

## Karpuz çekirdeği ekstreğinden CoO Nanoparçacığının Sentezlenmesi ve karakterizasyonu

Orhan BAYTAR<sup>1\*</sup> Arzu EKİNCİ<sup>2</sup>, ve Sinan KUTLUAY<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt Üniversitesi, Türkiye

<sup>2</sup>İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, Siirt Üniversitesi, Türkiye

<sup>3</sup> Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye

\*(orhanbaytar@siirt.edu.tr)

**Özet** – Nanoparçacıkların birçok kullanım alanı mevcuttur. Özellikle metal oksit nanoparçacıkları kararlı yapılarında dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Metal oksit nanoparçacıkları kimyasal ve fiziksel yöntemlerle sentezlenmektedir. Bu yöntemlerde çevreye zararlı birçok kimyasal malzeme kullanılmaktadır. Bundan dolayı çevreye dostu ve kolay üretilen yeni bir yöntem olan yeşil sentez yöntemi son zamanlarda çok tercih edilmektedir. Yeşil sentez yönteminde daha çok bitki ekstraktları kullanılmaktadır.

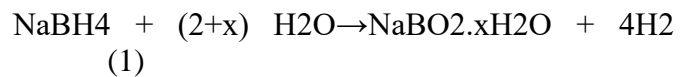
Bu çalışmada karpuz çekirdeği ekstreğinden yeşil sentez yöntemiyle CoO nanoparçacıkları sentezlenmiştir. CoO nanoparçacıkların yapısının aydınlatılması için SEM, EDX, XRD ve TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından CoO partikül boyutunun 10-30 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından CoO nanoparçacıkların katkısız ve başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

*Anahtar Kelimeler – Yeşil Sentez, CoO, Nanoparçacık, Karakterizasyon*

### I. GİRİŞ

Enerji günümüzde en önemli faktörlerden ve ihtiyaçlardan biridir [1-5]. Fosil yakıtların en çok kullanılan enerji kaynaklarından biri olması sonucunda çevre kirliliği ve enerji kaynaklarının azalması gibi çeşitli sorunlar ortaya çıkmıştır [6-8]. Küresel enerji taleplerinin karşılanması ve artan enerji ihtiyaçları nedeniyle alternatif temiz enerji kaynakları aranmaktadır. Enerji kaynakları arasında Hidrojen enerjisi, yüksek verimli ve toksik olmayan enerji üretimi için yüksek talep görmektedir [9-14]. Hidrojen enerjisi çevre dostu olmasının yanı sıra yüksek enerji yoğunluğu ve düşük emisyon gibi avantajlara sahiptir [15]. Hidrojen üretimi için kimyasal hidritlerin ve metal bor hidritlerin (potasyum borohidrit (KBH<sub>4</sub>, sodyum borohidrit (NaBH<sub>4</sub>) vb.) kullanımı oldukça tercih edilen bir uygulamadır [16]. Metal bor hidritler içerisinde yer alan NaBH<sub>4</sub>, uygun

stabilitesi ve yanıcı olmayan özellikleri nedeniyle ideal ve tercih edilen bir hidrojen kaynağıdır. Aşağıdaki denkleme göre, NaBH<sub>4</sub>'ün kendiliğinden hidrolizi ortam koşullarında meydana gelir. Hidrojen salınım hızı, reaksiyon koşulları değiştirilerek değiştirilebilir [17]:



Oda sıcaklığında, sodyum borohidrit sulu çözeltilerde yavaş yavaş ayrışır ve kararsızdır. Bu nedenle hidrolizini arttırmak için uygun katalizörlerin bulunması gerekmektedir [18]. Böylece araştırmacılar, hidrojenin hidroliz bazlı üretiminde soy metallerin yerine geçecek, olağanüstü kimyasal stabiliteye sahip, değerli olmayan metal bazlı katalizörler geliştirdiler [19]. Co-bazlı katalizörler, elektriksel yapıları ve güçlü stabiliteyi nedeniyle umut vaat ettiği düşünülen çok sayıda değerli olmayan metal bileşiği

arasındadır [20]. Son yıllarda katalitik aktiviteyi arttırmak için daha birçok çalışma yapılmıştır. Co-B katalizörlerinin etkinliği, Ni [21], Co [22], Ce, Mo, La [23] ve P [24] gibi elementlerle katkı yapılarak aktif bölgelerin sayısı artırılarak geliştirilebilir.

