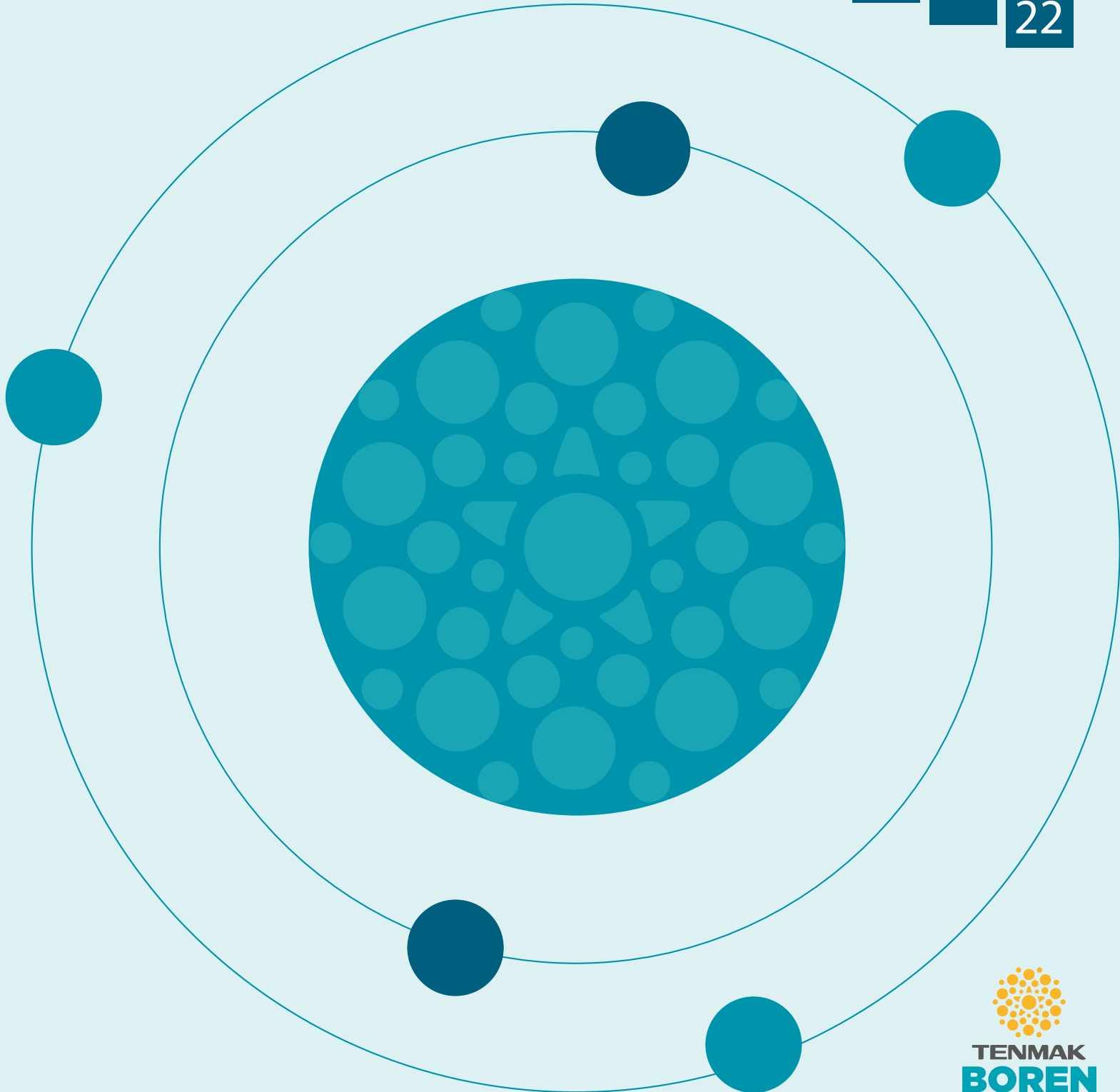


BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

CİLT/VOL	SAYI/ISSUE	YIL/YEAR
07	03	2022



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

CİLT VOL 07 SAYI ISSUE 03 YIL YEAR 2022

**Türkiye Enerji Nükleer Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) Adına İmtiyaz Sahibi
Owner on Behalf of Turkish Energy, Nuclear and Mining Research Authority (TENMAK)**

Başkan/President

Dr. Abdulkadir Balıkcı (Ankara, Türkiye)

Baş Editör/Editor in Chief

Dr. Zafer Evis (Ankara, Türkiye)

Editörler/Editors

Dr. Abdulkerim Yörükoğlu (Ankara, Türkiye)

Dr. Bengi Yılmaz (İstanbul, Türkiye)

DANIŞMA KURULU

ADVISORY BOARD

Dr. Ali Çırpan (Ankara, Türkiye)	Dr. İsmail Duman (İstanbul, Türkiye)
Dr. Arun K. Chattopadhyay (Pittsburgh, ABD)	Dr. İsmail Girgin (Ankara, Türkiye)
Dr. Atakan Peker (Washington, ABD)	Dr. Jamal Ahmad (Abu Dabi, BAE)
Dr. Ayşen Tezcaner (Ankara, Türkiye)	Dr. Mehmet Suat Somer (İstanbul, Türkiye)
Dr. Bilal Demirel (Kayseri, Türkiye)	Dr. Metin Gürü (Ankara, Türkiye)
Dr. Cahit Helvacı (İzmir, Türkiye)	Dr. Nalan Kabay (İzmir, Türkiye)
Dr. Çetin Çakanyıldırım (Çorum, Türkiye)	Dr. Nuran Ay (Eskişehir, Türkiye)
Derya Maraşlıoğlu (Ankara, Türkiye)	Dr. Olcay Şendil (Ankara, Türkiye)
Dr. Dursun Ali Köse (Çorum, Türkiye)	Dr. Onuralp Yücel (İstanbul, Türkiye)
Dr. Duygu Ağaoğulları (İstanbul, Türkiye)	Dr. Osman Okur (Kocaeli, Türkiye)
Dr. Emin Bayraktar (Paris, Fransa)	Dr. Rafaqat Hussain (Islamabad, Pakistan)
Dr. Erol Pehlivan (Konya, Türkiye)	Dr. Rasim Yarım (Friedrichshafen, Almanya)
Dr. Fatih Akkurt (Ankara, Türkiye)	Dr. Raşit Koç (Illinois, ABD)
Dr. Fatih Algi (Aksaray, Türkiye)	Dr. Sait Gezgin (Konya, Türkiye)
Dr. Gülay Özkan (Ankara, Türkiye)	Dr. Sedat Sürdem (Ankara, Türkiye)
Dr. Gülhan Özbayoğlu (Ankara, Türkiye)	Dr. Şafak Gökhan Özkan (İstanbul, Türkiye)
Dr. Hatem Akbulut (Sakarya, Türkiye)	Dr. Şener Oktik (İstanbul, Türkiye)
Dr. Hüseyin Çelikkın (Ankara, Türkiye)	Dr. Taner Yıldırım (Maryland, ABD)
Dr. İhsan Efeoğlu (Erzurum, Türkiye)	Dr. Yuri Grin (Dresden, Almanya)
Dr. İsmail Çakmak (İstanbul, Türkiye)	

**Sorumlu Yazı İşleri Müdürü
Manager of Publication**

Dr. Serap Topsoy Kolukisa
Serap.Kolukisa@tenmak.gov.tr

Yayıncı/Publisher

TENMAK BOREN Bor Araştırma Enstitüsü

Yayın İdare Adresi/Address of Publication Manager

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok,
Ankara, 06530, Türkiye
Tel: (0312) 201 36 00
Fax: (0312) 219 80 55
E-posta: boren.journal@tenmak.gov.tr
Web: <https://dergipark.org.tr/boron>

**Editöryal Teknik Personel
Editorial Technical Staff**

Dr. Abdulkadir Solak
Ayça Karamustafaoğlu
Sema Akbaba
Sinem Erdemir Guran

Yayın Türü/Type of Publication: Yaygın süreli yayın

Yayın Aralığı/Range of Publication: 3 Aylık

Yayın Tarihi/Publication Date: 30/09/2022

Bor Dergisi uluslararası hakemli bir dergidir. Dergi, ULAKBİM TR Dizin ve Google Scholar tarafından indekslenmekte olup yılda dört defa yayımlanmaktadır. Derginin yazım kılavuzuna, telif hakkı devir formuna ve yayınlanan makalelere <https://dergipark.org.tr/boron> adresinden ulaşılabilir. / Journal of Boron is International refereed journal. Journal of Boron is indexed by ULAKBİM TR Indexed and Google Scholar, published quarterly a year. Please visit the Journal website <https://dergipark.org.tr/boron> for writing rules, copyright form and published articles.

ANKARA

EYLÜL 2022 / SEPTEMBER 2022

İÇİNDEKİLER/CONTENTS

- A new boronic acid and boronate esters containing polymer groups: Synthesis and investigation of their spectroscopic properties Rahime Söylemez, Ahmet Kilic 487
- İndirgeyici ajan olan sodyum borhidrür ile aktif karbon yüzeyinde aktif platin parçacıklarının sentezi ve karakterizasyonu Osman Okur 493
- Güneş kolektörlerinde hegzagonal bor nitrür-su nanoakışkanının kullanımının ısı performans üzerindeki etkilerinin incelenmesi..... Enes Arda Samur, Tolga Demircan 499
- 4-Hidroksifenilboronik asitin HEPG2 hücre hattında asetaminofen ile indüklenen karaciğer hücre hasarı üzerine etkisinin araştırılması..... Muhammet Çelik, Pelin Aydın 507
- Yerli bor katkılı BNT-BT kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin üretimi ve özellikleri Oğuzhan Mehmet Aksu, Samet Abbak, Metin Özgül 514



A new boronic acid and boronate esters containing polymer groups: Synthesis and investigation of their spectroscopic properties

Rahime Söylemez^{1,*}, Ahmet Kilic^{1,2}

¹Harran University, Faculty of Art and Science, Department of Chemistry, Sanliurfa, 63190, Turkiye

²Harran University, Research Centre for Science and Technology, Sanliurfa, 63190, Turkiye

ARTICLE INFO

Article history:

Received March 25, 2022

Accepted July 10, 2022

Available online September 30, 2022

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1093323

Keywords:

Boronate ester
Boron containing polymer
Spectroscopy
Synthesis

ABSTRACT

In this study, new boronic acid and boronate ester-based polymers were synthesized by the reaction of methoxypolyethylene glycol amine and 4-formylphenylboronic acid for the first time. As a result of the dehydration reaction of the new boronic acid-based polymer with various diols, the boronate ester-based polymers were obtained. The structures of these polymers were elucidated by NMR (¹H, ¹³C and ¹¹B), LC-MS/MS spectrometer, FT-IR, UV-Vis absorbance spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The FT-IR spectra results showed that characteristic stretching and bending vibrations peaks belonging to the functional groups are in harmony with the proposed structures. The ¹¹B NMR broad signal were observed in 29.72-28.60 ppm due to the similar chemical environment for the boron center, indicating that they are in trigonal structure. It was observed that the emission spectra of the boronate ester-based polymers have a bigger redshift, compared to boronic acid-based polymers.

1. Introduction

Boron-containing chemicals in various forms have recently received increasing attention in organic, material, polymers, catalysis, and pharmaceuticals chemistry thanks to their rich and multifaceted reactivity patterns that possess unique and attractive properties. [1-3]. This has led many scientists to investigate how boron-containing chemical compounds can be synthesized. Boron compounds have a tremendous effect, especially in the synthesis of new organic compounds [4]. Structurally, three-coordinated boron compounds have an empty p-orbital, are electron-deficient by nature, and therefore are a strong electron pair acceptor. Boronic acids, one of the important compounds of boron chemistry, constitute an important part of synthetic intermediates due to their chemical decisiveness and lewis acid properties, and have been in the literature since 1860 [5]. Boronic acids contain trivalent boron atoms with the binding of two hydroxyl groups to an alkyl or aryl substitution [6]. Recently, studies involving the interactions between boronate esters, different boronic acids and diol-containing compounds, which are dec of the precursors of compounds containing boronic acid, have gained more and more attention every day. Boron esters are synthesized as a result of dehydration of boronic acid with diols. Since ester formation can be achieved with high efficiency, multipurpose boronic acids and different diol derivatives have been used to prepare various structures [7,8].

Also, extended stability obtained under various alcohol and water conditions provides a platform for the boron-containing chemicals to sustain and conformationally survive during synthesis.

Recently, a number of issues have been addressed, including mixing polymers containing boronic acid with diols or mixing small molecules with multifunctional polymers [9,10]. In the family of organoboron polymers, it has been proven that polymers containing boronic acid have several potential areas of application due to their unique reactivity and stimuli sensitive behavior. [11]. The boron-containing polymers are generally advantageous over free boronic acids or boronate esters due to their cyclic rigidity and enhanced solubility. Boron-containing polymers could also be potential chemical reagents to develop new materials due to their high thermodynamic and thermal stability [12]. In addition, these polymers have a variety of biomedical applications, such as optical, electronic, and sensory applications, self-regulating drug delivery systems, and the treatment of bone tumors [13-16]. Therefore, research on the synthesis and properties of well-defined new boronic acid and boronate ester containing polymer groups is an emerging field that has attracted the attention of chemists and materials scientists. Until this time, boron-containing polymers could not be synthesized sufficiently because it was deemed that the synthesis of boron-containing polymers is difficult and that these compounds are not stable enough.

*Corresponding author: rahimeyvz@gmail.com

Nowadays, boron-containing polymers of high molecular weight can be obtained readily through controlled/living polymerization techniques such as ring-opening polymerization (ROP) or other polymerization techniques and many of these new compounds are perfectly stable for extended periods under suitable or even harsh conditions [14]. Therefore, choosing functional polymers containing boron groups will remove some restrictions in boron chemistry and will be an essential research topic. For this reason, we investigated the synthesis and spectroscopic properties of the novel boronic acid and boronate ester containing polymer groups. In this study, the synthesis of a new boronic acid and boronate ester-based polymers with trigonal geometry and their structure was elucidated using NMR (^1H , ^{13}C , and ^{11}B), FT-IR, UV-Vis absorbance, fluorescence, and LC-MS/MS spectrometer.

2. Materials and Methods

2.1. General Remarks

The solvents and chemicals were purchased from commercial firms such as Merck or Sigma and used as received. The toluene and tetrahydrofuran (THF) solvents were dried by distilling over the proper drying agents under N_2 before use. All chemical reactions were carried out under reflux at room temperature (RT). FT-IR data were obtained by ATR technique in wavenumbers from 4000 to 400 cm^{-1} on a Perkin-Elmer Two-UATR-FT spectrometer. The UV-Vis spectra were recorded on a Perkin-Elmer model Lambda 25 UV spectrometer at a range of 200-1100 nm. A Perkin-Elmer model LS-55 spectrometer was used to record Fluorescence spectra in a 1 cm quartz cuvettes spectrophotometer at room temperature and in ethanol solvent. The ^1H , ^{13}C , and ^{11}B NMR spectra were recorded using an Agilent Technologies instrument operating at 400 MHz (^1H), 100 MHz (^{13}C), or 192.5 MHz (^{11}B) in deuterated chloroform (CDCl_3). Chemical shifts (δ) were expressed in ppm downfield from tetramethylsilane (TMS) as an internal reference and coupling constants (J values) are given in Hertz. LC-MS/MS spectra were performed using the electrospray positive mode (ESI^+) technique on a Shimadzu LCMS-8030 series spectrometer system and samples were diluted ($\sim 1:1000$) in methanol.

2.2. Synthesis

2.2.1. Synthesis of new boronic acid-based polymer (1)

Methoxypolyethylene glycol amine (mPEG-NH₂) (2.0 g, 2.66 mmol) and 4-formylphenylboronic acid (4-FPBA) (0.4 g, 2.66 mmol) were placed in a 50 mL round-bottomed flask containing 35 mL ethanol with a ratio of 1:1. After the reaction was stirred at room conditions for 1 h, 1-2 drops of acetic acid were added as organic catalyst. Followed by, the round-bottomed flask was connected to a refrigerant assembly and the reaction was refluxed for 18 h. Afterwards, the reaction

was cooled to RT and the solvent was rotary evaporated and a yellow oily product was obtained. The product was recrystallized twice with a $\text{CHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/2) mixture, but it could not be obtained in crystalline form.

Polymer (1): Color: yellow. F.W: 881.92 g/mol. FT-IR (ATR, $\nu_{\text{max}}-\text{cm}^{-1}$): 3591-3107 $\nu(\text{O-H}\dots\text{O})$, 3041 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2989-2814 $\nu(\text{Aliph-CH})$, 1664 $\nu(\text{C=N})$, 1566-1503 $\nu(\text{C=C})$, 1351 $\nu(\text{B-O})$, 1102 $\nu(\text{C-O})$ and 836 $\nu(\text{B-C})$. LC-MS/MS (Scan ES^+): $m/z = 881.92$ [M]⁺ and 882.93 [$\text{M}+\text{H}$]⁺. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 9.98 (s, 2H, -OH), 8.25 (s, 1H, -HC=N), 7.99 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz, Ar-CH), 7.11 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz, Ar-CH), 3.72 (s, 2H, N-CH₂), 3.59 (s, 4H, [O-CH₂-CH₂]_n), 3.33 (s, 2H O-CH₂), and 2.29 (s, 3H, -CH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 169.23 (CH=N), 139.81, 134.81, 128.64, and 125.94 (Ar-CH), 76.71, 71.80, 70.36, 69.89 and 58.93 (Aliph-CH). UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 206, 254 and 295 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

2.2.2. Synthesis of new boronate ester-based polymers (2-5)

The boronate ester-based polymers (2-5) were added by reacting the corresponding 4-*tert*-butylcatechol (0.07 g, 0.45 mmol) for compound (2), 4-methylcatechol (0.06 g, 0.45 mmol) for compound (3), 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (0.10 g, 0.45 mmol) for compound (4), and 3,5-Diisopropylcatechol (0.09 g, 0.45 mmol) for compound (5) with new boronic acid-based polymer (1) (0.4 g, 0.45 mmol) in 60 mL of dry toluene/THF at room temperature. Next, the reactions were stirred for 18 h at reflux temperature using a Dean-Stark condenser for the formation of new boronate ester-based polymers (2-5). Then, the excess solvent was evaporated under low pressure and the resulting products were purified by recrystallization technique from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/3) after washing with *n*-hexane. But, all boronate ester-based polymers (2-5) could not be obtained in crystalline form.

Polymer (2): Color: brown, F.W: 1012.10 g/mol. FT-IR (ATR, $\nu_{\text{max}}-\text{cm}^{-1}$): 3066 and 3037 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2956-2871 $\nu(\text{Aliph-CH})$, 1695 $\nu(\text{C=N})$, 1602-1520 $\nu(\text{C=C})$, 1361 $\nu(\text{B-O})$, 1094 $\nu(\text{C-O})$ and 825 $\nu(\text{B-C})$. LC-MS/MS (Scan ES^+): $m/z = 1012.10$ [M]⁺ and 1013.10 [$\text{M}+\text{H}$]⁺. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 8.16 (s, 1H, -HC=N), 7.79-7.72 (dd, 2H, $J = 7.6$ Hz, Ar-CH), 7.13 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz, Ar-CH), 6.97 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, Ar-CH), 6.88 (s, 1H, Ar-CH), 6.72 (d, 1H, $J = 7.0$ Hz, Ar-CH), 3.70 (s, 2H, N-CH₂), 3.54 (s, 4H, [O-CH₂-CH₂]_n), 3.34 (s, 2H O-CH₂), 2.29 (s, 3H, -CH₃), and 1.21 (s, 9H C-(CH₃)₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 162.37 (CH=N), 145.90, 140.08, 134.77, 132.16, 128.98, 128.75, 128.55, 125.91, 123.21, 119.34 and 116.94 (Ar-CH), 71.80, 70.31, 69.98, 69.96, 58.94, 46.03, 31.72 and 31.49 (Aliph-CH). ^{11}B NMR (CDCl_3 , 192.5 MHz, 23°C, δ ppm): 28.88. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 205, 259, and 285 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Polymer (3): Color: brown. F.W: 970.02 g/mol. FT-IR (ATR, $\nu_{\text{max}}-\text{cm}^{-1}$): 3072 and 3030 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2952-2824

$\nu(\text{Aliph-CH})$, 1687 $\nu(\text{C=N})$, 1598-1497 $\nu(\text{C=C})$, 1356 $\nu(\text{B-O})$, 1099 $\nu(\text{C-O})$, and 822 $\nu(\text{B-C})$. LC-MS/MS (Scan ES+): $m/z = 970.02 [\text{M}]^+$ and $971.01 [\text{M+H}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 8.03 (s, 1H, $-\text{HC=N}$), 7.78 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, Ar-CH), 7.11 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz, Ar-CH), 6.68-6.46 (m, 3H, Ar-CH), 3.68 (s, 2H, N-CH₂), 3.53 (s, 4H, [O-CH₂-CH₂]_n), 3.31 (s, 2H O-CH₂), 2.31 (s, 3H, -CH₃) and 2.11 (s, 3H Ar-CH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 161.16 (HC=N), 143.9, 134.94, 134.05, 132.47, 132.07, 128.63, 128.40, 125.96, 123.23, 120.30 and 111.34 (Ar-CH), 71.51, 70.10, 69.84, 66.70, 58.88 and 21.34 (Aliph-CH). ^{11}B NMR (CDCl_3 , 192.5 MHz, 23°C, δ ppm): 28.60. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 206, 257 and 290 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Polymer (4): Color: brown. F.W: 1068.20 g/mol. FT-IR (ATR, $\nu_{\text{max}}-\text{cm}^{-1}$): 3075 and 3022 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2956-2865 $\nu(\text{Aliph-CH})$, 1687 $\nu(\text{C=N})$, 1594-1486 $\nu(\text{C=C})$, 1357 $\nu(\text{B-O})$, 1101 $\nu(\text{C-O})$ and 821 $\nu(\text{B-C})$. LC-MS/MS (Scan ES+): $m/z = 1068.20 [\text{M}]^+$ and $1069.20 [\text{M+H}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 8.10 (s, 1H, $-\text{HC=N}$), 7.77 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz, Ar-CH), 7.10 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 6.55 (s, 1H, Ar-CH), 6.54 (s, 1H, Ar-CH), 3.70 (s, 2H, N-CH₂), 3.56 (s, 4H, [O-CH₂-CH₂]_n), 3.33 (s, 2H O-CH₂), 2.32 (s, 3H, -CH₃) and 1.48 (s, 9H C-(CH₃)₃) and 1.33 (s, 9H C-(CH₃)₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 157.42 (HC=N), 143.16, 135.35, 134.59, 134.01, 132.32, 128.83, 123.22, 120.06, 111.59 and 107.03 (Ar-CH), 71.62, 69.98, 58.92, 31.87, 31.57, 29.77 and 29.69 (Aliph-CH). ^{11}B NMR (CDCl_3 , 192.5 MHz, 23°C, δ ppm): 28.87. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 207, 260, and 293 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Polymer (5): Color: brown. F.W: 1040.15 g/mol. FT-IR (ATR, $\nu_{\text{max}}-\text{cm}^{-1}$): 3068 and 3024 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2956-2815 $\nu(\text{Aliph-CH})$, 1694 $\nu(\text{C=N})$, 1595-1508 $\nu(\text{C=C})$, 1358 $\nu(\text{B-O})$, 1100 $\nu(\text{C-O})$, and 832 $\nu(\text{B-C})$. LC-MS/MS (Scan ES+): $m/z = 1040.15 [\text{M}]^+$ and $1041.15 [\text{M+H}]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 8.20 (s, 1H, $-\text{HC=N}$), 7.94 (s, 1H, Ar-CH), 7.76 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, Ar-CH), 7.12 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz, Ar-CH), 6.82 (s, 1H, Ar-CH), 3.78 (s, 2H, N-CH₂), 3.60 (s, 4H, [O-CH₂-CH₂]_n), 3.35 (s, 2H O-CH₂), 3.06 and 2.92 (s, 2H, -CH(CH₃)₂), 2.31 (s, 3H, -CH₃) 1.35 (d, 6H, $J = 6.4$ Hz, CH-(CH₂)₂) and 1.24 (d, 6H, $J = 7.2$ Hz, CH-(CH₃)₂). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 161.82 (HC=N), 141.28, 135.35, 135.16, 132.07, 128.97, 128.53, 125.99, 118.59, 112.78 and 107.61 (Ar-CH), 71.82, 70.36, 69.98, 69.66, 58.95, 34.28, 29.39, 24.23 and 22.56 (Aliph-CH). ^{11}B NMR (CDCl_3 , 192.5 MHz, 23°C, δ ppm): 29.72. UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$): 205, 258 and 287 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

3. Results and Discussion

3.1. Synthesis and Characterization

Synthesis of new boronic acid-based polymers (**1**) was achieved as a result of the condensation reaction of 4-formylphenylboronic acid and methoxypolyethylene glycol amine. The condensation reaction was carried out using ethanol as the solvent at the reflux

temperature, and the targeted boronic acid-based polymers was obtained (Figure 1). The boronic acid-based polymers (**1**) were then transformed into the boronate esters-based polymers (**2-5**) by functionalization with catechol utilizing the predetermined procedure [17].

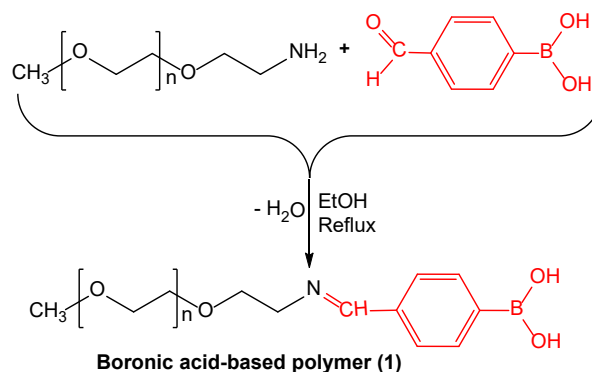


Figure 1. The structure of the proposed boronic acid-based polymer (**1**).

The boronate esters-based polymers (**2-5**) were obtained by mixing them under reflux for 18 hours at RT (Figure 2). Formation of the boronic acid-based polymers (**1**) and boronate ester-based polymers (**2-5**) was confirmed by NMR (^1H , ^{13}C , and ^{11}B) spectra, IR spectra, UV-Vis absorbance spectra, fluorescence spectra, and LC-MS/MS spectrometry techniques.

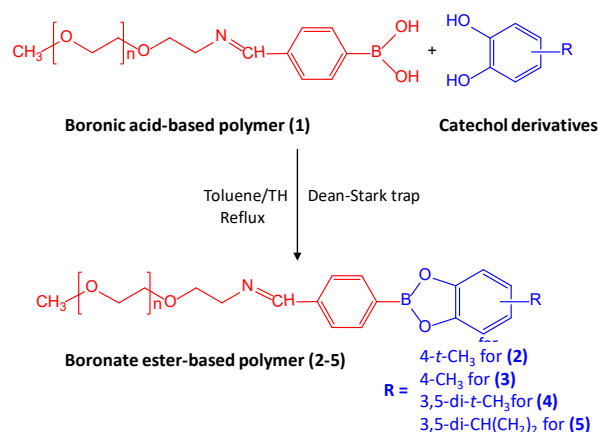


Figure 2. The structure of the proposed boronate ester-based polymers (**2-5**).

