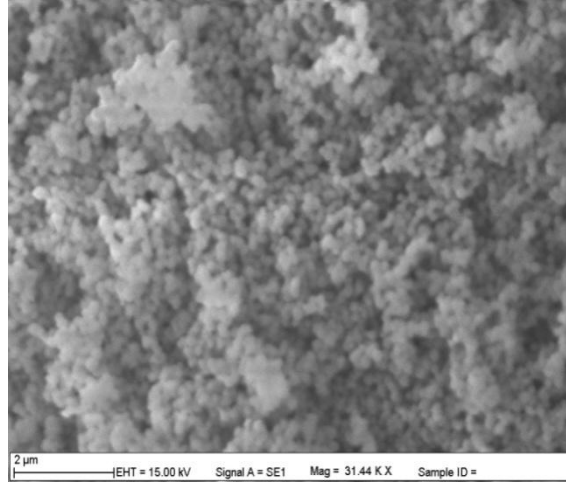
MF ve hidrotermal yöntemle sentezlenen H ve H@MF örneklerinin toz XRD desenleri Şekil 4.50' de görülmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen nanokompozit örneğinin ve saf H çekirdeğinin kristalin olduğunu gösterdi. H kabuğu için toz XRD kırınım desenindeki 4.94 (101), 3.08 (112), 2.88 (200), 2.76 (103), 2.48 (202), 2.36 (004),

2.03 (220), 1.83 (204), 1,79 (105), 1.57 (321), 1.54 (224) yansımaları literatürde hausmanit (kübik spinel Mn_3O_4) için verilen JCPDS24-0734 kart numarasındaki değerler ile örtüşmektedir. **H@MF** nanokompozit örneğinin XRD deseninde, hem **MF** çekirdeğinin ve hem de Mn_3O_4 kabuğunun karakteristik yansımaları birlikte gözlenmektedir. XRD verisi **H@MF** kompozitinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

4.4.1.2. SEM Analizi



a

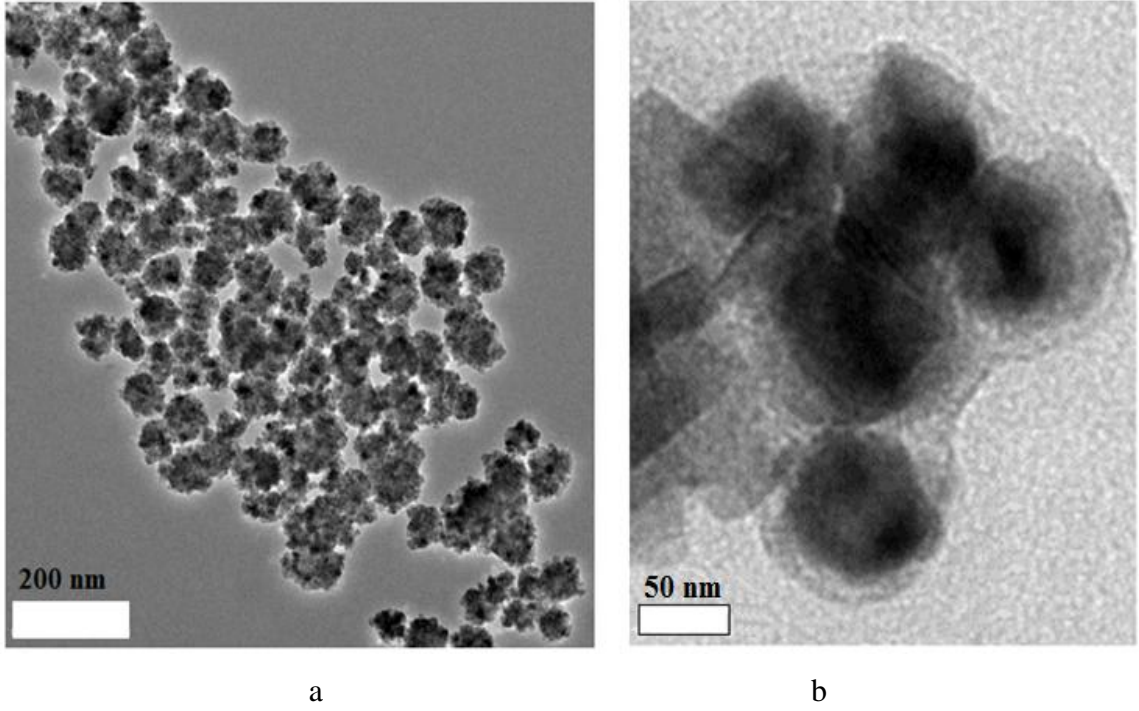


b

Şekil 4.51. (a) **MF** ve (b) hidrotermal yöntemle hazırlanan **H@MF** kompozitinin SEM görüntüleri

Şekil 4.51' de verilen SEM görüntüleri, **H@MF** kompozitinde **MF** çekirdeği etrafında homojen bir kaplama olduğunu göstermekle beraber morfolojik detaylar hakkında yeterli bilgi TEM analizleri ile elde edildi.

4.4.1.3. TEM Analizi

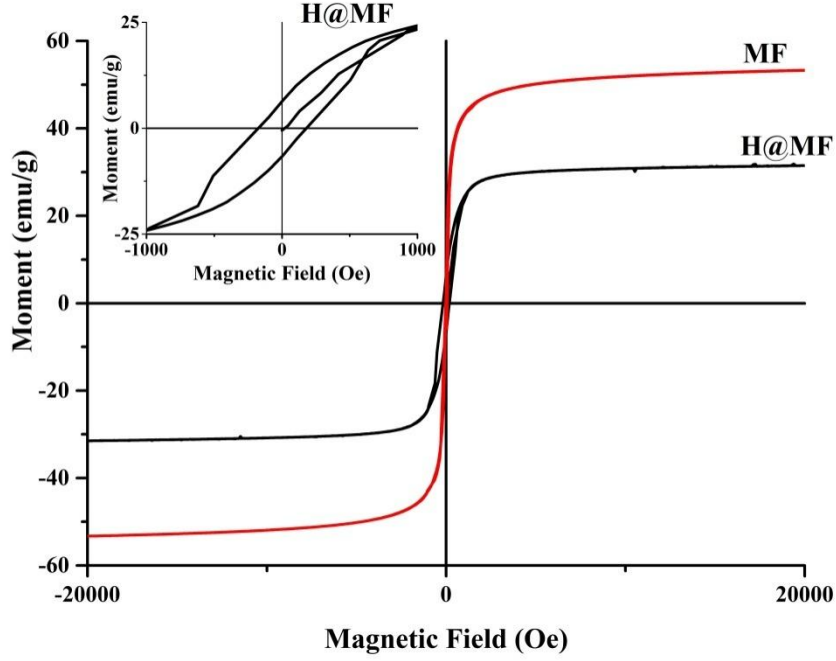


Şekil 4.52. (a) **MF** ve (b) hidrotermal yöntemle hazırlanan **H@MF** kompozitinin TEM görüntüleri

Şekil 4.52' de verilen **H@MF** kompozitinin TEM görüntüsü, 50-60 nm boyutundaki **MF** çekirdeklerinin homojen bir şekilde ≈ 10 nm kalınlığında hausmanit kabuğu ile kaplandığını ve küresel morfolojide olduğunu gösterdi.

4.4.1.4. VSM Analizi

Şekil 4.53. **MF** ve **H@MF** örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen manyetizasyon eğrilerini göstermektedir. Doyum manyetizasyonu değerleri **MF** için 50 emu/g, **H@MF** için 32 emu/g olarak ölçülmüştür. Mangan oksit kabuğunun katkısıyla nanokompozitte manyetik özellikli **MF** çekirdeğinin mol kesri azalmakta ve bu da doyum manyetizasyonunun azalmasına yol açmaktadır.

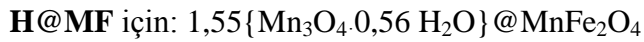


Şekil 4.53. MF ve H@MF' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri

MF ve H@MF' nin manyetizasyon eğrilerinde gözlenen minimal histeresis ve küçük mıknatıslanma gidergenlikleri kompozitlerin yumuşak ferromanyetizma özelliğine işaret etmektedir.

4.4.1.5. H@MF Kompozitinin Kimyasal Bileşimi

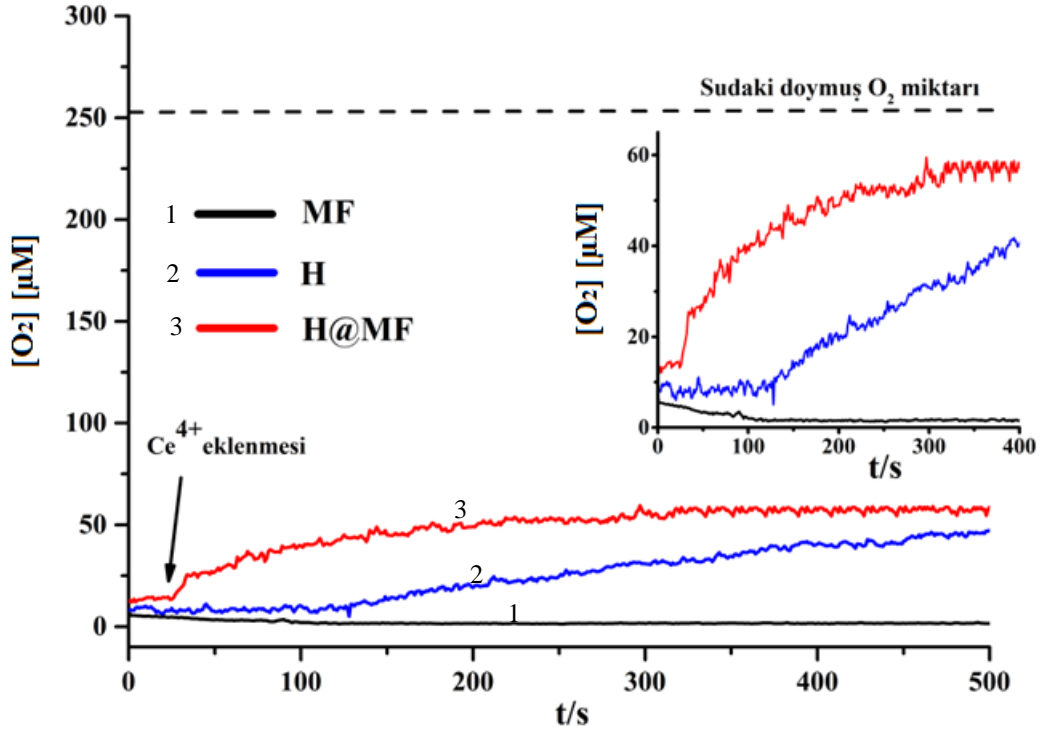
ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içerikleri temel alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda



kimyasal bileşimi bulundu (Tablo 4.3).

4.4.1.6. Katalitik Test Sonuçları

Şekil 4.54' de, hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş Hausmanit (**H**), bundan hazırlanan nanokompozit (**H@MF**) ile saf **MF** çekirdeğinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

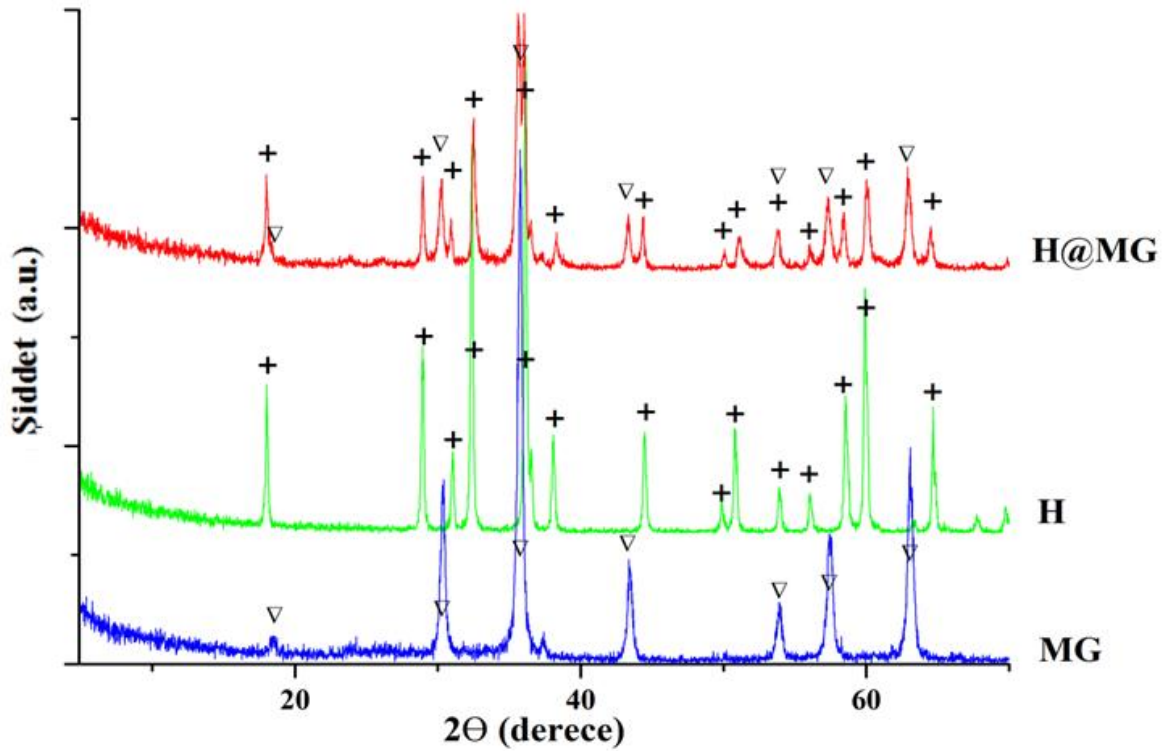


Şekil 4.54. **MF**, **H** ve **H@MF** ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C'de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 µL 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).

Şekilden görüldüğü gibi; **H** ve **H@MF** örneklerinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri çok düşüktür.

4.4.2. H@MG

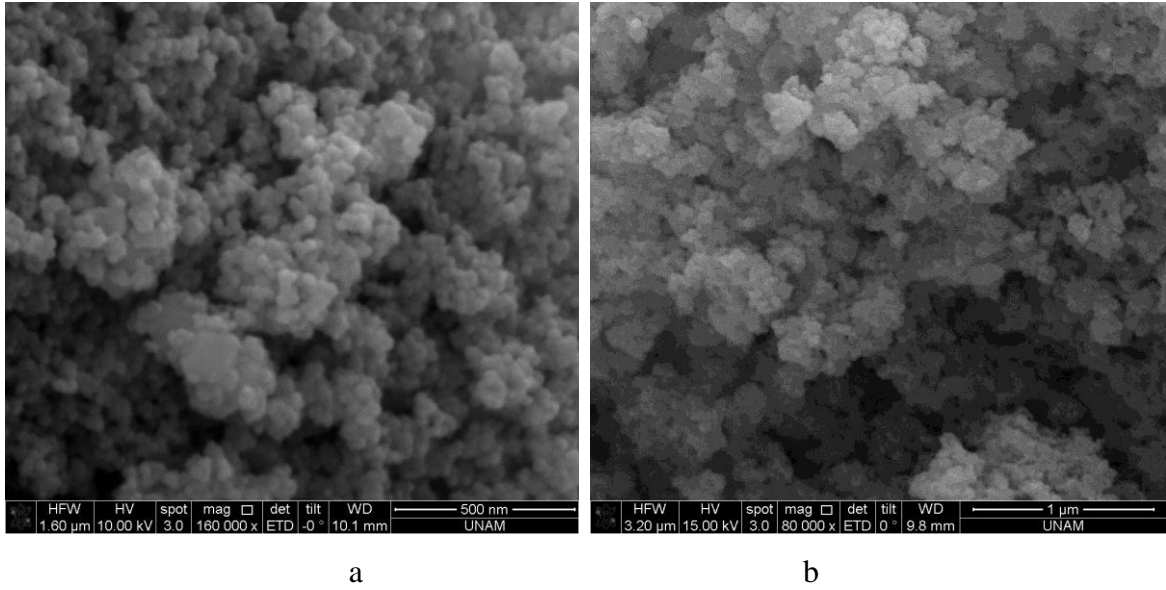
4.4.2.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi



Şekil 4.55. **H**, **MG** ve **H@MG**' nin XRD desenleri

Ticari **MG** ve hidrotermal yöntemle sentezlenen **H** ve **H@MG** örneklerinin toz XRD desenleri Şekil 4.55' de görülmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen nanokompozit örneğinin kristalin olduğunu göstermektedir. **H@MG** nanokompozit örneğinin XRD deseninde, hem **MG** çekirdeğinin ve hem de Mn_3O_4 kabuğunun karakteristik yansımaları birlikte gözlenmektedir. XRD verisi **H@MG** kompozitinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