Bu çalışma da, karpuz çekirdeği kabuğu ekstreğinden sentezlenen CoO nanopartikülünün sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

### Ekstrağın hazırlanması

Karpuz çekirdeği kabuğu temizlenmiş, öğütülmüş ve elenmiştir. Ekstrakt hidrotermal yöntem ile hazırlanmıştır. Ekstrakt hazırlanması, elenmiş karpuz çekirdeği kabuğundan 10 g alınmış ve 60 ml saf su 100 ml'lik otoklava eklendikten sonra 180 °C etüvde 12 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Ekstrakt süzülerek ortam alınmış ve CoO nanoparçacıkların sentezlenmesinde kullanılmak için kapalı bir kaptaki 4 °C'de muhafaza edilmiştir.

### CoO Nanoparçacıkların Hazırlanması

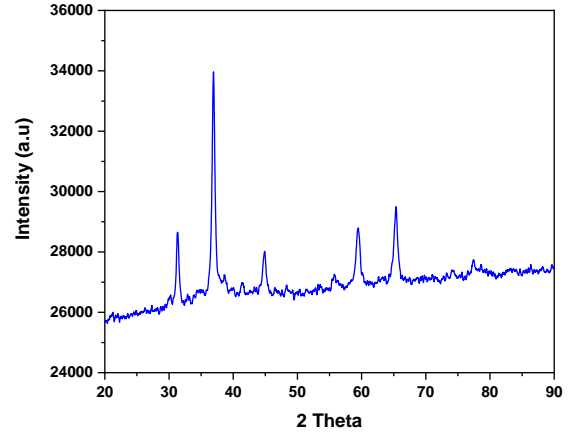
CoO nanoparçacıkları çevre dostu olan yeşil sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. CoO nanoparçacık hazırlanması; 25 ml ekstrakt ve 5 mM Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O karıştırılmış ve daha sonra bu çözeltinin pH'ı 9'a 6 M NaOH ile ayarlanmıştır. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiş ve daha sonra elde edilen nanoparçacıkları 0,22 µm süzgeç kağıdıyla ortamdaki alınmıştır. Elde edilen nanoparçacıklar 120 oC'de 4 saat kurutulmuş daha sonra ise 400 oC'de 2 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen CoO nanoparçacıkları karakterizasyon için kapalı bir kaptaki muhafaza edilmiştir.

### CoO Nanoparçacıkların karakterizasyonu

Elde edilen CoO nanoparçacıkların karakterizasyonu SEM, EDX, XRD ve TEM ile gerçekleştirilmiştir. CoO nanoparçacıkların yüzey morfolojisi SEM ve ayrıca bileşimi ve yapısında EDX (ZEISS-EVO 50 instrument, Carl Zeiss NTS GmbH, Germany) ile tespit edilmiştir. CoO nanoparçacıkların partikül boyutu ve yapısı XRD [Rigaku X-ray diffractometer with Cu Ka radiation (k<sup>1</sup>/4154.059pm), Japan] ile tespit edilmiştir. Ayrıca partikül boyutu TEM (Tecnai-12; Philips, Netherland) ile de tespit edilmiştir.