3.2. Spectroscopic Properties

FT-IR measurements were used to elucidate the structures of boronic acid-based polymer (**1**) and boronate ester-based polymers (**2-5**). When the FT-IR data of the entire polymer (**1-5**) were examined, they showed similar stretching vibrations to each other, this similarity is probably due to the similar chemical environment of the boron center. The characteristic band that indicates the boronic acid-based polymer (**1**) is formed in the FT-IR spectrum can be assigned the imine $\nu(\text{C=N})$ stretching band, which comes out at 1664 cm^{-1} [18,19]. The

typical hydroxyl group band of the 4-FPBA backbone is clearly visible at $3591\text{-}3107\text{ cm}^{-1}$ in the FT-IR spectrum as shown in the experimental part. The formation of boronate ester-based polymers (**2-5**) was achieved by the disappearance of $\nu(\text{-OH})$ vibrations after esterification between the boronic acid-based polymer (**1**) and diols by dehydration by heating at reflux with a Dean Stark trap. In the spectrum of the obtained boronate ester-based polymers (**2-5**), the disappearance of $\nu(\text{-OH})$ vibrations after esterification and the formation of a new peak in the range of $1361\text{-}1356\text{ cm}^{-1}$ revealed the presence of $\nu(\text{B-O})$ groups in the polymer chain [7,20-22]. However, in the FT-IR spectra of all polymers (**1-5**) it was observed it appears that characteristic peaks belonging to the aromatic and aliphatic $\nu(\text{C-H})$ groups in intervals $3072\text{-}3024$ and $2989\text{-}2814\text{ cm}^{-1}$, respectively, and the synthesized polymers are in harmony with the proposed structures.

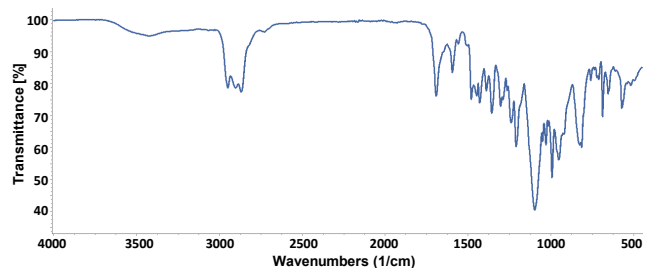


Figure 3. FT-IR spectra of boronate ester-based polymer (**4**).

Since all polymers (**1-5**) carry an aromatic ring, an imine (CH=N) group, or an empty p orbital of a boron atom, UV-Vis measurements were recorded to confirm that these groups were successfully inserted into the chain ends. All the UV-Vis measurements of synthesized boronic acid-based polymer (**1**) and the boronate ester-based polymers (**2-5**) were recorded in ethanol solvent at room temperature and the results are presented in the experimental part and Figure 4a. When the UV-Vis absorption spectra of boronic acid-based polymer (**1**) and corresponding boronate ester-based polymers (**2-5**) are examined, it was shown that λ_{max} value was between $205\text{-}295\text{ nm}$. According to the results obtained, these absorption bands can be attributed to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions ($205\text{-}207\text{ nm}$) in the aromatic ring and $n \rightarrow \pi^*$ transition ($254\text{-}260\text{ nm}$) of nonbonded electrons of the imine (CH=N) group or π -to-vacant B p-orbital transition ($285\text{-}295\text{ nm}$) [20,23]. Fluorescence spectrum values, emission spectra obtained for boronic acid-based polymer (**1**) and boronate ester-based polymers (**2-5**) in ethyl alcohol are given in Figure 4b. Fluorescence spectrum revealed that the emission values of boronic acid-based polymer (**1**) were observed at 392 and 438 nm (λ_{em}) when the emission spectrum was excited at 350 nm (λ_{ex}). In the same way, the emission value (λ_{em}) observed when the boronate ester-based polymers (**2-5**) is excited at 327 nm (λ_{ex}) is in the range of 363 and 515 nm .

The boronate ester-based polymers (**2-5**) obtained as a result of bond formation between boronic acid-based

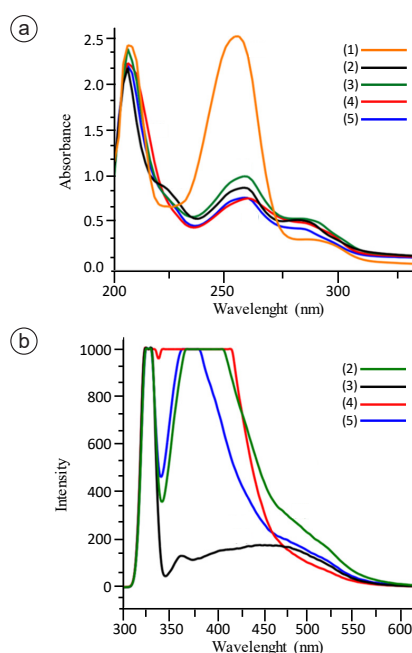


Figure 4. UV-Vis and fluorescence spectra spectra of the all boron polymers (**1-5**) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

polymer (**1**) and 1,2-diol groups were investigated by NMR. The solution of the polymers obtained by this process in CDCl_3 was prepared and determined by ^1H , ^{13}C , and ^{11}B NMR technique (Figure 5). The specific difference between boronic acid-based polymer (**1**) and corresponding catechol functionalized boronate ester-based polymers (**2-5**) ^1H NMR spectrum, new chemical shift values originating from catechol group were detected in NMR time scale at RT. The formation of the boronic acid-based polymer (**1**) was proven by conversion the (C=O) bands into imine (C=N) groups of both ^1H and ^{13}C NMR as a result of the reaction of 4-FPBA with the methoxypolyethylene glycol amine. As a result of the formation of the boronic acid-based polymer (**1**), it was observed that the chemical shift of the carbonyl group in the 4-formylphenylboronic acid was lost due to the formation of the imine group (HC=N) at 8.25 ppm [19]. On the other hand, proton signals in the range of $\delta=9.98$ and $3.72\text{-}2.29\text{ ppm}$ corresponding to Ar-B(OH)_2 and the other aliphatic group, confirm that the structure was formed respectively. The ^{13}C NMR spectrum of boronic acid-based polymer (**1**) showed a characteristic signal due to the carbon of the imine group (CH=N) in $\delta=169.23\text{ ppm}$ and which confirmed the formation of the boronic acid-based polymer (**1**) [19,24]. Boronic acid-based polymer (**1**) ^{13}C NMR spectra, for 4-formylphenylboronic acid and methoxyglycolamine all aromatic and aliphatic carbons signal appeared in the range of $139.81\text{-}125.94$ (Ar-CH) and $76.71\text{-}58.93\text{ ppm}$ (Alif-CH), respectively. As a result, it seems that structure of the synthesized polymer was in agreement with the proposed structure. In the ^1H NMR spectra of catechol functionalized boronate ester-based polymers (**2-5**), the absence of 1,2-diol proton signal indicates the formation of B-O bond as a result of the reaction. Furthermore, the presence of new Ar-CH chemical resonances of singlet, doublet, or multiple signals observed at around $\delta=7.94\text{-}6.46$

ppm originating from different catechol groups indicates the formation of boronate ester-based polymers (**2-5**) as expected. The chemical shift values of aliphatic protons in the catechol groups appeared in the range of 3.06 to 1.21 ppm as singlet or doublet [20]. In addition, in boronate ester-based polymers (**2-5**), chemical shifts originating from other groups are present in their expected positions and were found to be in good agreement with the proposed structures. ^{13}C NMR spectra of trigonal planar boronate ester-based polymers (**2-5**) showed resonances in the expected region. In the ^{13}C NMR spectra of boronate ester-based polymers (**2-5**), signals for all aromatic carbons of different catechol and boronic acid-based polymer (**1**) appeared in the range of 145.90-107.03 ppm and also aliphatic carbon resonances were observed in the range of 71.82-21.34 ppm. Analysis of ^{11}B NMR results was also performed, as it gives a strong indication that all boronate ester-based polymers (**2-5**) are trigonal planar in the ^{11}B NMR spectrum (Figure 5). In

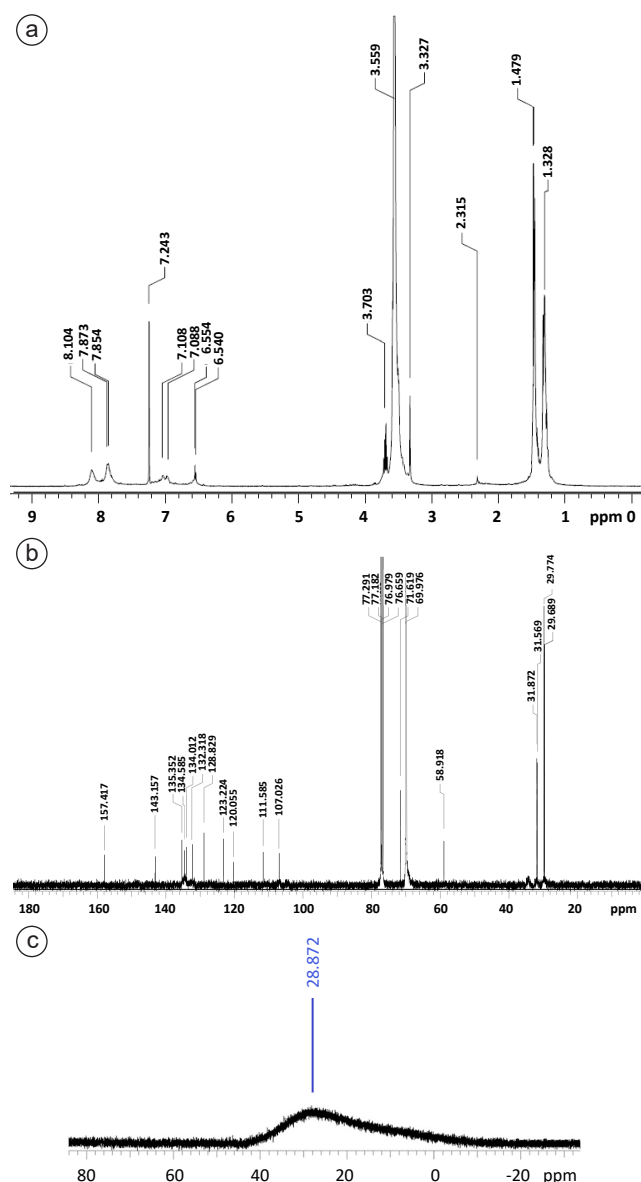


Figure 5. ^1H , ^{13}C and ^{11}B NMR spectra of the boronate ester-based polymers (**4**) in CDCl_3 .

the ^{11}B NMR spectrum of boronate ester-based polymers (**2-5**) in CDCl_3 , the only broad signal in the range of 29.72-28.60 ppm, due to the similar chemical environment for the boron center, indicates that they are in trigonal structure [25].

Analysis of the LC-MS/MS spectra recorded after the reaction of the boronic acid-based polymer (**1**) with the different catechol group shows that the proposed structures for all polymers (**1-5**) are formed (Figure 6). The presence of all synthesized polymers was also proved by LC-MS/MS analysis in accordance with the data showing molecular $[\text{M}]^+$ and $[\text{M}+1]^+$ ions, since the natural boron atom has two isotopes, respectively. In the LC-MS/MS spectra, molecular ion peaks of boronic acid-based polymer (**1**) and boronate ester-based polymers (**2-5**) were found at $m/z = 881.92 [\text{M}]^+$ and $882.93 [\text{M}+\text{H}]^+$ for (**1**), at $m/z 1012.10 [\text{M}]^+$ and $1013.10 [\text{M}+\text{H}]^+$ for (**2**), at $m/z 970.02 [\text{M}]^+$ and $971.01 [\text{M}+\text{H}]^+$ for (**3**), at $m/z 1068.20 [\text{M}]^+$ and $1069.20 [\text{M}+\text{H}]^+$ for (**4**), and at $m/z 1040.15 [\text{M}]^+$ and $1041.15 [\text{M}+\text{H}]^+$ for (**5**), respectively.

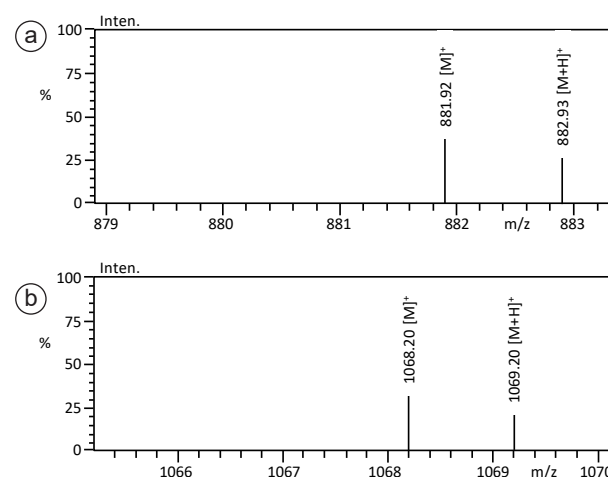


Figure 6. LC-MS/MS spectrum of the boronic acid-based polymer (**1**) (a) and the boronic acid-based polymer (**4**) (b).

4. Conclusions

In this study, preparation and spectroscopic properties of boronate ester-based polymers (**2-5**) functionalized with different catechol derivatives produced from a boronic acid-based polymer (**1**). Structures of the obtained products were examined with NMR (^1H , ^{13}C , and ^{11}B), LC-MS/MS spectrometer, FT-IR, UV-Vis absorbance spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. This paper shows that boronic acid and boronate ester-based polymers can be conveniently synthesized and indicates that they are in trigonal structure. These boron polymers, whose structures are explained in detail, can have the potential to be used in different application areas in the future.

Acknowledgement

This work was supported by the Research Fund of Harran University (HUBAP).

References

- [1] Ji, L., & Zhou, H. (2021). Recent developments in the synthesis of bioactive boron-containing compounds. *Tetrahedron Letters*, 82(12) 153411.
- [2] Kilic, A., Aytar, E., & Beyazsakal, L. (2021). A novel dopamine-based boronate esters with the organic base as highly efficient, stable, and green catalysts for the conversion of CO₂ with epoxides to cyclic carbonates. *Energy Technology*, 9(9) 2100478.
- [3] Plescia, J., & Moitessier, N. (2020). Design and discovery of boronic acid drugs. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 195, 112270.
- [4] Fernandes, G. F. S., Denny, W. A., & Dos Santos, J. L. (2019). Boron in drug design: Recent advances in the development of new therapeutic agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 179, 791-804.
- [5] Frankland, E., & Duppa, B. (1860). Vorläufige notiz über boräthyl. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 115(3), 319-322.
- [6] Hall, D. G. (Ed.). (2011). Structure, properties, and preparation of boronic acid derivatives overview of their reactions and applications. *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis. Medicine and Materials*. Wiley.
- [7] Kilic, A., Balci, T. E., Arslan, N., Aydemir, M., Durap, F., Okumuş, V., & Tekin, R. (2020). Synthesis of cis 1,2-diol-type chiral ligands and their dioxaborinane derivatives: Application for the asymmetric transfer hydrogenation of various ketones and biological evaluation. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(10), e5835.
- [8] Nishiyabu, R., Kubo, Y., James, T. D., & Fossey, J. S. (2011). Boronic acid building blocks: tools for self assembly. *Chemical Communications*, 47(4), 1124-1150.
- [9] Heleg-Shabtai, V., Aizen, R., Orbach, R., Aleman-Garcia, M. A., & Willner, I. (2015). Gossypol-cross-linked boronic acid-modified hydrogels: a functional matrix for the controlled release of an anticancer drug. *Langmuir*, 31(7), 2237-2242.
- [10] Sek, J. P., Kaczmarczyk, S., Gunka, K., Kowalczyk, A., Borys, K. M., Kasprzak, A., & Nowicka, A. M. (2021). Boronate-appended polymers with diol-functionalized ferrocene: an effective and selective method for voltammetric glucose sensing. *Dalton Transactions*, 50(3), 880-889.
- [11] Tanaka, K., Chujo, Y., Ito, S., & Gon, M. (2021). Recent developments in stimuli-responsive luminescent polymers composed of boron compounds. *Polymer Chemistry*, 12(44), 6372-6380.
- [12] Cheng, F., & Jäkle, F. (2011). Boron-containing polymers as versatile building blocks for functional nanostructured materials. *Polymer Chemistry*, 2(10), 2122-2132.
- [13] Cambre, J. N., & Sumerlin, B. S. (2011). Biomedical applications of boronic acid polymers. *Polymer*, 52(21), 4631-4643.
- [14] Jäkle, F. (2010). Advances in the synthesis of organoborane polymers for optical, electronic, and sensory applications. *Chemical Reviews*, 110(7), 3985-4022.
- [15] Ma, R., & Shi, L. (2014). Phenylboronic acid-based glucose-responsive polymeric nanoparticles: synthesis and applications in drug delivery. *Polymer Chemistry*, 5(5), 1503-1518.
- [16] Yan, Y., Zhou, L., Sun, Z., Song, D., & Cheng, Y. (2022). Targeted and intracellular delivery of protein therapeutics by a boronated polymer for the treatment of bone tumors. *Bioactive Materials*, 7, 333-340.
- [17] Kilic, A., Sobay, B., Aytar, E., & Söylemez, R. (2020). Synthesis and effective catalytic performance in cycloaddition reactions with CO₂ of boronate esters versus N-heterocyclic carbene (NHC)-stabilized boronate esters. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(11), 5682-5696.
- [18] Jiménez, C. C., Farfán, N., Romero-Avila, M., Rodríguez, M., Aparicio-Ixta, L., Ramos-Ortiz, G., ... & Ochoa, M. E. (2014). Synthesis and chemical-optical characterization of novel two-photon fluorescent borinates derived from Schiff bases. *Journal of Organometallic Chemistry*, 755, 33-40.
- [19] Kilic, A., Savci, A., Alan, Y., & Birsen, H. (2021). Synthesis and spectroscopic properties of 4,4'-bipyridine linker bioactive macrocycle boronate esters: photophysical properties and antimicrobial with antioxidant studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 941(7), 121807.
- [20] Kilic, A., Patlak, B., Aydemir, M., & Durap, F. (2022). Preparation of catechol boronate esters enabled by N→B dative bond as efficient, stable, and green catalysts for the transfer hydrogenation of various ketones. *Inorganica Chimica Acta*, 534, 120812.
- [21] Schmidt, M. P., Siciliano, S. D., & Peak, D. (2021). The role of monodentate tetrahedral borate complexes in boric acid binding to a soil organic matter analogue. *Chemosphere*, 276, 130150.
- [22] Yuan, P., Cai, C., Tang, J., Qin, Y., Jin, M., Fu, Y., ... & Ma X. (2016). Anion acceptors dioxaborinane contained in solid state polymer electrolyte: preparation, characterization, and DFT calculations, *Advanced Functional Materials*, 26(32), 5930-5939.
- [23] Cheng, J., Wei, K., Ma, X., Zhou, X., & Xiang, H. (2013). Synthesis and photophysical properties of colorful salen-type schiff bases. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(32), 16552-16563.
- [24] Şen, P. (2019). Synthesis of a new boron complex with imine ligand: Synthesis, characterization and fluorescent properties. *Journal of Boron*, 4(1), 46-52.
- [25] Sahoo, S., Saikat, M., Poddar, P., & Dhara, D. (2020). Cationic cross-linked polymers containing labile disulfide and boronic ester linkages for effective triple responsive DNA release. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 191, 110988.



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



İndirgeyici ajan olan sodyum borhidrür ile aktif karbon yüzeyinde aktif platin parçacıklarının sentezi ve karakterizasyonu

Osman Okur ^{1,*}

¹TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Gebze, Kocaeli, 41470, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:
İlk gönderi 9 Haziran 2022
Kabul 22 Temmuz 2022
Online 30 Eylül 2022

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1128253

Anahtar kelimeler:
Pt parçacık
Kimyasal indirgeme
Yakıt pili katalizörü

ÖZET

Aktif karbon yüzeyinde nano boyutta platin parçacıkları, heksakloroplatinik asidin (H_2PtCl_6) farklı indirgenlerle kimyasal indirgenmesiyle elde edilmiştir. İndirgeyici ajan olarak sodyum borhidrür, formik asit ve formaldehit seçilmiştir. Bu çalışmada, platin parçacıklarının aktif karbon yüzeyindeki dağılımı ve yapısı üzerinde indirgeyici ajan seçiminin etkileri incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin morfolojisi ve mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM), faz karakterizasyonu, X ışını kırınımı (XRD) ve yüzey alanı ile gözenek boyut dağılımları azot adsorpsiyon izoterminden Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile hesaplanarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, indirgeyici ajan olarak sodyum borhidrürün kullanımının aktif karbon yüzeyinde homojen platin nanoparçacıklarının eldesi için optimum koşullar sunduğunu göstermiştir.

Synthesis and characterization of active platinum particles on the activated carbon with sodium borohydride as reduction agent

ARTICLE INFO

Article history:
Received June 9, 2022
Accepted July 22, 2022
Available online September 30, 2022

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1128253

Keywords:
Pt particle
Chemical reduction
Fuel battery catalyst

ABSTRACT

Platinum nanoparticles on the activated carbon surface were obtained by chemical reduction of hexachloroplatinic acid (H_2PtCl_6) with different reducing agents. Sodium borohydride, formic acid and formaldehyde were chosen as reducing agents. In this study, the effects of the reducing agent on the uniform distribution and structure of platinum particles on activated carbon were investigated. The morphology and microstructure of the obtained products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), phase characterization by x-ray diffraction (XRD) and surface area and pore distributions by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The obtained results showed that the use of sodium borohydride as a reducing agent provides optimum conditions for obtaining homogeneous platinum nanoparticles on the activated carbon surface.

1. Giriş (Introduction)

Aktif karbon, karbon siyahı ve grafit gibi karbon malzemeleri, kimya endüstrisinde önemli birçok proseste katalizörlerin sentezinde destek malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır [1]. Bu tür destek malzemelerinin gözenek yapıları gibi tekstür özellikleri, aktif faz olarak kullanılan metalin dağılımlarını ve bu sayede katalizörün stabilitesini ve aktivitesini belirlemektedir.

Yakıt pili uygulamalarında, anotta yakıtın (hidrojen, metanol vb.) oksidasyonundan ve katotta oksijenin indirgenmesinden elektrokatalizörler sorumludur. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC), düşük sıcaklıkta yüksek verim ile kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlayan bir sistemdir [2]. Yakıt hücresi, geleneksel içten yanmalı

motora kıyasla yüksek verime sahip ve emisyonla yol açmayan temiz bir enerji dönüşüm sistemidir. Yakıt hücrelerinde hem anotta hem de katotta karbon destekli soy metal elektrokatalizörler kullanılmaktadır. Katalizör, yakıt hücresi için kritik öneme sahiptir. Yakıt hücresinin düşük çalışma sıcaklığı ve elektrolitin asidik yapısı, katalizör olarak soy metal kullanımını gerektirmektedir. Platin, rutenyum gibi elektrokimyasal reaksiyon aktivitesine sahip metaller, düşük sıcaklıkta elektrot reaksiyonlarını gerçekleştirmek için elektrot katalizörü olarak kullanılmaktadır. Platin, özellikle düşük sıcaklıkta ve asit elektrolit varlığında yeterli katalitik aktiviteyi sağlamaktadır [3]. Aktif metal parçacıklarının boyutu ve destek malzemesi yüzeyinde dağılımı katalitik aktiviteyi belirleyen önemli fiziksel parametrelerdir [4].

*Corresponding author: osman.okur@tubitak.gov.tr

Platinin fiyatının yüksek olması nedeniyle, destek malzemesi üzerinde kullanımı tercih edilmektedir. Destek yüzeyindeki platin merkezlerinin sayısı toplam aktiviteyi belirlemektedir. Nanoparçacıkların elektronik yapıları ile katalitik performans arasında da doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Bu nedenle platin gibi aktif metal parçacıklarının destek yüzeyinde nano boyutta ve homojen bir şekilde dağılması istenmektedir. Bu sayede daha az miktarda platin kullanılarak istenen katalitik performansla ulaşmak mümkündür [5]. Aktif metal parçacıklarının boyutları nano boyut aralığında düzenlenerek reaksiyon aktivite alanı artırılmaktadır. Yakıt hücresinde katalizör tabakasının kalınlığının artması taşınım direnci açısından da istenmeyen bir durumdur. Katalitik tabakanın kalınlığının artması ile reaktif veya ürünün difüzyon direnci artmakta ve yakıt hücresinin toplam verimi düşmektedir. Yakıt pilinin anot ve katot tarafında daha ince katalitik yüzey tabakasına olan talep, bu tabakalar üzerinde aktif metal dağılımının da çok daha homojen olmasını gerektirmektedir. Daha küçük parçacık boyutuna sahip katalitik yüzeylerin elde edilmesi ile birim yüzey alanında daha fazla sayıda katalitik merkez oluşmaktadır. Bu nedenle platin gibi değerli metaller yığın olarak tek başına kullanılmamaktadır. Bunun yerine aktif karbon gibi yüksek bir yüzey alanı sunan karbon malzemeler üzerinde dağılmış olarak kullanımları tercih edilmektedir. Aktif karbon destekli platin katalizörleri hazırlamak için konvansiyonel olarak emdirme yöntemi uygulanmaktadır. Peşi sıra emdirilen platin tuzu indirgen bir atmosferde kimyasal ve ısı işlemleriyle metalik platine indirgenmektedir [6]. Platin-aktif karbon temelli katalizör hazırlamak için platin kaynağı olarak $PtCl_2$ ve $PtCl_4$ yerine suda çözümlüğü daha yüksek olmasından dolayı en çok heksakloroplatinik asit (H_2PtCl_6) kullanılmaktadır [7].

Platin ve alaşımlarının parçacık boyutunun elektrokatalitik aktiviteyi belirleyen önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir [8-12]. Platin gibi değerli metallerin etkin bir şekilde kullanımı, aktif karbon gibi destek malzemeleri üzerinde küçük parçacıklar halinde iyi bir dağılımını gerektirmektedir. Bu nedenle platin ve alaşımları için katalizör hazırlama stratejileri, yakıt pilinin daha iyi bir elektrokatalitik aktivite göstermesi açısından önemlidir [13]. Destekli platin katalizörlerin hazırlanmasının en önemli adımı olan platin tuzunun indirgenmesinde sodyum borhidür, hidrazin, formaldehit ve formik asit gibi indirgeme özelliğine sahip kimyasallar kullanılmaktadır [14-17]. Ma ve ark.nın indirgeyici ajan olarak borhidürün Pt/C katalizörünün yapısı ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisini inceledikleri çalışmada, sodyum borhidür ile indirgeme yapıldığı takdirde metalik formda olmayan borun platin ile birlikte destek malzemesi üzerinde birikebileceği belirtilmektedir. Bu sayede destek malzemesi üzerinde daha küçük boyutta platin parçacıklarının elde edilebileceği, karbon yüzeyinde platin dağılımının iyileştirilebileceği ve katalizörün elektrokimyasal aktif yüzey alanının artırılabilirliği iddia edilmektedir [13]. Bu çalışmada, vulcan XC-72 karbon destekli %20 platin katalizörü, sodyum borhidür, hidrojen ve formaldehit kullanılarak

hazırlanmış ve en iyi dağılımın sodyum borhidür ile indirgenmiş katalizör için elde edildiği sonucuna varılmıştır [9]. Görüldüğü üzere platin ve alaşımlarını içeren karbon destekli katalizörleri hazırlamak için çeşitli kimyasal indirgeme yöntemlerine dair pek çok çalışma literatürde raporlanmıştır. Ancak bu yöntemlerle elde edilen sonuçlar, destek malzemesinin özelliklerine ve indirgeme koşullarına göre farklılık göstermektedir [14-17]. Literatürde aktif karbon destek malzemesi üzerinde farklı kimyasal indirgeme ajanları ile hazırlanan ve aktif karbon yüzeyinde platin parçacıklarının dağılımı üzerine kimyasal indirgeme ajanının etkisini tartışan herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada heksakloroplatinik asitten (H_2PtCl_6) aktif karbon yüzeyinde platin parçacıklarının eldesinde kimyasal indirgenin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla üç farklı kimyasal ajan kullanılmıştır; sodyum borhidür, formik asit ve formaldehit. Platin tuzu emdirilen aktif karbon destek malzemesine farklı indirgeme ajanının eklenmesi sonucu oluşan platin parçacık boyutu ve yüzeyde dağılımı derecesi karakterizasyon çalışmalarıyla incelenmiştir. Tüm sonuçlar karşılaştırılarak en iyi sonucu veren kimyasal indirgeme ajanı belirlenmiştir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Aktif karbon yüzeyinde platin parçacıklarının sentezi (Synthesis of platinum particles on activated carbon surface)

Aktif karbon (AC) destek malzemesi üzerine ağırlıkça yaklaşık %20 oranında platin olacak şekilde H_2PtCl_6 emdirilmiş ve peşi sıra üç farklı indirgeme ajanı (sodyum borhidür, formik asit ve formaldehit) ile kimyasal indirgeme yapılarak yüzeyde oluşan metalik platin parçacıkları karakterize edilmiştir.