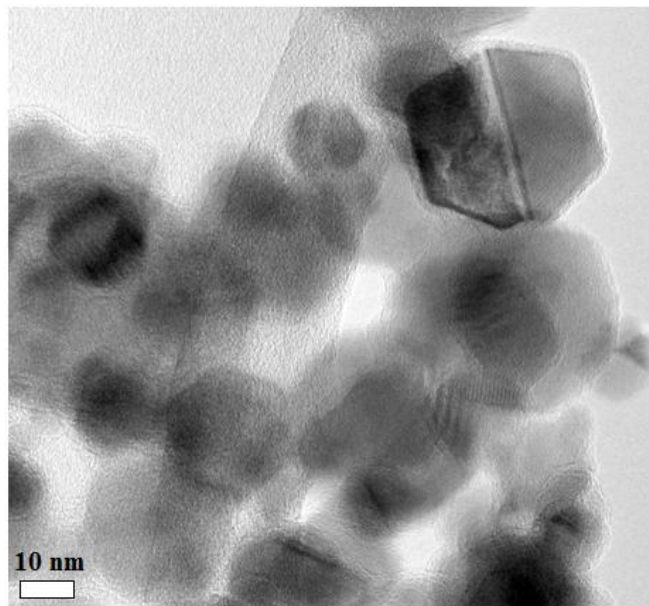
4.4.2.2. SEM Analizi



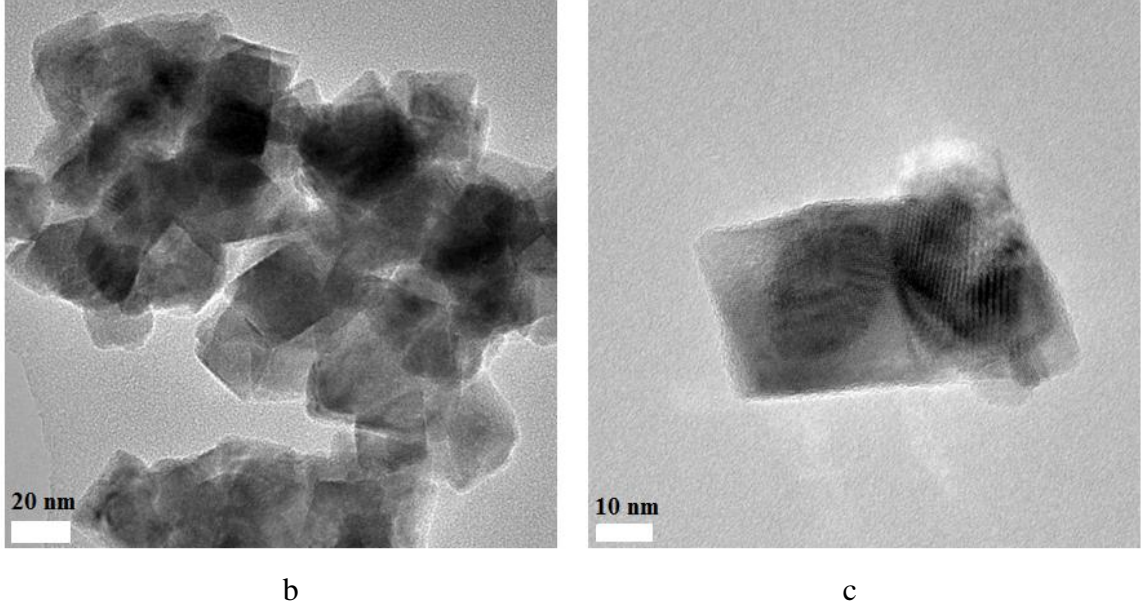
Şekil 4.56. (a) Ticari **MG** ve (b) hidrotermal yöntemle hazırlanan **H@MG** kompozitinin SEM görüntüleri

SEM analizleri, küresel gibi görünen **MG** taneciklerinin kaplama işleminden sonra homojen dağılım gösteren polihedral taneciklere dönüştüğünü gösterdi.

4.4.2.3. TEM Analizi



a

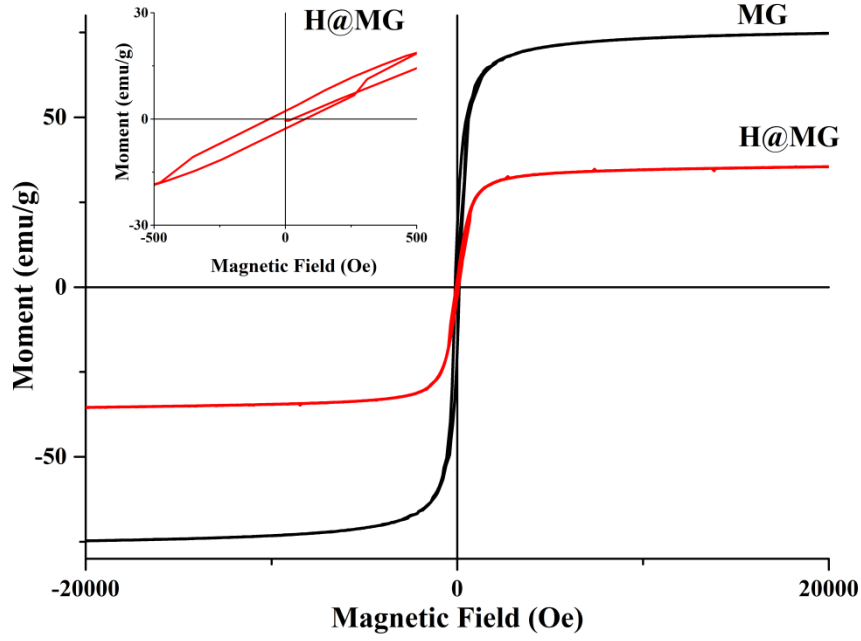


Şekil 4.57. (a) Ticari **MG** ve (b,c) hidrotermal yöntemle hazırlanan **H@MG** kompozitinin TEM görüntüleri

Polihedral/kübik **MG** taneciklerinin yaklaşık 5-10 nm arasındaki hausmanit kabuğuyla yine polihedral/kübik şekilde kaplandığı görüldü. **MG** ve **H** benzer kristal yapıda (kübik spinel) olduklarından TEM görüntülemeye kontrast farkı gözlenmesi oldukça zordur. O nedenle bu örnekte tek tip parçacık şekli görülmesine rağmen çekirdek kabuk yapısı genel görüntüde gözlenemedi, ancak tanecik üzerinden TEM' de teknik ayarlama yapıldıktan sonra (c) deki görüntü kaydedilebildi.

4.4.2.4. VSM Analizi

Şekil 4.58. **MG** ve **H@MG** örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen manyetizasyon eğrilerini göstermektedir. Doymuş manyetizasyonu değerleri **MG** için 73 emu/g, **H@MG** için 36 emu/g olarak ölçülmüştür. Mangan oksit kabuğunun katkısıyla nanokompozitte manyetik özellikli **MG** çekirdeğinin mol kesri azalmakta ve bu da doymuş manyetizasyonunun azalmasına yol açmaktadır.

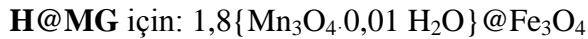


Şekil 4.58. **MG** ve **H@MG'** nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri

MG ve **H@MG'** nin manyetizasyon eğrilerinde gözlenen minimal histeresis ve küçük mıknatıslanma gidergenlikleri kompozitlerin yumuşak ferromanyetizma özelliğine işaret etmektedir.

4.4.2.5. **H@MG Kompozitinin Kimyasal Bileşimi**

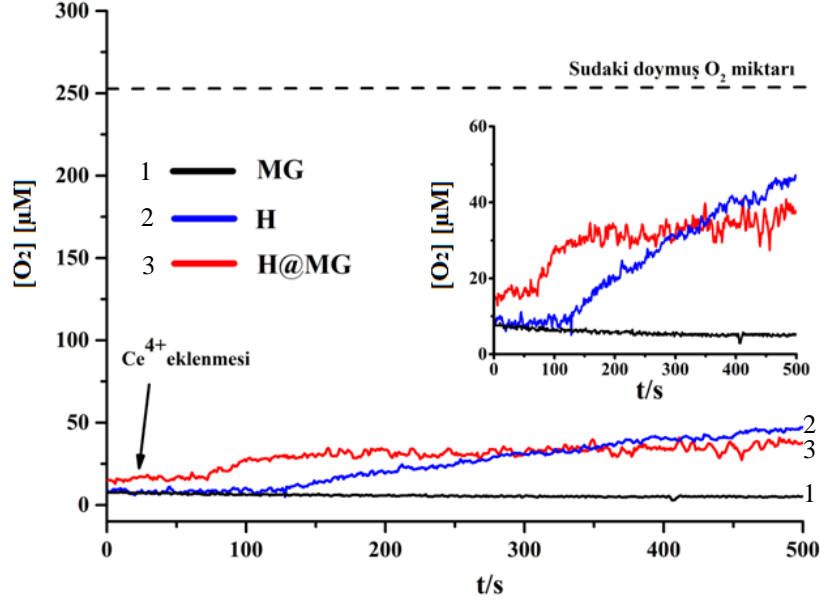
ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içerikleri ve TGA analizleriyle belirlenen H₂O içerikleri dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda



kimyasal bileşimi bulundu (Tablo 4.4).

4.4.2.6. **Katalitik Test Sonuçları**

Şekil 4.58' de, hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş Hausmanit (**H**), bundan hazırlanan nanokompozit (**H@MG**) ile saf **MG** çekirdeğinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

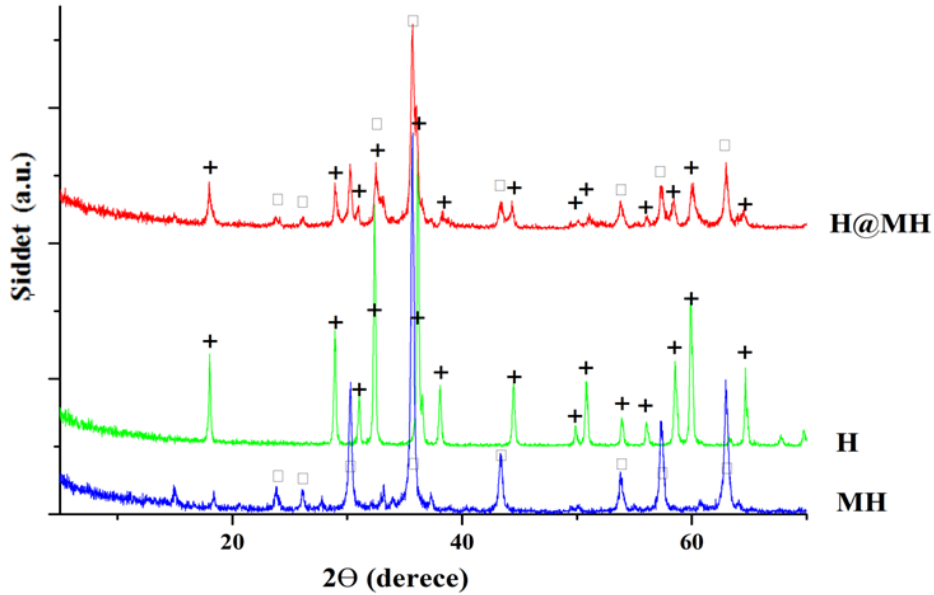


Şekil 4.59. **MG**, **H** ve **H@MG** ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C'de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 μ L 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).

Şekilden görüldüğü gibi; **H** ve **H@MG** örneklerinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri çok düşüktür.

4.4.3. H@MH

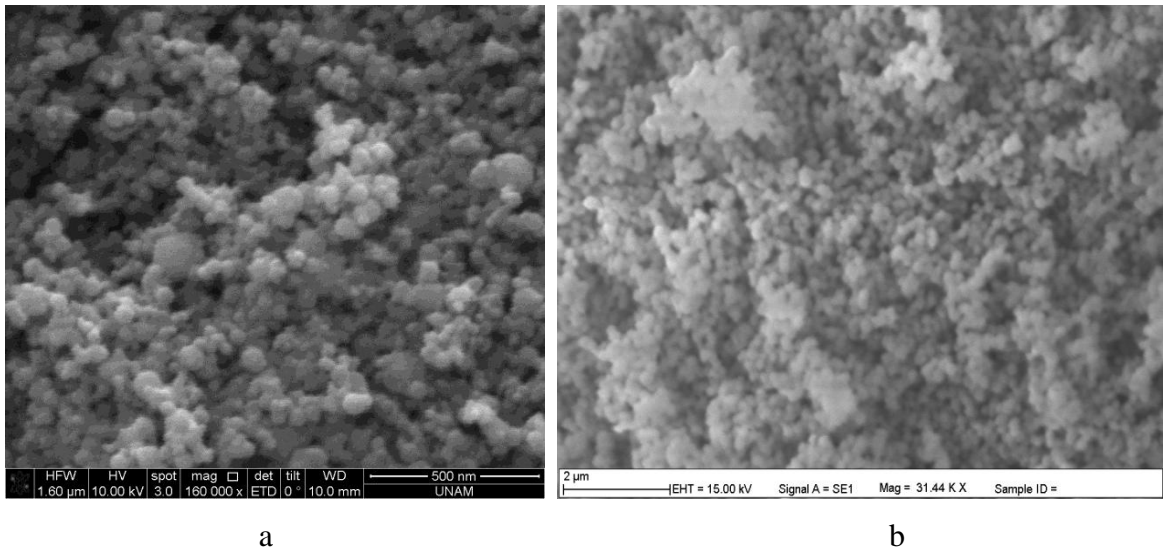
4.4.3.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi



Şekil 4.60. **H**, **MH** ve **H@MH**' nin XRD desenleri

Ticari **MH** ve hidrotermal yöntemle sentezlenen **H** ve **H@MH** örneklerinin toz XRD desenleri Şekil 4.60' da görülmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen nanokompozit örneğinin kristalin olduğunu göstermektedir. **H@MH** nanokompozit örneğinin XRD deseninde hem **MH** çekirdeğinin ve hem de Mn_3O_4 kabuğunun karakteristik yansımaları birlikte gözlenmektedir. XRD verisi **H@MH** kompozitinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

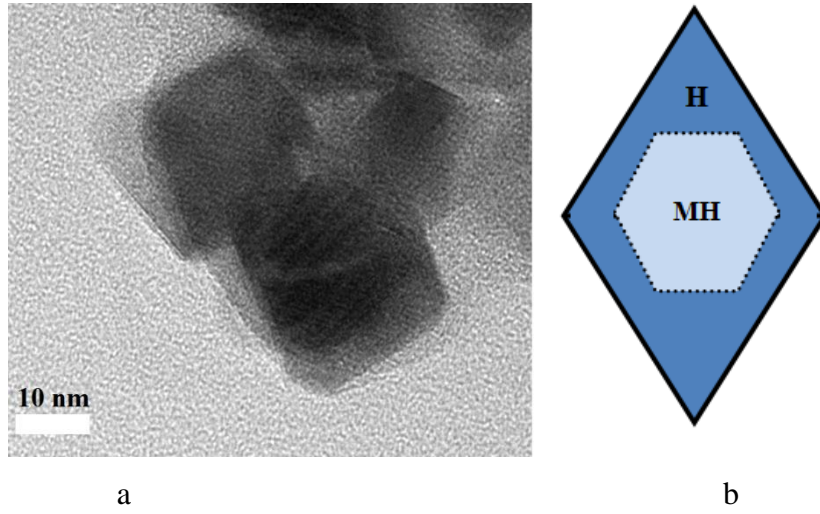
4.4.3.2. SEM Analizi



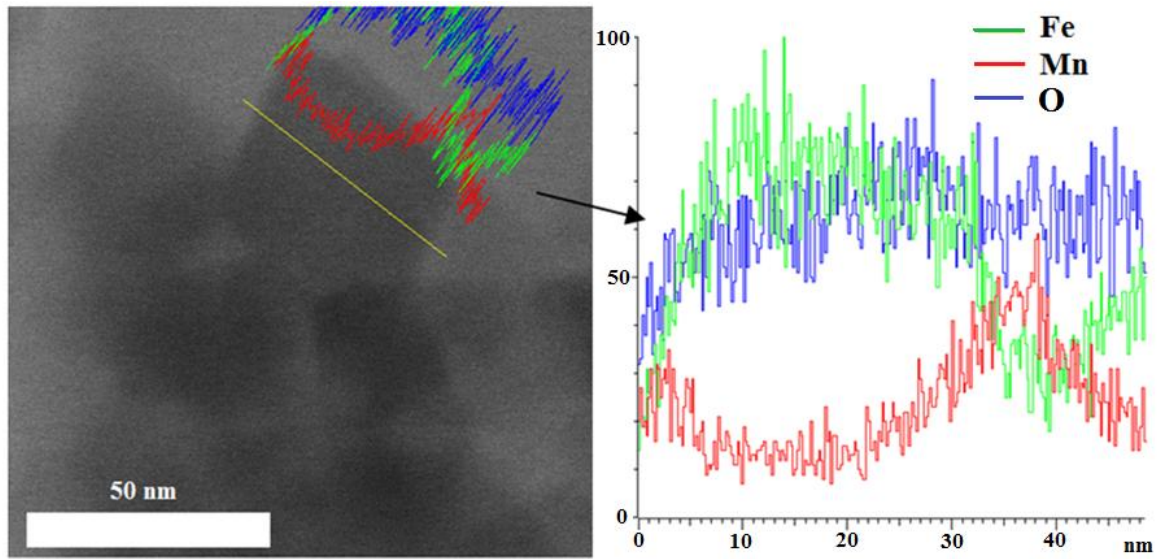
Şekil 4.61. (a) Ticari **MH** ve (b) hidrotermal yöntemle hazırlanan **H@MH** kompozitinin SEM görüntüleri

SEM analizleri kompozit parçacıklarının boyut ve şekil dağılımının homojen olduğu gösterdi. Kaplama işleminden sonra parçacık büyüklüğünde diğer kompozitlerde ($MnO_2 @FeO_x$) olduğu gibi bir artış olmadığı gözlemlendi.