## III. BULGULAR VE TARTIŞMA

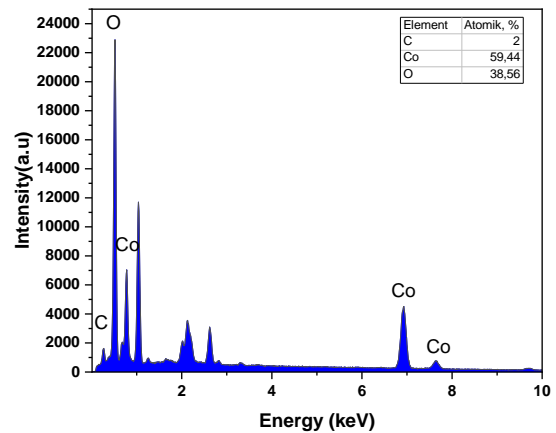
Karpuz çekirdeği kabuğu ekstreğinden yeşil sentez yöntemiyle sentezlenen CoO nano parçacık katalizörün yapısını belirlemek için X-ışını kırınım analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuç Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. XRD analiz grafiği

Şekil 1'deki XRD Spektrumunda, çam kozalağı ekstreğinden yeşil sentez yöntemiyle CoO nano parçacıklar başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. CoO nanoparçacıklarının kristal yapısının yansıma hatlarının varlığını gösteren pikler 2θ=31.4°, 37°, 45°, 44.6°, 59.3° ve 65.4° şekil 1'den görülmektedir.

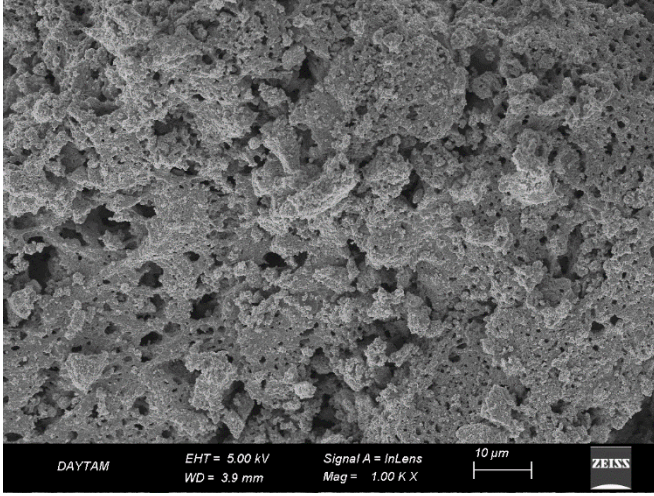
CoO nano parçacıkların varlığını doğrulamak ve ayrıca hazırlanan CoO nano parçacıkların kimyasal oluşumunu ve bileşimini incelemek için EDX analizi gerçekleştirilmiştir. EDX analizinin nitel ve nicel analiz sonuçları Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. EDX analiz grafiği

Şekil 2’den CoO nanoparçacıkların yeşil sentez yöntemiyle karpuz çekirdeği kabuğu ekstrağından başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. Şekil 2’den C ve O de Co ile reaksiyona girdiği ve yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 2’deki EDX’in keskin tepe noktaları, sentezlenen CoO nanoparçacıklarının kristal yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir. EDX sonuçları XRD sonuçlarıyla uyum içinde olduğu şekil 1 ve şekil 2 görülmektedir.

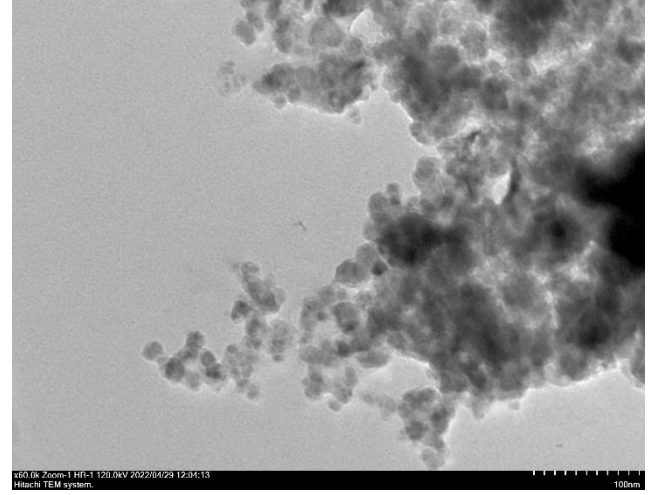
CoO nano parçacıkların taramalı electron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 3. SEM görüntüsü