Sodyum borhidür ile indirgeme (AC-Pt-SBH): ~200 mg aktif karbon (abcr GMBH, Norit GSX) 20 g saf su içerisinde karıştırılarak dağıtıldı. 110 mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (abcr GMBH, ~%38Pt), 10 g saf su içerisinde çözüldü. Bu çözelti, saf su içindeki karbon desteğin dispersiyonuna yavaş yavaş karıştırma altında ilave edildi. Aynı yerde toplamda 4,5 ml çözelti hacmine sahip 1 M sodyum borhidür (Sigma-Aldrich, %98) / 0,6 M NaOH (Sigma-Aldrich, %99,9) çözeltisi hazırlandı. Bu amaçla 200 mg NaOH, 4,5 g su içerisinde çözüldü. Çözünme tamamlandıktan sonra çözelti karışımına 100 mg sodyum borhidür ilave edildi. Daha sonra hazırlanan sodyum borhidür çözeltisi karbon/ H_2PtCl_6 karışımına damla damla karıştırma altında ilave edildi. Son olarak, katalizör süzülme ve deiyonize su ile en az 4 kez yıkanarak 24 saat 60°C'de kurutuldu.

Formik asit ile indirgeme (AC-Pt-FA): ~200 mg aktif karbon 20 g saf su içerisinde karıştırılarak dağıtıldı. 1 ml çözelti hacmine sahip 2M'lık formik asit (Merck, %98) çözeltisi hazırlandı. Bu amaçla 100 mg formik asit 1 g saf su içinde çözüldü. Daha sonra bu çözelti yavaş yavaş aktif karbon çözeltisine ilave edildi ve 80°C'ye ısıtıldı. 110 mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 10 g saf su içerisinde çözüldü. Bu çözelti formik asitli çözeltiye

karıştırma ortamında damla damla ilave edildi. Son olarak, katalizör süzüldü ve deiyonize su ile en az 4 kez yıkanarak 24 saat 60°C'de kurutuldu.

Formaldehit ile indirgeme (AC-Pt-FAL): ~200 mg aktif karbon 20 g saf su içerisinde karıştırılarak dağıtıldı. 68°C'de 1 saat karıştırıldı. 110 mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 10 g saf su içerisinde çözüldü. Bu çözelti, saf su içindeki karbon desteğin dispersiyonuna yavaş yavaş karıştırma ile ilave edildi ve 68°C'de pH=9-10'da 2 saat karıştırıldı (pH ayarı 2,5 M NaOH çözeltisi ile yapıldı). 150 mg %37'lik formaldehit (Polisan Kimya), aktif karbon / H_2PtCl_6 karışımına 68°C'de karıştırma altında ilave edildi ve karıştırmaya devam edildi. Daha sonra katalizör süzüldü ve deiyonize su ile en az 4 kez yıkanarak 24 saat 60°C'de kurutuldu.

2.2. Karakterizasyon (Characterization)

Kurutma işleminden sonra alınan numunelerin geniş açılı XRD ölçümleri, XRD taramaları, oda sıcaklığında 10-90° arasında 2θ aralığında ve 0,048° dk⁻¹ gerçekleştirilmiştir (Rigaku Miniflex 600, Japonya).

Numunelerin ortalama kristal boyutları aşağıda verilen Paul Scherrer denklemine (Eş. 1) göre, XRD analiz sonuçları kullanılarak ve (111) düzleminde hesaplanmıştır [18-20]. Burada; D= Kristal büyüklüğü, K= Kristal biçimine bağlı bir sabit, genellikle 0,89 alınır, λ= X-ışını dalga boyu, β= FWHM (full width at half max) pikin yarısındaki maksimum genişlik ve θ= Bragg açısıdır.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

SEM görüntüleme, 20 kV voltaj ve 3,5 spot değerlerinde ETD dedektörü ile yüksek vakumda yapılmıştır (FEI Quanta FEG-250, ABD). EDS Analizleri için FEI Quanta 250 XFLASH 5030 kullanılmıştır (Dedektör: SLEW/30 mm²).

Yüzey alanları azot izotermi üzerinden Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve gözenek boyutu dağılımları, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemine göre belirlenmiştir.

Metal analizleri, Atom Scan 25 Thermo Jarrell Ash marka endüktif eşleşmiş plazma (ICP) cihazında gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Aktif karbon yüzeyinde en uygun kristal boyutu ile düzgün bir şekilde dağılmış aktif platin parçacıkları elde etmek için üç farklı indirgen ajan ile indirgeme işlemi uygulanmış ve elde edilen aktif karbon destekli platin katalizörler karakterize edilmiştir. Tablo 1'de farklı indirgen ajanlar ile hazırlanan aktif karbon destekli platin katalizörleri için azot adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları ile ICP ile belirlenmiş olan platin içerikleri verilmektedir. Karşılaştırma için platin içermeyen karbon destek

malzemesi için de yüzey alanı ölçümleri alınmıştır. Tablo 1'de verilen BET yüzey alanı sonuçlarına göre platin içermeyen karbon destek malzemesi 1430 m².g⁻¹ ve 1,31 cm³.g⁻¹ ile en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerine sahiptir. İndirgeme ajanı olarak sodyum borhidür, formik asit ve formaldehit kullanıldığında yüzey alanları değerleri 1140, 1184 ve 1243 m².g⁻¹ ve gözenek hacimleri ise 0,81, 0,91 ve 0,96 cm³.g⁻¹ olarak elde edilmiştir.

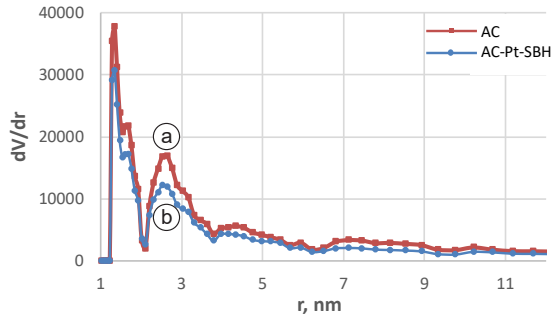
BET analiz sonucu, yüzey alanının platin miktarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir (Tablo 1). Platin içermeyen aktif karbona göre yüzey alanında en büyük değişim sodyum borhidür ile hazırlanan katalizörde gözlenmiştir. İndirgeme işlemi sonucu en yüksek platin yükleme oranına sahip AC-Pt-SBH için gözenek hacmi 1,31 cm³.g⁻¹'den 0,81 cm³.g⁻¹'ye düşmüştür. Benzer şekilde, Gurrath ve ark. tarafından yapılan çalışmada da paladyum ile hazırlanan aktif karbon destekli katalizörlerde gözenek hacminde aktif fazın katılmasının bir sonucu olarak bir azalma raporlanmıştır [21].

Tablo 1. Hazırlanan katalizör örneklerinin yüzey özellikleri ve ICP ile belirlenen platin yükleme miktarları (Surface properties of prepared catalyst samples and platinum loading amounts determined by ICP).

Örnek	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ .g ⁻¹)	% Pt (ICP)
1	1430	1,31	-
2	1140	0,81	17,18
3	1184	0,91	14,06
4	1243	0,96	11,02

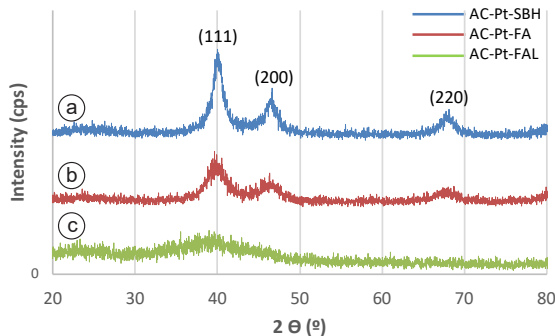
Destek malzemesi olarak kullanılan aktif karbonun sodyum borhidür indirgeni ile hazırlanan elektrokatalizörün gözenek boyut dağılım eğrileri (PSD) Autosorb-1 Quantachrome Hacimsel Gaz Adsorpsiyon Sistemi ile DFT yöntemine göre belirlenmiştir. Şekil 1'den görüldüğü gibi, örneklerin gözenek boyut dağılımları 1,23-10,21 nm aralığındadır. Mezo gözeneklilik 2-50 nm aralığındadır. Gözenek boyutlarının 1,23 nm'ye kadar inmesi yapıda mikro gözenekliliğin de (<2 nm) olduğunu göstermektedir. Grafikler karşılaştırıldığında, mezo gözenek bölgesindeki boyut dağılım eğrileri 3,5-11 nm aralığında çok benzerken, <3,5 nm olduğu durumda bir farklılık gözlenmektedir. Şekil 1'den görüldüğü üzere sodyum borhidür ile hazırlanan aktif karbon destekli elektrokatalizörün <3,5 nm aralığı için gözenekliliği orijinal aktif karbona göre azalmış olup, bu sonuç BET analizleri ile hesaplanan toplam gözenek hacmi değişimlerini doğrulamaktadır. Destek malzemesinin mikro ve mezo gözenek hacminde gözlemlenen bu azalma, platinin aktif karbon yüzeyinin gözeneklerine iyi bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Sodyum borhidür ile indirgeme işlemi sonucu destek malzemesi üzerinde ağırlıkça daha fazla miktarda platin yüklemesinin başarıldığı da Tablo 1'de görülmektedir. Destek malzemesinin gözenekliliğinde en fazla azalmanın ve en yüksek platin içeriğinin sodyum borhidür ile indirgenen elektrokatalizör için elde edilmiş olması, sodyum

borhidrürün formik asit ve formaldehite göre daha etkin bir kimyasal indirgen olduğu savını desteklemektedir.



Şekil 1. a) AC ve b) AC-Pt-SBH kodlu numunelerin DFT yöntemi ile gözenek boyutu dağılımları (Pore size distributions of a) AC and b) AC-Pt-SBH coded samples by DFT method).

Şekil 2'de hazırlanan elektrokatalizörlerin XRD sonuçları gösterilmiştir. Sırasıyla (111), (200), (220) düzlemlerine karşılık $2\theta \sim 39,9$, $\sim 46,7$ ve $\sim 67,8^\circ$ XRD pikleri JCPDS no.04-0802 ile eşleşmekte olup, yüzey merkezli kübik yapıda metalik platin varlığını göstermektedir [18-20]. Şekil 2'de gözlemlenen pik genişlemesi, Scherrer yasasına göre, küçük kristalit boyutundan kaynaklanmaktadır. XRD sonuçlarından elde edilen söz konusu kristal boyutları Tablo 2'de verilmektedir. Kristal boyutlarının 0,7-4,8 nm arasında değiştiği gözlenmektedir. Piklerin genişlemesi, kafes gerilimine sahip küçük parçacıkların tipik özelliği olan kristaliniteyi de azaltmaktadır [22]. Aktif karbon destek malzemesinde indirgeyici ajan olarak sodyum borhidrür kullanılarak hazırlanan katalizörlerde platinin kristal boyutu artarken, diğer indirgeyici ajanlar (formik asit ve formaldehit) için tam tersi bir etki gözlemlenmektedir.



Şekil 2. a) AC-Pt-SBH, b) AC-Pt-FA ve c) AC-Pt-FAL kodlu numunelerin XRD grafikleri (XRD plots of a) AC-Pt-SBH, b) AC-Pt-FA and c) AC-Pt-FAL coded samples).

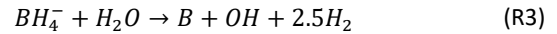
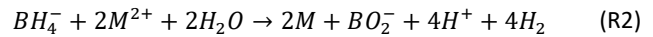
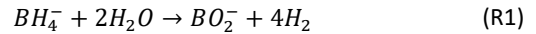
Farklı indirgeme yöntemleri için yığın ve yüzey platin konsantrasyonunun değişimi de sırasıyla ICP ve SEM EDS ile belirlenmiştir (Tablo 2). Her bir indirgeme ajanı için ICP ve SEM EDS sonuçları ile elde edilen % platin miktarının yakın olması platinin her üç durumda da aktif karbon yüzeyinde benzer homojenlik ile dağıldığını göstermektedir. Ancak her üç indirgeme ajanı için de başlangıçta ağırlıkça %20 platin içerecek şekilde aktif karbon üzerinde platin tuzu emdirilmesine karşın, kimyasal indirgeme sonucu başlangıç platin yüzdesine en

yakın sonuç sodyum borhidrür için elde edilmiştir. Bu sonuç, sodyum borhidrürün diğer iki indirgeme ajanına göre çok daha efektif bir kimyasal indirgeme ajanı olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. Platinin XRD ile elde edilen pik pozisyonu, kristal boyutları ve ICP ve SEM EDS ile belirlenen yüzde platin dağılımları (The peak position of platinum obtained by XRD, crystal sizes and percent platinum distributions determined by ICP and SEM EDS).

Numune	Pik Pozisyonu (111)	Kristal Boyutu (nm)	%Pt (ICP)	%Pt (SEM EDS)
AC-Pt-SBH	40,11	4,85	17,18	17,44
AC-Pt-FA	39,91	2,27	14,06	13,96
AC-Pt-FAL	39,98	0,7	11,02	10,67

Sulu çözeltide sodyum borhidrür ve geçiş metal iyonlarının etkileşimini açıklamak için çeşitli reaksiyon denklemleri önerilmiştir. Y.Chen tarafından FeSO_4 , CoCl_2 veya NiCl_2 'nin sulu çözeltilerine potasyum borhidrür çözeltisi ilave edilerek gerçekleştirilen reaksiyonlar ile ilgili önerilen reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir (Reaksiyon 1-3) [23]:



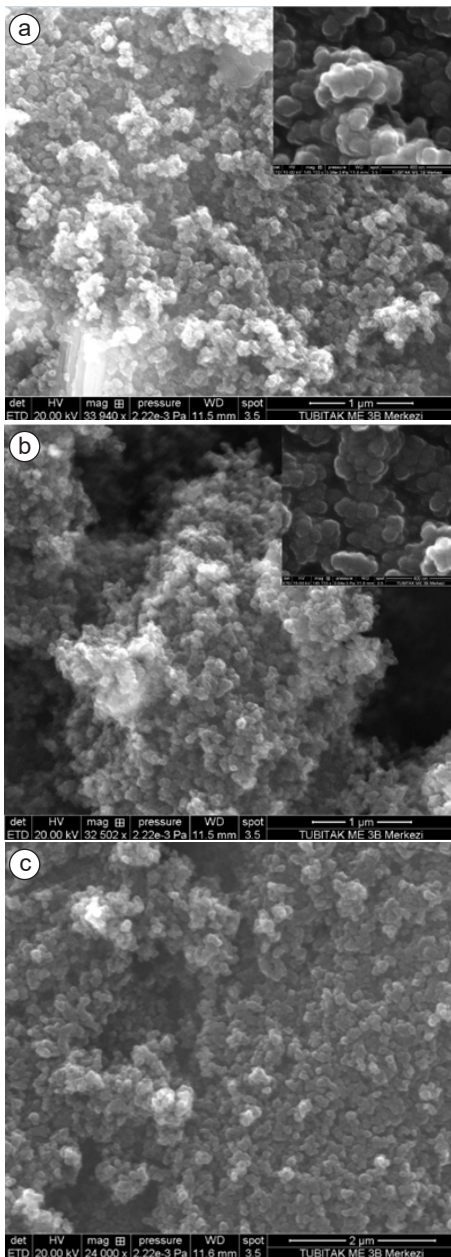
Önerilen reaksiyonlar, platin ile borun aktif karbon yüzeyinde birlikte çökebileceğini göstermektedir. Ma ve ark.'ın çalışmasında önerildiği üzere bu sayede destek malzemesi üzerinde platin parçacıklarının daha kolay indirgenebileceği düşünülmektedir [13].

Tablo 1 ve Tablo 2'den görüldüğü üzere, sodyum borhidrür ile yapılan indirgeme işlemi sonucunda gözenek hacmi ve yüzey alanı değişimleri daha belirgindir. Sodyum borhidrür için aktif karbona yüklenen platin miktarının daha yüksek ve yüzeyde oluşan platin parçacık boyutlarının da daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.

AC-Pt-SBH, AC-Pt-FA ve AC-Pt-FAL kodlu elektrokatalizörlerin SEM karakteristik mikrografları Şekil 3'de görülmektedir. SEM görüntülerinde fark edilen parlak bölgeler aktif karbon yüzeyindeki platin öbeklerinin varlığına işaret etmektedir. SEM mikrograflardan da görüldüğü gibi platin öbeklerinin indirgeme ajanına bağlı olarak farklı aglomerasyon seviyelerinde olduğu gözlemlenmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde sodyum borhidrür ile yapılan indirgeme işlemi ile daha tekdüze bir aglomere parçacık boyutuna ve dağılımına sahip platin oluşumu gözlenmektedir (Şekil 3a). Formik asit ve formaldehit indirgenleri aracılığıyla yapılan indirgemede ise (Şekil 3b ve Şekil 3c) söz konusu platin öbeklerinin dağılımının daha seyrek olduğu dikkati çekmektedir. Her üç durumda da yüzeydeki platin öbeklerinin kabaca 50-250 nm aralığında olduğunu söylemek mümkündür. Karbon destek üzerindeki

bu platin öbekleri, rastgele şekillerde ve seyrek olarak dağılmış kümeler halinde gözlenmektedir. Benzer şekilde Novikova ve ark. tarafından yakıt pili katalizör performansı üzerine karbon destek malzeme seçiminin etkisini irdeleyen bir çalışmada, SEM görüntüleri üzerinden platin öbeklerinin aglomerasyon seviyelerindeki değişim gözlemlenmiştir [24]. Sonuç olarak karbon destek malzemesi ve indirgeme ajanına bağlı olarak karbon destek üzerinde oluşan aglomere platin öbeklerinin büyüklüğünün değiştiği anlaşılmıştır.

Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde aktif karbon destek üzerinde homojen platin dağılımına izin veren sodyum borhidrür ile indirgeme işleminin basit ve seri elektrokatalizör üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3. a) AC-Pt-SBH, b) AC-Pt-FA, ve c) AC-Pt-FAL kodlu numunelerin SEM mikrografları (SEM micrographs of a) Ac-Pt-SBH b) AC-Pt-FA and c) AC-Pt-FAL samples).

4. Sonuçlar (Conclusions)

Aktif karbon yüzeyinde platin parçacıklarının eldesinde kimyasal indirgen olarak sodyum borhidrür, formik asit ve formaldehit olmak üzere üç farklı kimyasal ajan karşılaştırmalı olarak kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda; sodyum borhidrür, formik asit ve formaldehit indirgenleri için katalizörün yüzey alanları sırasıyla, 1140, 1184 ve 1243 m².g⁻¹ ve gözenek hacimleri ise sırasıyla ve 0,81, 0,91 ve 0,96 cm³.g⁻¹ olarak bulunmuştur. İndirgen olarak sodyum borhidrür kullanıldığında, söz konusu değişimin daha fazla olduğu ve bu sayede platin oluşumlarının daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Platin, aktif karbon yüzeyinde yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşmekte ve kullanılan indirgeyici ajanlara bağlı olarak kristal boyutu değişmektedir. Bunun yanı sıra aktif karbon yüzeyinde oluşan platin öbeklerinin boyutu her üç indirgen için de 50-200 nm arasında değişmesine karşın, sodyum borhidrür ile aktif karbon yüzeyinde daha tek düze bir platin dağılımı elde edilebilmektedir. Sonuç olarak, indirgeyici ajan olarak sodyum borhidrür kullanıldığında yüzeyde oluşan platin kristallerinin boyutu daha yüksek olup, platin öbeklerinin yüzeyde daha iyi bir dağılıma sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar (References)

- [1] Alegre, C., Calvillo, L., Moliner, R., González-Expósito, J. A., Guillén-Villafuerte, O., Martínez Huerta, M. V., ... & Lázaro, M. J. (2011). Pt and PtRu electrocatalysts supported on carbon aerogels for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196, 4226–4235.
- [2] Santiago, E. I., Paganin, V. A., Carmo, M., Gonzalez, E. R., & Ticianelli, E. A. (2005). Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 575, 53-60.
- [3] Verde-Gomez, Y., Alonso-Nunez, G., Cervantes, F., & Keer, A. (2003). Aqueous solution reaction to synthesize ammonium hexachloroplatinate and its crystallographic and thermogravimetric characterization. *Materials Letters*, 57, 4667-4672.
- [4] Wang, H., Sun, X., Ye, Y., & Qiu, S. (2006). Radiation induced synthesis of Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 161(2), 839-842.
- [5] Hwang, I. C., Yi, J. H., Kim, P., & Joo, J. B. (2010). *U.S. Patent No. 7,838,458*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [6] Jalan, V. M., & Landsman, D. A. (1980). *U.S. Patent No. 4,186,110*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [7] Beyribey, B., Çorbacioğlu, B., & Altın, Z. (2009). Synthesis of platinum particles from H₂PtCl₆ with hydrazine as reducing agent. *Gazi University Journal of Science*, 22(4), 351-357.
- [8] Kalbunde, K. J. (Ed.) (2001). *Nanoscale Materials in Chemistry*. Wiley. ISBN:9780471383956.
- [9] Ren, X., Wang, Y., Liu, A., Zhang, Z., Lv, Q., & Liu, B. (2020). Current progress and performance improvement of Pt/C catalysts for fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 24284-24306.

- [10] Ramaswamy, N., Kumaraguru, S., Gu, W., Kukreja, R. S., Yu, K., Groom, D., & Ferreira, P. (2021). High-current density durability of Pt/C and PtCo/C catalysts at similar particle sizes in PEMFCs. *Journal of The Electrochemical Society*, 168, 024519, 1-12.
- [11] Yang, Y., Tan, C., Yang, Y., Zhang, L., Zhang, B. W., Wu, K. H., & Zhao, S. (2021). Pt₃Co@Pt core@shell nanoparticles as efficient oxygen reduction electrocatalysts in direct methanol fuel cell. *The European Society Journal for Catalysis*, 13, 1587-1594.
- [12] Meier, J. C., Galeano, C., Katsounaros, I., Witte, J., Bongard, H. J., Topalov, A. A., ... & Mayrhofer, K. J. J. (2014). Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 13, 1587-1594.
- [13] Ma, H. C., Xue, X. Z., Liao, J. H., Liu, C. P., & Xing, W. (2006). Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst. *Applied Surface Science*, 252, 8593-8597.
- [14] Prabhuram, J., & Manoharan, R. (1998). Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. *Journal of Power Sources*, 74(1), 54-61.
- [15] Luna, A. M. C., Camara, G. A., Paganin, V. A., Ticianelli, E. A., & Gonzalez, E. R. (2000). Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2, 222-225.
- [16] Goodenough, J. B., Hamnett, A., Kennedy, B. J., Manoharan, R., & Weeks, S. A. (1990). Porous carbon anodes for the direct methanol fuel cell-I. The role of the reduction method for carbon supported platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 35(1), 199-207.
- [17] Roth, C., Martz, C. N., & Fuess, H. (2001). Characterization of different Pt-Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 315-319.
- [18] Grün, M. U. (1999). Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 207-216.
- [19] Huy, H. A., Tran V. M., Huynh, T. T., & Ho, V. T. H. (2016). Preparation and characterization of high-dispersed Pt/C nano-electrocatalysts for fuel cell applications. *Journal of Science and Technology*, 53(4), 472-482.
- [20] Bourja, L., Bakiz, B., Benlhachemi, A., Ezahri, M., Villain, S. J., & Gavarrri, R. (2010). Synthesis and characterization of nanosized Ce_{1-x}BixO_{2-δ} solid solutions for catalytic applications. *Journal of Taibah University for Science*, 4, 1-8.
- [21] Gurrath, M., Kuretzky, T., Boehm, H. P., Okhlopko, L. B., Lisitsyn, A. S., A. & Likholobov, A. (2000). Palladium catalysts on activated carbon supports Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface. *Carbon*, 38, 1241-1255.
- [22] Maillard, F., Savinova, E. R., Simonov, P. A., Zaikovskii, V. I., & Stimming, U. (2004). Infrared spectroscopic study of CO adsorption and electro-oxidation on carbon-supported Pt nanoparticles: Interparticle versus intraparticle heterogeneity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 17893-17904.
- [23] Chen, Y. (1998). Chemical preparation and characterization of metal-metalloid ultrafine amorphous alloy particles. *Catalysis Today*, 44, 3-16.
- [24] Novikova, K., Kuriganova, A., Leontyev, I., Gerasimova, E., Maslova, O., Rakhmatullin, A., ... & Dobrovolsky, Y. (2018). Influence of carbon support on catalytic layer performance of proton exchange membrane fuel cells. *Electrocatalysis*, 9, 22-30.



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Güneş kolektörlerinde hegzagonal bor nitrür-su nanoakışkanının kullanımının ısı performans üzerindeki etkilerinin incelenmesi

Enes Arda Samur ¹, Tolga Demircan ^{1,*}

¹Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kırıkkale, 71450, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 7 Mayıs 2022
Kabul 1 Ağustos 2022
Online 30 Eylül 2022

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1113557

Anahtar kelimeler:

Hegzagonal bor nitrür
Isıl performans
Nanoakışkan

ÖZET

Bu çalışmada parabolik güneş kolektöründe kullanılan toplayıcı bir borunun içine dikdörtgen spiral bir kanatçık eklenmesi ve nanoakışkan kullanımının ısı performansına olan etkileri sayısal olarak incelenmiştir. Kanatçığın boru uzunluğu boyunca spiral sarım sayısı değiştirilerek dört adet model geometri oluşturulmuştur. Toplayıcı borunun içinden hegzagonal bor nitrür-su (hBN-su) nanoakışkanının geçtiği kabul edilmiştir. Laminer akışta ve sabit Reynolds sayısında (1500) yapılan hesaplamalarda, nano akışkanın hacimsel karışım oranları %0 ile %4 aralığında değiştirilmiştir. Farklı parametreler için Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği yardımı ile analizler yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda, nanoakışkan içindeki hBN partikülünün hacimsel karışım oranı artırıldıkça ısı transferinin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, toplayıcı boru içerisine eklenen kanatçığın sarım sayısının artırılması da ısı transferini artırmıştır. Toplayıcı boruya kanatçık eklenmesi ve hBN nanoakışkanının kullanımı ile, kanatçiksız ve içinden sadece su akan bir toplayıcı boruya göre, ısı taşınım katsayısının değeri yaklaşık %284, Nusselt sayısının değeri ise yaklaşık %256 artış göstermiştir.

Investigation of the effects of using hexagonal boron nitride-water nanofluid on thermal performance in solar collectors

ARTICLE INFO

Article History:

Received May 7, 2022
Accepted August 1, 2022
Available online September 30, 2022

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1113557

Keywords:

Hexagonal boron nitride
Thermal performance
Nanofluid

ABSTRACT

In this study, the effects of adding a rectangular spiral fin inside a collector pipe used in a parabolic solar collector and the use of nanofluids on thermal performance were numerically investigated. Four model geometries were created by changing the number of spiral turns along the tube length of the fin. It is assumed that hexagonal boron nitride-water (hBN-water) nanofluid passes through the collector pipe. The volumetric mixing ratios of the nanofluid were changed between 0% and 4% under laminar flow and with Reynolds number constant as 1500. Analyses were made with the help of Computational Fluid Dynamics for different parameters. As a result of the study, it was observed that the heat transfer increased as the volumetric mixing ratio of the hBN particle in the nanofluid was increased. In addition, increasing the number of turns of the fin added in the collector pipe also increased the heat transfer. With the addition of fins to the collector tube and the use of hBN nanofluid, the value of the heat transfer coefficient increased by approximately 284% and the value of the Nusselt number increased by approximately 256% compared to a collector tube without fins and only water flowing through it.