4.4.3.3. TEM Analizi



Şekil 4.62. (a) Hidrotermal yöntemle hazırlanan **H@MH** kompozitinin TEM görüntüsü, (b) **H@MH** kompozit taneciğinin önerilen şematik kesit yapısı

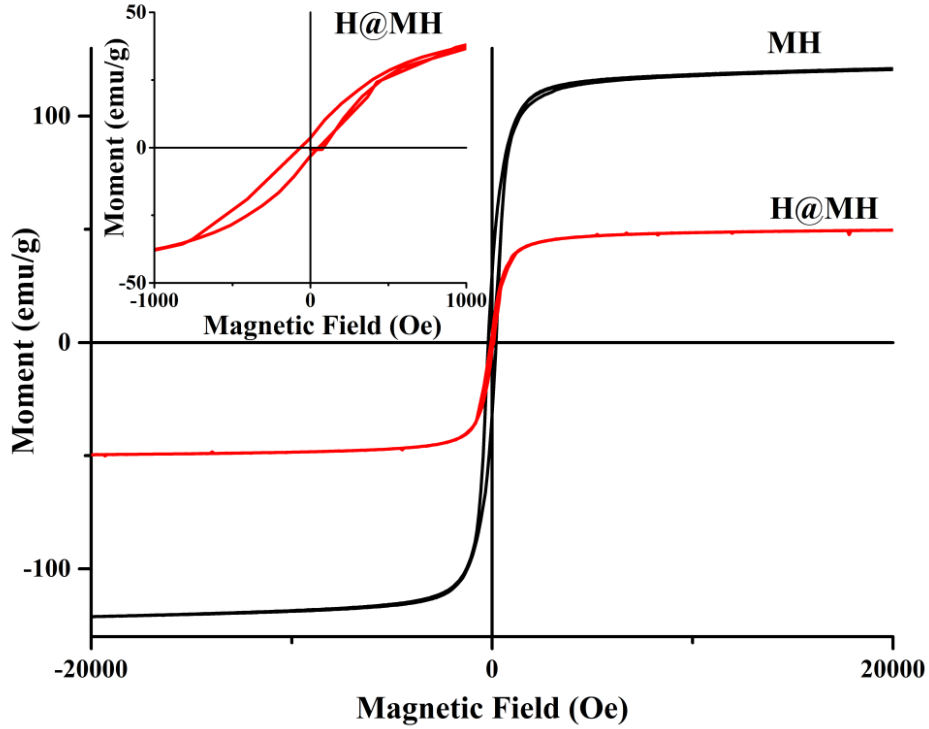


Şekil 4.63. **H@MH** kompozitinin TEM görüntüsünde çizgi analizi element dağılımı

H@MG kompozitinde olduğu gibi **H@MH** kompozitinin TEM görüntüsünde tek tip oktahedral geometrinin gözlenmesi, kompozitin sentezlendiği şeklinde yorumlandı. Bu yorumu desteklemek için yapılan çizgi analizlerinde; kabuk kısmında Mn elementinin fazla olduğu merkeze gidildikçe bu yoğunluğun azaldığı; Fe elementi için ise bu eğilimin ters yönde arttığı gözlemlendi.

4.4.3.4. VSM Analizi

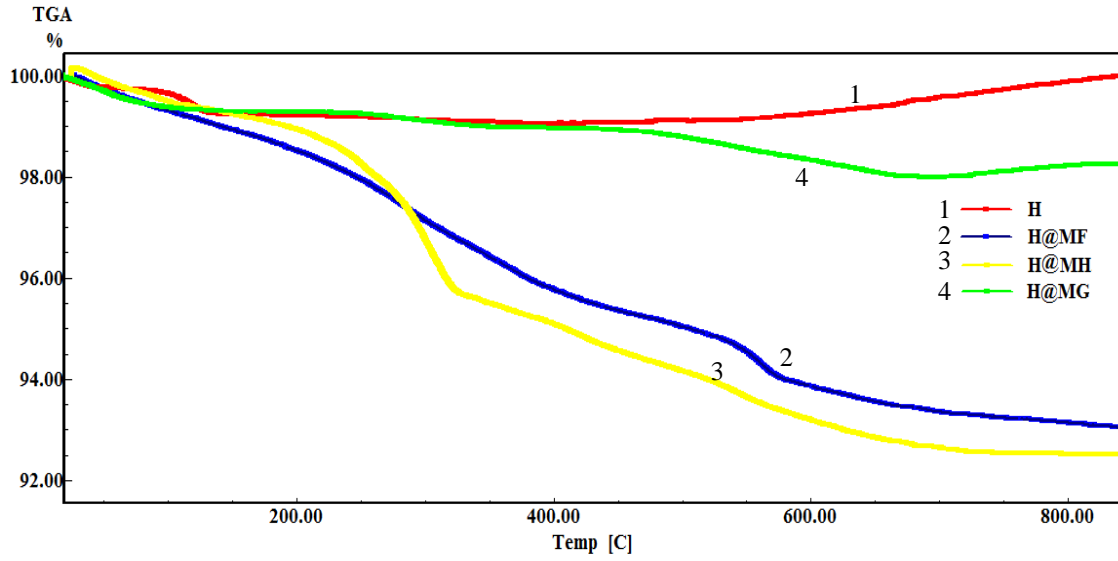
Şekil 4.59. **MH** ve **H@MH** örneklerinin oda sıcaklığında kaydedilen manyetizasyon eğrilerini göstermektedir. Doyum manyetizasyonu değerleri **MH** için 121 emu/g, **H@MH** için 50 emu/g olarak ölçülmüştür. Mangan oksit kabuğunun katkısıyla nanokompozitte manyetik özellikli **MH** çekirdeğinin mol kesri azalmakta ve bu da doyum manyetizasyonunun azalmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.64. **MH** ve **H@MH**' nin oda sıcaklığı manyetizasyon eğrileri

MH ve **H@MH**' nin manyetizasyon eğrilerinde gözlenen minimal histeresis ve küçük mıknatıslanma gidergenlikleri kompozitlerin yumuşak ferromanyetizma özelliğine işaret etmektedir.

4.4.3.5. TGA Analizi



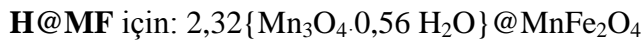
Şekil 4.65. H, H@MF, H@MH, H@MG' nin TGA eğrileri

H (Mn_3O_4) saf hali için yüzeyde adsorblanmış yaklaşık %1 lik suyun 200 °C'ye gelmeden uzaklaştığı TGA eğrisinden görülmektedir. 500 °C' de Mn_3O_4 formu MnO_2 formuna ve daha sonra 800 °C' de kararlı olan Mn_2O_3 formuna dönüşmektedir.

Kompozit örnekler için de kabuktaki değişim yukarıda anlatıldığı gibi kabul edilmiştir. Yüzeyde adsorblanmış su miktarı ise her üç kompozitte yaklaşık ~ %1-1.5 aralığındadır. Kompozitler için 800 °C' de MnO_x yapılarının tamamı Mn_2O_3 , FeO_x yapılarının tamamı Fe_2O_3 formuna dönüştüğü kabul edilmiştir. Buna göre hesaplanan toplam kütle kaybı farklı, gözlenen değer ile uyum içerisindedir. Oluşabilecek karışık oksitler göz dikkate alınmamıştır.

4.4.3.6. H@MF Kompozitinin Kimyasal Bileşimi

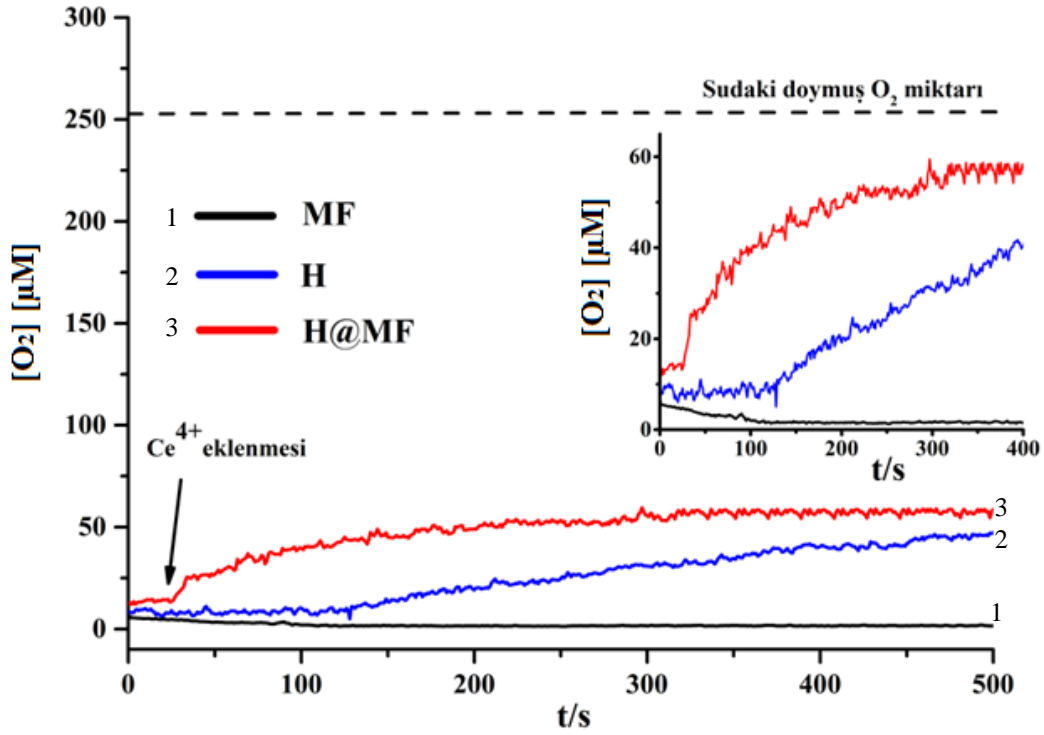
ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içerikleri ve TGA analizleriyle belirlenen H_2O içerikleri dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda



kimyasal bileşimi bulundu (Tablo 4.3).

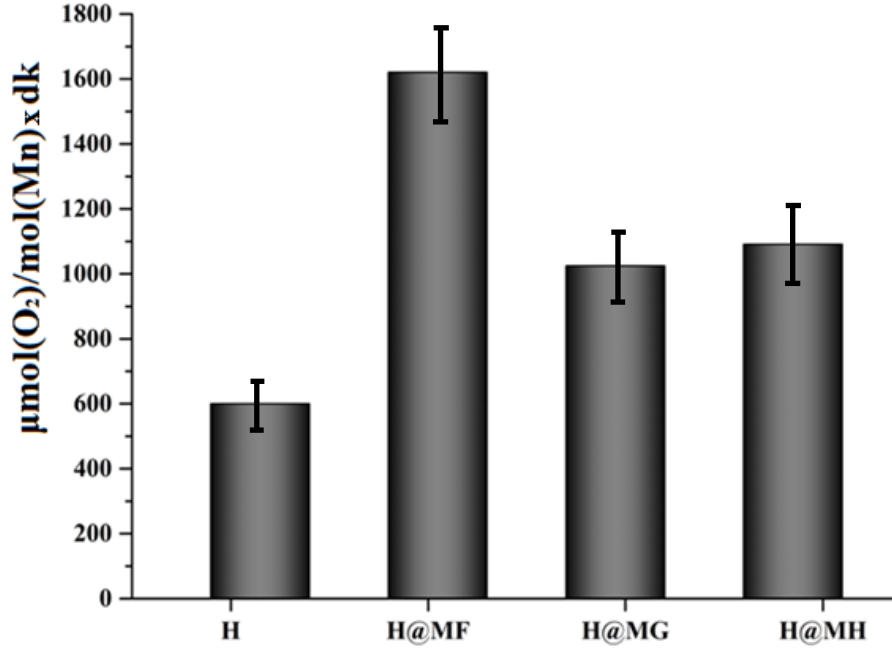
4.4.3.7. Katalitik Test Sonuçları

Şekil 4.66' da hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş hausmanit (**H**), bundan hazırlanan nanokompozit (**H@MH**) ile saf **MH** çekirdeğinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.66. **H**, **MF** ve **H@MF** ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan oksijen miktarları (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C'de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 µL 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).

Şekilden görüldüğü gibi; **H** ve **H@MF** örneklerinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri çok düşüktür.



Şekil 4.67. **H**, **H@MF**, **H@MG** ve **H@MH** ile suyun yükseltgenmesinde açığa çıkan karşılaştırmalı oksijen miktarları (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C'de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 μL 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü) (bar = $\sim\pm$ %10 deneysel hatayı gösterir)

Hausmanit formu suyun katalitik yükseltgenmesinde düşük aktivite göstermiştir, **MF** ile kompozit oluşumu sonucunda ise dikkate değer artış sağlanmıştır. Hausmanit ile yapılan kompozitler umut vaat etmese de kompozit oluşturarak katalitik aktiviteyi artırma yaklaşımının doğru bir yaklaşım olduğunu desteklemektedir.

Tablo 4.4. Hausmanit-demir oksit nanokompozitlerinin kimyasal bileşimleri^a ve Clark elektrod ile elde edilen katalitik test sonuçları

| Kod | Hausmanit Serisi Formülasyon | %Mn | %Fe | $\mu\text{mol O}_2 / (\text{mol}(\text{Mn}) \times \text{dk})$ |
|-------------|---|------------------|------------------|--|
| H | Mn_3O_4 | 72,75 | - | 600 |
| H@MG | $1,8\{\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 0,01 \text{H}_2\text{O}\} @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ | 45,46 (46.08) | 25,37 (26.06) | 1024 |
| H@MH | $1,1\{\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 0,9 \text{H}_2\text{O}\} @ \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 42,26 (42.20) | 25,81 (26.05) | 1090 |
| H@MF | $1,55\{\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 0,56 \text{H}_2\text{O}\} @ \text{MnFe}_2\text{O}_4$ | 59,12 (51,7) | 21,24 (18,6) | 1620 |

^a önerilen formüllere göre hesaplanan değerler parantezlerin içinde verilmiştir.

5. TARTIŞMA

5.1. FeO_x@MnO_x Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

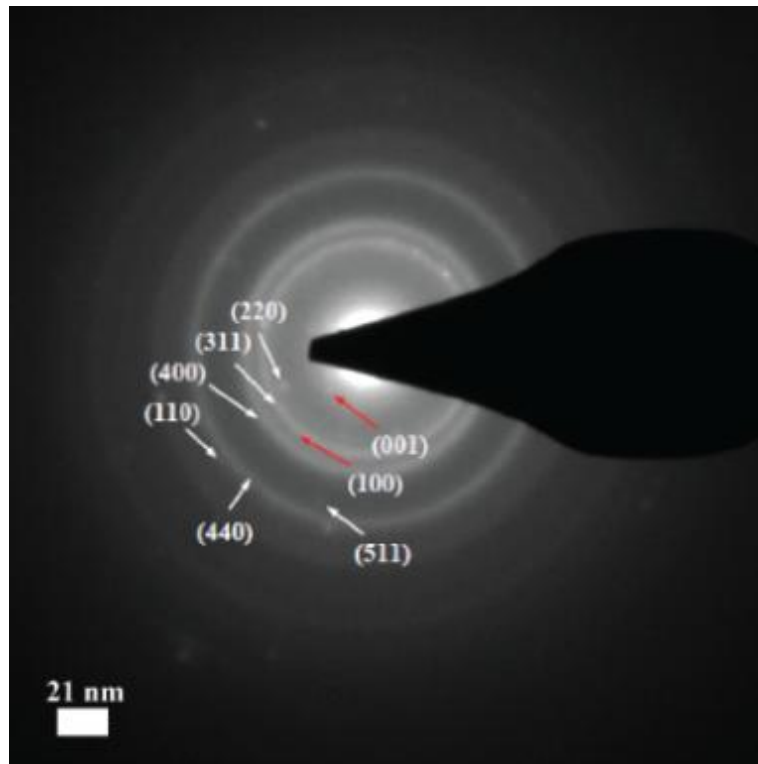
Deney stratejilerinin kontrolü ile polimorfik demir oksitler ve 1D, 2D, 3D mangan oksitlerden çekirdek-kabuk yapısındaki MnO_x@FeO_x nanokompozitleri hazırlanabilir ve morfolojileri de kontrol edilebilir.

MG, **MH** ve **MF** çekirdekleri üzerine mangan oksitlerin kaplanması in situ olarak gerçekleştirilir. Tünel yapıları kriptomelanın oluşumunda ara hal olduğu düşünülen tabakalı bir nesit kaplaması, asidik ortamda, 90°C’de, tepkenlerin 1-2 saat ısıtılması/karıştırılması ile yapılır; sürenin uzatılması (6 saat) ve sıcaklığın artırılması (110°C) ile nesit kabuğu kontrollu bir şekilde kriptomelana dönüştürülebilir. Hausmanit ve kompozitleri ise hidrotermal yöntemle, etilen glikol varlığında, kübik mangan oksitin demir oksit çekirdekleri üzerinde biriktirilmesiyle oluşturulur [70].