Şekil 3’ten CoO nanoparçacıkların aglomere olduğu görülmektedir. Ayrıca, CoO nanoparçacıkların yüzeyi pürüzlü ve gözenekli olduğu şekil 3’ten görülmektedir. CoO gözenek dağılımının homojen olduğu şekil 3’ten görülmektedir.

Geçirimli electron mikroskobu (TEM) analizi, nanoparçacıkların boyutunu, şeklini ve dağılımını belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemlerden bir tanesidir. CoO nano parçacıkların geçirimli electron mikroskobu (TEM) görüntüleri Şekil 4’de verilmiştir.



Şekil 4. TEM görüntüsü

CoO nanoparçacığın TEM görüntüsünden CoO NPs şeklinin neredeyse küresel olduğu ve parçacıkların dağılımının dar olduğunu görülmektedir. Numunenin çapı 10 ile 30 nm arasında değişmektedir ve belirli bir ölçüde partikül aglomerasyonu göstermektedir. Bu sonuç teorik olarak hesaplanan XRD sonuçlarıyla uyumludur.

#### IV. SONUÇLAR

Özetle, karpuz çekirdeği kabuğu ekstrağından yeşil sentez yöntemiyle CoO nanoparçacıkların sentezlenmiştir. Sentezlenen CoO nanoparçacıkların bileşimi, kristal yapısı, partikül boyutu ve morfolojisi XRD, SEM, EDX ve TEM analizleriyle tespit edilmiştir. CoO nanoparçacıkların partikül boyutunun 10-30 nm aralığında değiştiği TEM analizleriyle tespit edilmiştir. XRD analizine göre CoO nanoparçacıkların kübik yapıda olduğu belirlenmiştir. CoO nanoparçacıkların yüzeyinin aglomere ve pürüzlü morfolojik yapıda olduğu SEM analiziyle belirlenmiştir. CoO nanoparçacıkların başarılı bir şekilde sentezlendiği EDX ve XRD analizleriyle tespit edilmiştir.

#### KAYNAKLAR

[1] Akin M, Erduran V, Altuner EE, Timuralp C, Isik I, S, en F. Fundamentals of alcohol fuel cells, nanomaterials for direct alcohol fuel cells. Elsevier; 2021. p. 75e94.

[2] Nimir W, Al-Othman A, Tawalbeh M, Al Makky A, Ali A, Karimi-Maleh H, Karimi F, Karaman C. Approaches towards the development of heteropolyacid-based high temperature membranes for PEM fuel cells. Int J Hydrogen Energy 2021.