1. Giriş (Introduction)

Dünyamızda hızlı nüfus artışı ve teknolojik gelişim sebebi ile her geçen gün enerji ihtiyacı artmaktadır. Bu enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil kaynaklı yakıtlar ile karşılanmaktadır. Ancak fosil yakıt kullanımı çevre kirliliğine sebebiyet vermektedir. Çevre kirliliğini azaltmanın bir yolu ise alternatif enerji kaynaklarına (rüzgâr, güneş vb.) yönelmektir. Ayrıca enerji tüketiminin azaltılabilmesi için enerji tasarrufuna da dikkat

edilmesi büyük önem arz etmektedir. Bundan dolayı, günümüz araştırmacıları alternatif enerji kaynaklarının kullanılması, ısı enerjisinin kazanılması ve ısı verimini artırılması üzerine yapılan çalışmalara yönelmişlerdir.

Bu çalışmada, alternatif enerji kaynaklarından biri olan güneş enerjisinin daha verimli kullanılması üzerinde durulmuştur. Günümüzde güneş enerjisini kullanılabilir enerjiye dönüştürmek için farklı güneş kolektör tipleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada parabolik güneş

*Corresponding author: tolgademircan@kku.edu.tr

kollektörünün toplayıcı borusu ele alınmıştır. Bu toplayıcı borudan gerçekleşen ısı transferi miktarının artırılarak, sistemin ısı performansının artırılması üzerine yoğunlaşmıştır. Toplayıcı boru içerisinde dolaşan akışkan türünün değişimi ile gerçekleşen ısı transferinde artış sağlanabileceği öngörülmüştür. Bu nedenle bu çalışmada incelenen toplayıcı borunun içinden, geleneksel akışkanlara oranla ısı iletkenlikleri daha yüksek olan nanoakışkanların kullanımının ısı performans üzerindeki etkileri incelenmiştir. Nanoakışkanlar (nanopartikül + baz akışkan), baz sıvı olarak su, sentetik yağlar, etilen glikol vb. kullanılan ve içine nano boyutlarda partiküller eklenerek oluşturulan karışımlardır. Eklenen nano partiküllerin ısı iletkenliğinin yüksek olması, nanoakışkanın ısı iletkenliğini yükseltmektedir [1]. Bundan dolayı baz akışkanın içine eklenen nano partiküller (Aluminyum oksit (Al_2O_3), titanyum dioksit (TiO_2), bakır oksit (CuO), vb.) sayesinde, oluşturulan nanoakışkanın ısı iletkenliği artmaktadır. Bu durum kullanıldığı sistemin ısı verimini artırmaktadır. Bu çalışmada baz akışkan olarak belirlenen suyun içine belirli oranlarda hBN nanopartikülü eklenerek oluşturulmuş bir nanoakışkan kullanılmıştır. hBN nano partikülünün kimyasal ve fiziksel özellikleri dikkate alındığında, termal, elektriksel ve mekanik yönden iyi bir bileşik olduğu görülmektedir. Bundan dolayı hBN birçok farklı alanda kullanılabilen bir malzemedir [2,3]. Görünüm olarak alüminaya benzer, zehirsiz ve kaygan bir yapıdadır. Bakır kadar yüksek bir termal iletkenliği sahiptir [2,4]. Bundan dolayı, hegzagonal bor nitrid (hBN) partikülünün su içerisine eklenmesi ile oluşturulan yeni nanoakışkanın ısı iletkenliği suya göre daha yüksek olmaktadır. Dolayısıyla yeni nanoakışkanın ısı transfer performansı da suya göre artış göstermektedir. Bu kapsamda, literatürde ısı sistemlerde nanoakışkan kullanımı üzerine yapılan çalışmalar kapsamlı olarak incelenmiş ve bir kısmı aşağıda verilmiştir.

Ijaz ve ark. [5] çalışmalarında, bir otomobil radyatöründe grafen katkılı nano soğutucunun termal özelliklerinin sayısal olarak incelemişlerdir. Bu kapsamda, grafen oksit (GO) nano partiküllerini baz sıvı olan suya katmışlardır. Giriş kütle akış hızı 2 L/dk ve hacimsel konsantrasyon oranı %6, %8 ve %10 için analizler yapmışlardır. GO nano partiküllerinin hacimsel konsantrasyon oranı %6, %8 ve %10 için sırasıyla 9,68 K, 10,89 K ve 11,9 K sıcaklık düşüşü gözlemlemişlerdir. Ayrıca nano partiküllerin karışıma eklenmesiyle birlikte radyatörün etkinliğinin de arttığını belirtmişlerdir. Naik ve ark. [6] çalışmalarında, nanoakışkanların ısı transferi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Farklı nano partiküller (Ag, TiO_2 , Al_2O_3 , Cu, Fe ve Au) için, hacimsel karışım oranını %2 ila %8 arasında değiştirerek nanoakışkanlar oluşturmuşlardır. Sonuç olarak, nano parçacığın hacimsel karışım oranı arttıkça ısı transfer hızında bir artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, Au- H_2O nanoakışkanının incelenen diğer nanoakışkan tiplerine kıyasla daha iyi ısı performans gösterdiğini belirtmişlerdir. Huminic ve Huminic [7], çift borulu sarmal ısı değiştiricilerinde nanoakışkan kullanımının ısı transfer özelliklerini incelemek için üç boyutlu bir analiz

yapmışlardır. CuO ve TiO_2 nano partiküllerinin hacimsel karışım oranını %0,5–%3 aralığında değiştirmişlerdir. ısı değiştiricilerinde su yerine nanoakışkan kullanımı ile, ısı transfer oranının yaklaşık %19 arttığını tespit etmişlerdir. Kütleli debinin ve Dean sayısının artışı ile ısı transfer katsayısının arttığını belirtmişlerdir.

Salman ve ark. [8], bir mikrotüpte nanoakışkan kullanımının ısı transferi üzerindeki etkilerini deneysel ve sayısal olarak incelemişlerdir. Bu amaçla 30 nm parçacık büyüklüğüne sahip Al_2O_3 ve silisyum dioksit (SiO_2) katkılı nanoakışkanları kullanmışlardır. Hacimsel karışım oranını %0,5 ile %1 arasında değiştirmişlerdir. Sonuç olarak, SiO_2 -su nanoakışkanının en yüksek, saf suyun ise en düşük Nusselt sayısına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Nanoakışkan kullanımı ile ısı transferinin yaklaşık %22 arttığını gözlemlemişlerdir. Tüzün [1] mikro ısı değiştiricilerinde Al_2O_3 -su nanoakışkan kullanımının ısı transferi ve basınç farkı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Nanoakışkanın hacimsel oranlarını %1 ile %8 aralığında değiştirmiştir. Sonuç olarak, %8 hacimsel orana sahip Al_2O_3 -su nanoakışkan kullanımının en iyi termal performans sağladığını belirtmişlerdir. Soylu [9], bir otomobil radyatöründe soğutucu akışkan olarak nanoakışkan kullanmanın ısı performans üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Nanoakışkan olarak saf TiO_2 , gümüş katkılı TiO_2 ve bakır katkılı TiO_2 'yi incelenmiştir. Nano partiküller baz akışkan içerisine hacimsel karışım oranının %0,3-%2 aralığında eklemiştir. Temel akışkan için Reynolds sayısını 337-496 aralığında, nanoakışkanlar içinse 370-830 aralığında değiştirmiştir. Sonuç olarak, en iyi ısı performansın gümüş katkılı nanoakışkan kullanımı ile gerçekleştiğini gözlemlemiştir. Aytaç [10] yapmış olduğu çalışmada, CuO ve çinko oksit (ZnO) nano partikül eklenmiş nanoakışkanların ısı borularında kullanımını incelemiştir. Çalışmasının sonucunda, Reynolds sayısı 8800 ve CuO -su nanoakışkan kullanımını ile, sıcak hava hızı 0,555 m/s ve soğuk hava hızı 0,751 m/s için sırasıyla ısı dirençte %71,8 ve %73,7 artış olduğunu belirtmiştir. Benzer olarak, ZnO -su nanoakışkan kullanımında ise, ısı dirençlerde sırasıyla %52,9 ve %50,9 artış gerçekleştiğini belirtmiştir.

Veeramanikandan ve ark. [11] çalışmalarında dairesel bir boruda nanoakışkan kullanımının ısı transferine etkisini incelemişlerdir. Nanoakışkan olarak Al_2O_3 - Su karışımı kullanımının ve su kullanımının ısı performansını, farklı kütle akış hızları (60 L/h, 75 L/h, 90 L/h) için karşılaştırmışlardır. Nanoakışkan kullanımının suya kıyasla daha yüksek ısı transferi sağladığını ortaya koymuşlardır. Nano partiküllerin baz sıvıya dahil edilmesiyle gerçekleşen ısı transferinin yaklaşık olarak yüzde 30 arttığını belirlemişlerdir. Dawood ve ark. [12] sabit ısı akısı uygulanmış eliptik bir boruda farklı nanoakışkanların kullanımı ile gerçekleşen ısı transferini sayısal olarak incelemişlerdir. Bu kapsamda, etilen glikol (EG) baz sıvısına, farklı boyutlarda (20, 40, 60 ve 80 nm) Al_2O_3 , CuO , SiO_2 ve ZnO partiküllerini ekleyerek, dört farklı nanoakışkan oluşturmuşlardır. Reynolds sayısının 200-1000 aralığı ve nanoparçacık hacim fraksiyonunun %0-4 aralığı için analizler yapmışlardır. Sonuç

olarak, SiO₂-EG nanoakışkanının en yüksek Nusselt sayısı değerine ulaştığını belirlemişlerdir. En düşük Nusselt sayısının ise saf etilen glikol için gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Nano parçacık hacim fraksiyonu ve Reynolds sayısı arttıkça, Nusselt sayısının arttığını ancak nano parçacık çapı arttıkça Nusselt sayısının azaldığını belirtmişlerdir.

Gnanavel ve ark. [13] çalışmalarında, çift borulu bir ısı değiştiricisinde ısı transferini arttırmak için nanoakışkan kullanmışlardır. Bu kapsamda, titanyum dioksit, berilyum oksit, çinko oksit ve bakır oksit olmak üzere dört farklı nanoakışkanın ele almışlardır. Reynolds sayısının artışı ile Nusselt sayısının arttığını, sürtünme faktörünün ise azaldığını belirtmişlerdir. Su yerine nanoakışkan kullanımı ile termal performans faktörünün arttığını gözlemlemişlerdir. Tokgöz ve ark. [14], L ve T tipi tesisat parçalarının içinden nanoakışkan geçirerek, bu tesisat parçalarındaki basınç düşüşünü ve basınç kayıp katsayılarını sayısal olarak incelemişlerdir. Farklı hacimsel oranlarda alüminyum, bakır ve titanyum nano partiküllerini baz akışkanı olan suya ekleyerek nanoakışkan elde etmişlerdir. Sonuç olarak, nanoakışkanın hacimsel oranı arttıkça viskozitenin ve yerel kayıpların arttığını gözlemlemişlerdir. Heris ve ark. [15] çalışmalarında, sabit duvar sıcaklığına sahip dairesel bir tüp içindeki Al₂O₃/su nanoakışkanının ısı transfer performansını deneysel olarak incelemişlerdir. Farklı nano parçacık konsantrasyonları, farklı Peclet ve farklı Reynolds sayıları için deneyler yapmışlardır. Sonuç olarak, nanoakışkan kullanımı ile ısı transferinin arttığını vurgulamışlardır. Nanoakışkanın hacimsel karışım oranı arttıkça, ısı transfer katsayısının arttığını belirtmişlerdir. Çiftçi ve ark. [16], bir ısı borusunda TiO₂ partikülü eklenmiş nanoakışkan kullanımının ısı verim üzerindeki etkilerini ele almışlardır. Bu amaçla, ısı borusunun farklı ısıtıcı güçleri (200 W, 300 W, 400 W) ve farklı su debileri (5 g/s, 7,5 g/s ve 10 g/s) için deneyler yapmışlardır. Sonuç olarak nanoakışkan kullanımı ile yaklaşık %16,5 oranında ısı performans artışı gözlemlemişlerdir. Demir [17], 400 mikrometre çapa sahip bir kanalda nanoakışkan kullanımının ısı transfer üzerindeki etkilerini deneysel ve sayısal olarak ele almıştır. Bu kapsamda Al₂O₃ ve ZnO nanopartikül katkılı nanoakışkanları kullanmıştır. Akışkan giriş debisini 20 ile 50 mL/dk aralığında değiştirmiştir. Sonuç olarak Al₂O₃-su nanoakışkanının ısı geçişinin %14,35, ZnO-su nanoakışkanının ise %7,42 artış gösterdiğini belirlemiştir.

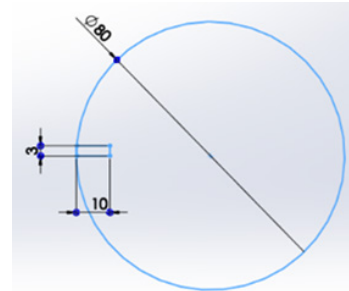
Yukarıda da görüldüğü üzere literatürde nanoakışkanlar üzerine yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda çoğunlukla CuO, TiO₂, Al₂O₃ vb. geleneksel nano partiküllerin katılması ile oluşturulan nanoakışkanlar üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak literatürde hBN nano partikül ilaveli nanoakışkanlar üzerine yapılmış çalışmalar oldukça az sayıdadır. Ayrıca bir güneş toplayıcı boruya farklı sarım sayılarında spiral kanat eklentisi üzerine yapılmış çalışmalara da rastlanılmamıştır. Bundan dolayı bu çalışmada, bir parabolik güneş kolektörün toplayıcı borusu içerisine spiral şeklinde kanatçık eklentisi ve hBN-su nanoakışkanının kullanımının ısı performans üzerindeki etkileri üzerine

yoğunlaşmıştır.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

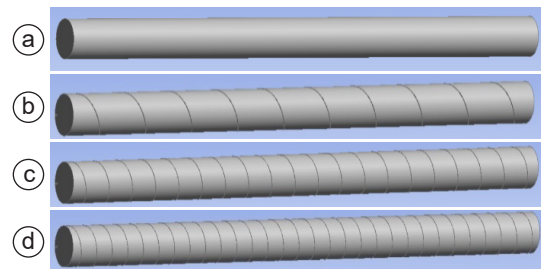
2.1. Problemin Tanımı (Description of the Problem)

Bu çalışmada parabolik bir güneş kolektörünün toplayıcı borusu sayısal olarak modellenmiş ve gerçekleşen ısı transferi incelenmiştir. Bu kapsamda güneş kolektörünün toplayıcı borusu için 4 farklı model geometri oluşturulmuştur. Bu toplayıcı borunun dış yüzeylerine 1200 W/m² değerinde sabit bir ısı akısı uygulandığı kabul edilmiştir. Borunun içinden ise hacimsel karışım oranı %0 ile %4 aralığında değişen hBN-su nanoakışkanının aktığı düşünülmüştür. Akışın Reynolds sayısı 1500 ve akışkan giriş sıcaklığı 293 K olarak kabul edilmiştir. Toplayıcı boru için, 2000 mm uzunluğunda ve 80mm çapında bir boru ana geometri olarak belirlenmiş ve Model-A ismi verilmiştir. Diğer model geometriler bu ana modelin boyutları temel alınarak oluşturulmuştur. Bu kapsamda boru uzunluğu boyunca sarmal şekilde yer alan bir kanatçık Model-A geometrisine eklenmiş ve bu kanatçığın sarım sayısı değiştirilerek farklı model geometrileri oluşturulmuştur. Model-B'nin geometrik ölçüleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Model-B'nin ölçüleri (Dimensions of Model-B).

Bu kapsamda Model-A herhangi bir kanatçığa sahip olmayan düz bir boru şeklindedir. Model-B, Model-C ve Model-D'de ise boru uzunluğu boyunca sarmal şekilde yer alan bir kanatçık bulunmaktadır ve bu kanatçığın boru boyunca sarım sayısı sırasıyla 10, 20 ve 30 sarımdır. Oluşturulan bu modellerin görüntüleri Şekil 2'de birlikte verilmiştir.



Şekil 2. Model geometrilerin görünümü a) Model-A, b) Model-B, c) Model-C ve d) Model-D (View of model geometries a) Model-A, b) Model-B, c) Model-C and d) Model-D).

Bu model geometrilerin içinden baz akışkan olan suya farklı hacimsel karışım oranlarında hBN nano partikülünün eklenmesi ile oluşan su-hBN nanoakışkanı aktarmaktadır. hBN nano partikülünün [18] ve suyun [14] bazı temel fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. hBN [18] ve su [14] için temel fiziksel özellikler (Basic physical properties for hBN [18] and water [14]).

	k (W/m.K)	ρ (kg/m ³)	C_p (J/kg.K)	μ (kg/m.s)
Su	0,60	998,2	4182,00	10,03x10 ⁻⁴
hBN	33,47	2270,0	489,86	-

2.2. Çözüm Yöntemi (Solution Method)

2.2.1. Diferansiyel denklemler (Differential equations)

Bu çalışma kapsamında incelenen problemin çözümünün sayısal olarak yapılabilmesi için, problemin diferansiyel denklemlerinin ve sınır şartlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu kapsamda problemin süreklilik, momentum ve enerji denklemlerinin genel hali aşağıda verilmiştir. Burada " ρ " yoğunluğu, " \vec{V} " hız vektörünü, " P " basıncı, " \vec{T} " gerilme tensörünü, " \vec{g} " yer çekimi kuvvetini, " E " birim enerjiyi, " $k_{eff}\nabla T$ " iletimi, " $\sum h_i j_i$ " difüzyonu, " $T_{eff}\vec{V}$ " viskoz disipasyonunu, " S_h " ise kaynak terimini temsil etmektedir [19].

Süreklilik Denklemi [19]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho\vec{V}) = 0 \quad (1)$$

Momentum Denklemleri [19]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{V}) + \nabla(\rho\vec{V}\vec{V}) = -\nabla P + \nabla\vec{T} + \rho\vec{g} + \vec{F} \quad (2)$$

Enerji Denklemi [19]

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{V}(\rho E + p)) = \nabla \left[k_{eff}\nabla T - \sum_j h_i j_i + (\vec{T}_{eff}\vec{V}) \right] + S_h \quad (3)$$

2.2.2. Problemin sınır şartları (Boundary conditions of the problem)

Bu çalışma kapsamında oluşturulan dört farklı model geometrinin hepsine aynı sınır şartları uygulanmıştır. Güneş kolektörünün toplayıcı borusunun dış yüzeyine 1200 W/m² değerinde sabit bir ısı akısı uygulanmaktadır. Akış laminar şartlardadır ve Reynolds sayısı 1500 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Akışkanın toplayıcı boruya giriş sıcaklığı sabit 293 K olarak belirlenmiştir. Toplayıcı borusunun çıkışı ise atmosfer şartlarındadır.

2.2.3. Matematiksel formülasyon (Mathematical formulation)

Yürütülen simülasyonlar sonucu elde edilen veriler,

aşağıda verilen matematiksel formülasyonlar kullanılarak irdelenmiştir. Bu sayede hBN-su nanoakışkanı kullanımının ısı transfer performansı üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Hacimsel karışım oranları değiştirilerek hazırlanan hBN-su nanoakışkanın temel fiziksel özellikleri aşağıda verilen ampirik bağıntılar [20] kullanılarak belirlenebilmektedir. Burada " k " ısı iletim katsayısını, " μ " viskoziteyi, " ρ " yoğunluğu, " C_p " ise özgül ısıyı temsil etmektedir. Ayrıca " nf " nanoakışkanı, " bf " baz akışkanı, " np " nanopartikülü, " ϕ " ise hacimsel karışım oranını ifade etmektedir.

$$\frac{k_{nf}}{k_{bf}} = \frac{k_{np} + 2k_{bf} + 2\phi(k_{np} - k_{bf})}{k_{np} + 2k_{bf} - \phi(k_{np} - k_{bf})} \quad (4)$$

$$\frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}} = 1 + 2,5\phi \quad (5)$$

$$\rho_{nf} = (1 - \phi)\rho_{bf} + \phi\rho_{np} \quad (6)$$

$$c_{pnf} = \frac{(1 - \phi)(\rho c_p)_{nf} + \phi(\rho c_p)_{np}}{\rho_{nf}} \quad (7)$$

Bu çalışma kapsamında yapılan analizler "multiphase" yaklaşımı kullanılarak sayısal olarak yapılmıştır. Analizler sonucu elde edilen ısı iletim katsayısı, viskozite, yoğunluk ve özgül ısı kapasitesi gibi özelliklerin değerleri, yukarıda verilen ampirik bağıntılardan elde edilen değerler ile kontrol edilmiş ve sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Akışın Reynolds sayısı ise aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir. Burada " V " akışkanın giriş hızı, " D_h " ise borunun hidrolik çapıdır.

$$Re = \frac{\rho_{nf} V D_h}{\mu_{nf}} \quad (8)$$

Isı taşınım katsayısı (h) ise Eş.9 yardımıyla belirlenmiştir. Burada, " T_w " borunun yüzey sıcaklığını, " T_{nf} " ise nanoakışkanın sıcaklığını temsil etmektedir.

$$h = \frac{q''}{\Delta T} = \frac{q''}{T_w - T_{nf}} \quad (9)$$

Isı taşınım katsayısının değeri Eş.10'da yerine yazılarak Ortalama Nusselt sayısının değeri belirlenmektedir.

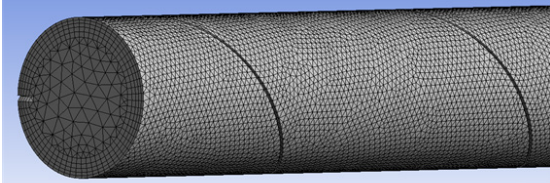
$$Nu = \frac{h D_h}{k_{nf}} \quad (10)$$

2.2.4. Sayısal yöntem (Numerical method)

Bu çalışmada incelenen problemin sayısal olarak çözülmesi için Fluent paket yazılımından yararlanılarak Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) yardımı ile

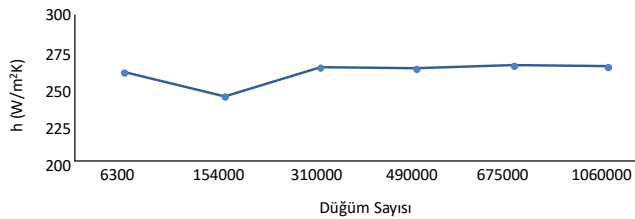
simülasyonlar yapılmıştır. Akışın üç boyutlu, laminar, sıkıştırılmaz ve kararlı şartlarda olduğu kabul edilmiştir. Sayısal çözüm yöntemi olarak SIMPLE algoritması ve First Order Upwind yaklaşımı tercih edilmiştir. Nanoakışkanın modellenmesinde 2 fazlı yaklaşım (Multiphase) kullanılmıştır.

Problemin ağ yapısı boru ve kanatçıkların yüzeylerine yakın bölgelerde daha sık, geri kalan bölgelerde daha gevşek olacak bir şekilde ayarlanmıştır. Model-B geometrisi için oluşturulan ağ yapısı örnek olarak Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. Model-B geometrisinin ağ yapısı (Mesh structure of Model-B geometry).

Modeller için farklı düğüm sayılarına sahip ağ yapıları oluşturulmuş ve bu ağ yapıları için simülasyonlar yapılmıştır. Bu sayede her model geometri için optimum bir ağ yapısı belirlenmiştir. Model-B geometrisi için optimum ağ yapısının belirlenme işlemi örnek olarak Şekil 4'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere ısı taşınım katsayısının değeri 310000 düğüm sayısından sonra fazla değişmemektedir. Bu nedenle Model-B geometrisi için optimum grid sayısı 490000 olarak belirlenmiş ve bu geometri için yapılan tüm simülasyonlarda kullanılmıştır.



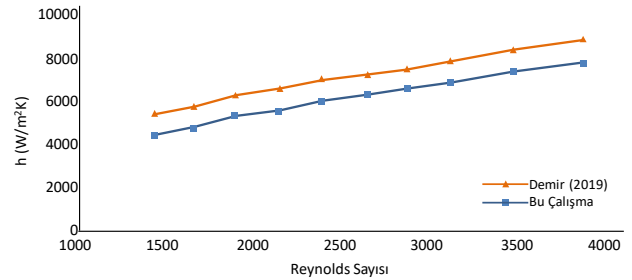
Şekil 4. Model-B için farklı ağ yapı sonuçları (Different mesh results for Model-B).

Yapılan analizler sırasında iterasyon sayısının yakınsama kontrolü iki şekilde yapılmıştır. İlk olarak süreklilik, momentum ve enerji denklemleri için yakınsama kriteri 10^{-6} olarak belirlenmiş ve iterasyonun kendi kendine durması beklenmiştir. Daha sonra ise, çözüm hacmine giren kütleli debi ile çıkan kütleli debi karşılaştırılarak, net kütleli debi kaybının 0'a yakın seviyelerde olup olmadığı kontrol edilmiştir.

2.2.5. Sayısal yöntemin doğrulanması (Validation of the numerical method)

Literatürde bulunan Demir [17] tarafından ZnO nanoakışkanı kullanılarak yapılan benzer bir çalışma, bu çalışmada kullanılan sayısal yöntem ve elde edilen

sayısal bulguların güvenilirliğinin belirlenmesi için seçilmiştir. İlgili çalışmanın sınır şartları ve geometrisi aynen alınarak sayısal analiz yapılmış ve elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. İki çalışmanın sonuçları Şekil 5'de birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5'te görüldüğü gibi ısı taşınım katsayısının Reynolds sayısı ile değişimi iki çalışmada da benzer bir eğilim göstermektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlara oldukça yakın çıkmıştır. Bundan dolayı, bu çalışmada kullanılan sayısal yöntem ve elde edilen bulguların kabul edilebilir güvenilirlikte olduğu söylenebilir.

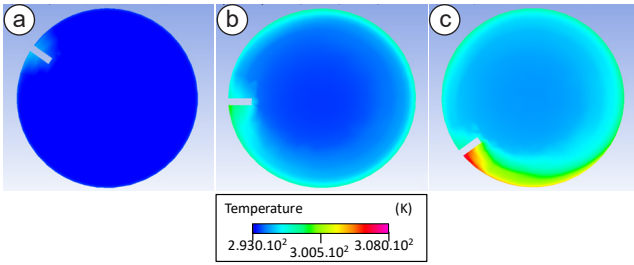


Şekil 5. Bu çalışma ile literatür [17] sonuçlarının karşılaştırılması (Comparison of the results of this study with the literature [17]).