Ürünlerin kompozit yapıları hakkında en önemli destek X-Işını Kırınımı analizleriyle sağlanır. Kompozitlerin XRD desenlerinde hem demir oksit ve hem de mangan oksit fazlarına ait yansıma pikleri ayrı ayrı bulunmakta ancak nano-boyuttaki çekirdek ve kabuk bileşenleri için Scherrer genişlemesi [71] nedeniyle sadece en güçlü yansımalara ait pikler görülebilmektedir. Nanokompozitlerdeki bağıl kütle oranının az olduğu türün XRD yansımaları düşük şiddette gözlenmiştir. Mineral asit ile sentezlenen B@FeO_x kompozitlerinde kabuk kalınlığı fazladır ve MnO₂ kabuğuna ait yansımalar daha şiddetlidir, organik asit ile sentezlenen PB@MF, BB@MF kompozitlerinde kabuk kalınlığının daha az olmasından dolayı MnO₂ kabuğuna ait yansımalar daha düşük şiddette gözlenmektedir. Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı (SAED) desenlerinde, manyetik çekirdeğe ait spotlar ve mangan oksit kabuğundaki kristal düzlemlerine ait zayıf halkaların görülmesi çekirdeğin kristalin, kabuğun ise düşük kristalinite (amorfluk) özelliğini gösterir. **B@MH** kompozitine ait SAED diyagramı diğer örnekleri de temsilen Şekil 5.1. de verilmiştir. SEM-EDX haritaları, TEM çizgi analizleri ve XPS verilerine göre kabuk bölgesinde fazla olan K ve Mn atom yoğunluğu çekirdeğe doğru gidildikçe azalmakta ve yerine Fe atom yoğunluğu artmaktadır.

Kristalinite genel olarak tüm örneklerde sıcaklık ve süre artırıldıkça artmakta ancak kriptomelan kompozitlerinde, kriptomelan kabuğunun mikron büyüklüğüne ulaşan çubuklara dönüşmesiyle çekirdek-kabuk yapısı bozulmaktadır.

Kompozit sentezi sırasında HCl kullanılması durumunda çekirdekte bir miktar çözünme olabilir. Ortamın asitliği; propiyonik asit veya bütirik asit gibi organik zayıf asitler ile de sağlanabilir. Bu durumda kompozitin yapısında ve bileşiminde önemli bir değişiklik olmamakta ancak organik asitlerin kullanılması durumunda kabuk morfolojisi daha düzgün oluşmaktadır.



Şekil 5.1. **B@MH** için SAED diyagramı

(beyaz oklar: **MH**; kırmızı oklar: **B** fazlarına ait yansımaları gösterir)

TEM görüntüleri de elde edilen kompozitlerin çekirdek-kabuk yapısında olduğunu ve 1D, 2D, 3D mangan oksitlerden beklenen kabuk morfolojisini doğrulamaktadır. FeOx@**1D** kriptomelan ile elde edilen TEM görüntülerinde küresel kabul edilebilecek çekirdekler üzerine 30-70 nm boyundaki kriptomelan çubuklarının saplanmasıyla “**deniz kestanesi morfolojisi**” (sea urchin morphology) ortaya çıkmıştır. FeOx@**2D** birnesit ile, rigid demir

oksit çekirdeklerinin etrafında yaklaşık 5 nm kalınlığındaki birnesit nanotabakalarının kıvrılarak hiyerarşik bir şekilde istiflendiği ve 40-50 nm kalınlığındaki kabuğun “**tül perde morfolojisi**” (net curtain morphology) gösterdiği görülmüştür. Ca-birnesit ile daha ince (~20 nm) ve daha homojen bir kaplama olmaktadır. FeO_x@**3D** hausmanit için de çekirdeğin etrafının 5-10 nm kalınlığındaki bir “**kübik kabuk**” ile kaplandığı görülmektedir.

Tanecik şekli ve morfolojideki farklılıklar BET yüzey alanlarında da bazı farklılıklara neden olabilir. Suyun yükseltgenmesinde katalitik aktivite gösteren birnesit ve birnesit nanokompozitleri için aktivite-yüzey alanı ilişkisini incelemek amacıyla ölçülen BET yüzey alanları Tablo 5.1. de verilmektedir. Hem HCl ve hem de organik asitlerle hazırlanan örneklerde, saf birnesit ile karşılaştırıldığında kompozitlerde yüzey alanı artmaktadır. HCl ile hazırlanan **B@FeO_x** örneklerinde ölçülen yüzey alanları benzer büyüklüktedir ve 175-225 m²·g⁻¹ aralığındadır; organik asitlerle hazırlanan kompozitlerde ise yüzey alanları daha küçüktür. Bölüm 4.2’ de belirtildiği gibi, sentez yöntemine bağlı olarak rigid demir oksit çekirdekleri etrafındaki gözenekli mangan oksit kabuğunun kalınlığı değişmekte ve buna bağlı olarak yüzey alanı da değişmektedir.

Tablo 5.1 iki boyutlu birnesit ve kompozitlerin karakterizasyon tablosu

| Kod | Birnesit Serisi Formülasyonu | %Mn | %Fe | %K | %Ca | BET m ² g ⁻¹ | σ _s emu/g | Clark Kat.Hızı μM O ₂ /(mol(Mn) ×dk) | GC-TCD Kat. Hızı n(O ₂)/mol Mn mmol/(mol×saat) |
|------------------|--|-------------------|------------------|------------------|----------------|------------------------------------|----------------------|--|--|
| PB | K _{0,32} MnO ₂ ·0,54 H ₂ O | 51.12 (50.33) | - | 11.50 (11.43) | - | 9.6 | | 12702 | 2968 |
| PB@MF | 1,95{K _{0,1} MnO ₂ ·0,23 H ₂ O}@MnFe ₂ O ₄ | 39.51 (38.97) | 27.09 (26.86) | 1.82 (1.82) | - | 58 | 23 | 14625 | 3400 |
| Ca02PB@MF | 2,17{K _{0,034} Ca _{0,054} MnO ₂ ·0,42H ₂ O}@MnFe ₂ O ₄ | 39.834 (39.28) | 25.41 (25.19) | 0.65 (0.64) | 1.06 (1.05) | 108 | 24 | 14081 | 3350 |
| Ca04PB@MF | 2,27{K _{0,05} Ca _{0,1} MnO ₂ ·0,37 H ₂ O}@MnFe ₂ O ₄ | 39.76 (39.39) | 24.55 (24.49) | 0.98 (0.97) | 2.22 (1.99) | 29.7 | | 14760 | 3900 |
| BB | K _{0,29} MnO ₂ ·0,43 H ₂ O | 52.42 (51.83) | - | 11.14 (10.67) | - | 15.5 | | 14147 | 1954 |
| BB@MF | 2,14{K _{0,1} MnO ₂ ·0,17 H ₂ O}@MnFe ₂ O ₄ | 40.57 (39.99) | 26.14 (25.88) | 1.79 (1.93) | - | 53 | 27 | 15216 | 1700 |
| Ca02BB@MF | 2,14{K _{0,04} Ca _{0,06} MnO ₂ ·0,36 H ₂ O}@MnFe ₂ O ₄ | 39.79 (39.29) | 25.64 (25.43) | 0.83 (0.76) | 1.14 (1.17) | 100.4 | 25 | 26639 | 4200 |
| Ca04BB@MF | 2,23{K _{0,04} Ca _{0,12} MnO ₂ ·0,23 H ₂ O}@MnFe ₂ O ₄ | 40.41 (39.61) | 25.28 (24.93) | 0.79 (0.77) | 2.46 (2.39) | 28.9 | | 22117 | 3367 |
| B | K _{0,3} MnO ₂ ·1,8 H ₂ O | 41.8 (41.3) | - | 10.3 | | 25 | | 14218 | 1834 |
| B@MG | 5,5{M _{0,3} MnO ₂ ·2,1H ₂ O}@Fe ₃ O ₄ | 31.4 (32.9) | 16.4 (18.3) | 0.1 | | 205 | 9 (MG:73) | 17873 | 2666 |
| B@MH | 3,5{M _{0,3} MnO ₂ ·1,9H ₂ O}@Fe ₂ O ₃ | 32.5 (32.9) | 19.7 (19.1) | 0.21 | | 175 | 59 (MH:121) | 12204 | 1460 |
| B@MF | 2,2{M _{0,3} MnO ₂ ·3,0 H ₂ O}@MnFe ₂ O ₄ | 28.7 (32.5) | 18.1 (20.7) | 0.14 | | 210 | 18 (MF:50) | 21624 | 3137 |

^a önerilen formüllere göre hesaplanan değerler parantezlerin içinde verilmiştir.

Kompozitlerin ısıl dayanıklılıkları TGA ile incelendiğinde hemen hemen hepsinin benzer bir termal profil sergilediği görülmektedir: *i.* 400°C'ye kadar olan sıcaklıklarda fiziksel olarak adsorplanmış su ve mangan oksit yapılarındaki su (**C** için tünellerdeki, **B** için tabakalar arasındaki) uzaklaşır; *ii.* 500-600°C civarında daha küçük ama daha keskin bir geçişle MnO_x fazlarının dönüşümü başlar. Literatür bilgilerine benzer şekilde, suyun uzaklaşması basamağı malzemenin yapısına göre geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmekte ve ikinci basamak ile örtüşmektedir [24, 41]. 500°C nin üzerindeki kütle kayıpları, manganın +IV den daha düşük yükseltgenme basamağındaki oksitlerine (Mn₂O₃) dönüşümü sırasında açığa çıkan oksijenin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [50].

Farklı organik asitlerle sentezlenen **CP** ve **CB** kodlu MnO₂ formları, kristal yapıları aynı olmasına rağmen morfolojik ve kimyasal farklılık gösterebilmektedir. Kriptomelan sentezi sırasında sıcaklık/süre/asit gibi değişkenler tünellerin uzunluk ve genişlik oranlarını değiştirmektedir. Tünel formu uzadıkça su ve katyon miktarı değişmektedir ve buna bağlı olarak dehidrasyon sıcaklık aralıkları da değişebilmektedir. TGA eğrilerindeki küçük farklar bu değişkenlere bağlı olabilir [64, 65].

TGA verileri azot atmosferinde kaydedildiği için çalışılan sıcaklık aralığında çekirdekdeki demir oksitlerde; *i.* **MH** için $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve *ii.* **MF** için $2\text{MnFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ dönüşümleri kabul edilmiştir. *iii.* **MG** çekirdekli kompozitlerde 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gözlenen bir miktar kütle artışı ise magnetit çekirdeğinin termodinamik olarak daha kararlı olan hematite dönüşümünün ($4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) başlamasından kaynaklanmaktadır [46, 67, 69].

Gözlenen ısıl bozunma davranışları birbiriyle örtüşen basamaklar üzerinden gerçekleşmektedir. O nedenle bozunma adımları için net sıcaklık aralıkları ve net kütle kayıplarının tanımlanması zordur. Bu dönüşümler sırasında aynı zamanda ortamdaki kararsız MnO_x fazları ile çekirdekdeki Fe₂O₃ arasında karışık oksitler oluşabilir ve bir miktar daha kütle farkı olabilir. Bütün bu nedenlerden dolayı; kimyasal formüllerin bulunmasında kimyasal analizler ile termogravimetrik kütle kayıpları (% su miktarı ve toplam % kayıp) birlikte dikkate alındığında analitik ve hesaplanan değerler arasında bazı uyumsuzluklar ortaya çıkabilmektedir. Bununla beraber birnesit örnekleri için bu şekilde bulunan formüllerde deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki uyum kompozit tipi

malzemeler için oldukça iyi kabul edilebilir. Tipik bir birnesit yapısında Mn için yükseltgenme basamağı +3.6 ile +3.8 arasındadır ve MnO_6 -oktahedralarından oluşan tabakalardaki Mn^{4+} boşluklarını dengeleyecek ikincil katyonlar da bulunur {Zaharieva, 2011 #135}. Tablo 5.1 deki formüllere göre, hazırlanan birnesit kompozitlerinde K/Mn oranları 0.005-0.01 arasındadır. Bu durumda mangan oksit tabakaları arasında eser miktarda K^+ bulunduğu, ilave katyon olarak H^+ ve/veya $Fe^{2+/3+}$ de bulunabileceği söylenebilir. Oysa ne değişik katyonlar içeren M-birnesitlerin ($M = K, Mg, Ca, Sr$) alkali ortamdaki sentezinde [40-41] ne de bu çalışmada saf birnesitin (**B**) asidik ortamda sentezinde böyle bir durumla karşılaşılmasıdır. Kompozitlerin elde edildiği sentez koşullarında (demir oksit çekirdekleri üzerine birnesit kabuğunun *in situ* kaplanması sırasında) protonlar veya demir katyonları da potasyum iyonları ile yarışarak bir şekilde tabakalar arasına yerleşmektedir. Küresel demir oksit çekirdeklerinin tabakalı birnesit ile kaplanması sırasında ortaya çıkan geometrik gerginlik nedeniyle büyük hacimli potasyum iyonlarının tabakalar arasından dışlandığı, yerine çalışılan sentez koşullarında (düşük pH ve Fe ortamı) ortamda bulunan H^+ ve demir katyonlarının girmesi mümkün görünmektedir. **B** ve **B@FeO_x** örneklerinin formüllerinin çıkarılışında; Mn için yükseltgenme basamağı olarak +3.7, ICP-MS ile bulunan K-, Fe- ve Mn-içerikleri, TGA'dan bulunan toplam kütle kayıpları (bütün Mn-oksitlerin 800°C'de Mn_2O_3 'e dönüşmesi) dikkate alınmıştır.

Suyun yükseltgenmesinde daha düşük katalitik aktivite gösteren kriptomelan ve hausmanit kompozitlerinin formüllerinin çıkarılmasında ise sadece metal içerikleri kullanılarak daha pratik hesaplamalar yapılmıştır. ICP-OES ve ICP-MS analizleriyle belirlenen K, Mn ve Fe içerikleri temel alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda tüm örnekler için Tablo 5.1 de verilen kimyasal formüller önerilmektedir. Önerilen formüller; tünellerinde yük dengeleyici K^+ iyonları içeren kriptomelan; tabakaları arasında yük dengeleyici K^+ (ve/veya Ca^{2+}) iyonları içeren birnesit ve spinel tipi hausmanit (Mn_3O_4) yapıları için tipiktir [72].

Hazırlanan bütün kompozit örneklerinin oda sıcaklığı manyetizasyon ölçümleri "Titreşen Örnek Magnetometresi" ile yapıldı ve manyetizasyon eğrilerinin benzer olduğu görüldü. Ölçülen σ_s değerleri hem çekirdeğin kendi manyetizasyonu [73] ve hem de Tablo 5.1 de verilen bileşim oranlarıyla uyumludur. Kabuğun katkısı ile kompozitte manyetik çekirdeğin mol kesrinin düşmesi nedeniyle birim kütle başına doyum manyetizasyonu değerleri düşmektedir. Buna rağmen σ_s değerleri, kompozit parçacıklarının bir dış mıknatıs

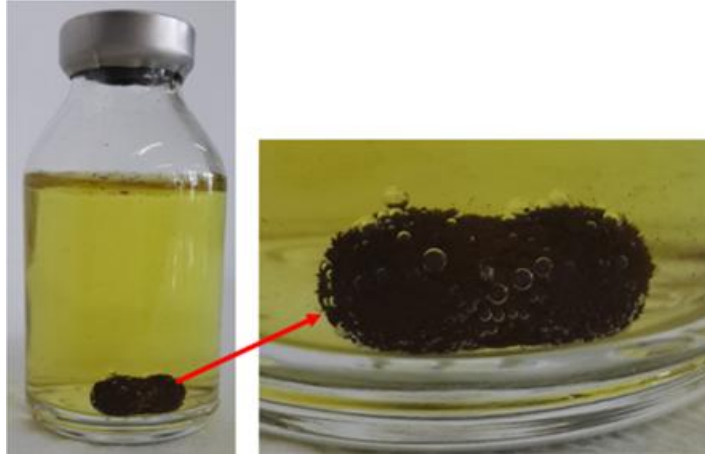
yardımıyla ortamdan uzaklaştırılabilmesi için yeterince yüksektir (Şekil 5.2). Gözlenen minimal histeresis ve doyum manyetizasyonu değerleri yumuşak ferromanyetizma özelliğine işaret eder [43, 68] ki bu özellik; kolay mıknatıslanma ve mıknatıslığın kolay kaldırılabilmesi açısından pratik uygulamalar için önemli bir avantaj olarak değerlendirilebilir.



Şekil 5.2. Bir FeOx@MnOx nanokompozitinin sudaki süspansiyonu (solda) ve manyetik kompozit taneciklerinin bir dış mıknatıs ile süspansiyondan ayrılması (sağda)

5.2. FeOx@MnOx Nanokompozitlerinin Suyun Yükseltgenmesindeki Katalitik Etkinlikleri

Hazırlanan nanokompozitlerin suyun yükseltgenmesinde etkinliklerinin olup olmadığını anlamak için ilk olarak Clark elektrod sisteminde, Ce⁴⁺ yükseltgeyicisi kullanılarak katalitik testler yapıldı (Şekil 5.3). Ce⁴⁺, güçlü bir tek-elektron-alıcısıdır (E~+1.6V vs. NHE) ve suyun katalitik yükseltgenmesi tepkimelerinde genellikle sonda olarak kullanılmaktadır. Ce⁴⁺ çözeltileri uzun bekleme sürelerinde kararlıdır. ¹⁸O-etiketlenmiş su ve Ce⁴⁺ ile yapılan deneylerde, açığa çıkan oksijenin tamamen su kütlesinden kaynaklandığı gösterilmiştir [74-75].



Şekil 5.3. Manyetik balık ile karıştırılan katalizör süspansiyonuna Ce^{4+} eklendikten sonra oksijen açığa çıkışı.