- [3] Akca A, Karaman O, Karimi-Maleh H, Karimi F, Karaman C, Atar N, Yola ML, Erk N. Mechanism of methanol decomposition on the Cu-Embedded graphene: a DFT study. *Int J Hydrogen Energy* 2021.
- [4] Karaman C. Orange peel derived-nitrogen and sulfur Codoped carbon dots: a nano-booster for enhancing ORR electrocatalytic performance of 3D graphene networks. *Electroanalysis* 2021;33(5):1356e69.
- [5] Wen Q, He X, Lu Z, Streiter R, Otto T. A comprehensive review of miniaturized wind energy harvesters. *Nano Mater Sci* 2021;3(2):170e85.
- [6] Alptekin O, Sen B, Savk A, Ercetin U, Mustafaov SD, Fellah MF, Sen F. Use of silica-based homogeneously distributed gold nickel nanohybrid as a stable nanocatalyst for the hydrogen production from the dimethylamine borane. *Sci Rep* 2020;10(1):1e12.
- [7] Bhosale RR, Kumar A, AlMomani F, Ghosh U, Khraisheh M. A comparative thermodynamic analysis of samarium and erbium oxide based solar thermochemical water splitting cycles. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(37):23416e26.
- [8] Karimi F, Ghorbani M, Lashkenari MS, Jajroodi M, Talooki EF, Vaseghian Y, Karaman O, Karaman C. Polyanilinemanganese ferrite supported platinum-ruthenium nanohybrid electrocatalyst: synergizing tailoring toward boosted ethanol oxidation reaction. *Top Catal* 2021.
- [9] Barreto L, Makihira A, Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28(3):267e84.
- [10] Mohanty S, Babu P, Parida K, Naik B. Surface-plasmonresonance-induced photocatalysis by core-shell SiO<sub>2</sub>@ Ag NCs@ Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> toward water-splitting and phenol oxidation reactions. *Inorg Chem* 2019;58(15):9643e54.
- [11] Babu P, Mohanty S, Naik B, Parida K. Synergistic effects of boron and sulfur Co-doping into graphitic carbon nitride framework for enhanced photocatalytic activity in visible light driven hydrogen generation. *ACS Appl Energy Mater* 2018;1(11):5936e47.
- [12] Kızıltas N, Karatas Y, Gulcan M, Mustafaov SD, Sen F. Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> using nanocomposites, nanomaterials for hydrogen storage applications. Elsevier; 2021. p. 231e48.
- [13] Bhosale R, Kumar A, AlMomani F, Ghosh U, Saad Anis M, Kakosimos K, Shende R, Rosen MA. Solar hydrogen production via a samarium oxide-based thermochemical water splitting cycle. *Energies* 2016;9(5):316.
- [14] Li H, Li B, Zou Y, Xiang C, Zhang H, Xu F, et al. Modulating valence band to enhance the catalytic activity of Co-Cr-B/NG for hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;924:166556.
- [15] Abe JO, Popoola A, Ajenifuja E, Popoola O. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(29):15072e86.
16. Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(9):1121e40.
- [17] Ouyang L, Chen W, Liu J, Felderhoff M, Wang H, Zhu M. Enhancing the regeneration process of consumed NaBH<sub>4</sub> for hydrogen storage. *Advanced Energy Materials*. 2017;7:1700299.
- [18] Li Y, Hou X, Wang J, Feng X, Cheng L, Zhang H, et al. Co-Mo nanoparticles loaded on three-dimensional graphene oxide as efficient catalysts for hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44:29075-82.
- [19] Li T, Xiang C, Zou Y, Xu F, Sun L. Synthesis of highly stable cobalt nanorods anchored on a Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Tx MXene composite for the hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;885:160991.
- [20] Song Q, Li J, Wang S, Liu J, Liu X, Pang L, et al. Enhanced electrocatalytic performance through body enrichment of Co-based bimetallic nanoparticles in situ embedded porous N-doped carbon spheres. *Small*. 2019;15:1903395.
- [21] Fang S, Chen Y, Wang S, Xu J, Xia Y, Yang F, et al. Modified CNTs interfacial anchoring and particle-controlled synthesis of amorphous cobalt-nickel-boron alloy bifunctional materials for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis and supercapacitor energy storage. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;936:167990.
- [22] Ma Y, Chen M, Geng H, Dong H, Wu P, Li X, et al. Synergistically tuning electronic structure of porous β-Mo<sub>2</sub>C spheres by Co doping and Mo-vacancies defect engineering for optimizing hydrogen evolution reaction activity. *Advanced Functional Materials*. 2020;30:2000561.
- [23] Deonikar VG, Rathod PV, Pornea AM, Puguan JMC, Park K, Kim H. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a Cu and Mo promoted Co catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020;86:167-77.
- [24] Hwang B, Jo A, Sin S, Choi D, Nam S, Park K. NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis Reaction Using Co-PB Catalyst Supported on FeCrAlloy. *Korean Chemical Engineering Research*. 2013;51:35-41.