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

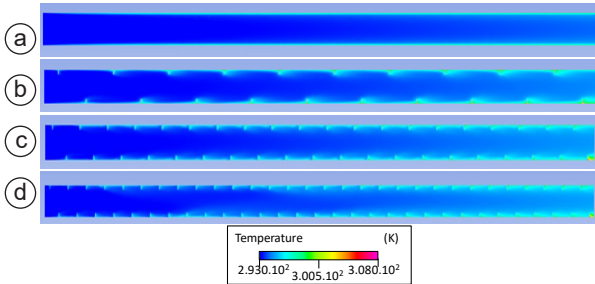
Bu çalışmada bir güneş kolektörünün toplayıcı borusunun içerisine boru uzunluğu boyunca spiral bir kanatçık eklentisinin, kanatçığın sarım sayısının ve nanoakışkan kullanımının ısı performansına olan etkileri birlikte incelenmiştir. Bu amaçla kanatçığın sarım sayısı değiştirilerek dört farklı model geometrisi oluşturulmuş ve borunun içerisinden hBN-su nanoakışkanı farklı hacimsel oranlarda (%0, %1, %2, %3, %4) geçirilmiştir. Borunun dış yüzeyine gelen ısı akısı 1200 W/m^2 sabit kabul edilmiştir. Hesaplamalı akışkanlar dinamiği ile sayısal analizler tekrarlanmıştır. Yapılan simülasyonlar sonucu akışın sıcaklık ve hız dağılımları belirlenmiş, çıkış sıcaklıkları, duvar sıcaklıkları, ısı taşınım katsayıları ve Nusselt sayıları hesaplanmıştır. Bu hesaplanan değerlerden bazıları aşağıda verilen grafiklerde irdelenmiştir.

Şekil 6'da Model-C ve hacimsel karışım oranı %2 için, akış boyunca farklı kesitler için çizilen sıcaklık dağılımları birlikte verilmiştir. Bu kapsamda boru girişinden hemen sonra 0,01 m'den, borunun tam ortasından ve borunun çıkışından hemen önce 1,99 m'den kesitler alınmıştır. Şekilden de görüldüğü üzere borunun girişinde akışkan henüz soğuktur ve sadece kanatçık yüzeylerine yakın bölgelerde ısı sınır tabaka oluşumu gözlemlenmektedir. Borunun ortasında alınan kesit incelendiğinde ise, boru yüzeylerine ve kanatçığa yakın bölgelerde ısı sınır tabaka görülmektedir. Bu bölgelerde akışkanın sıcaklığı boru merkezine göre daha yüksek değerdedir. Boru çıkışında ise, tüm kesit boyunca akışkanın sıcaklığının arttığı görülmüştür. Özellikle kanatçığın olduğu bölgede yüksek sıcaklık değerleri gözlemlenmiştir.



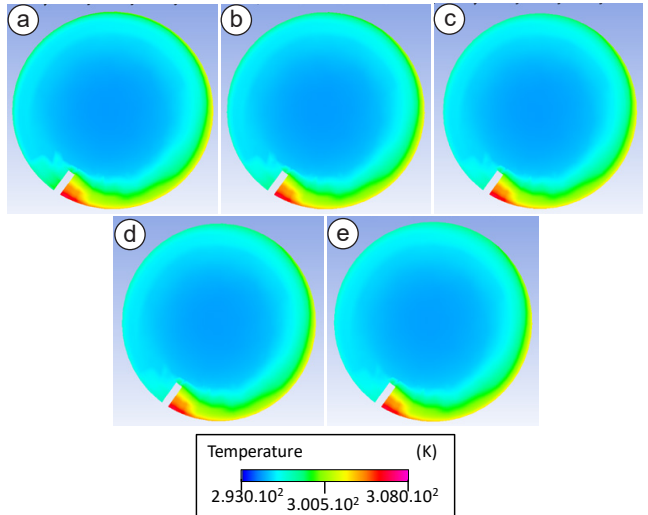
Şekil 6. Model-C ve hacimsel karışım oranı %2 olduğu durumda, boru uzunluğu boyunca farklı boru kesitleri için sıcaklık dağılımı a) 0,01 m, b) 1 m, c) 1,99 m (Temperature distribution for different pipe sections along the pipe length a) 0,01 m, b) 1 m, c) 1,99 m, in case of Model-C and volumetric mixing ratio of 2%).

Hacimsel karışım oranı %3 olduğu durum için boru uzunluğu boyunca sıcaklık dağılımı, bu çalışmada incelenen tüm model geometriler için Şekil 7'de birlikte verilmektedir. Tüm şekillerde benzer olarak, düşük sıcaklıkta boru içerisine giren akışkan akış yönünde ilerledikçe sabit ısı akısı uygulanmış yüzeyler ile ısı transferi gerçekleştirmekte ve sıcaklığı artmaktadır. Kanatçığa sahip olmayan Model-A geometrisinde boru boyunca ince bir ısı sınır tabaka gözlemlenmiştir. Ancak, diğer modellerde kanatçığın boru boyunca sarım sayısının artması ile ısı sınır tabakanın kalınlığının arttığı belirlenmiştir. Bu durum duvar yüzeyinden merkeze doğru gidildikçe farklı eş sıcaklık bölgelerinin oluşmasını sağlamıştır. Artan sarım sayısı ile ortalama akışkan çıkış sıcaklığının da arttığı belirlenmiştir. Dolayısıyla kanatçığın boru boyunca sarım sayısının artırılması sonucu, boru yüzeyi ile akışkan arasında gerçekleşen ısı transferinin arttığı söylenebilir.



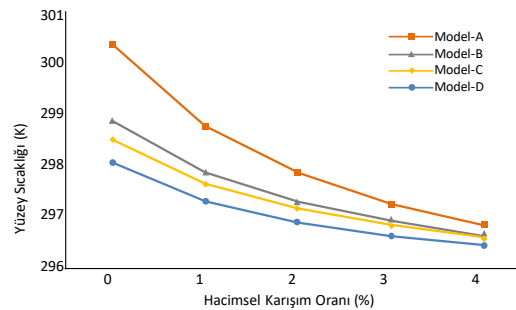
Şekil 7. Hacimsel karışım oranı %3 olduğu durumda, farklı model geometrileri için boru uzunluğu boyunca sıcaklık dağılımı a) Model-A, b) Model-B, c) Model-C, d) Model-D (Temperature distribution along the pipe length for different model geometries of a) Model-A, b) Model-B, c) Model-C, d) Model-D, in case of 3% volumetric mixing ratio).

Şekil 8'de Model-D'nin girişten 1,99 m sonrasında alınan bir kesit için çizilen sıcaklık dağılımları, bu çalışmada incelenen tüm hacimsel karışım oranları için birlikte verilmektedir. Şekil incelendiğinde, tüm hacimsel karışım oranları için çizilen sıcaklık dağılımlarının genel olarak benzer bir yapıda olduğu görülmektedir. Genel olarak maksimum sıcaklık kanatçığa yakın bölgede oluşmuş ve boru çeperinden merkeze doğru akışkan sıcaklığı azalış göstermektedir. Hacimsel karışım oranının artması ile boru yüzeyinden gerçekleşen ısı transferi artış göstermiştir.



Şekil 8. Model-D'nin farklı hacimsel karışım oranları için sıcaklık dağılımları a) %0, b) %1, c) %2, d) %3 ve e) %4 (Temperature distributions for different volumetric mixing ratios of Model-D a) 0%, b) 1%, c) 2%, d) 3% and e) 4%).

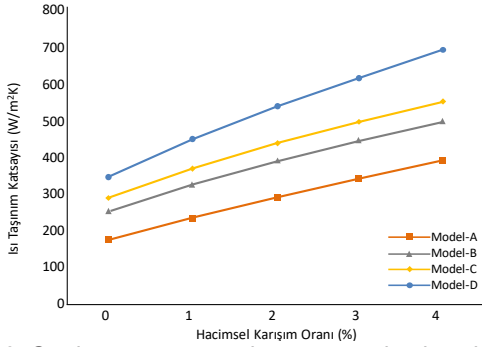
Şekil 9'da ortalama yüzey sıcaklığının hacimsel karışım oranına göre değişimi farklı model geometriler için birlikte verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere tüm model geometrilerde benzer olarak, hBN-su nanoakışkanının hacimsel karışım oranının artırılması ile ortalama yüzey sıcaklığı azalış göstermektedir. Ayrıca sabit hacimsel karışım oranı için, kanatçık sarım sıklığının artmasıyla ortalama yüzey sıcaklığının azaldığı görülmektedir.



Şekil 9. Ortalama yüzey sıcaklığının hacimsel karışım oranları ile değişimi (Variation of average surface temperature with volumetric mixing ratios).

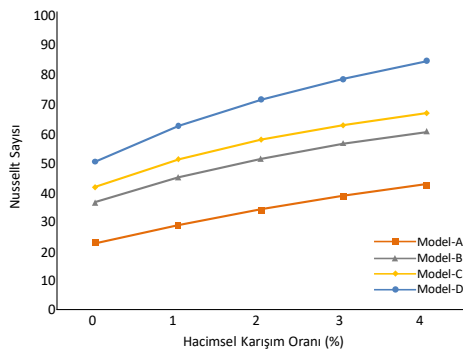
Şekil 10'da ortalama ısı taşınım katsayısının Model-A, Model-B, Model-C ve Model-D için hacimsel oranlara (%0, %1, %2, %3, %4) göre değişim grafiği verilmektedir. Şekil incelendiğinde, ısı taşınım katsayısının değerinin hacimsel karışım oranının artması ile arttığı görülmektedir. Bu durum tüm model geometriler için benzerlik göstermektedir. Tüm hacimsel karışım oranları için, en düşük ısı taşınım katsayısı değerleri düz boru için gözlemlenmiştir. Boru duvarına kanatçık eklenmesi ısı transferini pozitif yönde etkilemiştir. Kanatçığın spiral sarım sayısının artırılması ile ısı taşınım katsayısının değeri artış göstermiştir. Maksimum değerler, kanatçık sarım sayısının en çok olduğu Model-D geometrisi için belirlenmiştir. En düşük ısı taşınım katsayısı Model-A (kanatçıksız) ve %0

hacimsel oran (sadece su) için 180,55 W/m²K, en yüksek ısı taşınım katsayısı ise Model-D (30 sarım) ve %4 hacimsel oran için 694,97 W/m²K olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla hacimsel karışım oranının ve kanatçık spiral sarım sayısının artırılmasının ısı performansını olumlu yönde etkilediği söylenebilir.



Şekil 10. Ortalama ısı taşınım katsayısının hacimsel karışım oranları ile değişimi (Variation of average heat transfer coefficient with volumetric mixing ratios).

Şekil 11'de ise, ortalama Nusselt sayısının hBN-su nanoakışkanının hacimsel karışım oranı ile değişimini gösteren eğriler farklı model geometrileri için birlikte görülmektedir. Şekil incelendiğinde, sabit bir model için nanoakışkanın hacimsel karışım oranının artırılması ile Nusselt sayısının arttığı görülmektedir. Tüm modeller için maksimum Nusselt sayısına hacimsel karışım oranının %4 olduğu durumda ulaşılmıştır. Hacimsel karışım oranının %0'dan %4'e çıkarılması ile, ortalama Nusselt sayısı Model-A, Model-B, Model-C ve Model-D için sırasıyla yaklaşık %83, %63, %58 ve %65 kadar artış göstermiştir. Ek olarak model geometriye kanatçık eklentisi ve kanatçığın sarım sayısının artırılması Nusselt sayısının değerini artırmıştır. Dolayısıyla hem hacimsel karışım oranının artırılması hem de kanatçık sarım sayısının artırılmasının ısı transferini artırdığı görülmüştür. Bu çalışmada ele alınan parametre aralığında, optimum ısı performans Model-D geometrisi ve hacimsel karışım oranı %4 için belirlenmiştir. Bu optimum geometri ve karışım oranında Nusselt sayısının değeri, içerisinden sadece su geçen düz boruya göre (Model-A ve karışım oranı %0) yaklaşık olarak %256 kadar artış göstermiştir. Nusselt sayısında ki bu artışın ışığında, bir güneş kolektörünün toplayıcı borusuna



Şekil 11. Ortalama Nusselt sayısının hacimsel karışım oranları ile değişimi (Variation of the mean Nusselt number with volumetric mixing ratios).

hBN nano partikülünün eklenmesinin ve boru iç yüzeyine bir spiral kanatçık ilave edilmesinin kolektörün ısı performansını geliştirdiği söylenebilir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada bir güneş kolektörünün toplayıcı borusunun içerisine boru uzunluğu boyunca spiral bir kanatçık eklentisinin, kanatçığın sarım sayısının ve nanoakışkan kullanımının ısı performansına olan etkileri birlikte incelenmiştir. Bu amaçla kanatçığın sarım sayısı değiştirilerek dört farklı model geometrisi oluşturulmuş ve borunun içerisinden hBN-su nanoakışkanını farklı hacimsel oranlarda geçirilmiştir. Çalışmanın sonucunda, hBN-su nanoakışkanının hacimsel karışım oranının ve kanatçık sarım sıklığının artırılması ile, ortalama yüzey sıcaklığının azaldığı ortalama çıkış sıcaklığının ise arttığı gözlemlenmiştir. Isı taşınım katsayısının değeri, hacimsel karışım oranının artışı ve sarım sayısının artışı ile artış göstermiştir. Benzer olarak, nanoakışkanın hacimsel karışım oranının ve kanatçık sarım sayısının artırılması ile Nusselt sayısının arttığı belirlenmiştir. En yüksek ısı performans boru boyunca kanatçık sarım sayısı 30 ve hacimsel karışım oranı %4 olduğu durumda gerçekleşmiştir. Kanatçık eklentisi ve hBN-su nanoakışkanını kullanımı ile, içinden sadece su akan kanatçüksüz bir toplayıcı boruya göre Nusselt sayısı yaklaşık %256 kadar artış göstermiştir. Dolayısıyla bir güneş kolektörünün toplayıcı borusunun içinde hBN-su nanoakışkanının kullanımının ve boru iç yüzeyine bir spiral kanatçık ilave edilmesinin kolektörün ısı performansını geliştirdiği söylenebilir.

Kaynaklar (References)

- [1] Tuzun, A. H. (2019). Mikro ve mini kanallı ısı değiştiricilerde nanoakışkan kullanımının ısı transferi ve basınç kaybına etkisinin incelenmesi [Numerical method of thermal-hydraulic performance nanofluids in different concentrations] [M.Sc. thesis, Pamukkale University]. Institute of Science Mechanical Engineering.
- [2] Oz, M. (2016). Thermal behavior of hexagonal boron nitride in the open atmosphere. *Cumhuriyet University Faculty of Science Science Journal*, 37(1), 57-64.
- [3] Weimer, A. W. (1997). Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. Chapman and Hall, London.
- [4] Haubner, R., Wilhelm, M., Weissenbacher, R., Lux, B. (2002). Boron Nitrides - Properties, Synthesis and Applications. In: Jansen, M. (eds) *High Performance Non-Oxide Ceramics II* (pp. 1-45). Springer.
- [5] Ijaz, H., Raza, H., Gohar, G., Ullah, S., Akhtar, A., & Imran, M. (2020). Effect of graphene oxide doped nano coolant on temperature drop across the tube length and effectiveness of car radiator—a CFD study. *Thermal Science and Engineering Progress*, 20, 100689.
- [6] Naik, B., Hosmani, A. K., Kerur, S. M., Jadhav, C. C., Benni, S., Annigeri, S., Javali, T., & Aralikatti, P. (2021). Numerical analysis of two tube helical heat exchanger using various nano-fluids. *Materials Today Proceedings*,

- 47, 3137-3143.
- [7] Huminic, G., & Huminic, A. (2011). Heat transfer characteristics in double tube helical heat exchangers using nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54, 4280-4287.
- [8] Salman, B. H., Mohammed, H. A., & Kherbeet, A. S. (2014). Numerical and experimental investigation of heat transfer enhancement in a microtube using nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 59, 88-100.
- [9] Soylu, S.K. (2018). *Otomobil radyatöründe TiO₂ esaslı nanoakışkan kullanımının ısı transfer performansı üzerine etkisinin incelenmesi* [Investigation of the effect of TiO₂ based nanofluid usage on heat transfer performance in automobile radiator] [PhD. thesis, Akdeniz University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 537249).
- [10] Aytac, İ. (2021). Investigation of the effect of CuO/water and ZnO/water nanofluids on heat pipe performance. *Polytechnic Journal*, 24(3), 963-971.
- [11] Veeramaniandan, K., Vignesh, S., Pitchia Krishnan, B., Mathanbabu, M., & Ashokkumar, M. (2021). Investigation of Al₂O₃-water nano fluid flow through the circular tube. *Materials Today: Proceedings*, 46(17), 8288-8295.
- [12] Dawood, H., Mohammed, H., Sidik, N. A., Munisamy, K., & Alawi, O. A. (2017). Heat transfer augmentation in concentric elliptic annular by ethylene glycol based nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 82, 29-39.
- [13] Gnanavel, C., Saravanan, R., & Chandrasekaran, M. (2020). Heat transfer augmentation by nano-fluids and circular fin insert in double tube heat exchanger-a numerical exploration. *Materials Today: Proceedings*, 21(1), 934-939.
- [14] Tokgoz, N., Avci, M., Erdinc, M. T., & Kaska, O. (2021). Numerical investigation of flow characteristics of nanofluid usage in L and T. *Cukurova University Journal of the Faculty of Engineering*, 23(67), 457-472.
- [15] Heris, S. Z., Esfahany, M. N., & Etemad, S. G. (2007). Experimental investigation of convective heat transfer of Al₂O₃/water nanofluid in circular tube. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 28(2), 203-210.
- [16] Çiftçi, E., Sözen, A., & Karaman, E. (2016). Experimental investigation of nano fluid usage including TiO₂ on the effect of heat pipe performance. *Polytechnic Journal*, 19(3), 367-376.
- [17] Demir, U. (2019). *Mini kanalda nanoakışkan kullanımının ısı transferine etkisinin deneysel ve sayısal olarak incelenmesi* [Experimental and numerical investigation of the effect of nanofluid usage on heat transfer in mini channel] [M.Sc. thesis, Zonguldak Bulent Ecevit University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 611298).
- [18] Çağlar, Ç. (2010). *Nano boyutta titanyum diborür katkılı sıcak preslenmiş hegzagonal bor nitrid-titanyum diborür kompozitlerinin özelliklerinin incelenmesi* [An investigation on the properties of nano titanium diboride reinforced hexagonal boron nitride-titanium diboride composites] [M.Sc. thesis, Istanbul Technical University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 293938).
- [19] Taştan, G. (2022). *Dairesel bir borudaki zorlanmış taşınım ısı transferine nanopartikül şekil etkisinin sayısal olarak incelenmesi* [Numerical investigation of nanoparticle shape effect on forced convection heat transfer in a circular pipe] [M.Sc. thesis, Karabük University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 719885).
- [20] Ocal, S. (2019). *Isı transferi uygulamaları için çeşitli hibrit nanoakışkanların termofiziksel özelliklerinin incelenmesi* [Investigation of thermophysical characteristics of various hybrid nanofluids for heat transfer applications] [M.Sc. thesis, Nigde Omer Halisdemir University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 554854).



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



4-Hidroksifenilboronik asitin HEPG2 hücre hattında asetaminofen ile indüklenen karaciğer hücre hasarı üzerine etkisinin araştırılması

Muhammet Çelik^{1,*}, Pelin Aydın²

¹Atatürk Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi Biyokimya Anabilim Dalı, Erzurum, 25240, Türkiye

²Erzurum Bölge Eğitim ve Araştırma Hastanesi, Anestezi ve Reanimasyon Kliniği, Erzurum, 25240, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 26 Şubat 2022

Kabul 12 Eylül 2022

Online 30 Eylül 2022

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1079589

Anahtar kelimeler:

4-Hidroksifenilboronik asit

Asetaminofen

HEPG2

Karaciğer hasarı

ÖZET

Karaciğer; detoksifikasyon, metabolizma, sindirime yardımcı olan safra salgısını üretmek başta olmak üzere yüzlerce farklı iş yapan özel bir organdır. Karaciğer hastalıkları ve sonrasında gelişebilecek karaciğer yetersizliği insanlar için çok kritik klinik sorunlardır. Son yıllarda karaciğer hasarının kemoterapötiklerin, antiviral ilaçların ve bitkisel destekleyici ürün kullanımının artışı ile beraber insidansının arttığı görülmektedir. Bu nedenle, günümüzde karaciğer hasarının tedavi edilebilmesi önem arz etmektedir. Asetaminofen (APAP), dünyada en yaygın kullanılan, reçetesiz satılan analjezik ve antipiretik ilaçlarından biridir. Bununla beraber, aşırı dozda APAP alınmasına bağlı olarak karaciğer hasarı gelişebilir. APAP'ın metaboliti, N-asetil-benzokinonimin(NAPQI), toksik etkinin ortaya çıkmasından sorumludur. NAPQI'nın hücre içi proteinlere, özellikle mitokondriyal proteinlere, kovalent bağlanması, mitokondriyal oksidatif stresi ve nihayetinde hepatosit nekrozunu tetiklediği bilinmektedir. Bor içeren bileşiklerin antibakteriyel, antiviral, antioksidatif ve antiinflamatuar özelliklerine sahip olduğu daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir. Bor ve türevlerinin HIV, obezite, diyabet ve kanser gibi hastalıkların tedavisinde faydaları da bilinmektedir. Borun bu özellikleri antioksidan mekanizma üzerinden hepatosit nekrozu için umut vadetmektedir. Bu çalışmada, boronik asit türevi olan 4-hidroksifenilboronik asidin (4-OHFBA) APAP ile indüklenmiş karaciğer hasarındaki etkinliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 4-OHFBA tedavisi ile yüksek AST ve ALT seviyelerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar 4-OHFBA'nın karaciğer hasarının tedavisinde etkili olabileceğini göstermiştir.

Investigation of the effect of 4-hydroxyphenylboronic acid on acetaminophen-induced liver cell injury in HEPG2 cell line

ARTICLE INFO

Article History:

Received February 26, 2022

Accepted September 12, 2022

Available online September 30, 2022

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1079589

Keywords:

4-Hydroxyphenylboronic acid

Acetaminophen

HEPG2

Liver damage

ABSTRACT

The liver is a special organ that does hundreds of different jobs, especially in detoxification, metabolism, producing bile secretion that helps digestion. Liver diseases and subsequent liver failure are very critical clinical problems for humans. In recent years, it has been detected that the incidence of liver damage has increased with the increasing use of chemotherapeutics, antiviral drugs and herbal supplements. Therefore, it is important to treat liver damage. Acetaminophen (APAP) is one of the most widely used, non-prescribed analgesic and antipyretic drug in the world. However, liver damage may develop due to overdose of acetaminophen. The N-acetyl-benzoquinonimine (NAPQI), metabolite of APAP, is responsible for the occurrence of the toxic effect. Covalent binding of NAPQI to intracellular proteins, especially mitochondrial proteins, is known to trigger mitochondrial oxidative stress and ultimately hepatocyte necrosis. It has been shown in previous studies that boron-containing compounds have antibacterial, antiviral, antioxidative and anti-inflammatory properties. The benefits of boron and its derivatives in the treatment of diseases such as HIV, obesity, diabetes and cancer are also known. These properties of boron show promise for hepatocyte necrosis through the antioxidant mechanism. In this study, it was aimed to investigate the efficacy of 4-hydroxyphenylboronic acid (4-OHFBA), a derivative of boronic acid, in APAP-induced liver injury. According to the results obtained, it was found that high AST and ALT levels decreased with 4-OHFBA treatment. These results showed that 4-OHFBA may be effective for treatment of liver damage.

*Corresponding author: drmuhammetcelik@gmail.com

1. Giriş (Introduction)

Parasetamol (asetaminofen), dünyada en yaygın kullanılan, analjezik ve antipiretik ilaçlarından biridir. Terapötik dozlarda kullanımı çok iyi tolere edilir. Ancak aşırı dozda alınması hepatotoksisiteye sebep olabilir ve bu durum, ilacın kullanımındaki en büyük problemidir. Hepatotoksisite sonucu akut karaciğer yetmezliği ile ölüm riski ortaya çıkabilir [1]. Asetaminofen (APAP), dar bir terapötik pencereye sahip, yaygın olarak kullanılan bir ateş düşürücü ve analjezik ilaçtır, ancak yüksek dozda, alkol ile birlikte veya diğer ksenobiyotiklerle kombinasyon halinde alınması, sentrilobüler hepatik nekroza neden olarak akut karaciğer yetmezliğine neden olur [2].

APAP, oral alındığında karaciğer tarafından hızlıca konjuge edilir ve glukuronidasyon ve sülfatlama reaksiyonları ile elimine edilir. Aynı zamanda, küçük bir yüzde, sitokrom-P450 enzimleri, özellikle CYP2E1 aracılığıyla toksik metabolit olan N-asetil-benzokinonimin'e (NAPQI) dönüştürülür. Terapötik dozlarda, NAPQI glutatyon tarafından kolayca detoksifiye edilir, ancak yüksek dozlarda, sülfatasyon yolu doyurulur ve glukuronidasyon reaksiyonu aşırı derecede NAPQI oluşumuna ve glutatyon tükenmesine yol açar [3]. NAPQI'nin hücre içi proteinlere, özellikle mitokondriyal proteinlere kovalent bağlanması, mitokondriyal oksidatif stresi ve nihayetinde hepatosit nekrozunu tetiklediği bildirilmiştir [4].

Özellikle ilaca bağlı karaciğer hasarının neden olduğu akut karaciğer yetmezliğinin, artık tüm dünyada önemli bir sağlık problemi olduğu düşünülmektedir [5,6]. Birleşik Krallık'ta yapılan bir vaka sunumunda APAP toksisitesinin çocuklarda akut karaciğer yetmezliği vakalarının %15'inden ve aynı zamanda da toplam vakaların %50'sine kadarından sorumlu olduğu düşünülmektedir [7]. Amerika Birleşik Devletleri (ABD) 'nde APAP toksisitesine bağlı yılda 26.000 hastaneye yatış ve 450 ölüm rapor edilmektedir [8,9]. Parasetamolün neden olduğu akut karaciğer yetmezliği olan hastaların %29'unda doku transplantasyonu gerektirdiği ve bu hastaların %28'inin daha sonra çoklu organ yetmezliği gelişerek öldüğü bildirilmiştir [10,11]. Bu yüzden son zamanlarda APAP'a bağlı karaciğer toksisitesi klinikte önem kazanmıştır. Günümüzde mitokondriyal oksidatif strese bağlı hepatosit hasarını azaltmak için, fizyolojik antioksidan kapasiteyi arttırmak ve ROS oluşumunu ortadan kaldırmak adına hepatoprotektif ajanlar geliştirmek çok önemli bir stratejidir [12].

İnsan akut karaciğer yetmezliği ile ilgili en yaygın kullanılan deneysel model, APAP ile oluşturulan modeldir [13]. HepG2, HuH7 ve SK-Hep1 gibi hepatoma hücre hatları tipik olarak in vivo gözlemlenen APAP'ın reaktif metabolitini oluşturmak için CYP450 aktivitesinden yoksundurlar. Ancak yüksek dozda APAP'a karşı apoptoz yoluyla cevap oluşturmaktadır. Bu nedenle bu hücre hatları yaygın olarak in vitro toksikolojik modellerde kullanılır [14,15]. Bunlar arasından HEPG2, iyi bilinen bir hepatokarsinom hücre hattıdır. Düşük ilaç

metabolize etme kapasitesi ve farklılaşma gibi karakteristik özellikleriyle zayıf karaciğer fonksiyonları ile karakterize edilebilir [16].