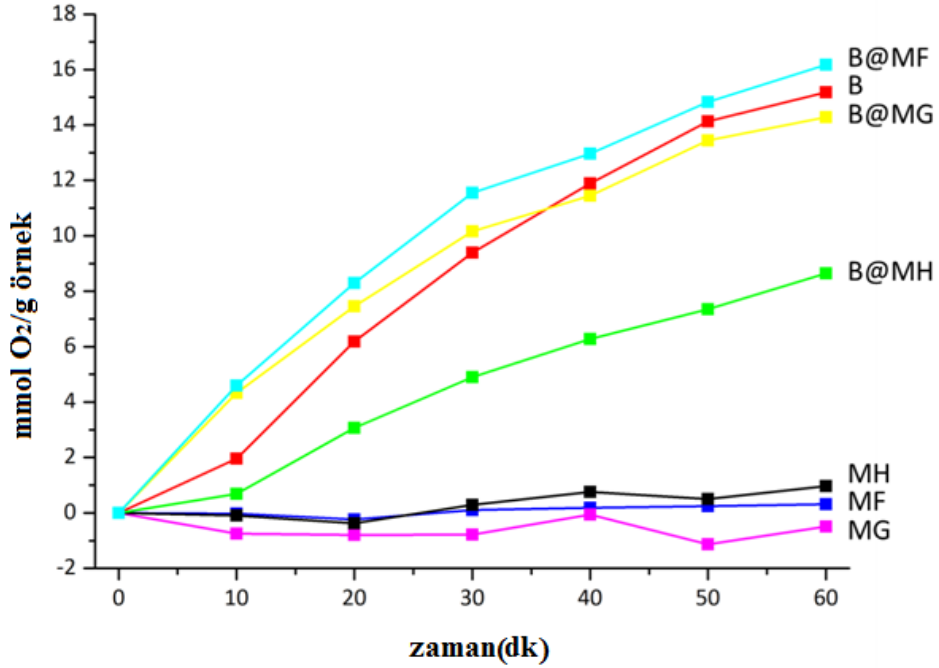
Deneysel sonuçlara göre nanokompozitlerde katalitik aktiviteyi belirleyen birinci faktör mangan oksidin türüdür. 2D-birnesit ve kompozitleri; 1D-kriptomelan ile 3D-hausmanit ve bunların kompozitleriyle kıyaslandığında oldukça aktiftirler.

Propiyonik asit ve bütirik asit ile sentezlenen manyetik kriptomelan nanokompozitlerinin katalitik aktiviteleri, aynı şekilde hazırlanan saf kriptomelana göre yüksektir. Propiyonik asitle hazırlanan kriptomelan kompozitlerinin aktifliği bütirik asitle hazırlananlara göre daha yüksektir ve içlerinde **CP@MH** en yüksek katalitik aktivite gösteren katalizördür. Saf kriptomelana kıyasla Mn atomu başına açığa çıkan O_2 miktarında yaklaşık 2.5 kat artış saptanmıştır (Tablo 5.1). Ancak uygulanabilir düzeyde bir aktivite sergilemedikleri için kriptomelan kompozitleriyle detaylı katalitik çalışmalar yapılmamıştır.

Hausmanit ve kompozitleri, daha da düşük katalitik aktivite göstermiştir. **H@MF** kompoziti, saf hausmanite göre yaklaşık 3 kat fazla bir aktivite göstermesine rağmen açığa çıkan oksijen miktarı yetersizdir (Tablo 5.1). Bu nedenle hausmanit kompozitleriyle de detaylı katalitik çalışmalar yapılmamıştır.

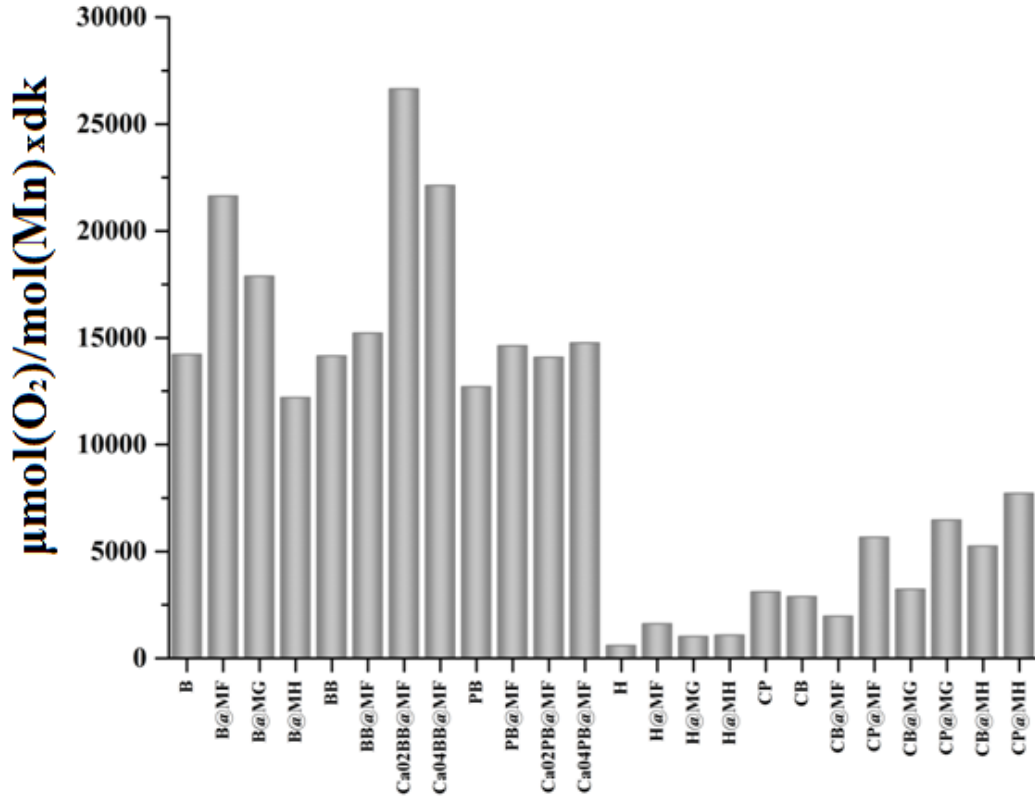
Birnesit ve kompozitlerinin suyun yükseltgenmesinde diğer $MnOx$ yapılarından daha aktif olduğunun belirlenmesinden sonra çalışmalar bu katalizörler üzerine yoğunlaştırıldı. Açığa çıkan oksijen GC-TCD sistemiyle ölçüldü ve sonuçlar kendi aralarında ve literatürde bilinen diğer mangan oksit bazlı katalizörler ile karşılaştırıldı. Öncelikle çekirdek olarak

kullanılan demir oksitlerin tek başına aktif olup olmadıkları incelendi ve herhangi bir aktivite göstermedikleri görüldü (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. FeOx çekirdeklerinin katalitik aktivitelerinin birnesit ve kompozitleriyle karşılaştırılması (oksijen çıkışı eğrileri gram katalizör başına normalize edilmiştir, tepkime koşulları, Bölüm 4.2 de belirtildiği gibidir).

Katalitik etkinliklerin karşılaştırılmasında en önemli problem uygun bir normalizasyon yönteminin seçimidir. Suyun yükseltgenmesinde aktif merkezlerde Mn iyonları bulunması nedeniyle, genellikle katalizördeki Mn'nin mol sayısı başına açığa çıkan oksijen miktarı dikkate alınır [29, 41, 52]. Böyle bir analizde **B@MF** ve **B@MG** kompozitleri standart birnesit katalizöründen (**B**) daha iyi bir performans göstermektedir (Tablo 5.1, Şekil 5.4). Organik asit yöntemiyle hazırlanan birnesit ve nanokompozitlerinin de suyun katalitik yükseltgenmesinde aktif oldukları görüldü. Şekil 5.5'de verilen çubuk diyagramda, hazırlanan tüm MnOx ve FeOx@MnOx örnekleri arasında **MF** çekirdeği üzerine desteklenen Ca- ve K-birnesitlerin en yüksek aktiviteye sahip oldukları görülmektedir.



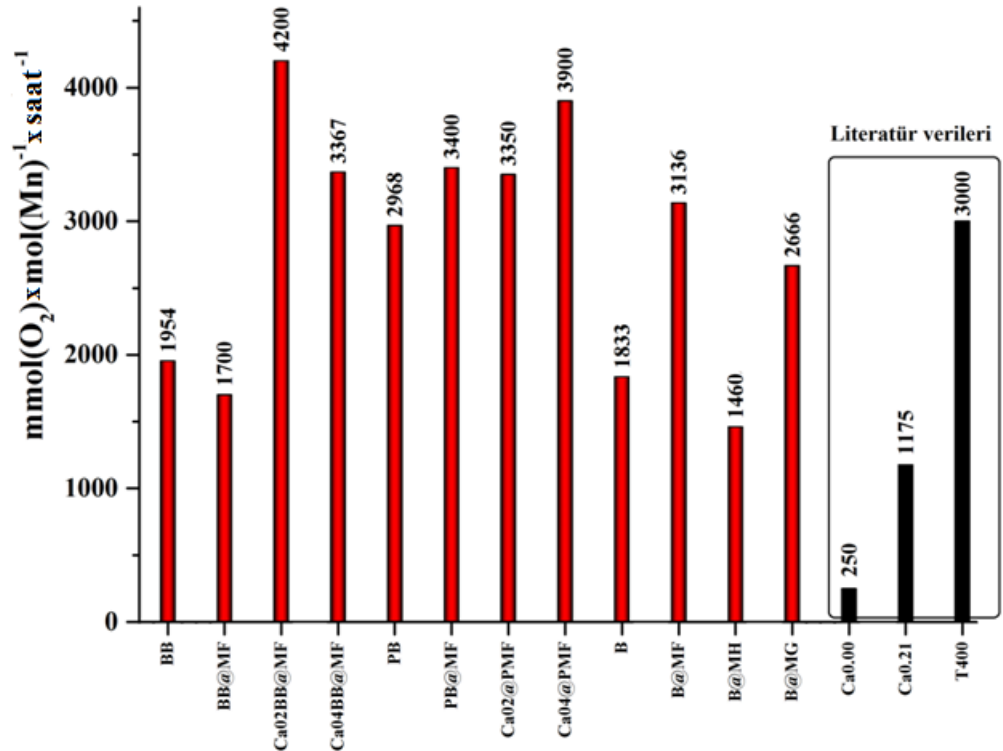
Şekil 5.5. Hazırlanan mangan oksitler ve kompozitlerin Clark elektrod sistemindeki katalitik etkinliklerinin (suyu yükseltgeme hızlarının) karşılaştırılması (Clark elektrod sistemiyle, 25 °C'de, 1 mg örnek ile, 1mL hacimde ve 100 μL 0,25 M Ce(IV) yükseltgeyici eklenerek ölçüldü).

Katalitik aktivitelerin karşılaştırması, tepkime hızlarının birim katalizör miktarı bazında (gram katalizör başına) normalize edilmesiyle de yapılabilir. Ancak demir oksit çekirdeklerinin kompozitlerin ağırlığına önemli bir katkısı olduğu düşünülürse, bu durumda literatürde bilinen diğer yığın haldeki (bulk) katalizörler ile kıyaslanmaları anlamlı olmayacaktır.

Bir heterojen katalitik proseste tepkime, katalizörün çözelti ile temas yüzeyinde gerçekleştiğine göre, katalizörün aktivitesi katalizörün yüzey alanı bazında da normalize edilebilir. Ancak asit veya alkali ortamda sentezlenen katalizörlerde yüzey alanları çok farklı olabilmekte ve yüzey alanı düşük olduğu halde bazı katalizörler yüksek aktivite gösterebilmektedir. Benzer şekilde sentez koşullarına bağlı olarak yüzey yükü (zeta potansiyeli) de değişebilmektedir. Bu nedenlerden dolayı katalitik etkinliklerin

normalizasyonunda, katalizördeki Mn'nin mol sayısı başına açığa çıkan oksijen miktarı dikkate alınmıştır.

Şekil 5.5'de hazırlanan mangan oksitler ve bunların manyetik nanokompozitlerinin suyun yükseltgenmesindeki katalitik performansları toplu olarak gösterilmektedir. Birnesit ve birnesit kompozitlerinin en yüksek aktiviteye sahip oldukları görülmektedir. Bu sonuçların literatürde bilinen en yüksek aktiviteye sahip mangan bazlı katalizörler ile karşılaştırılması ise Şekil 5.6' da yapılmıştır.



Şekil 5.6. Birnesit ve birnesit kompozitlerinin 5GC ile ölçülen katalitik etkinliklerinin (suyu yükseltgeme hızlarının) karşılaştırılması. (Literatürdeki koşullarda çalışılmıştır [41].)

Kurz ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada bir seri K- ve Ca-birnesitin suyu yükseltgemedeki katalitik etkinliklerini incelediler [41]. **T400** diye adlandırdıkları, 400 °C de iki saat kalsine edilen Ca-birnesit, mangan oksit bazlı sistemler içinde Ce⁴⁺ deneylerinde en yüksek katalitik aktivite gösteren katalizör olarak literatüre sunuldu. Şekil 5.6'daki katalizörler ile karşılaştırıldığında, bu tez çalışması kapsamında hazırlanan **B@MF** ve organik asitlerle hazırlanan **MF** destekli K- (**PB@MF**) ve Ca-birnesitler (**Ca02BB@MF**, **Ca04BB@MF**, **Ca02@PMF**, **Ca04PMF**) önemli bir aktivite artışı göstermektedir. **Burada dikkati çeken beş nokta:**

- i.* **Çekirdek-kabuk yapısındaki mangan oksit-demir oksit kompozit katalizörlerinin, monolitik mangan oksitlerden daha yüksek katalitik performans göstermesi,**
- ii.* **MF çekirdekli kompozitlerin daha aktif olması,**
- iii.* **Ca-birnesitlerin K-birnesitlerden daha aktif olması ,**
- iv.* **Organik asitler ile sentezlenen kompozitlerin daha aktif olması ve.**
- v.* **Kalsinasyon işlemi yapılmadığı halde katalizörlerin yüksek aktivite göstermesidir.**

Demir oksit çekirdekleri katalizörün aktifliğini değişik mekanizmalar üzerinden artırabilir:

1. Nano boyuttaki Mn-oksit kabuğu alttaki daha iletken olan destek (demir oksit çekirdeği) ile etkileşir. Çekirdekteki FeOx, MnOx'den daha iyi boşluk iletkenidir (hole conductor). Suyun yükseltgenmesi için, yani her O₂ ile birlikte 4H⁺ oluşması için, gereken boşluklar burada daha hareketlidir ve bir aktif merkez etrafında hızla birikebilir. **MF** ve **MG** çekirdeklerinin **MH**'ye göre daha yüksek iletkenlik özellikleri vardır [76]. Manyetik çekirdek aynı zamanda kabukta bir arayüzey polarizasyonu (interfacial polarization) etkisi de yaratabilir. Arayüzey üzerinden kabuğun organizasyonunu etkileyerek katyon merkezlerinde, Mn-Mn ve/veya Mn-O uzaklıklarında değişikliklere neden olabilir. Mangan oksitlerdeki aktif yüzey merkezlerinin alttaki kristal yapıya göre düzenlendiği bilinmektedir [53]. Spinel **MF** ve **MG** çekirdekleri ile elde edilen nanokompozitler oldukça düzgün çekirdek-kabuk yapısındadır. Çekirdeğe yakın olan MnOx tabakalarının demir oksitin yapısal özelliklerine göre organizasyonu ve bu organizasyonun nano-kalınlıktaki kabuğun yüzeyine doğru ilerlemesi ile yüzeyde çekirdek tarafından indüklenmiş aktif merkezler oluşabilir. Düşük katalitik aktivite gösteren **MH** destekli nanokompozitlerde ise düzgün bir kaplama ve tanecik büyüklüğü dağılımı elde edilememekte onun yerine mangan oksit yığınları içine gömülmüş çekirdek yapıları oluşmaktadır.

2. İkinci bir olasılık nanokompozit sentezi sırasında çekirdekten bir miktar demirin çözünerek birnesit tabakaları arasında girmesi ve yeni bir malzeme "Fe-birnesit" oluşmasıdır. XPS derinlik profili analizlerine göre yüzeyden alt katmanlara doğru ilerledikçe Mn derişimi azalmakta Fe derişimi ise artmaktadır. Ancak derinlik taramasının

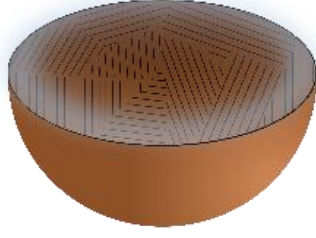
başlangıcında %5-10 civarında bir demir konsantrasyonunun gözlenmesi, bir miktar demirin kabukta da bulunduğu veya derinlik taraması sırasında çekirdek etrafındaki kabuğun tahribatı sonucu demir görüldüğü şeklinde yorumlanabilir. Burada uygulanan “angle-resolved XPS” tekniğinin homojen malzemelerde iyi sonuçlar vermekle beraber heterojen tabakalarda hatalı sonuçlar verebileceği bilinmektedir [77]. O yüzden katalizörü Fe-birnesit diye tanımlamak doğru olmayabilir ancak asidik sentez ortamında çekirdekten çözünen demir iyonlarının birnesit tabakaları arasına girmesi de ciddi bir olasılıktır.

3. Çekirdek-kabuk yapısı da anahtar rol oynayabilir. Nanokompozit taneciklerindeki mangan iyonlarının hepsi suyun yükseltgenmesinde aktif merkez olmayabilir. Çekirdek-kabuk yapısındaki bu nanokompozitlerle suyun yükseltgenmesi için iki model önerilebilir: “**aktif bölge modeli**” ve “**gözenek modeli**” (Şekil 5.7).