Bor, doğada yaygın olarak bulunan, periyodik tablonun 3A grubunda yer alan, atom numarası 5, atom kütlesi 10,811 g/mol olan bir metaloiddir. 1808 yılında Sir Humphry Davy ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir [17]. Bor, doğada element halinde bulunmaz. Bitki, hayvan ve insan organizmalarında fizyolojik olarak önemli olan bor formları, sodyum ve oksijen ile organobor kompleksleri oluşturur [18]. Bor, aynı zamanda mikrobiyal sistemlerin fizyolojik ve metabolik aktivitelerinde de önemli rollere sahiptir [19]. Borik asit, borik oksit, çinko borat, sodyum metaborat dihidrat, potasyum tetraborat tetrahidrat vb gibi çok sayıda bor bileşikleri mevcuttur [20]. Yapılan çalışmalar borun çeşitli metabolik, beslenme, hormonal ve fizyolojik süreçlerde rol oynadığı ve insanlar için gerekli olduğunu göstermiştir [21]. Bununla beraber bor içeren bileşikler antibakteriyel [22], antiviral [23], antioksidatif [24] ve antiinflamatuar [25] özelliklerine sahip oldukları gösterilmiştir. Yapılan bir çalışmada borun, ROS oluşumunu inhibe ederek antioksidan aktivite sergilediğini ve aynı zamanda antijenotoksik ve hepatoprotektif etkilere sahip olduğu bildirilmiştir [25,26]. Antioksidan özellikleri ile hepatosit nekrozu için umut vaat ededen bir başka bor türevi olan boronik asit ise, biyolojik olarak aktif bileşiklerin sentezinde kullanılmaları ve HIV, obezite, diyabet ve kanser gibi birçok tedavide kullanılmak üzere kendilerinin farmasötik özelliklerinin bulunması nedeniyle son zamanlarda oldukça fazla dikkat çekmeye başlamıştır [27,28]. Yapılan bir çalışmada fenilboronik asitin, β -laktamaz inhibitörleri olarak kullanılması yönünde olumlu sonuçlar gösterdiği bulunmuştur [29].

Yapılan literatür incelenmesinde HEPG2 hücre hattında APAP toksisitesi oluşturularak 4-OHFBA'nın etkinliğinin olup olmadığı ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Tüm bu bilgiler ışığında bu çalışmada, dünyada ve ülkemizde ilaç zehirlenmesinin en sık nedenlerinden biri olan parasetamolün oluşturduğu karaciğer hasarına karşı bir boronik asit türevi olan 4-OHFBA'nın koruyucu etkinliğinin olup olmadığı invitro canlılık testleri, AST ve ALT gibi karaciğer fonksiyon testleri incelenerek gösterilmeye çalışılmıştır.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler (Materials Used in the Study)

APAP, Doğa İlaç'tan (Harbiye, İstanbul) 4-OHFBA ise Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu Bor Araştırma Enstitüsü'nden (TENMAK BOREN) temin edilmiştir Dulbecco'nun Modifiye Edilmiş Eagle Medyumu (DMEM), fetal sıgır serumu, penisilin, streptomisin, amfoterisin B gibi materyaller, Gibco'dan (Invitrogen Inc., Grand Island, New York, ABD) temin edilmiştir. Metiltiazol tetrazolyum (MTT) hücre proliferasyon kiti ise Roche'tan (Basel, İsviçre) satın alınmıştır. ALT ve AST enzim düzeyleri ölçümü için

gerekli olan kitle Roche Diagnostics'ten (Almanya) temin edilmiştir.

2.2. Hücre Kültürü Prosedürü ve APAP Uygulaması (Cell Culture Procedure and Acetaminophen Administration)

HEPG2 hücre hattı, American Type Culture Collection (ATCC, ABD)'dan temin edildikten sonra sıvı azot tankından çıkarılmış, %10 FBS, %1 penisilin streptomisin içeren DMEM besi yeri bulunan T75 cm² flaska ekilmiş ve 37°C'te, %90 nemlilikte %5 CO₂'li etüvde inkübe edilmiştir. Hücreler ardışık olarak pasajlanmıştır. İkinci pasajlama sonrası hücre sayımı yapılmış, 48 kuyucuk içeren plakanın her bir kuyucuğuna 2×10⁵ hücre ekimi yapılmıştır. Hücrelerin yaklaşık olarak %90 oranında yüzeyi kaplaması beklendikten sonra adhezyon için 24 saat inkübe edilmiştir. Sonra, hücreler 20mM APAP ile 4 saat muamele edilmiştir [30,31]. APAP verilisinden sonra 4-OHFBA'nın 31,25µM, 62,5µM, 125µM ve 250µM dozları kuyucuklara eklenerek 24. ve 48. saatlerde hücre canlılığı değerlendirilmiştir [30]. Tedavi grupları, kontrol grupları ile kıyaslanmıştır.

2.3. Çalışma Grupları (Study Groups)

Çalışma grupları aşağıda sunulduğu gibi altı gruptan oluşmaktadır:

- Sağlıklı grup (Çözücü dışında bir uygulama yapılmıştır).
- APAP grubu.
- APAP+31,25µM 4-OHFBA grubu.
- APAP+62,5µM 4-OHFBA grubu.
- APAP+125µM 4-OHFBA grubu.
- APAP+250µM 4-OHFBA grubu.

Tüm gruplarda kuyucukların bir kısmı 24. saatte, bir kısmı 48. saatte canlılık testine tabi tutulmuştur.

2.4. Metiltiazol Tetrazolyum Ölçümleri (Metiltiazol Tetrazolium Assays)

HEPG2 hücre hattı, American Type Culture Collection (ATCC, ABD)'dan alındıktan sonra sıvı azot tankında saklanmış, pasaj ve sayım işlemleri yapılmış, 3 farklı 96 kuyucuk içeren plakanın her bir kuyucuğuna 5×10⁴ hücre ekimi yapılarak, daha sonra hücreler 20mM APAP'a maruz bırakılmıştır. APAP uygulamasından 4 saat sonra farklı konsantrasyonlarda (31,25µM, 62,5µM, 125µM ve 250µM) 4-OHFBA tedavisi uygulanmıştır. 4-OHFBA'nın APAP'a karşı hücre canlılığı üzerindeki etkilerini incelemek için hücreler 24 ve 48 saat süreyle inkübasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İnkübasyon sonrası her bir kuyucuğa final konsantrasyonu 5mg/ml olacak şekilde Metiltiazol tetrazolyum (MTT) solüsyonu eklenerek hücreler 37°C'de 4 saat boyunca inkübe edilmiştir. MTT formazon kristalleri oluştuğundan sonra kuyucuklardaki tüm sıvı hacim çekilmiştir. Mor formazon kristallerinin çözülmesi için DMSO eklenmiş ve daha sonra hücre canlılık tespiti

için, 550nm dalga boyunda absorbanları ölçülmüştür (Epoch Mikroplaka Spektrofotometresi, BioTek, ABD) [32,33].

2.5. AST ve ALT Enzim Seviyelerinin Ölçümü (Measurement of AST and ALT Enzyme levels)

AST ve ALT enzim düzeyleri, hücre süpernatantlarında, Roche Cobas 8100 Otoanalizöründe (Modul Cobas C702, Roche Diagnostic, Almanya) spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. AST ve ALT enzim aktiviteleri U/L birimi ile ifade edilmiştir.

2.6. İstatistiksel Analizler (Statistical Analyses)

Elde edilen verilerin istatistiksel analizi için SPSS-20 (IBM Corp., Armonk, NY, ABD) programı kullanılmıştır. Nümerik verilerin normal dağılımının tespiti için Shapiro-Wilk testi kullanılmıştır. Normal dağılım gösterdiği tespit edilen AST ve ALT sonuçlarının gruplar arası karşılaştırmasında One-way ANOVA ve post-hoc Duncan testi kullanılmıştır. Benzer şekilde normal dağılım gösteren MTT ölçüm sonuçları One-way ANOVA ve post-hoc Tukey testi ile analiz edilmiştir. Tüm analizlerde $P<0,05$ değeri istatistiki açıdan anlamlı olarak kabul edilmiştir [34].

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

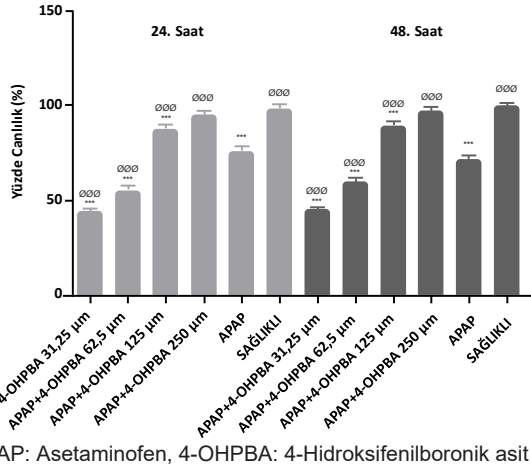
3.1. MTT Sonuçları (MTT Results)

Bir hepatokarsinom hücresi olan HEPG2 hücre hattında APAP uygulanan grubun, 24. ve 48. saatlerdeki MTT sonuçlarına göre, sağlıklı gruba karşılaştırıldığında hücre canlılık yüzdesinin anlamlı olarak düşük olduğu saptanmıştır ($p<0,0001$). APAP verilerek hücre toksisitesi oluşturulmuş ve 4-OHFBA uygulanmış gruplar ile sadece APAP verilen grup karşılaştırıldığında, 125µM ve 250µM dozlarda 4-OHFBA ile muamele edilen gruplarda anlamlı derecede hücre canlılık yüzdesinin yüksek olduğu saptanmıştır ($p<0,0001$). 250µM 4-OHFBA uygulanan grubun diğer tüm gruplara göre canlılık yüzdesi anlamlı derecede daha yüksek olarak saptanmış olup canlılık yüzdesi sağlıklı gruba en yakın grup olduğu tespit edilmiştir ($p<0,0001$) (Şekil 1).

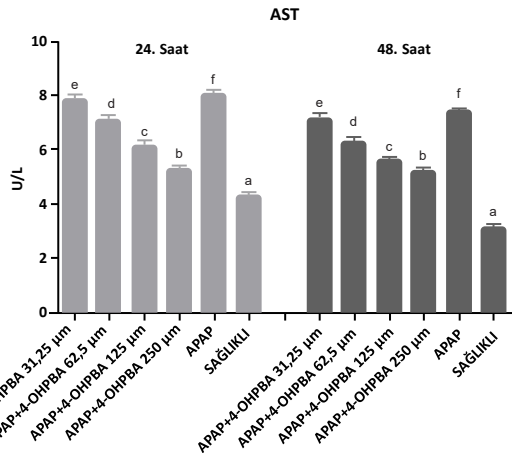
3.2. AST ve ALT Bulguları (AST and ALT Results)

24. ve 48. saatlerdeki AST seviyelerine bakıldığında, APAP grubunda AST seviyesinin sağlıklı gruba karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı düzeyde yükseldiği gözlenmiştir ($p<0,05$). AST seviyelerinin, APAP+31,25µM, APAP+62,5µM, APAP+125µM ve APAP+250µM 4-OHFBA gruplarında APAP grubuna göre istatistiksel olarak anlamlı düzeyde azaldığı saptanmıştır ($p<0,05$). APAP+250µM 4-OHFBA grubunda AST seviyelerinin çok daha fazla azaldığı ve sağlıklı grubun AST düzeylerine en yakın olan grup olduğu tespit edilmiştir ($p<0,05$) (Şekil 2).

24. ve 48. Saatteki ALT seviyeleri incelendiğinde APAP grubundaki ALT seviyesinin sağlıklı gruba göre istatistiksel olarak anlamlı düzeyde



APAP: Asetaminofen, 4-OHPBA: 4-Hidroksifenilboronik asit
Şekil 1. 24. ve 48. saatlerdeki hücre canlılık yüzdelerinin karşılaştırmaları (MTT ölçüm sonuçları) Gruplar arası karşılaştırmada sağlıklı kontrole göre istatistiksel anlamlı farkı ifade etmek için * işareti kullanılırken, APAP grubuna göre anlamlı farkı ifade etmek için Ø işareti kullanılmıştır (***) ve ØØØ p<0,0001'i ifade etmektedir)) (Comparison of cell viability percentages at 24th and 48th hours (MTT measurement results). In the comparison between the groups, * sign was used to express the statistically significant difference compared to the healthy control, while the Ø sign was used to express the significant difference compared to the APAP group (***) and ØØØ represent p<0,0001)).

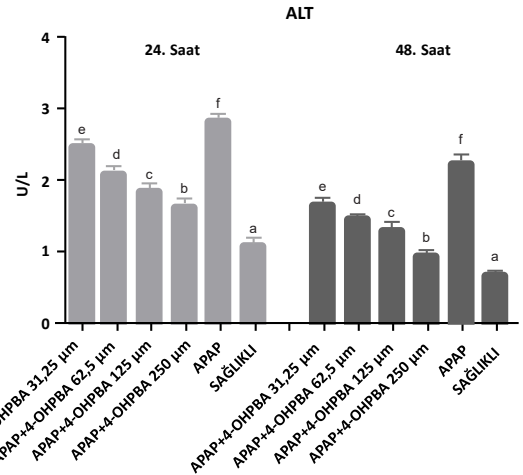


APAP: Asetaminofen, 4-OHPBA: 4-Hidroksifenilboronik asit
Şekil 2. AST seviyelerinin gruplar arası karşılaştırılması (Aynı harfle işaretli gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık yokken, p>0,05; farklı harfle işaretli gruplar arasında istatistiksel farklılık vardır, p<0,05) (Comparison of AST levels between groups (There is no statistically significant difference between groups marked with the same letter, p>0.05; there is a statistical difference between groups marked with different letters, p<0.05)).

yükseldiği gözlenmiştir (p<0,05). ALT seviyelerinin, APAP+31,25µM, APAP+62,5µM, APAP+125µM ve APAP+250µM 4-OHFBA gruplarında APAP grubuna göre istatistiksel olarak anlamlı düzeyde azaldığı saptanmıştır (p<0,05). Bu azalmanın APAP+250µM 4-OHFBA grubunda çok daha belirgin olduğu ve sağlıklı grubun ALT seviyelerine en yakın olan grup olduğu saptanmıştır (p<0,05) (Şekil 3).

3.3. Sonuçların Tartışması (Discussion of the Results)

Gerçekleştirilen bu çalışmada, boronik asit türevi olan



APAP: Asetaminofen, 4-OHPBA: 4-Hidroksifenilboronik asit
Şekil 3. ALT seviyelerinin gruplar arası karşılaştırılması (Aynı harfle işaretli gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık yokken, p>0,05; farklı harfle işaretli gruplar arasında istatistiksel farklılık vardır, p<0,05) (Comparison of ALT levels between groups (There is no statistically significant difference between groups marked with the same letter, p>0.05; there is a statistical difference between groups marked with different letters, p<0.05)).

4-OHFBA'nın parasetamol ile indüklenmiş karaciğer hasarı modelinde muhtemel koruyucu etkisi HEPG2 hücre hattında incelenmiştir. Çalışmanın sonuçları incelendiğinde APAP ile toksisite oluşturulmuş HEPG2 hatlarında 4-OHFBA ile muamele sonrası 24. ve 48. saatlerde hücre canlılık oranının APAP grubuna göre arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar toksisiteye bağlı ortaya çıkan karaciğer hücre hasarını önlemede 4-OHFBA'nın etkili olduğunu ortaya koymuştur. Çalışmada AST ve ALT değerleri incelendiğinde HEPG2 hücrelerine APAP muamelesi sonrasında artan AST ve ALT miktarının 4-OHFBA'nın tüm dozlardaki uygulamasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Bu bulgular 4-OHFBA'nın APAP'a bağlı karaciğer hasarını önlemede hücre düzeyde koruyucu etkisinin olduğunu göstermiştir.

Karaciğer; detoksifikasyon, metabolizma, sindirime yardımcı olan safra salgısını üretmek başta olmak üzere yüzlerce farklı iş yapan özel bir organdır. Karaciğer hastalıkları ve sonrasında gelişebilecek karaciğer yetersizliği insanlar için çok kritik bir klinik sorundur. Virüsler, ilaçlar, alkol, toksik kimyasallar ve besin takviyelerinin metabolitlerle ilgili doğrudan veya dolaylı toksisite yoluyla karaciğer hasarına neden olabileceği iyi bilinmektedir [35]. APAP analjezik ve antiinflamatuvar etki için önerilen terapötik konsantrasyonlarda güvenli olduğu düşünülen dünyada en sık reçetesiz yazılan ilaçtır. Bununla beraber, aşırı dozda APAP alınmasına bağlı olarak karaciğer hasarı gelişebilir. Akut karaciğer yetmezliği ve hatta ölüme yol açma riski mevcuttur [36]. APAP, terapötik dozlarda güvenli olmasına rağmen bireysel farklılıklar analjezik etki için kolayca aşırı miktarda kullanılır. Doz aşımının neden olduğu karaciğer hasarı, alımdan sonra 24-48 saat içinde hızla meydana gelir [37]. Günümüzde APAP kaynaklı hepatotoksisitenin klinik tedavisi son derece sınırlıdır. N-asetilsisteinin (NAC), APAP zehirlenmesi için etkili

bir birinci basamak antidot olarak uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Ancak etkinliği sınırlıdır [4]. APAP'ın yüksek reaktif metabolit olan NAPQI, hücresele glutatyonu tüketerek ciddi oksidatif strese sebep olur. Bu da hepatoselüler nekroz ile sonuçlanır. Yüksek dozda APAP alındığında artan NAPQI, karaciğerin doğuştan gelen bağışıklık hücreleri inflamatuvar mediatörlerin ve proinflamatuvar sitokinlerin salımı ile hepatositlerdeki hasar artmasına sebep olur. NAPQI'nin mitokondriyal proteinlere bağlanması sonucu ortaya çıkan mitokondriyal hasarın APAP'ın toksisitesinin ana nedeni olduğu bilinmektedir [38]. İnsan akut karaciğer yetmezliği ile ilgili en yaygın kullanılan deneysel model ise APAP modelidir [13]. Bu çalışmada en sık toksisite modeli olan APAP kullanıldı.

HEPG2 hücre hatları, hepatositlerin birincil kültürlerinden daha stabildir. Aynı zamanda hücre kültüründe sınırsız ömürleri vardır ve ilaç metabolize edici enzimleri de taşımaktadırlar. Bu nedenle hepatotoksik ilaçlarla ilgili metabolizma ve toksisite çalışmalarında bu tür hücre dizileri sıklıkla tercih edilmektedir [39]. HEPG2 hücrelerinin, kontrol hücre kültürlerine kıyasla hücre canlılığının azalmasına yol açan APAP maruziyetine duyarlı olduğu daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir. HEPG2 hücrelerinde APAP'a sürekli maruz kalma ile zamana bağlı sitotoksik etkiler görülmüştür [40]. Bu çalışmada HEPG2 hücre hattında APAP muamelesi sonrasında hücre canlılık yüzdesinin azaldığı görülmüştür.

Bor, ülkemizdeki rezervler açısından büyük önem arz eden bir elementtir. Borun canlı organizmalar üzerinde birçok etkisinin olduğu bilinmektedir [41]. Bor, canlıların beslenmesinde esansiyel bir elementtir [42]. Fizyolojik miktarlarda alınan bor organizmanın büyüme ve gelişiminde etkili olan birçok farklı maddenin metabolizmasında değişikliklere yol açabilir [43]. Bu değişikliklere bağlı olarak beyin, iskelet, cilt, bağışıklık ve sindirim sistemleri gibi birçok organ ve sistemlerin fonksiyonlarının düzenlenmesinde görev alır [44]. Literatür incelendiğinde, bor ve bor bileşiklerinin artrit, osteoporoz, koroner kalp hastalıklarında, kanser tedavisinde olumlu etkileri olduğu gösterilmiştir [45,46].

Bu çalışmada APAP ile indüklenen karaciğer hasarında 4-OHFBA'nın potansiyel koruyucu etkisi hem hücre canlılık yüzdesi ile hem de AST ve ALT değerleri değerlendirilerek gösterilmiştir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmadaki tüm bulgular bir arada incelendiğinde APAP uygulaması ile artmış olan hücre ölümünün ve aynı zamanda karaciğer hücre hasarının belirteci olan artmış AST ve ALT seviyelerinin 4-OHFBA muamelesi ile azaldığı gösterilmiştir. Bu bulgular 4-OHFBA'nın APAP'a bağlı hücre ölümünde ve karaciğer hasarında etkili olabileceğini göstermiştir. Bu çalışmanın daha ileri klinik çalışmalarla desteklenmesi gerekmektedir.

Kaynaklar (References)

- [1] Graham, G. G., Scott, K. F., & Day, R. O. (2005). Tolerability of paracetamol. *Drug Safety*, 28(3), 227-240.
- [2] Ramachandran, A., & Jaeschke, H. (2018). Acetaminophen toxicity: Novel insights into mechanisms and future perspectives. *Gene Expression*, 18(1), 19-30.
- [3] McGill, M. R., & Jaeschke, H. (2013). Metabolism and Disposition of Acetaminophen: Recent Advances in Relation to Hepatotoxicity and Diagnosis. *Pharmaceutical Research*, 30(9), 2174-2187.
- [4] Du, K., Ramachandran, A., & Jaeschke, H. (2016). Oxidative stress during acetaminophen hepatotoxicity: Sources, pathophysiological role and therapeutic potential. *Redox Biology*, 10, 148-156.
- [5] Larson, A. M., Polson, J., Fontana, R. J., Davern, T. J., Lalani, E., Hynan, L. S., ... & Shakil, A. O. (2005). Acetaminophen-induced acute liver failure: results of a United States multicenter, prospective study. *Hepatology*, 42(6), 1364-1372.
- [6] Bunchorntavakul, C., & Reddy, K. R. (2013). Acetaminophen-related hepatotoxicity. *Clinics in Liver Disease*, 17(4), 587-607.
- [7] Murray, K. F., Hadzic, N., Wirth, S., Bassett, M., & Kelly, D. (2008). Drug-related hepatotoxicity and acute liver failure. *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition*, 47(4), 395-405.
- [8] Jaeschke, H. (2015). Acetaminophen: Dose-dependent drug hepatotoxicity and acute liver failure in patients. *Digestive Diseases*, 33(4), 464-471.
- [9] Chun, L. J., Tong, M. J., Busuttill, R. W., & Hiatt, J. R. (2009). Acetaminophen hepatotoxicity and acute liver failure. *Journal of Clinical Gastroenterology*, 43(4), 342-349.
- [10] Dong, V., Nanchal, R., & Karvellas, C. J. (2020). Pathophysiology of acute liver failure. *nutrition in clinical practice*, 35(1), 24-29.
- [11] Yoon, E., Babar, A., Choudhary, M., Kutner, M., & Prysopoulos, N. (2016). Acetaminophen-induced hepatotoxicity: A comprehensive update. *Journal of Clinical and Translational Hepatology*, 4(2), 131-142.
- [12] Lv, H., Hong, L., Tian, Y., Yin, C., Zhu, C., & Feng, H. (2019). Corilagin alleviates acetaminophen-induced hepatotoxicity via enhancing the AMPK/GSK3β-Nrf2 signaling pathway. *Cell Communication and Signaling*, 17(1), 2-2.
- [13] Maes, M., Vinken, M., & Jaeschke, H. (2016). Experimental models of hepatotoxicity related to acute liver failure. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 290, 86-97.
- [14] Boulares, A. H., Zoltoski, A. J., Stoica, B. A., Cuvillier, O., & Smulson, M. E. (2002). Acetaminophen induces a caspase-dependent and Bcl-XL sensitive apoptosis in human hepatoma cells and lymphocytes. *Pharmacology & Toxicology*, 90(1), 38-50.
- [15] Manov, I., Hirsh, M., & Iancu, T. C. (2004).

- N-acetylcysteine does not protect HepG2 cells against acetaminophen-induced apoptosis. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, 94(5), 213-225.
- [16] Bai, J., & Cederbaum, A. I. (2004). Adenovirus mediated overexpression of CYP2E1 increases sensitivity of HepG2 cells to acetaminophen induced cytotoxicity. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 262(1), 165-176.
- [17] Bolanos, L., Lukaszewski, K., Bonilla, I., & Blevins, D. (2004). Why boron?. *Plant Physiology and Biochemistry*, 42(11), 907-912.
- [18] Hunt, C. D. (2003). Dietary boron: An overview of the evidence for its role in immune function. *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, 16(4), 291-306.
- [19] Tanaka, M., & Fujiwara, T. (2008). Physiological roles and transport mechanisms of boron: perspectives from plants. *Pflugers Archiv*, 456(4), 671-677.
- [20] Demircan, B., & Velioglu, Y. S. (2020). Gıda ve çevreden alınan bor bileşiklerinin toksikolojik değerlendirmesi [Toxicological evaluation of boron compounds taken from food and environment]. *Akademik Gıda*, 18(3), 312-322.
- [21] Hunt, C. D. (2012). Dietary boron: progress in establishing essential roles in human physiology. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 26(2-3), 157-160.
- [22] Lang, P. A., Parkova, A., Leissing, T. M., Calvopiña, K., Cain, R., Krajnc, A., ... & Trapencieris, P. (2020). Bicyclic boronates as potent inhibitors of ampC, the class C β -lactamase from *Escherichia coli*. *Biomolecules*, 10(6), 899.
- [23] Beer, L. C., Vuong, C. N., Barros, T. L., Latorre, J. D., Tellez, G., Fuller, A. K., & Hargis, B. M. (2020). Research note: Evaluation of boric acid as a chemoprophylaxis candidate to prevent histomoniasis. *Poultry Science*, 99(4), 1978-1982.
- [24] Çelikezen, F. Ç., Turkez, H., Togar, B., & Izgi, M. S. (2014). DNA damaging and biochemical effects of potassium tetraborate. *EXCLI Journal*, 13, 446-450.
- [25] Acaroz, U., Ince, S., Arslan-Acaroz, D., Gurler, Z., Demirel, H. H., Kucukkurt, I., ... & Zhu, K. (2019). Bisphenol-A induced oxidative stress, inflammatory gene expression, and metabolic and histopathological changes in male Wistar albino rats: Protective role of boron. *Toxicology Research*, 8(2), 262-269.
- [26] Hu, Q., Li, S., Qiao, E., Tang, Z., Jin, E., Jin, G., & Gu, Y. (2014). Effects of boron on structure and antioxidative activities of spleen in rats. *Biological Trace Element Research*, 158(1), 73-80.
- [27] Yang, W., Gao, X., & Wang, B. (2003). Boronic acid compounds as potential pharmaceutical agents. *Medicinal Research Reviews*, 23(3), 346-368.
- [28] Cambre, J. N., & Sumerlin, B. S. (2011). Biomedical applications of boronic acid polymers. *Polymer*, 52(21), 4631-4643.
- [29] Kiener, P. A., & Waley, S. G. (1978). Reversible inhibitors of penicillinases. *Biochemical Journal*, 169(1), 197-204.
- [30] Lőrincz, T., Deák, V., Makk-Merczel, K., Varga, D., Hajdinák, P., & Szarka, A. (2021). The Performance of HepG2 and HepaRG Systems through the Glass of Acetaminophen-Induced Toxicity. *Life (Basel)*, 11(8), 856.
- [31] Duan, L., Ramachandran, A., Akakpo, J. Y., Weemhoff, J. L., Curry, S. C., & Jaeschke, H. (2019). Role of extracellular vesicles in release of protein adducts after acetaminophen-induced liver injury in mice and humans. *Toxicology Letters*, 301, 125-132.
- [32] Ayaz, G., Halici, Z., Albayrak, A., Karakus, E., & Cadirci, E. (2017). Evaluation of 5-HT7 receptor trafficking on in vivo and in vitro model of lipopolysaccharide (LPS)-induced inflammatory cell injury in rats and LPS-treated A549 cells. *Biochemical Genetics*, 55(1), 34-47.
- [33] Kumar, P., Nagarajan, A., & Uchil, P. (2018). Analysis of Cell Viability by the MTT Assay. *Cold Spring Harbor Protocols*, 2018(6).
- [34] Bilen, A., Calik, I., Yayla, M., Dincer, B., Tavaci, T., Cinar, I., ... & Mercantepe, F. (2021). Does daily fasting shielding kidney on hyperglycemia-related inflammatory cytokine via TNF- α , NLRP3, TGF- β 1 and VCAM-1 mRNA expression. *International Journal of Biological Macromolecules*, 190, 911-918.
- [35] Dai, G., He, L., Chou, N., & Wan, Y. J. Y. (2006). Acetaminophen metabolism does not contribute to gender difference in its hepatotoxicity in mouse. *Toxicological Sciences*, 92(1), 33-41.
- [36] James, L. P., Mayeux, P. R., & Hinson, J. A. (2003). Acetaminophen-induced hepatotoxicity. *Drug Metabolism and Disposition*, 31(12), 1499-1506.
- [37] Singh, D., Cho, W. C., & Upadhyay, G. (2016). Drug-induced liver toxicity and prevention by herbal antioxidants: An overview. *Frontiers in Physiology*, 6, 363.
- [38] Woolbright, B. L., & Jaeschke, H. (2017). Role of the inflammasome in acetaminophen-induced liver injury and acute liver failure. *Journal of Hepatology*, 66(4), 836-848.
- [39] Donato, M. T., Lahoz, A., Castell, J. V., & Gomez-Lechon, M. J. (2008). Cell lines: a tool for in vitro drug metabolism studies. *Current Drug Metabolism*, 9(1), 1-11.
- [40] Nicod, L., Viollon, C., Regnier, A., Jacqueson, A., & Richert, L. (1997). Rifampicin and isoniazid increase acetaminophen and isoniazid cytotoxicity in human HepG2 hepatoma cells. *Human & Experimental Toxicology*, 16(1), 28-34.
- [41] Balabanlı, B., & Balaban, T. (2015). Investigation into the effects of boron on liver tissue protein carbonyl, MDA, and glutathione levels in endotoxemia. *Biological Trace Element Research*, 167(2), 259-263.
- [42] Mohora, M., Boghianu, L., Muscurel, C., Duta, C., & Dumitrache, C. (2002). Effects of boric acid on redox status in the rat liver. *Romanian Journal Biophysics*, 12(3-4), 77-82.

- [43] Kot, F. S. (2009). Boron sources, speciation and its potential impact on health. *Reviews in Environmental Science Bio/Technology*, 8(1), 3-28.
- [44] Smith, R. A., & McBroom, R. B. (2000). Boron oxides, boric acid, and borates. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [45] Khaliq, H., Juming, Z., & Ke-Mei, P. (2018). The physiological role of boron on health. *Biological Trace Element Research*, 186(1), 31-51.
- [46] Mogoşanu, G. D., Biţă, A., Bejenaru, L. E., Bejenaru, C., Croitoru, O., Rău, G., ... & Scorei, R. I. (2016). Calcium fructoborate for bone and cardiovascular health. *Biological Trace Element Research*, 172(2), 277-281.



Yerli bor katkılı BNT-BT kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin üretimi ve özellikleri

Oğuzhan Mehmet Aksu¹, Samet Abbak¹, Metin Özgül^{1,*}

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, 03200, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 28 Temmuz 2022

Kabul 12 Eylül 2022

Online 30 Eylül 2022

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1150379

Anahtar kelimeler:

B₂O₃

BNT-BT

Dielektrik malzeme

Kurşunsuz piezoelektrik

Yerli bor

ÖZET

Bu çalışmada, yerli bor (B₂O₃) hammaddesi kullanılarak katı-hal reaksiyonu ile molce %1 B³⁺ katkılı 0,94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-0,06BaTiO₃ (BNT-6BT) seramikler üretilmiştir. Kalsinasyon sonrası faz oluşumu X-ışını kırınımı (XRD) ile belirlenen tozlardan hidrolik pres (ön şekillendirme) ve soğuk izostatik presleme (CIP) ile disk şeklinde numuneler hazırlanmıştır. Numuneler bağlayıcı giderme işleminin ardından 1100, 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda 12 saat süreyle hava ortamında sinterlenmiştir. Yapı ve özelliklerin karakterizasyonundan önce numunelerin yoğunluk ölçümleri Arşimet yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı incelemesi ve elektriksel ölçümler için numuneler altın (Au) kaplanmıştır. Bu çalışmada üretilen numunelerin dielektrik (ϵ_r , tan δ), piezoelektrik (d_{33}) ve ferroelektrik (P-E histeresiz döngüsü) özellik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar literatürde yer alan katkısız ve ticari B₂O₃ katkılı BNT-6BT seramikler üzerine yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar yerli borun piezoelektrik malzemelerin üretiminde özellikleri geliştirici katkı olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

Synthesis and properties of domestic boron doped BNT-BT lead-free piezoelectric ceramics

ARTICLE INFO

Article History:

Received July 28, 2022

Accepted September 12, 2022

Available online September 30, 2022

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1150379

Keywords:

B₂O₃

BNT-BT

Dielectric material

Lead-free piezoelectric

Domestic boron

ABSTRACT

In this study, 1 mole% B³⁺ doped 0.94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-0.06BaTiO₃ (BNT-6BT) ceramics were synthesized by using domestic boron (B₂O₃) raw material via solid-state reaction. Disc shaped samples were prepared by hydraulic pressing (pre-shaping) and cold isostatic pressing (CIP) after determining the phase formation by using X-ray diffraction (XRD) following a calcination process. Samples were sintered at 1100, 1150 and 1200°C temperatures for 12 hours in air atmosphere after binder burn out process. Prior to structure and property characterization, density measurements of samples were performed by the Archimedes method. Samples were coated with gold (Au) for microstructure investigation via scanning electron microscope (SEM) and electrical measurements. Dielectric (ϵ_r , tan δ), piezoelectric (d_{33}) and ferroelectric (P-E hysteresis loop) properties of all domestic boron doped samples prepared in this study were measured and the results were compared with the studies on undoped and commercial B₂O₃ doped BNT-6BT ceramics in the literature. Overall, the results show that the domestic boron can be used as a property improving dopant in the synthesis of piezoelectric materials.

1. Giriş (Introduction)

Piezoelektrik malzemeler, bir mekanik gerilmeye maruz kaldıklarında bünyelerindeki elektriksel polarizasyon sonucu elektrik üretebilen veya uygulanan elektriksel alana tepki olarak mekanik gerinim (titreşim) oluşturma kabiliyetine sahip malzemeler olmalarından dolayı, sensör ve aktüatör gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Benzer diğer elektromekanik dönüştürücülere kıyasla piezoelektrik malzeme temelli cihazlar, üstün çevresel ve kimyasal

kararlılığın yanı sıra yüksek sıcaklık ve frekanslarda çalışma imkânı sunmaktadırlar [1-4].

Kurşun içerikli Pb(Zr_(1-x)Ti_x)O₃ (PZT) ve türevi perovskit bileşikler, piezoelektrik ve ferroelektrik malzeme pazarını domine etmiş durumdadır. Kurşunun toksik olması, çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle son yıllarda alternatifi aranan bir malzeme olmuştur. Bu yüzden, uzun yıllardır (Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃ (BNT) ve (K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃ (KNN) bazlı çok sayıda kurşunsuz piezoelektrik (aynı zamanda ferroelektrik) malzeme

*Corresponding author: metinozgul@aku.edu.tr

bileşimleri geliştirilmiştir [5,6]. Bu malzemeler arasında, morfolitik faz sınırına sahip $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ (BNT-6BT) katı çözeltilisinin piezoelektrik uygulamalar için umut vadeden bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir [4,7-9].

Perovskit kristal yapılı BNT ailesi, dielektrik malzemeler içerisinde en geniş yelpazeye sahip olan seramiktir. Kurşunsuz oluşunun yanı sıra, BNT bileşimi, yüksek bir kalıntı polarizasyon ($P_r=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ve yüksek Curie sıcaklığı ($T_c=320^\circ\text{C}$) olan güçlü bir ferroelektrik özellik sergilediğinden, yaygın olarak kullanılan kurşun esaslı piezoelektrik malzemelerin alternatifi olarak kurşunsuz piezoelektrik seramikler için düşünülmüştür [4,9,10]. Fakat piezoelektrik transdüser, aktüatör, sensör gibi cihaz uygulamalarında kullanışlı olabilmeleri için bu malzemelerin, yeterli bir süre güçlü bir DC doğru akım kaynağı elektriksel alana maruz bırakılarak kutuplanmaları (poling işlemi) gereklidir. Kutuplama işlemi ile bu polar malzemeler bünyelerindeki rastgele yönelmiş dipollerin elektrik alan yönünde yönlendirilmesi sayesinde en üstün piezoelektrik özelliklerini kazanırlar [11,12]. Ancak toksik özellikli kurşun içeren PZT seramiklere alternatif olarak geliştirilen çevreye dost BNT esaslı kurşunsuz piezoelektrik malzemelerde yüksek koersif alan ($E_c=73 \text{ kV}/\text{cm}$), yüksek dielektrik kayıp ($\tan\delta$) ve yüksek iletkenlik özelliklerinden kaynaklı kutuplama zorluğu uygulamalar açısından sorun oluşturmaktadır [4,8,9].

Bu problemlerin nedenlerinden biri olarak alkali metallerin (Bi^{+3} , Na^{+1} , K^{+1} gibi) yüksek sıcaklıktaki uçuculuğunun stokiometriyi bozması gösterilebilir. Bu elementlerin uçuculuk göstermeyeceği bir sıcaklıkta yapılan sinterleme ise tanelerin birbirine kaynayıp yoğunlaşması için yeterli gelmemektedir. Bu nedenle sinterlemeyi düşük ancak verimli bir sıcaklıkta yapmak gerekmektedir. Sinterleme sıcaklığını düşürmek için yapılan katkıları bakır (II) oksit (CuO), çinko oksit (ZnO), kalay (IV) oksit (SnO_2) ve bor oksit (B_2O_3) olarak örneklendirilebilir [13,14]. Literatürde ticari B_2O_3 katkısının perovskit seramiklerde sinterlenmeyi kolaylaştırdığı, dielektrik ve piezoelektrik özellikleri de geliştirdiğine ilişkin çalışmalar mevcuttur [14-18].

BNT sisteminde karşılaşılan yüksek E_c nedeniyle malzemenin zor kutuplanması problemini çözmek için çeşitli katı çözeltiler geliştirilmiştir. Bu katı çözeltilerden biri, oda sıcaklığında rombohedral simetrideki ($R3m$) BNT ile tetragonal simetrideki ($P4mm$) BT bileşenlerinden oluşan $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (BNT-BT) sistemidir. Bu iki bileşenin katı çözeltilisinde BaTiO_3 oranının molce yaklaşık %6 olduğu bileşim (BNT-6BT) rombohedral-tetragonal morfolitik faz sınırı (MFS) olarak adlandırılmaktadır [3,19].

Bu çalışmada, ülkemizde üretilen yerli B_2O_3 'in de benzer şekilde geliştirici etkisinin olabirliği incelenmiştir. MFS kompozisyonuna sahip BNT-6BT seramiklere yerli B_2O_3 kaynağı kullanılarak molce %1 oranında B^{+3} ilavesi yapılmış, farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemi uygulanarak piezoelektrik, dielektrik ve ferroelektrik

özellikleri incelenmiştir. Literatürde yer alan katkısız ve ticari B_2O_3 katkılı BNT-6BT seramiklerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalar yapılmıştır.

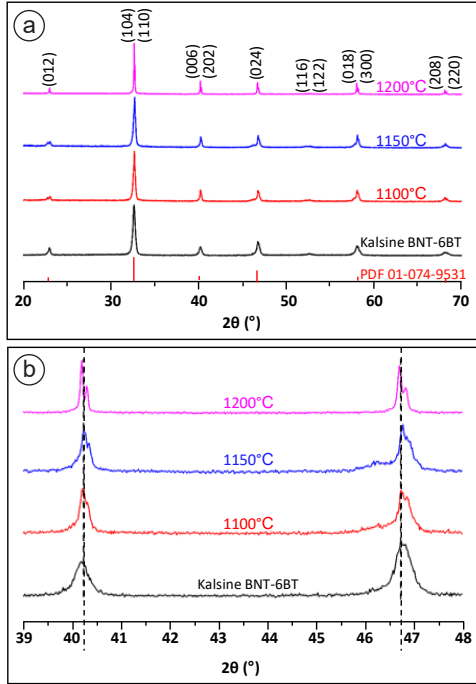
2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Geleneksel katı-hal yöntemiyle molce %1 B^{+3} katkılı BNT-6BT seramiklerin sentezinde başlangıç tozları olarak Bi_2O_3 (%99,9, Sigma-Aldrich), Na_2CO_3 (%99,9 Merck), BaCO_3 (%99,9, Sigma-Aldrich), TiO_2 (%99,8, Sigma-Aldrich) ve B_2O_3 (%98+, Eti Maden, CAS Numarası: 1303-86-2) kullanılmıştır. Katkı oranının belirlenmesinde, daha önce ticari B_2O_3 kullanılarak yapılan bir çalışmada en üstün piezoelektrik özelliklerin %1 mol B^{+3} ilavesiyle elde edilmesi belirleyici olmuş; üretim ve karakterizasyon aşamaları söz konusu çalışmadaki süreçlerle uyumlu bir şekilde yürütülmüştür [15]. Başlangıç hammaddeleri stokiometriye uygun olarak tartılıp, 3 mm çapındaki stabilize zirkonya bilyeler ve etanol ortamında bilyeli değirmende 24 saat öğütme-karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Etüvde 105°C sıcaklıkta 3 saat süreyle kurutulan tozlar kalsinasyon işlemi için 950°C 'ye ayarlanan fırında 4 saat bekletilmiştir. Kalsinasyon sonrasında X-ışınları kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır ve istenilen perovskit yapının elde edildiği belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra toza B_2O_3 katkısı yapılarak aynı koşullarda ikinci kez öğütülmüştür. Şekillendirme aşamasından önce bağlayıcı olarak %5 oranında polivinil alkol (PVA) ilave edilmiş ve havanda 90 μm altına öğütülmüştür. Tek eksenli hidrolik pres yardımıyla 100 MPa basınçta 12 mm çapında peletler şekillendirilmiştir. Ön şekillendirmesi yapılan diskler 150 MPa basınç altında soğuk izostatik preste (CIP) preslenmiştir. Numunelere 600°C 'de 3 saat süreyle, $1^\circ\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızıyla bağlayıcı giderme işlemi uygulanmıştır. Sonrasında 1100°C , 1150°C ve 1200°C 'de 12 saat süreyle sinterleme işlemleri uygulanmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen tüm numunelerin faz oluşumu ve kristal yapısı sinterleme işlemlerini takiben XRD ile analiz edilmiştir. Yoğunluk ölçümü için Arşimet yöntemi (ASTM C373) uygulanmıştır. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapıları Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (AKÜ TUAM) bünyesindeki LEO 1430VP marka-model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında analiz edilmiştir. Elektriksel ölçümler için numunelerin paralel yüzeyleri silisyum karbür (SiC) zımpara ile parlatılmış ve 350°C sıcaklıkta 3 saat süreyle tavlama işlemi uygulanmıştır. Ardından numunelerin paralel yüzeyleri çöktürme (sputtering) yöntemi kullanılarak altın (Au) elektrotla kaplanmıştır. P-E ölçümleri, 50 kV/cm AC elektrik alanı uygulanarak 1 Hz frekansta Precision LC cihazı kullanılarak alınmıştır. Numuneler 5 dakika boyunca oda sıcaklığında, silikon yağı ortamında, Trek 610E yüksek voltaj kaynağı cihazı kullanılarak 3-5 kV/mm DC elektrik alan kuvveti altında kutuplanmıştır. Kutuplama sonrasında dielektrik özellik (ϵ_r ve $\tan\delta$) ve piezoelektrik katsayısı (d_{33}) ölçümleri APC YE2730A d_{33} metre ile gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında dielektrik (kapasitans, C ve dielektrik kayıp, $\tan\delta$) özellikleri, 1 kHz frekansta LCR

metre (Instek LCR-816) cihazı ile ölçülmüştür.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

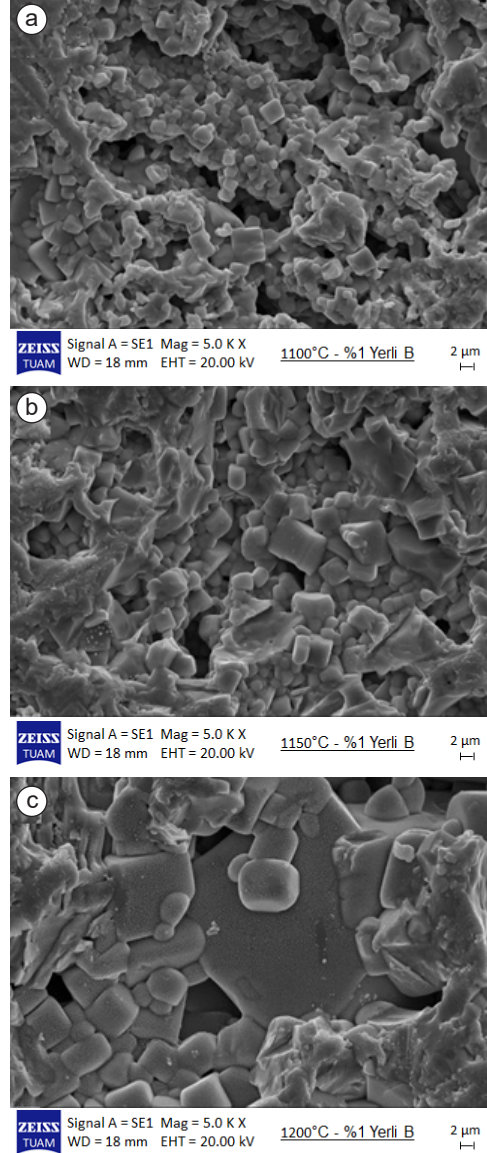
Şekil 1'de, kalsinasyon ve farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrası yerli B_2O_3 katkılı BNT-6BT seramiklerin $2\theta=20-70^\circ$ ve $39-48^\circ$ aralıklarındaki XRD sonuçları verilmiştir. Elde edilen kristal yapının PDF 01-074-9531 nolu referans patern ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, $2\theta\sim 40^\circ$ ve 47° açılarındaki piklerde oluşan ayrışmalar tüm seramiklerin MFS kompozisyonunda oluşunu göstermektedir [15]. Artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte pik ayrışmalarının daha da belirginleştiği Şekil 1.a'da dikkati çekmektedir. Şekil 1.b'de detaylı görüldüğü gibi pik pozisyonlarında bir değişim olmaması XRD ölçümlerine göre farklı sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak herhangi bir kristal yapı değişiminin tespit edilmemiş olduğunu ortaya koymuştur. Ancak daha önce yapılan çalışmalarda katkısız ve B_2O_3 katkılı BNT-6BT seramiklerde katkılanmanın kristal yapıya etkilerinin olduğunu ortaya koymuştur [10].



Şekil 1. Kalsine BNT-6BT ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin (a) $20-70^\circ$ ve (b) $39-48^\circ$ 2θ aralığındaki XRD desenleri (Comparison of ALT levels between groups (XRD patterns of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures in the 2θ range of (a) $20-70^\circ$ and (b) $39-48^\circ$).

Şekil 2'de, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş %1 mol B^{3+} katkılı seramiklerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Sinterleme sıcaklığındaki artışla gözenekliliğin azaldığı ve tanelerin irileştiği, $1200^\circ C$ sıcaklıkta sinterleme ile aşırı tane büyümesi (abnormal grain growth) görülmüştür. Bu bulgular Tablo 2'de verilen yoğunluk değerlerindeki artış ile de uyumludur.

Yüzeyleri parlatıldıktan sonra elektrot ile kaplanan numunelerin kutuplama öncesi dielektrik özellikleri (ϵ_r ve



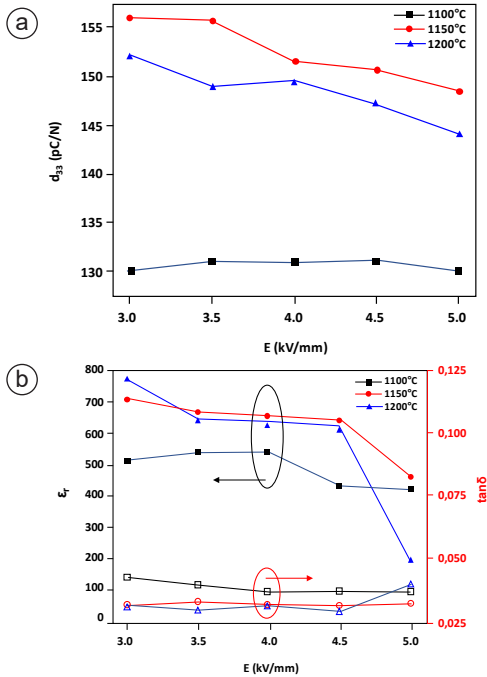
Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda (a) $1100^\circ C$, (b) $1150^\circ C$ ve (c) $1200^\circ C$ sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin 5000X büyütmedeki SEM mikroyapı görüntüleri (SEM microstructure images in 5000X magnification of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures (a) $1100^\circ C$, (b) $1150^\circ C$ and (c) $1200^\circ C$).

$\tan\delta$) ölçülmüştür (Tablo 1). Kutuplama öncesi dielektrik sabiti değerlerinin sinterleme sıcaklığının artmasıyla yükseldiği görülürken, dielektrik kaybın $1150^\circ C$ 'de sinterleme ile düştüğü gözlemlenmiştir.

Tablo 1. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin kutuplama işlemi öncesi ölçülen dielektrik özellikleri (Dielectric properties (ϵ_r and $\tan\delta$) of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures measured before poling process).

Sinterlenme Sıcaklığı	ϵ_r	Tan δ (%)
1100	809	6,46
1150	1186	5,46
1200	1508	5,61

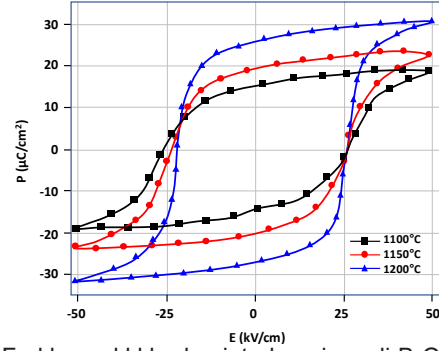
Ardından 3-5 kV/mm arasında değişen şiddetlerde elektrik alan altında silikon yağı içerisinde kutuplama işlemi uygulanmıştır. Kutuplama sonrası piezoelektrik sabiti (d_{33}) değerleri ve dielektrik özellikleri (ϵ_r ve $\tan\delta$) Şekil 3'te verilmiştir. Kutuplama verileri, farklı sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerde elektrik alan artışının özelliklere kayda değer bir katkı sağlamadığını göstermektedir. En yüksek d_{33} değeri (156 pC/N) 3 kV/mm elektrik alan altında kutuplama ile 1150°C'de sinterlenmiş seramiklerde elde edilirken, 1200°C'de sinterlenen seramiklerde en yüksek ϵ_r değerine (769) ulaşılmıştır. Elde edilen bu değerlerin, referans alınan çalışmadaki [15] katkısız BNT-6BT seramiklerden alınan d_{33} (145 pC/N) ve ϵ_r (756) sonuçlarından daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin kutuplama işlemi sonrası ölçülen a) piezoelektrik sabiti (d_{33}) değerleri ve b) dielektrik özellikleri (ϵ_r ve $\tan\delta$) (a) piezoelectric coefficient (d_{33}) values and b) dielectric properties (ϵ_r and $\tan\delta$) of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures measured after poling process as a function of applied electric field).

Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş %1 mol B^{3+} katkılı ve önceden bir kutuplama işlemi yapılmamış BNT-6BT

seramiklerden alınan 50 kV/cm elektrik alan 1 Hz frekans koşullarında gerçekleştirilen ferroelektrik histeresiz ölçüm sonuçları Şekil 4'te verilmiştir. Histeresiz ölçüm sonuçlarına göre en yüksek polarizasyon değerleri 1200°C sıcaklıkta sinterlenmiş seramiklerden elde edilirken, E_c değerlerinde ciddi bir değişim olmadığı görülmektedir.



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin polarizasyon (P)-elektrik alan (E) histeresiz eğrileri (Polarization (P)-electric field (E) hysteresis loops of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures).

Tablo 2'de, çalışma boyunca üretilen seramiklerin Arşimet testi ile elde edilen bulk yoğunlukları (ρ_b) ve farklı elektriksel özellikleri katkısız ve ticari bor katkılı BNT-6BT seramiklerle karşılaştırılmıştır. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla bulk yoğunluk, dielektrik sabiti ve maksimum polarizasyon değerlerinin yükseldiği görülmektedir. Ticari bor ilaveli bileşime kıyasla yerli bor katkılı seramiklerde daha düşük sonuçlar elde edilse de 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda sinterleme ile katkısız BNT-6BT'ye göre piezoelektrik sabitinin ve yoğunluğun iyileştiği görülmektedir. Ayrıca, yerli bor ilavesi ile ticari bor katkılı seramiklerden daha düşük E_c değerleri elde edilmiştir. Koersif alanın (E_c) düşük olması hem piezoelektrik malzemelerin kutuplanması hem de ferroelektrik uygulamaları bakımından önemli bir avantajdır.

Tablo 2'de sunulan sonuçlar bu çalışmanın amacına uygunluk bakımından değerlendirildiğinde yerli hammadde kaynaklı bor (B^{3+}) katkısının da dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özellikleri geliştirdiğini ortaya koymaktadır. Ancak ölçülen özelliklerdeki artış

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş yerli B_2O_3 (%1 mol B^{3+}) katkılı BNT-6BT seramiklerin bulk yoğunluk, dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerinin karşılaştırılması (Comparison of bulk density, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of domestic B_2O_3 (1 mole % B^{3+}) doped BNT-6BT ceramics sintered at different temperatures).