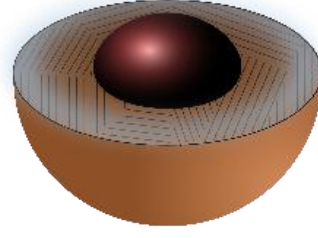
Aktif bölge modelinde yükseltgenme, kabuğun üst katmanlarında gerçekleşir. Ce^{4+} iyonunun hidrasyon yarıçapı yaklaşık 4.5\AA olduğundan [78] kabuktan aşağıya doğru ilerlemesinin zor olacağı düşünülürse, yükseltgenme tepkimesinin kabuğun dış yüzeyine yakın bölgelerde gerçekleşmesi beklenir. Bu sırada oluşan boşlukların hem yüzeydeki su molekülleriyle ve hem de birnesit tabakaları arasındaki su molekülleriyle tepkimeye girmesiyle O_2 açığa çıkar. Bu modele göre; katalitik olarak aktif merkezler yüzeye yakın bir bölgede yoğunlaşmıştır.

Birnesitlerin meso-gözenekli malzemeler olduğu bilinmektedir [79]. Gözenek modelinde, Ce^{4+} iyonlarının bu gözeneklere girdiği, gözeneklerin iç yüzeyinde oluşan boşlukların buraya difüzlenen su molekülleriyle etkileştiği ve böylece bütün birnesit kabuğunda erişilebilir aktif merkezler olduğu kabul edilebilir. Ancak, birnesit ve kompozitleri için Tablo 5.1 de verilen yüzey alanları ile katalitik hızlar arasında tam olarak bir korelasyon yoktur. Bundan dolayı, N_2 adsorpsiyonu ile ölçülen yüzey alanı büyüklüğünün bu katalizörler için aktifliği belirleyen en önemli faktör olduğu söylenemez. Çekirdek-kabuk yapısındaki bu tür nanokompozit katalizörler için morfoloji faktörünün etkisi, Ce^{4+} -su-protonlar-birnesit boşlukları arasındaki kompleks dinamiklerin detaylı analizi ile daha iyi açıklanabilir.

"active zone model"

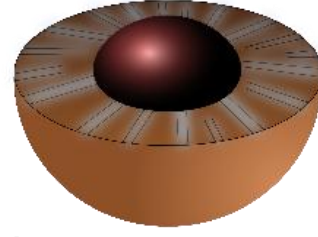
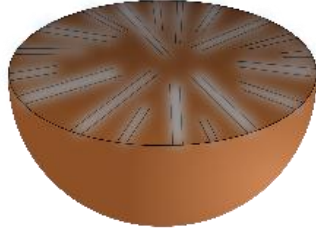


birnessite particle



core shell particle

"pore model"



~ 150 nm

Şekil 5.7. Birnesit ve çekirdek-kabuk yapısındaki birnesit@demir oksit nanokompozitinin katalitik aktiflikleri için önerilen “aktif bölge” ve “gözenek” modelleri [82].

Suyun yükseltgenmesinde Ca^{2+} iyonları içeren nanokompozitlerin daha aktif olması; bu iyonların Fotosistem II içindeki rolü dikkate alınarak açıklanabilir. Bilindiği gibi, Ca^{2+} , Fotosistem II içinde bir ko-faktör gibi çalışır. Bu konuda ileri sürülen hipotezlere göre; *i.* kalsiyum bağlı hidroksit ligandı terminal $\text{Mn}=\text{O}$ bağlarına nükleofilik atak ile Mn -hidroperoksit oluşturur, *ii.* Zayıf bir Lewis asidi gibi davranır ve kalsiyum bağlı su ligandı peroksit ve Ce(IV) ile etkileşir, *iii.* 6-10 arasında değişebilen koordinasyon sayısı ile yükseltgenmenin çeşitli basamaklarında kolaylıkla ligand değişimi yapabilir [80]. Ca-MnOx ve kompozitleri için de benzer roller ileri sürülebilir.

Öte yandan, organik asitlerle hazırlanan MnOx ve kompozitlerinde katalitik aktivitenin yüksek olması, kullanılan bütirik ve propiyonik asitlerin bir taraftan ortamın asitliğini sağlarken bir taraftan da oluşan mangan oksit tabakaları üzerinde bir organik film oluşturarak düzgün bir kabuk morfolojisinin oluşmasına yardımcı olmasından kaynaklandığı söylenebilir [81].

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; suyun yükseltgenmesinde katalizör olarak kullanılan RuO_2 , WO_3 , IrO_2 gibi pahalı ve Co_3O_4 gibi toksik metal oksitler yerine, ucuz ve çevre dostu mangan oksit ve demir oksitlerden bu amaçla kullanılabilen manyetik nanokompozitler hazırlandı.

Suyun yükseltgenmesinde aktif olduğu bilinen biyomimetik mangan oksitlerin bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) formlarının farklı yöntemlerle sentezi gerçekleştirildi. Daha sonra bu polimorfik mangan oksitler üç farklı demir oksit çekirdeği üzerine in situ kaplanarak çekirdek-kabuk yapısında **bir seri yeni kompozit malzeme hazırlandı**. Hazırlanan bu mangan oksitlerin ve kompozitlerin suyun yükseltgenmesindeki katalitik özellikleri karşılaştırmalı bir şekilde incelendi.

1D-kriptomelan (tünelli), 2D-birnesit (tabakalı) ve 3D-hausmanit (kübik) tipi mangan oksitler için uygun sentez yöntemleri belirlendi ve MnOx formunun yavaş ve kontrollü bir şekilde oluşturulması gerektiği bulundu. Kriptomelan ve birnesit organik asitler kullanılarak; hausmanit ise etilen glikol kullanılarak sentezlendi. Daha sonra bu MnOx formları, demir oksit nanoparçacıkları üzerinde bir kabuk şeklinde in situ büyütüldü.

Çekirdek malzemesi olarak; maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetit (Fe_3O_4) and mangan ferrit (MnFe_2O_4) nanoparçacıkları kullanıldı. 5-10 nm boyutundaki alt birimlerden oluşan yaklaşık 50 nm büyüklüğündeki mangan ferrit kümeleri ile, polihedral magnetit ve maghemit nanoparçacıklarına göre daha düzgün bir kaplama gerçekleşti.

Hazırlanan kompozit malzemeler, XRD, TEM, SEM teknikleri; ısısal, kimyasal ve yüzey analiz teknikleri ve manyetizasyon ölçümleri ile karakterize edildi. XRD, EDX ve SAED analizleri, örneklerde hem demir- ve hem de mangan-oksit fazlarının bulunduğunu ve ürünlerin kompozit yapıda olduğunu doğruladı.

Üç tip demir oksit ile hazırlanan nanokompozitlerin hepsinin ortalama tanecik büyüklüğü 150 ± 20 nm olan ve küresel sayılabilecek bir çekirdek-kabuk morfolojisinde olduğu, sentez yöntemine bağlı olarak genel büyüklük, kabuk kalınlığı ve morfolojide bazı değişiklikler olabileceği görüldü.

1D-Kriptomelan kompozitlerinin TEM görüntüleri, küresel çekirdeğin üzerinde saplanmış kriptomelan çubuklarıyla deniz kestanesi morfolojisi gösterdi. MnO_2 kabuğunun homojen bir şekilde kaplandığı, çekirdeğin etrafında yaklaşık 50 nm büyüklüğünde nanoçubuklar oluştuğu, tepkime süresinin uzaması, asit türü ve miktarı ile çubukların büyüme eğiliminin arttığı gözlenmiştir.

2D-Birnesit kompozitlerinin SEM analizleri, çekirdeğin kıvrımlar halindeki bir kabukla homojen bir şekilde kaplandığını ve parçacık büyüklüğünün yaklaşık 150 nm olduğunu gösterdi. TEM analizlerine göre, 50-60 nm çapındaki demir oksit çekirdekleri, 5nm kalınlığındaki mangan oksit tabakalarının kıvrılarak oluşturduğu 40-50 nm kalınlığındaki bir kabuk ile tül perde morfolojisi izlenimi vererek kaplanmaktadır. Organik asitlerle hazırlanan Ca-birnesit nanokompozitlerinde ise daha ince (20-30 nm) ve düzgün bir kabuk yapısı oluşmaktadır.

3D-Hausmanit kompozitlerinde, 50-60 nm boyutundaki demir oksit çekirdeklerinin yaklaşık 10-15 nm kalınlığında bir kabuk ile polihedral/kübik morfolojide kaplandığı görüldü.

Kimyasal ve termal analiz sonuçlarından yararlanılarak kompozitlerin kimyasal bileşimleri için formüller önerildi. 1D- ve 2D- $MnOx$ yapıları için tünel ve tabaka yüklerini dengeleyen ilave katyonlar (K^+ , Ca^{2+}) element analizleriyle, tünellerdeki/tabakalar arasındaki su TGA ile saptandı ve formüllerde kullanıldı. 3D- $MnOx$ için de bulunan analitik sonuçlar hausmanit (Mn_3O_4) formülü ile uyumludur. **MF** ve **MG** destekli nanokompozitlerde çekirdeğin ağırlıkça yüzdesi 40-50 arasında iken; **MH** destekli olanlarda %20-30 arasındadır. XPS analizleri, HCl ile sentezlenen K-birnesit kompozitlerinde bir miktar demir iyonunun tabakalarda bulunduğunu gösterdi. Asidik ortamda küresel/polihedral demir oksit çekirdeğinin kaplanması sırasında birnesit tabakalarının maruz kaldığı geometrik gerginlik nedeniyle büyük K^+ iyonları tabakalar arasındaki galerilerden çıkarak yerlerini çekirdekten çözünerek gelen daha küçük demir iyonlarına (Fe^{2+}/Fe^{3+}) bırakabilir. Bunun önüne geçebilmek için bütirik asit ve propiyonik asit gibi organik asitlerle nanokompozit sentezine geçildi. Organik asitlerle, hem kimyasal bileşimi bakımından ve hem de morfolojisi bakımından daha homojen kabuk yapıları elde edildi.

Kompozitlerdeki çekirdek ve kabuk kombinasyonlarının katalitik aktiviteye etkisini belirlemek amacıyla ilk olarak kurban yükseltgen Ce^{4+} varlığında, Clark elektrod sisteminde katalitik testler yapıldı. **1D-kriptomelan ve 3D-hausmanit nanokompozitlerinin düşük aktivite gösterdiği, 2D-birnesit kompozitlerinin daha aktif olduğu belirlendi. Katalitik aktiviteyi belirleyen en önemli faktörün kabuktaki MnOx yapısı olduğu anlaşıldı.** Katalitik çalışmalar birnesit ve kompozitleri üzerine yoğunlaştırıldı.

K-birnesit, Ca-birnesit ve bunlardan hazırlanan kompozitlerle **yapılan katalitik çalışmalarda, çekirdek-kabuk yapısındaki kompozitlerin MnOx bileşenlerinden daha aktif olduğu görüldü, çekirdek ve kabuğun sinerjik bir etkisi olduğu anlaşıldı.** Gözlenen yüksek aktiviteye etkisi olduğu düşünülen

- i. yüzey alanı,
- ii. tabakalar arasındaki katyon türü (K^+/Ca^{2+}),
- iii. yüzey morfolojisi,
- iv. kompozitteki su miktarı ve
- v. çekirdeğin türü gibi faktörler irdelendi. Bütün bu faktörler bir şekilde

katalitik aktiviteye etki etmektedir ancak sentez koşullarının optimizasyonu ile kontrol altına alınabilirler.

Çekirdek-kabuk yapısındaki nanokompozitlerde, kaplanmamış MnOx bileşeniyle karşılaştırıldığında yüzey alanı artmakla birlikte kompozitlerin katalitik aktiviteleri ile yüzey alanları arasında doğrudan bir ilişki görülmedi. Birnesit tabakaları arasındaki iyon dengesinin değişmesi, Ca^{2+} iyonunun belirli miktarda olması, katalitik aktiviteyi pozitif yönde etkilemektedir. Organik asitlerle hazırlanan örneklerde, mineral asitlerle hazırlanan örneklere göre yüzey morfolojisi daha düzgün olmakta ve bu da aktiviteyi artırmaktadır. Kompozitlerde çekirdek olarak kullanılan demir oksitlerin iletkenlik özellikleri suyun yükseltgenmesi tepkimesinde katalizördeki boşluk aktarımına katkıda bulunmaktadır. Çekirdek (özellikle mangan ferrit), aynı zamanda üstündeki MnOx kabuğunun yapısal organizasyonunu, kalınlığını ve morfolojisini de etkileyerek aktiviteyi artırmaktadır.

Birnesitin mangan ferrit ve magnetit çekirdekleriyle hazırlanan kompozitleri, özellikle organik asitlerle sentezlenen Ca-birnesit@MF örnekleri, suyun yükseltgenmesinde en yüksek aktiviteyi gösterdi. Bu katalizörler ile Mn başına açığa çıkan O₂ miktarına göre elde edilen sonuçlar; bu güne kadar literatürde bilinen MnOx katalizörleriyle elde edilen değerlerle kıyaslandığında en yüksek sonuçlardır (4200 mmol (O₂)×mol (Mn)⁻¹×saat⁻¹.

Bu yeni kompozit katalizör sistemi, çekirdek-kabuk yapısının ve yüzey kimyasının ayarlanabilmesi ile daha yüksek aktivitelere erişebilme potansiyeline sahiptir. Birnesit kabuğundaki Ca²⁺ iyonu konsantrasyonunun optimizasyonu ile aktivite artırılabilir. Kompozitlerin tekrar kullanımları için iyon konsantrasyonlarının korunması gereklidir, bunun için iyon şiddetinin sabit kalacağı çözeltiler içinde çalışılması önerilmektedir. Nanokompozitlerde uygun demir oksitlerin kullanılması ile yük taşıyıcıların hareketliliği artırılabilir ve böylece suyun yükselttiği anot elektrodu yüzeyine ince bir film gibi kaplanabilir ve bir elektrokatalizör olarak davranabilir. Yine yapısal ve morfolojik parametrelerin kontrolü ile fotokatalizör olarak da geliştirilme potansiyeli vardır.

Hazırlanan FeOx@MnOx kompozitlerinin hepsi yumuşak ferromanyetizma özelliğine sahiptir ki bir dış manyetik alan yardımıyla ortamdaki kolayca ayrılabilmesi, potansiyel endüstriyel uygulamalar için pratik ve önemli bir özelliktir. Ayrıca, kompozit parçacıklarının küresel şekilleri, uygun şekilde tasarlanacak bir reaktöre doldurulması ve böylece katalizör yüzeyinin çalışma çözeltisi ile maksimum teması açısından bir avantaj olabilir. Kompozit sentezinin organik asitler ile yapılması, ilerideki çalışmalarda geliştirilebilecek yeni yöntemler arasına girmiştir.

Sonuç olarak; mangan oksit ve demir oksit gibi ucuz ve çevre dostu metal oksitlerden hazırlanan bu yeni manyetik nanokompozit katalizörler; suyun yükseltgenmesi tepkimeleri için umut verici yeni bir katalitik yaklaşım sunmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] McDaniel, N.D., Bernhard, S., Solar fuels: Thermodynamics, candidates, tactics, and figures of merit, *Dalton Transactions*, 39, 10021-10030, **2010**.
- [2] Walter, M.G., McKone, J.R., Boettcher, W.S, Mi, Q., Santori, E.A., Lewis, N.S., Solar water splitting cells, *Chem. Rev.*, 110, 6446–6473, **2010**.
- [3] Lewis, N.S., Nocera, D.G., Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 15729-15735, **2006**.
- [4] Liao, C.H., Huang, C.W., Wu, J.C.S., Hydrogen Production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting, *Catalysts*, 2, 490-516, **2012**.
- [5] Xing, J., Fang, W.Q., Zhao, H.J., Yang, H.G., Inorganic photocatalysts for overall water splitting, *Chemistry an Asian Journal*, 7, 642-657, **2012**.
- [6] Abe, R., Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11, 179-209, **2010**.
- [7] Akira Fujishima, K.H., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 37-38, **1972**.
- [8] Fukuzumi, S., Hong, D., Yamada, Y., Bioinspired photocatalytic water reduction and oxidation with earth-abundant metal catalysts, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 3458-3467, **2013**.
- [9] Pijpers, J.J., Winkler, M.T., Surendranath, Y., Buonassisi, T., Nocera, D.G., Light-induced water oxidation at silicon electrodes functionalized with a cobalt oxygen-evolving catalyst, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108, 10056-10061, **2011**.
- [10] Reece, S.Y., Hamel, J.A., Sung, K., Jarvi, T.D., Esswein, A.J., Pijpers, J.J., Nocera, D.G., Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts, *Science*, 334, 645-648, **2011**.
- [11] Osterloh, F.E., Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting, *Chemical Society Reviews*, 42, 2294-2320, **2013**.
- [12] Maeda, K., Domen, K., Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 2655-2661, **2010**.
- [13] Najafpour, M.M., Self-assembled layered hybrid $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ manganese (III,IV) oxide: a new and efficient strategy for water oxidation, *Chemical Communications*, 47, 11724-11726, **2011**.

- [14] Chaudhuri, R.G., Paria, S., Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, *Chemical Reviews*, 112, 2373-2433, **2012**.
- [15] Young, K.J., Martini, L.A., Milot, R.L., Snoeberger, R.C., Batista, V.S., Schmuttenmaer, C.A., Crabtree, R.H., Brudvig, G.W., Light-driven water oxidation for solar fuels, *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 2503-2520, **2012**.
- [16] Kopp, R.E., Kirschvink, J.L., Hilburn, I.A., Nash, C.Z., The Paleoproterozoic snowball Earth: a climate disaster triggered by the evolution of oxygenic photosynthesis, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 11131-11136, **2005**.
- [17] Farquhar, J., Wing, B.A., Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere, *Earth and Planetary Science Letters*, 213,1-13, **2003**.
- [18] Catling, D.C., Zahnle, K.J., McKay, C., Biogenic methane, hydrogen escape, and the irreversible oxidation of early Earth, *Science*, 293, 839-843, **2001**.
- [19] Barber, J., Tran, P.D., From natural to artificial photosynthesis, *Journal of the Royal Society, Interface*, 10, 20120984, **2013**.
- [20] Tachibana, Y., Vayssieres, L., Durrant, J.R., Artificial photosynthesis for solar water-splitting, *Nature Photonics*, 6, 511-518, **2012**.
- [21] McEvoy, J.P., Brudvig, G.W., Water Splitting Chemistry of Photosystem II, *Chemical Reviews*, 106, 4455-4483, **2006**.
- [22] Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.R., Kamiya, N., Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å, *Nature*, 473, 55-60, **2011**.
- [23] Kirch, M., Sauvage, J.P., Hydrogen Generation by Visible Light Irradiation of Aqueous Solutions of Metal Complexes. An Approach to the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, *Helvetica Chimica Acta*, 62, 1345-1383, **1979**.
- [24] Wiechen, M., Berends, H.M., Kurz, P., Water oxidation catalysed by manganese compounds: from complexes to 'biomimetic rocks', *Dalton Transactions*, 41, 21-31, **2012**.
- [25] Maeda, K., Z-Scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts, *ACS Catalysis*, 3, 1486-1503, **2013**.
- [26] Balzani, V., Credi, A., Venturi, M., Photochemical conversion of solar energy, *ChemSusChem*, 1, 26-58, **2008**.
- [27] Kim, J.Y., Lee, K., Coates, N.E., Moses, D., Nguyen, T.Q., Dante, M., Heeger, A.J., Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing, *Science*, 317, 222-225, **2007**.

- [28] Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Sumathy, K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 401-425, **2007**.
- [29] Najafpour, M.M., *Advances in Photosynthesis – Fundamental Aspects*, InTech, (2012).
- [30] Steinfeld, A., Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 611–619, **2002**.
- [31] Hou, H., Manganese-based materials inspired by photosynthesis for water-splitting, *Materials*, 4, 1693-1704, **2011**.
- [32] Young, K.J., Gao, Y., Brudvig, G.W., Photocatalytic water oxidation using manganese compounds immobilized in nafion polymer membranes, *Australian Journal of Chemistry*, 64, 1221-1228, **2011**.
- [33] Yagi, M., Narita, K., Maruyama, S., Sone, K., Kuwabara, T., Shimizu, K., Artificial model of photosynthetic oxygen evolving complex: catalytic O₂ production from water by di-μ-oxo manganese dimers supported by clay compounds, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1767, 660-665, **2007**.
- [34] Prévot, M.S., Sivula, K., Photoelectrochemical tandem cells for solar water splitting, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 17879-17893, **2013**.
- [35] Maeda, K., Lu, D., Abe, R. and Domen, K., Efficient Nonsacrificial Water Splitting through Two-Step Photoexcitation by Visible Light using a Modified Oxynitride as a Hydrogen Evolution Photocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 5858–5868, **2010**.
- [36] Tabata, M., Maeda, K., Higashi, M., Lu, D., Takata, T., Abe, R., Domen, K., Modified Ta₃N₅ powder as a photocatalyst for O₂ evolution in a two-step water splitting system with an iodate/iodide shuttle redox mediator under visible light, *Langmuir: ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 26, 9161-9165, **2010**.
- [37] Pace, R.J., Stranger, R., Petrie, S., Why nature chose Mn for the water oxidase in Photosystem II, *Dalton Transactions*, 41, 7179-7189, **2012**.
- [38] Chen, H., Brudvig G. W., New Linear High-Valent Tetranuclear Manganese-Oxo Cluster Relevant to the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II with Oxo, Hydroxo, and Aqua Coordinated to a Single Mn(IV), *Inorganic Chemistry*, 44, 9567-9573, **2005**.
- [39] Sauer, K., Yachandra, V.K., A possible evolutionary origin for the Mn₄ cluster of the photosynthetic water oxidation complex from natural MnO₂ precipitates in the early ocean, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99, 8631-8636, **2002**.

- [40] Wiechen, M., Zaharieva, I., Dau, H., Kurz, P., Layered manganese oxides for water-oxidation: alkaline earth cations influence catalytic activity in a photosystem II-like fashion, *Chemical Science*, 3, 2330-2339, **2012**.
- [41] Frey, C.E., Wiechen, M., Kurz, P., Water-oxidation catalysis by synthetic manganese oxides-systematic variations of the calcium birnessite theme, *Dalton Transactions*, 43, 4370-4379, **2014**.
- [42] Najafpour, M.M., Amini, E., A very simple and high-yield method to synthesize nanolayered Mn oxide, *Dalton Transactions*, 44, 1039-1045, **2015**.
- [43] Wei, S., Wang, Q., Zhu, J., Sun, L., Lin, H., Guo, Z., Multifunctional composite core-shell nanoparticles, *Nanoscale*, 3, 4474-4502, **2011**.
- [44] Huber, D.L., Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles, *Small*, 1, 482-501, **2005**.
- [45] Lu, A.H., Salabas, E.L., Schuth, F., Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, *Angewandte Chemie*, 46, 1222-1244, **2007**.
- [46] Cornell, R. M., The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Second Edition, Wiley-VCH Online ISBN: 9783527602094 (2000).
- [47] Fleet, M.E., The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels, *Journal of Solid State Chemistry*, 62, 75-82, **1986**.
- [48] Crespo, R. G., Al-Baitai, A.Y., Saadoune, I., De Leeuw, N.H., Vacancy ordering and electronic structure of gamma-Fe(2)O(3) (maghemite): a theoretical investigation, *Journal of Physics. Condensed Matter: an Institute of Physics Journal*, 22, 255401, **2010**.
- [49] Machala, L., Tuček, J.i., Zbořil, R., Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A Review, *Chemistry of Materials*, 23, 3255-3272, **2011**.
- [50] Deveraj, S., Munichandraiah, N., Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4406-4417.
- [51] Cheng, F., Shen, J., Ji, W., Tao, Z., Chen, J., Selective synthesis of manganese oxide nanostructures for electrocatalytic oxygen reduction, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1, 460-466, **2009**.
- [52] Iyer, A., Del-Pilar, J., King'onde, C.K., Kissel, E., Garces, H.F., Huang, H., El-Sawy, A.M., Dutta, P.K., Suib, S.L., Water Oxidation Catalysis using Amorphous Manganese Oxides, Octahedral Molecular Sieves (OMS-2), and Octahedral Layered (OL-1) Manganese Oxide Structures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 6474-6483, **2012**.

- [53] Robinson, D.M., Go, Y.B., Mui, M., Gardner, G., Zhang, Z, Mastrogiovanni, D., Garfunkel, E., Li, J., Greenblatt, M., Dismukes, G.C., Photochemical water oxidation by crystalline polymorphs of manganese oxides: structural requirements for catalysis, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 3494-3501, **2013**.
- [54] Chu, Q., Wang, X., Zhang, X., Li, Q., Liu, X., Buckled layers in $K_{0.66}Mn_2O_4 \cdot 0.28H_2O$ and $K_{0.99}Mn_3O_6 \cdot 1.25H_2O$ synthesized at high pressure: implication for the mechanism of layer-to-tunnel transformation in manganese oxides, *Inorganic Chemistry*, 50, 2049-2051, **2011**.
- [55] Yang, L.X., Zhu, Y.J., Cheng, G.F., Synthesis of well-crystallized birnessite using ethylene glycol as a reducing reagent, *Materials Research Bulletin*, 42, 159-164, **2007**.
- [56] Pinaud, B.A., Chen, Z., Abram, D.N., Jaramillo, T.F., Thin films of sodium birnessite-type MnO_2 : optical properties, electronic band structure, and solar photoelectrochemistry, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 11830-11838, **2011**.
- [57] Gutzmer, J., Beukes, N.J., Magnetic hausmannite from hydrothermally altered manganese ore in the Palaeoproterozoic Kalahari manganese deposit, Transvaal Supergroup, South Africa, *Mineralogical Magazine*, 59, 703-716, **1995**.
- [58] Du, J., Gao, Y., Chai, L., Zou, G., Li, Y., Qian, Y., Hausmannite Mn_3O_4 Nanorods: Synthesis; Characterization and Magnetic Properties, *Nanotechnology*, 17, 4923-4928, **2006**.
- [59] Zhai, Y., Zhai, J., Zhou, M., Dong, S., Ordered magnetic core–manganese oxide shell nanostructures and their application in water treatment, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 7030-7035, **2009**.
- [60] Zhang, Q., Cheng, X., Feng, X., Qiu, G., Tan, W., Liu, F., Large-scale size-controlled synthesis of cryptomelane-type manganese oxide OMS-2 in lateral and longitudinal directions, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 5223-5225, **2011**.
- [61] McKenzie, R.M., The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese, *Mineralogical Magazine*, 38, 493-502, **1971**.
- [62] Xiao, W., Chen, J.S., Lou, X.W., Synthesis of octahedral Mn_3O_4 crystals and their derived Mn_3O_4 – MnO_2 heterostructures via oriented growth, *Cryst Eng Comm*, 13, 5685, **2011**.
- [63] Renger G., Hanssum B., Oxygen detection in biological systems, *Photosynthesis research*, 102, 487-498, **2009**.
- [64] Valente, J.S., Frias, D., Navarro, P., Montes, M., Delgado, J.J., Fregoso-Israel E., Torres-García, E., Manganese cryptomelane-type oxides: A thermo-kinetic and morphological study, *Applied Surface Science*, 254, 3006-3013, **2008**.

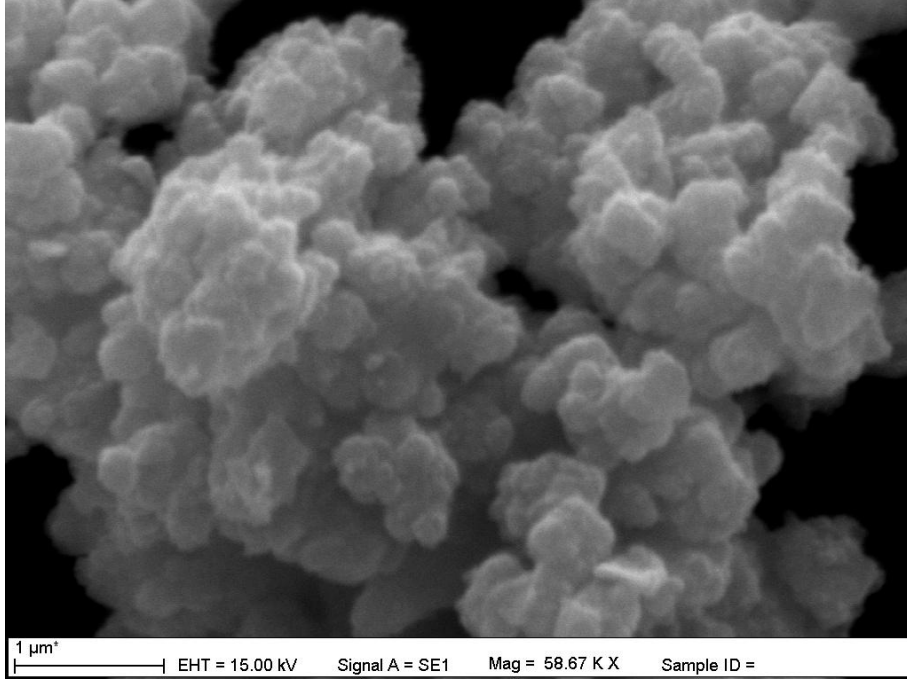
- [65] Bish, D. L., Post J.E., Thermal behavior of complex, tunnel-structure manganese oxides, *American Mineralogist*, 74, 177-186, **1989**.
- [66] DeGuzman R.N., Newsam J.M., Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure, *Chem. Mater.*, 6, 815-821, **1994**.
- [67] Aijun H., Mingquan Y., Yan, L., Xinhua, P., Preparation of Nano-MnFe₂O₄ and Its Catalytic Performance of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19, 1047-1051, **2011**.
- [68] Jiles, D.C., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, New York 1998.
- [69] Lepp, H., Stages in the Oxidation of Magnetite, *The American Mineralogist*, 42, 679-681, **1957**.
- [70] Golden, D.C., Dixon, J.B., Chen, C.C., Ion exchange, thermal transformations and oxidizing properties of birnessite, *Clays and Clay Minerals*, 34, () 511-520, **1986**.
- [71] Cullity, B.D., Elements of X-Ray Diffraction, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Edition, Prentice-Hall, 167-171, **2001**.
- [72] Post J.E., Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3447-3454, **1999**.
- [73] Lu, H.M., Zheng, W.T., Jiang, Q., Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 320-325, **2007**.
- [74] Shevela, D., Koroidov, S., Najafpour, M.M., Messinger, J., Kurz, P., Calcium manganese oxides as oxygen evolution catalysts: O₂ formation pathways indicated by ¹⁸O-labelling studies, *Chem. Eur. J*, 17, 5415-5423, **2011**.
- [75] Parent, A.R., Crabtree, R.H., Brudvig, G.W., Comparison of primary oxidants for water-oxidation catalysis, *Chemical Society Reviews*, 42, 2247-2252, **2013**.
- [76] Iwauchi K., Dielectric properties of fine particles of Fe₃O₄ and some ferrites, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10, 1520-1528, **1971**.
- [77] (Openstax Home Page <http://cnx.org/content/m34527/1.1/>) (Mayis **2015**).
- [78] Lutz, O.M., Hofer, T.S., Randolph, B.R., Weiss, A.K., Rode, B.M., A QMCF-MD investigation of the structure and dynamics of Ce⁴⁺ in aqueous solution, *Inorg Chem*, 51, 6746-6752, **2012**.
- [79] Gorlin Y., Lassalle-Kaiser B., Benck J.D., Gul S., Webb S.M., Yachandra V.K., Yano J., Jaramillo T.F., In situ X-ray absorption spectroscopy investigation of a

bifunctional manganese oxide catalyst with high activity for electrochemical water oxidation and oxygen reduction, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 8525-8534, **2013**.

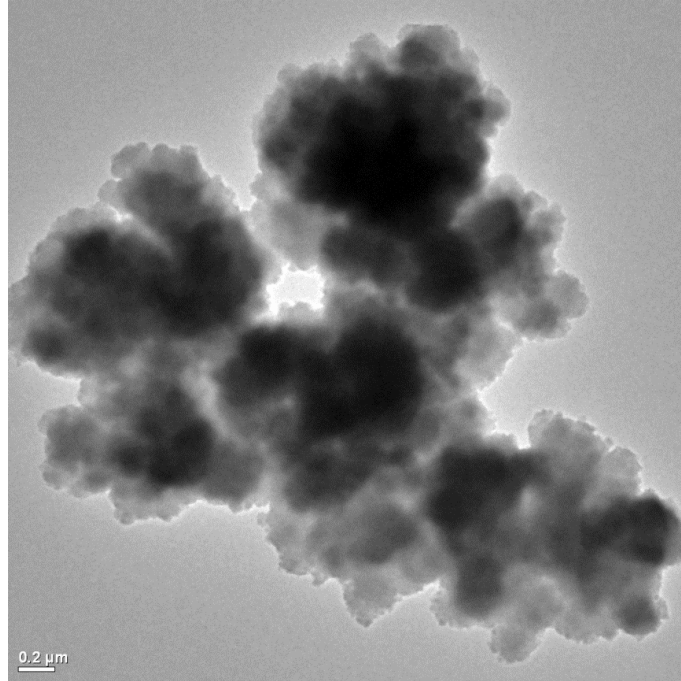
- [80] Pecoraro, V. L., Caudle, M. T., Hsieh, W.Y., Law, N. A., A proposal for water oxidation in photosystem II, *Pure and Applied Chemistry*, 70, 925-929, **1998**.
- [81] Zhang Q., Cheng X., Feng X., Qiu G., Tan W., Liu F., Large-scale size-controlled synthesis of cryptomelane-type manganese oxide OMS-2 in lateral and longitudinal directions, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 5223-5225, **2011**.
- [82] Elmaci, G., Frey, C.E., Kurz, P., Karan, B., Water oxidation catalysis by birnessite@ironoxide core-shell nanocomposites, *Inorganic Chemistry*, 54, 2734-2741, **2015**.

EK-1

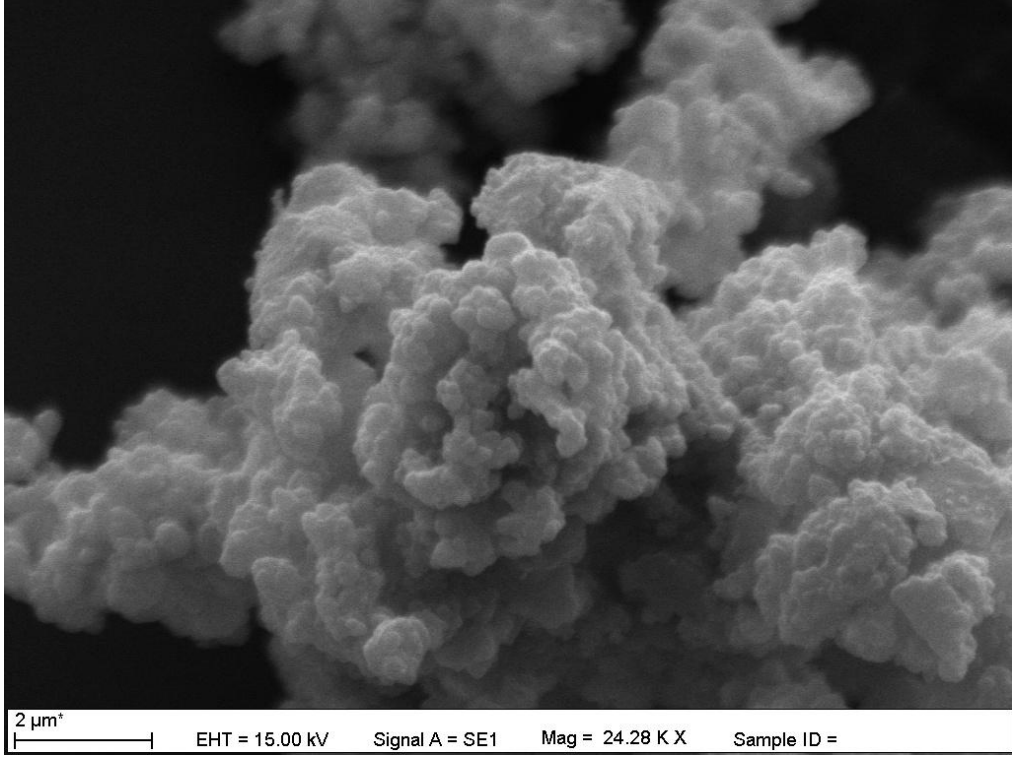
Kaplama işleminde kullanılan MnO_x formlarının SEM, TEM görüntüleri ve XRD kırınım desenleri



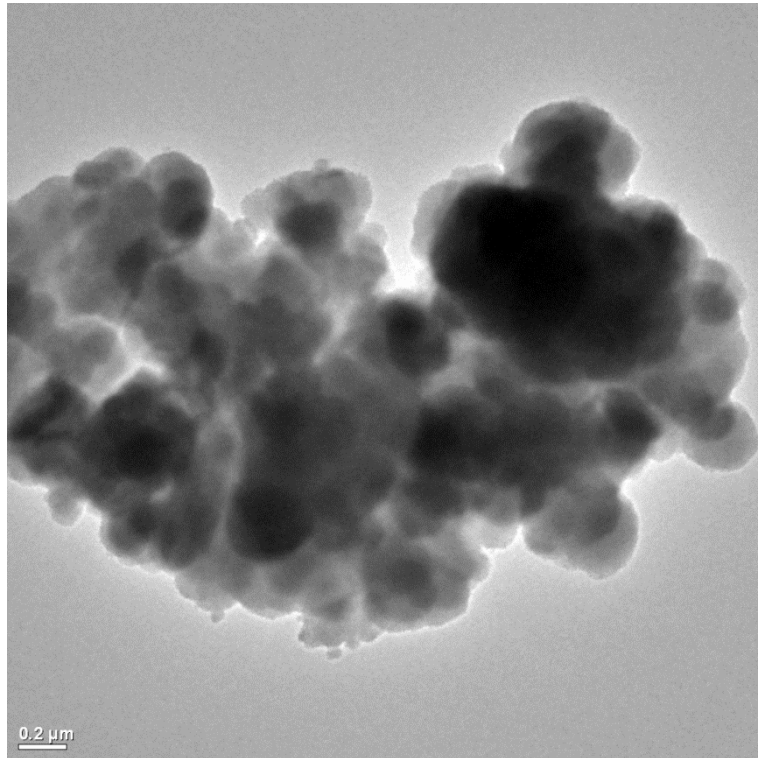
Şekil E.1. BB' nin SEM görüntüsü



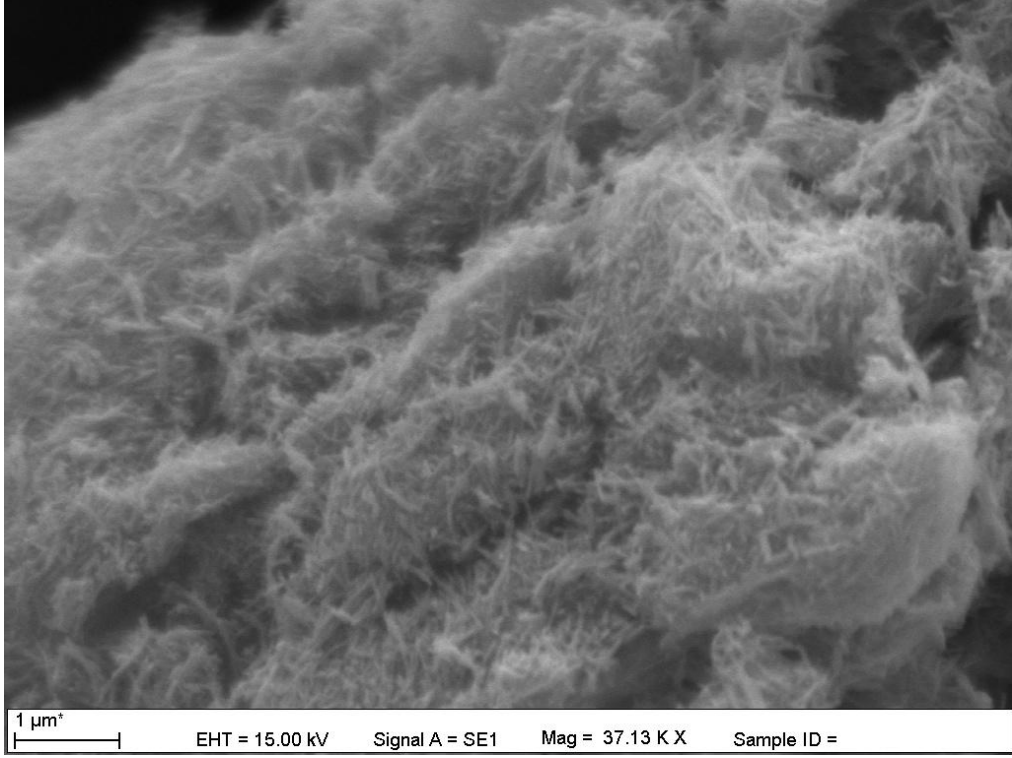
Şekil E.2. BB' nin TEM görüntüsü



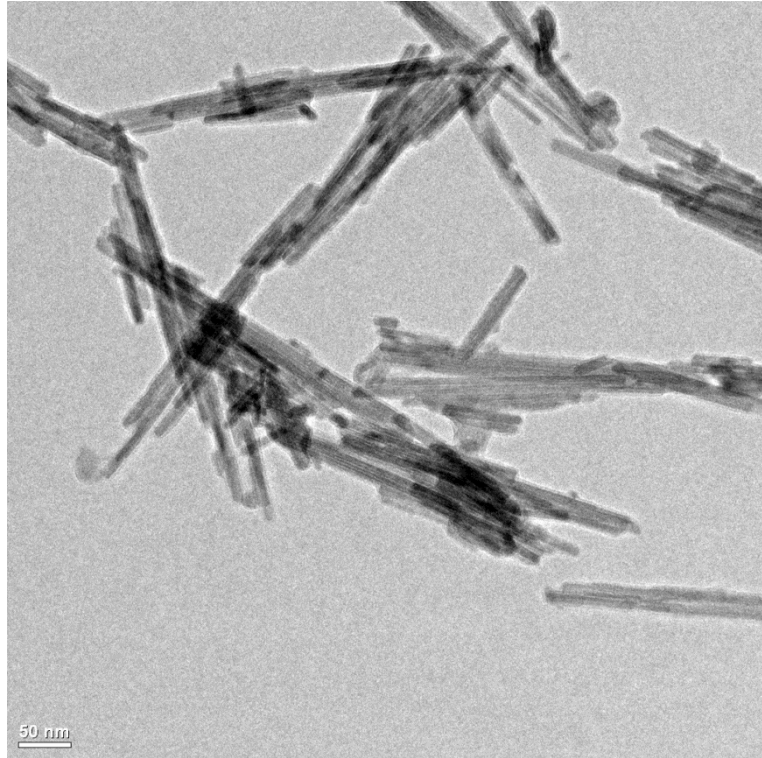
Şekil E.3. PB' nin SEM görüntüsü



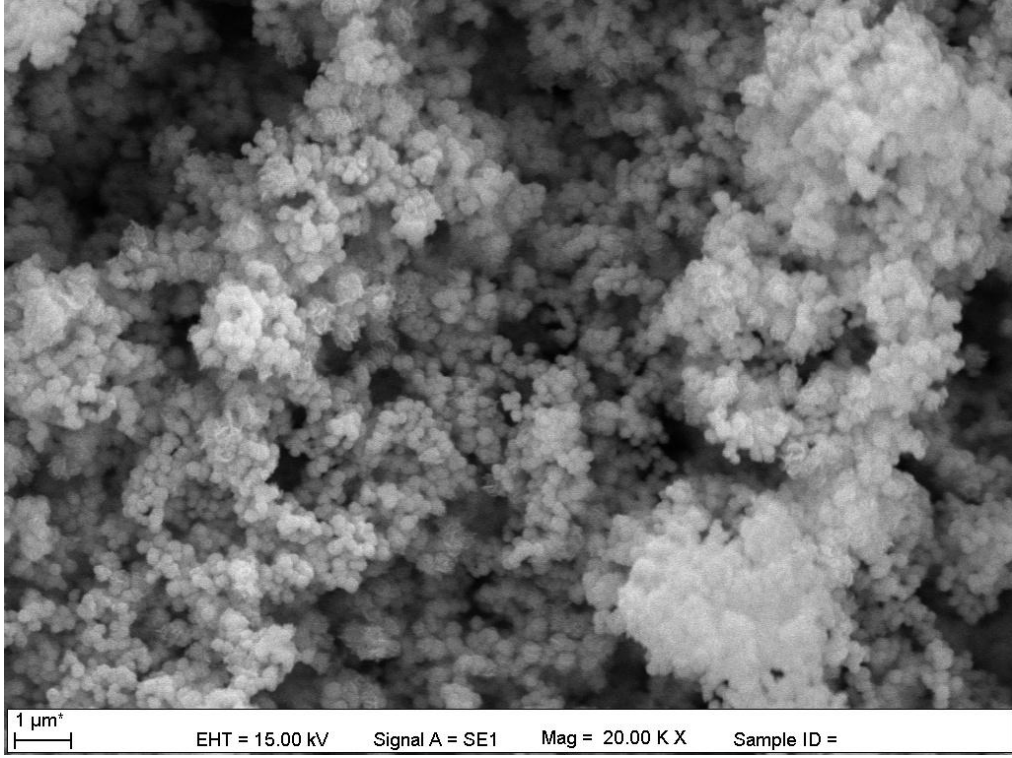
Şekil E.4. PB' nin TEM görüntüsü



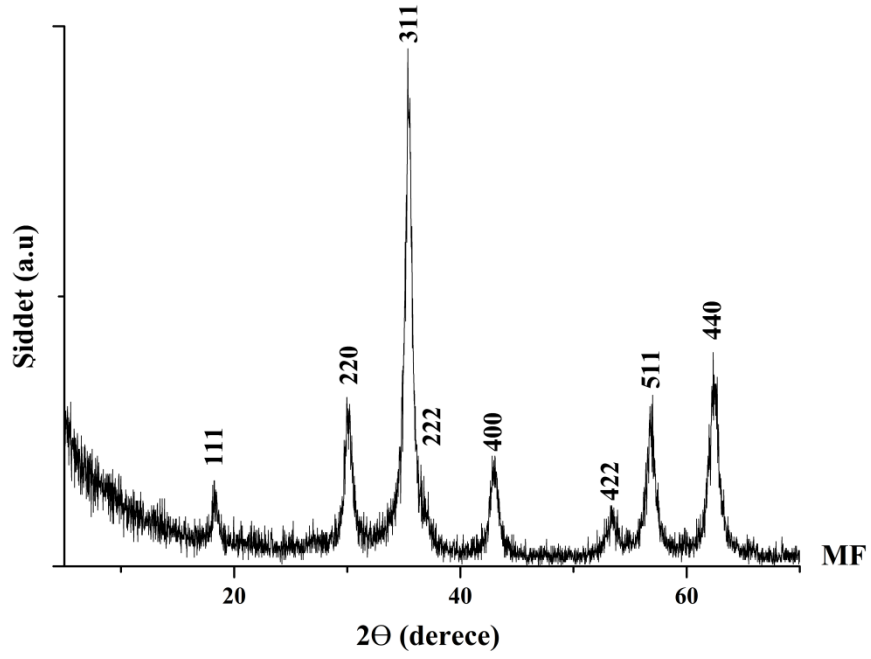
Şekil E.5. CP' nin SEM görüntüsü



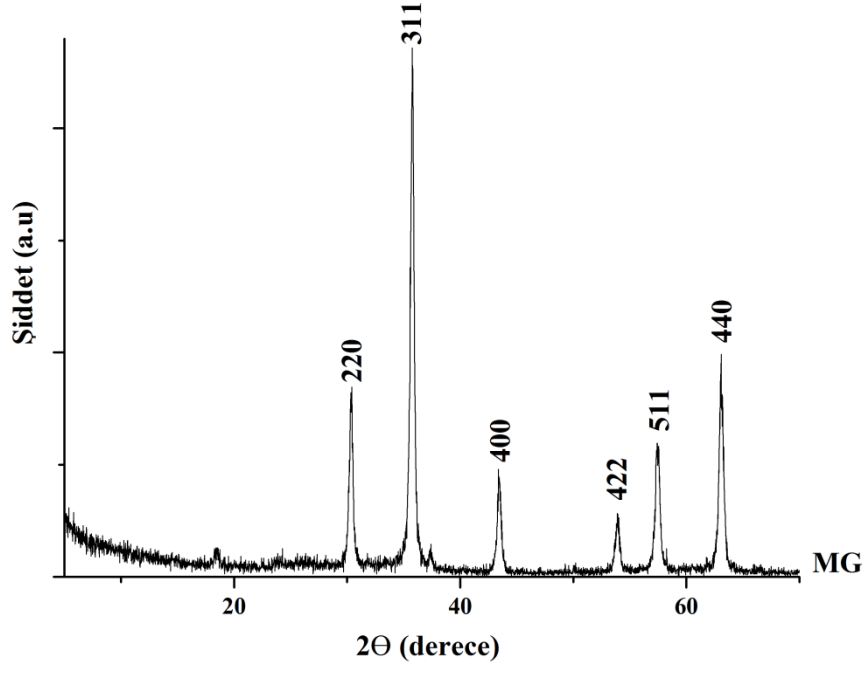
Şekil E.6. CP' nin TEM görüntüsü



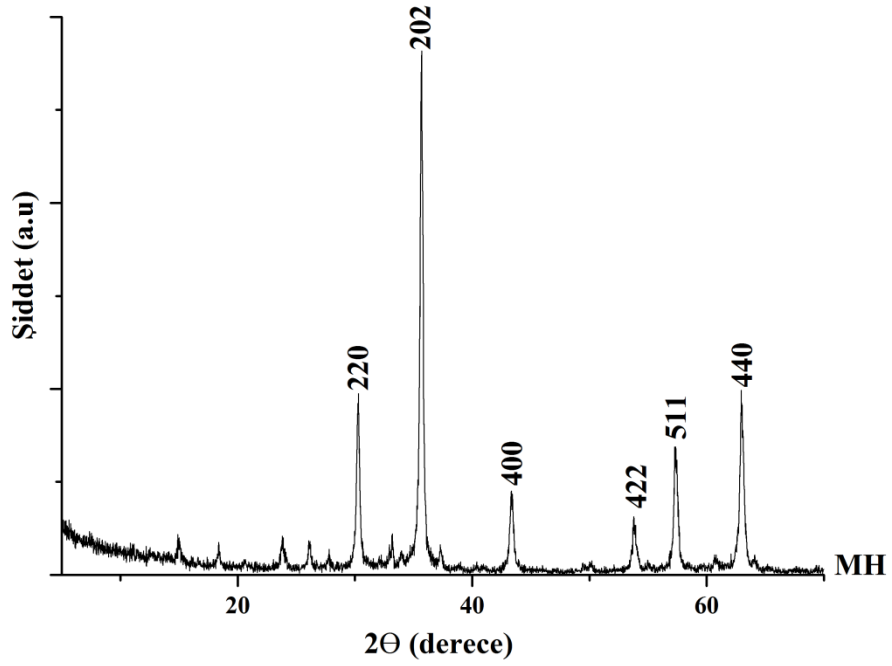
Şekil E.7. Ca_{0.2}PB@MF' nin SEM görüntüsü



Şekil E.8. MF' nin XRD deseni



Şekil E.9. MG' nin XRD deseni



Şekil E.10. MH' nin XRD deseni

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Gökhan ELMACI

Doğum Yeri : Ankara 1982

Medeni Hali : Evli

E-posta : Adresi : gokhanelmaci@hacettepe.edu.tr

Eğitim

Lise : Mehmet Rüştü Uzel Kimya Teknik Lisesi

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans :Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Doktora : Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil

Almanca (81.25 ÜDS) / İngilizce (63.75 YDS)

İş Deneyimi

2008-2010 Adıyaman Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi

2010-2015 Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Inorg. Chem. 2015, 54, 2734–2741 DOI: 10.1021/ic502908w

Tezden Üretilmiş Tebliğ Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Gökhan Elmacı, Carolin E. Frey, Philipp Kurz, Birgül Zümreoğlu-Karan

"Iron oxide supported manganese oxide nanocatalyst for water oxidation"

1st International Symposium on Nanoparticles/Nanomaterials and Applications

20th-22nd January 2014 Caparica/Portugal