Bileşim	ρ_b (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)	ϵ_r	$\tan\delta$ (%)	E_c (kV/cm)	P_{maks} ($\mu C/cm^2$)	P_r ($\mu C/cm^2$)
Katkısız BNT-6BT [15,20]	5,57	145	756	2,16	26,80	38,50	33,80
Ticari Bor Katkılı BNT-6BT [15,20]	5,71	173	946	3,26	26,30	37,40	31,80
Yerli Bor Katkılı BNT-6BT ^{a)}	4,81	130	561	4,25	25,54	18,77	15,26
Yerli Bor Katkılı BNT-6BT ^{b)}	5,35	156	710	3,16	24,75	23,33	19,54
Yerli Bor Katkılı BNT-6BT ^{c)}	5,70	152	769	3,24	24,35	31,17	26,61

(Bu çalışmada sinterleme sıcaklığı: a)1100°C, b)1150°C, c)1200°C)

ticari B_2O_3 katkılı BNT-6BT'deki kadar yüksek değildir. Bu durumun ticari B_2O_3 'in (Alfa Aesar) saflığı %99,98 iken, çalışmada kullanılan yerli B_2O_3 'in saflığının nispeten daha düşük ($> \%98$, CAS Numarası: 1303-86-2, Eti Maden) olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Safsızlıkların diğer pek çok fiziksel özelliklerin yanı sıra elektronik özellikler üzerine olan çarpıcı etkisi bilinmektedir. Saflığı daha yüksek yerli bor hammaddeleri ile gerçekleştirilebilecek sonraki çalışmalarla bu durum teyit edilebilir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, yerli B_2O_3 kaynağı kullanılarak üretilen %1 mol B^{+3} katkılı BNT-6BT seramikler 1100, 1150 ve 1200°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme işleminin elektriksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Üretilen tüm seramiklerin MFS kompozisyonuna sahip olduğu XRD desenlerindeki pik ayrışmaları ile doğrulanmıştır. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla yoğunluk değerlerinde artışla birlikte 1200°C'de sinterlenmiş seramiklerin mikroyapı görüntülerinde aşırı tane büyümesine rastlanmaktadır. Elektriksel ölçüm sonuçlarına göre; en yüksek d_{33} ve en düşük $\tan\delta$ değerleri 1150°C'de sinterleme ile sırasıyla 156 pC/N ve %3,16 olarak elde edilirken, 1200°C'de sinterleme sonrası ϵ_r , P_{maks} ve P_r değerlerinde yükselme görülmektedir. Bu sonuçlar, ülkemiz zenginliklerinden olan farklı bor madenlerinin piezoelektrik malzemelerde katkılandırma kaynağı olarak kullanılması konusunda umut vadetmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2209-A programı kapsamında 1919B011901467 başvuru nolu proje ile desteklenmiştir. Ayrıca, yerli B_2O_3 hammaddesi teminindeki yardımından dolayı Süleyman AKPINAR'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

- [1] Ullah, M., Ullah, A., Khan, H., U., Ahmad, I., & Kim, I., W. (2020). Dielectric, ferroelectric and strain properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.935}Ba_{0.065}Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_xO_3$ Lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*, 76(2), 145–149.
- [2] Ullah, A., Ullah, A., Iqbal, M. J., Khalid, M. N., Ali, A., Zeb, A., ... & Kim, I., W. (2017). Dielectric and piezoelectric properties of $0.99Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}Ti_{1-x}NbxO_3-0.01NaSbO_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(12), 8397–8404.
- [3] Obilor, U., Pascual-Gonzalez, C., Murakami, S., Reaney, I., M., & Feteira, A. (2018). Study of the temperature dependence of the giant electric field-induced strain in Nb-doped BNT-BT-BKT piezoceramics. *Materials Research Bulletin*, 97, 385–392.
- [4] Mohanty, H., S. (2019). Structural transformations and physical properties of $(1-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-xBaTiO_3$ solid solutions near a morphotropic phase boundary. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(7), 075401.
- [5] Gul, M., Gurbuz, M., Gokceyrek, A. B., Toktaş, A., Kavas, T., & Dogan, A. (2020). Influence of particle size and sintering temperatures on electrical properties of $0.94Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3$ lead free ceramics. *Archives of Metallurgy and Materials*, 65(2), 609–614.
- [6] Zhang, M. H., Liu, Y. X., Wang, K., Koruza, J., & Schultheiß, J. (2020). Origin of high electromechanical properties in (K, Na) NbO₃-based lead-free piezoelectrics modified with BaZrO₃. *Physical Review Materials*, 4(6), 064407.
- [7] Dul'kin, E., Tiagunova, J., Mojaev, E., & Roth, M. (2018). Effect of some dopants on piezomodulus d₃₃ of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3$ lead-free relaxor ferroelectrics ceramics. *Functional Materials Letters*, 11(3), 1850056.
- [8] Lian, H., Li Shao, X., jing & Chen, X., ming. (2018). Structure and electrical properties of Ca²⁺-doped $(Na_{0.47}Bi_{0.47}Ba_{0.06})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 44(10), 11320–11330.
- [9] Verma, A., Yadav, A., K., Kumar, S., Srihari, V., Rajput, P., Reddy, V. R., ... & Sen, S. (2018). Increase in depolarization temperature and improvement in ferroelectric properties by V⁵⁺ doping in lead-free $0.94(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 123(22), 0–12.
- [10] Smolenski, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I., & Krainik, N. N. (1961). New ferroelectrics of complex composition IV. *Physics of the Solid State*, (2), 2651–2654.
- [11] Jaffe, H. (1958). Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(11), 494-498.
- [12] Okazaki, K. (1993). Normal poling and high poling of ferroelectric ceramics and space-charge effects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(9S), 4241.
- [13] Chen, K., Zhou, J., Zhang, F., Zhang, X., Li, C., & An, L. (2015). Screening sintering aids for $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(6), 1698-1701.
- [14] Bharathi, P., & Varma, K. B. R. (2014). Effect of the addition of B₂O₃ on the density, microstructure, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics. *Journal of Electronic Materials*, 43(2), 493–505.
- [15] OZGUL, M., & KUCUK, A. (2016). B₂O₃ doping in $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0.06BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 42(16), 19119–19123.
- [16] Jarupoom, P., Pengpat, K., & Rujijanagul, G. (2010). Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ by B₂O₃ addition. *Current Applied Physics*, 10(2), 557–560.
- [17] Tawichai, N., Sutjarittangtham, K., Tunkasiri, T., Pengpat, K., Rujijanagul, G., & Wang, J. (2013). Dielectric dispersion and impedance spectroscopy of B³⁺-doped $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics. *Ceramics International*, 39(1), 145–148.
- [18] Manotham, S., Jaita, P., Butnoi, P., Lertcumfu, N., &

- Rujjanagul, G. (2022). Improvements of depolarization temperature, piezoelectric and energy harvesting properties of BNT-based ceramics by doping an interstitial dopant. *Journal of Alloys and Compounds*, 897, 163021.
- [19] Shi, T. Li, G., & Zhu, J. (2017). Compositional design strategy for high performance ferroelectric oxides with perovskite structure. *Ceramics International*, 43(3), 2910–2917.
- [20] Yalçın, M. C. (2017). *Optimization of sintering conditions depending on doping in BiNaTiO₃ and KNaNbO₃ based piezoelectric ceramics* [M. sc. thesis, Afyon Kocatepe Üniversitesi]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 472943).

YAZAR KILAVUZU

1. KAPSAM

Bor Dergisi, bor alanında aşağıda nitelikleri açıklanmış makaleleri Türkçe ve İngilizce olarak kabul etmektedir.

Araştırma Makalesi: Orijinal bir araştırmayı bulgu ve sonuçlarıyla yansıtan yazılardır. Çalışmanın özgün ve mutlaka uluslararası bilime katkısı olmalıdır.

Tarama Makalesi: Yeterli sayıda bilimsel makaleyi tarayıp, konuyu bugünkü bilgi ve teknoloji düzeyinde özetleyen, değerlendirme yapan ve bulguları karşılaştırarak yorumlayan yazılardır.

Her makale, konusu ile ilgili en az iki hakeme gönderilerek şekil, içerik, özgün değer, uluslararası literatüre ve bilime/teknolojiye katkı bakımından incelenir. Hakem görüşlerinde belirtilen eksikler tamamlandıktan sonra, dergide yayınlanabilecek nitelikteki yazılar, son baskı formatına getirilir ve yazarlardan makalenin son halinin onayı alınır. Dergide basıldığı haliyle makale içinde bulunabilecek hataların sorumluluğu yazarlara aittir.

Kabul edilen makaleler, ücretsiz olarak dergi internet sayfasında (online) ve/veya basılı şekilde yayınlanmaktadır.

2. BAŞVURU FORMLARI

Makale; Kapak Sayfası, Makale Kontrol Listesi Formu, Makale Metni, Telif Hakkı Devir Formu ve Benzerlik Oran Dosyası olmak üzere beş ayrı formdan oluşmalıdır. Başvurular da iletişimde bulunulacak yazar ve diğer yazarların iletişim bilgileri (adres, e-posta, cep ve sabit telefon no) kapak sayfasında verilmelidir.

3. GÖNDERİ KONTROL LİSTESİ

Başvuru sürecinde yazarlar gönderilerinin aşağıdaki listede bulunan tüm maddelere uygunluğunu kontrol etmelidirler, bu rehber uymayan başvurular değerlendirmeye alınmayacaktır.

1. Gönderilecek makale daha önceden yayınlanmadı ve/veya yayımlanmak üzere herhangi bir dergiye sunulmadı.
2. Makale Microsoft Office Word 2010 ve üzeri bir kelime işlemci ile hazırlandı.
3. Makale A4 sayfasında, kenar boşlukları, üstbilgi ve altbilgi boşlukları ve satır aralığı dergi formatına uygun olarak ayarlandı.

4. Ana başlıklar ve alt başlıklar İngilizceyle birlikte dergi formatına uygun olarak düzenlendi.
5. Tablolar dergi formatına uygun olarak hazırlandı, metin içerisinde bahsedildi, makalenin metin bölümüne yerleştirildi.
6. Şekiller dergi formatına uygun olarak hazırlandı, metin içerisinde bahsedildi, makalenin metin bölümüne yerleştirildi.
7. Eşitlik ve Reaksiyon numaralandırmaları sıralı olarak dergi formatına uygun olarak verildi.
8. Orijinal şekiller bütünüyle yazım kurallarına uygun hazırlandı.
9. Şekil boyutları formata uygun olacak biçimde düzenlendi.
10. Metin içinde şekiller ardışık numaralandı.
11. Kaynaklar yazım kurallarına uygun yazıldı.
12. Kaynaklar metin içinde ardışık sıralandı.
13. Kaynaklar metin sonunda, metin içinde verildiği sırada listelendi.
14. Türkçe makale başlığı/Özet/Anahtar kelimeler/Bölüm başlıkları/Tablo ve Şekil adlandırmaları ile İngilizce makale başlığı/Özet/Anahtar kelimeler/Bölüm başlıkları/Tablo ve Şekil adlandırmalarının birbirleri aynı olduğu kontrol edildi.
15. "Kapak Sayfası" oluşturuldu.
16. Telif Hakkı Devir Formu imzalandı ve gönderildi.
17. Muhtemel yazım hataları kelime işlemcinin "Yazım ve Dilbilgisi" denetimi ile kontrol edildi.
18. "Editöre Not" alanına makalenin özgün yönü ve makalenin bilime somut katkısı yazıldı.

4. TELİF HAKLARI

Makalelerin telif hakkı devri, dergi internet sayfasında sunulan Telif Hakkı Devir Formu doldurulup imzalanmak suretiyle alınır. Form imzalandıktan sonra "ek dosyaları yükle" bölümünde PDF olarak yüklenmelidir. Bu formu göndermeyen yazarların makaleleri basılamaz.

5. GİZLİLİK BEYANI

Bu dergi sitesindeki isimler ve elektronik posta adresleri bu derginin belirtilen amaçları doğrultusunda kullanılacaktır ve diğer amaçlar veya başka bir bölüm için kullanılmayacaktır.

YAZIM KURALLARI

GENEL BİLGİ

Makale; Kapak Sayfası, Makale Kontrol Listesi Formu, Makale Metni, Telif Hakkı Devir Formu ve Benzerlik Oran Dosyası olmak üzere beş ayrı formdan oluşmalıdır. Başvurular da iletişimde bulunulacak yazar ve diğer yazarların iletişim bilgileri (adres, e-posta, cep ve sabit telefon no) kapak sayfasında verilmelidir.

KAPAK SAYFASI

Başvuru esnasında yazar isimleri ayrı bir dosya olarak yüklenen Kapak Sayfası hazırlanmalı ve online olarak dergimizin internet sayfasına ayrı bir dosya olarak yüklenmelidir. İlk başvuru esnasında yazarları sadece dergi editörlerimiz görebilecektir.

Makalenin başlığının ilk harfi büyük ve diğerleri küçük harflerle sayfaya ortalı olarak yazılmalıdır. Başlık metne uygun, kısa ve açık olmalıdır. Başlığın altına, makalenin yazar ya da yazarlarının adı, soyadı, e-posta adresleri, posta adresleri, posta kodu ve ORCID numaraları yazılmalıdır.

İngilizce makale başlığı: Makaleyi kapsayıcı ve anlaşılır bir başlık kullanılmalıdır. Başlık büyük harfle başlamalı ve diğer tüm harfleri küçük yazı karakterinde yazılmalıdır. Başlık, gerektiğinde standart kısaltmalarla birlikte en çok 15 kelimedenden oluşmalıdır.

Türkçe makale başlığı: İngilizce makale başlığıyla uyumlu olmalıdır.

Yazar adları ve adres bilgileri: Yazar adlarının ve soyadlarının ilk harfleri büyük diğer tüm harfleri küçük olacak şekilde yazılmalıdır. Çalışmanın yürütülmüş olduğu yer yazar isimlerinden sonra gelmelidir. Yazarı ve çalışmanın yürütüldüğü yeri ilişkilendirebilmek amacıyla yazarın soyadından sonra ve çalışmanın yürütülmüş olduğu yerden önce üstsimge (1, 2, 3 vb.) ile numaralandırılmalıdır. Sorumlu yazar, soyadından sonra " * " simgesi ile belirtilmelidir. Adres bilgileri içerisinde çalışmanın yürütüldüğü yer, şehir, posta kodu ve ülke adı yer almalıdır. Adres bilgilerinden sonraki satıra her bir yazarın e-posta adresi yazar isimlerinin sırasına uygun olarak verilmelidir.

Özet: Ana metne atıf yapmadan makalenin konusu anlaşılır bir şekilde özetlemelidir. Özet 220 kelimeyi geçmemelidir. Standart olmayan kısaltmalar ilk kullanıldığında tam olarak yazılmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Özette hemen sonra gelmelidir. En fazla 5 anahtar kelime, harf sırasıyla verilmelidir. Anahtar Kelimeler konuyu açıklayıcı kelimelerden seçilmelidir. Her bir anahtar kelime ", " ile ayrılmalıdır. Anahtar kelimeler cümle içermemelidir.

Abstract: Özette verilen metnin İngilizceye çevrilmesiyle oluşturulmalıdır. Ondalıklı sayılar kullanılıyorsa bu sayıların Türkçe Özette " , " İngilizce özette " . " olmasına dikkat edilmelidir.

Key Words: İngilizce özetten sonra verilmelidir. Türkçe anahtar kelimelerle uyumlu olmalıdır. Konu ile ilgili en çok 5 anahtar kelime alfabetik olarak yazılmalıdır.

MAKALE KONTROL LİSTESİ FORMU

Makalenin metin bölümünün dergi yazım kurallarına uygunluğunun kabul edildiğini gösteren formdur. Başvurular yapılmadan önce Makale Kontrol Formunun doldurulması gerekmektedir. Kontrol formu makalenin ilk sayfası olarak verilmelidir. Dergi formatına uygun olmayan veya kontrol listesi doldurulmamış olan başvuru değerlendirmeye alınmayacaktır.

MAKALE METNİ

Makale Kontrol Listesi Formundan hemen sonra Makale Metni başlamalıdır. Makaleler aşağıda verilen detaylar göz önünü alınarak hazırlanmalıdır.

- Makalenin metin bölümü Times New Roman 12 punto Yazı Tipi karakterinde, Microsoft Office Word 2010 ve üzeri bir kelime işlemci ile hazırlanması ve Microsoft Office Word'un Yazım ve Dilbilgisi bölümünden yazım hatalarının kontrol edilmesi ve düzeltilmesi gerekmektedir.
- Makale tek sütun halinde mümkün olduğunca yalın olarak, 2,5 cm kenar boşlukları kullanılarak A4 sayfasında oluşturulmalıdır.
- Makale düzenlenirken sayfa düzeninin değiştirilmemesi gerekmektedir.
- Satır aralıkları 1,5 olarak ayarlanmalı ve paragraflar arasında bir satır boşluk bırakılmalıdır. Paragraflar öncesi veya sonrasında otomatik aralık bırakılmamalıdır.
- Sayfa geçişlerinde bölüm sonları eklenmemeli ve tüm Makale tek bir bölümden oluşmalıdır.
- Tüm başlıkların yanında İngilizce karşılıkları parantez içerisinde yazılmalıdır.
- Makale metni referanslar dahil araştırma makaleleri için 14.000 kelimeyi tarama makaleleri için ise 22.000 kelimeyi geçmemelidir.
- Tablolar ve Şekiller Dergimizin istemiş olduğu formata uygun olarak hazırlanmalıdır.
- Makale metni, ana başlıklarla bölümlere ayrılmalı ve her bölüm başlığı numaralandırılmalıdır. Numaralandırma işlemleri ana bölümler için 1.'den başlamalı ve tüm ana başlıklar (Özet, Teşekkür, Kaynaklar ve Ekler bölümleri hariç) için devam etmelidir. İkincil başlıklar ana bölüm numaralandırmasına uygun olarak 1.1., 1.2., 1.3., ... şeklinde devam etmelidir. Üçüncü başlıklar ikinci başlıklara uygun olarak 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., ... şeklinde devam etmelidir.

Örnek bir makale formatı aşağıda verilmiştir:

Kapak sayfası

1. Giriş (Introduction)
2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)
3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)
4. Sonuçlar (Conclusions)
5. Simgeler (Symbols)
- Teşekkür (Acknowledgment)
- Kaynaklar (References)
- Ekler (Appendices)

1. Giriş (Introduction)

Detaylı bir literatür özeti, çalışmanın amacını ve kurulmuş olan hipotezi içermelidir. Kaynaklar toplu olarak ve aralıklı verilmemeli (örnek [1-5] veya [1, 2, 3, 5, 8]), her kaynağın çalışmaya katkısı irdelenmeli ve metin içerisinde belirtilmelidir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Yürütülmüş olan çalışma deneysel bir çalışma ise deney prosedürü/metodu anlaşılır bir şekilde açıklanmalıdır. Teorik bir çalışma yürütülmüşse teorik metodu detaylı bir şekilde verilmelidir. Yapılan çalışmada kullanılan metod daha önce yayınlanmış bir metod ise diğer çalışmaya atıf yapılarak bu çalışmanın diğer çalışmadan farklı belirtilmelidir.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Elde edilen verilen açık ve öz bir şekilde verilmelidir. Elde edilen tüm veriler literatür ile karşılaştırılmalıdır.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Elde edilen verilen açık ve öz bir şekilde verilmelidir. Elde edilen tüm veriler literatür ile karşılaştırılmalıdır.

5. Simgeler (Symbols)

Makalede kullanılan imgeler açıklamalarıyla birlikte alfabetik sıraya uygun olarak düzenli bir şekilde verilmelidir. Kullanılan diğer imgeler alfabetik sıralamadan sonra gelebilir. Gerektiğinde "Yunan Harfleri", "Alt İndis" gibi alt başlıklar kullanılabilir.

Teşekkür (Acknowledgment)

Makalenin sonunda ve kaynaklar bölümünden önce verilir.

Kaynaklar (References)

- Basılmış kaynakların DOI ve ISBN numarası belirtilmelidir.
- İnternet sitesi adresleri (URL) kaynak olarak verilmemelidir. Ancak metin içerisinde verinin geçtiği yerde veriden sonra belirtilebilir.
- Kaynaklar listesi metin içerisinde kullanılma sırasına uygun olarak numaralandırılmalıdır.
- Kaynaklar, "APA Publication Manual, Seventh Edition" kurallarına uygun olarak hazırlanmalıdır.
- Kaynaklar İngilizce olarak hazırlanmalıdır. Türkçe kaynakların İngilizce karşılıkları köşeli parantez içerisinde belirtilmelidir.

Kaynaklar için örneklere <https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples> adresinden ulaşılabilir.

Kaynaklar için örnekler aşağıda verilmiştir:

- **Kaynak bir makale ise:** Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). Makalenin tam başlığı. *Derginin Tam Adı*, Cilt no (Sayı no), makalenin başlangıç ve bitiş sayfa no.

Uysal, İ., Yılmaz, B., & Evis, Z. (2020). Boron doped hydroxyapatites in biomedical applications. *Journal of Boron*, 5(4), 192-201.

- **Kaynak yazarı verilen bir kitap ise:** Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). *Kitabın Adı*. (cilt no, varsa editörü). Yayınevinin adı. ISBN veya DOI numarası.

Yünlü, K. (2019). *Bor: Bileşikleri, Sentez Yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları*. [Boron: Its Compounds, Synthesis Methods, Properties and Applications] (2nd Ed.). Aydıllı Advertising Agency. ISBN 978-605-5310-93-6.

- **Kaynak editörü verilen bir kitap ise:** Editörün soyadı, Adının baş harfi (Eds.). (Yıl). *Kitabın Adı*. (cilt no). Yayınevinin adı. ISBN veya DOI numarası.

Korkmaz, M. (Eds.). (2020). *Bor ve İnsan Sağlığı [Boron and Human Health]*. Kuban Printing and Publishing. ISBN 978-605-9516-69-3.

- **Kaynak kitaptan bir bölüm ise:** Bölüm yazarının soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). *Kitabın Adı*. In bölüm editörünün Soyadı, Adının baş harfi (Eds.), *Bölümün Adı* (Varsa cilt no, alıntılanan sayfalar). Yayınevinin adı.

Hakkı, S., & Nielsen, F. N. (2020). Boron and Human Health., Anti-Inflammatory and Anti-Microbial Potentials of Boron in *Medicine and Dentistry* (pp. 67-82). Nobel Academical Publishing, Education, Consultancy Ltd.

- **Kaynak basılmış tez ise:** Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). *Tez Başlığı* [Tezin kategorisi, Üniversite]. Tezin kayıtlı olduğu arşiv. Varsa tezin bağlantısı.

Akbaba, S. (2018). *Biopolymer modified polypropylene mesh for hernia treatment* [M. Sc. thesis, Middle East Technical University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 527833).

- **Kaynak kongreden alınmış bir tebliğ ise:** Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). Tebliğin adı. *Kongrenin Adı*, Yapıldığı yer, Tebliğin başlangıç ve bitiş sayfa no.

Akbaba, S., Atila, D., Tezcaner, T., & Tezcaner A. (2018). *BIOMED2018-TR 23. Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu [BIOMED2018-TR 23rd Biomedical Science and Technology Symposium]*, Turkey, p. 43.

Ekler (Appendices)

Makaledeki ekler EK A (Appendix A), EK B (Appendix B) ve EK C (Appendix C) vb. olarak adlandırılmalıdır. Ekler içerisindeki denklem numaralandırmaları A1, A2, A3 vb. olarak, Tablo ve Şekil numaralandırmaları Tablo A1, Tablo A2, Şekil A1, Şekil A2 vb. olarak adlandırılmalıdır.

Diğer Hususlar

Eşitlik Numaraları: Metin içerisinde eşitlikler Eş. 1, Eş. 2 şeklinde verilmelidir. Eşitlik numaralandırmaları parantez içerisinde (1), (2), (3) vb. olarak, reaksiyon numaralandırmaları (R1), (R2), (R3) vb. olarak numaralandırılmalıdır.

Birimler: Metin, şekil ve tablo içerisinde SI birim sistemi kullanılmalıdır.

Şekiller ve Tablolar:

- Tablo içermeyen bütün görüntüler (fotoğraf, çizim, diyagram, grafik, harita vs.) şekil olarak belirtilir.
- Tablo ve şekiller metin içinde geçişlerine göre numaralandırılmalı, bütün tablo ve şekiller ilgili paragraftan hemen sonra verilmelidir. Tablo ve şekillerin her birinin metin içerisinde bahsedildiğinden emin olunmalıdır.
- Tablo başlıkları tablonun üstüne ve şekil başlıkları şeklin altına konulmalıdır. Tabloların ve Şekillerin Türkçe başlıklarından sonra İngilizce başlıkları parantez içerisinde verilmelidir.
- Makaleye eklenecek şekiller (fotoğraf, çizim, diyagram, grafik, harita vs.) mutlaka yüksek çözünürlükte (300dpi veya üstü) olmalıdır. Kabul edilen görüntü formatları jpeg, png, tiff, bmp, eps, wmf, emf veya pdf'dir. Dosya boyutları 1 Mb'tı geçmemelidir.
- Boyutlandırma işlemi orijinal veri üzerinde yapılmalıdır. Eksen başlıkları, etiketlendirme ve açıklamaları (metin kutusu, oklar, üste resim vb. şekilde) Word içerisinde yapılmamalıdır. Grafik, Word belgesine tek bir öge halinde eklenmelidir.
- Tablolar resim olarak verilmemelidir. Büyük tabloların tek bir sayfaya sığması tercih edilir. Şekillerde el yazısı kullanılmamalıdır. Renkli fotoğraflar kabul edilebilir ancak baskı siyah-beyaz formata olacaktır. Grafiklerin siyah-beyaz baskıda belirgin olabilmesi için uygun simgelerin kullanılmasına özen gösterilmelidir.

Yapısal Diyagramlar ve Matematiksel Denklemler: Molekül yapılarının yanı sıra matematiksel denklemler metin içinde ait oldukları yerde çizilmiş veya yazılmış olmalı ve ayrı bir satırda gösterilmelidir. Bu molekül yapıları veya matematiksel denklemler sağ yanında ve parantez içinde numaralandırılarak daha sonraki kullanımlarda bu numaralara atıf yapılmalıdır.

Eşitlikler ve denklemler için MS Word Equation Editor fonksiyonu, simgeler için ise MS Word'de Insert/Symbol fonksiyonu kullanılmalıdır.

TELİF HAKKI DEVİR FORMU

Yazıların telif hakkı devri, dergi internet sayfasında sunulan form doldurulup imzalanmak suretiyle alınır. İmzalı Telif Hakkı Devir Formunu göndermeyen yazarların yayınları değerlendirilmeye alınmaz.

BENZERLİK ORAN DOSYASI

Makalenizin referanslar bölümü dahil Tam Metni "iThenticate" veya "Turnitin" programları ile taranmalıdır. İlgili programdan alacağınız benzerlik oranı sonucunun PDF formatında sistemimize yüklenilmesi gerekmektedir.

AUTHOR'S GUIDE

1. SCOPE

Journal of Boron; accepts articles in the field of boron, whose qualifications are explained below, in Turkish and English.

Research Article: These are articles that reflect an original research with its findings and results. The study must be original and must contribute to international science.

Scan Article: These are articles that scan a sufficient number of scientific articles, summarize the subject at the current knowledge and technology level, evaluate and compare the findings.

Each article is sent to at least two referees on its subject and has it examined in terms of form, content, original value, contribution to international literature and science / technology. After the deficiencies stated in the referee opinions are completed, the articles that can be published in the journal are brought to the final print format and the approval of the final version of the article is obtained from the authors. The responsibility of the errors that may be found in the article as it is printed in the journal belongs to the authors.

Accepted articles are published free of charge on the journal's website (online) and/or in print.

2. APPLICATION FORMS

It should consist of five separate forms: Cover Page of Article, Article Checklist Form, Article Text, Copyright Form and Similarity Ratio File. Contact information (address, e-mail, mobile and fixed phone number) of the author and other authors to be contacted during the applications must be given on the cover page.

3. SUBMISSION CHECKLIST

During the application process, authors must check the compliance of their submissions with all the items in the list below, applications that do not comply with this guideline will not be evaluated.

1. The article to be sent has not been published before and/or has not been submitted to any journal for publication.
2. The article was prepared using Microsoft Office Word 2010 or higher word processor.
3. Margins, header and footer spacing and line spacing on the A4 page of the article have been adjusted according to the journal format.

4. Main headings and sub-headings were arranged in accordance with the journal format, together with their English translations.
5. The tables were prepared in accordance with the journal format, they were mentioned in the text and placed in the text section of the work.
6. Figures were prepared in accordance with the journal format, they were mentioned in the text, and placed in the text section of the work.
7. Equation and Reaction numbers were given in order in accordance with the journal format.
8. Original figures were prepared entirely in accordance with the spelling rules.
9. Figure sizes are arranged to fit the format.
10. Figures in the text are numbered consecutively.
11. References are written according to the spelling rules.
12. References are listed consecutively in the text.
13. References are listed at the end of the text, in the order given in the text.
14. It was checked that Turkish Article Title / Abstract / Keywords / Section Titles / Table and Figure titles and English Article Title / Abstract / Keywords / Section Titles / Table and Figure titles are the same.
15. The "Cover Page" containing the title of the work, the names of the authors and contact information was created.
16. The Copyright Form was signed and sent.
17. Possible spelling errors were checked with the word processor's "Spelling and Grammar" check.
18. The original aspect of the article and its concrete contribution to science are written in the "Note to the Editor" field.

4. COPYRIGHTS

The copyright transfer of the articles is taken by filling and signing the Copyright Transfer Form presented on the journal website. After the form is signed, it should be uploaded as PDF in the "upload additional files" section. Works of authors who do not submit this form cannot be published.

5. PRIVACY NOTICE

Names and e-mail addresses on this journal site will be used in line with the stated purposes of this journal and will not be used for other purposes or any other section.

WRITING RULES

GENERAL INFORMATION

An article is composed of 5 individual forms which are cover page, article checklist form, article manuscript, copyright transfer form and plagiarism score file. Contact information (address, e-mail address and phone number) of the corresponding author must be given in cover letter.

COVER PAGE

A cover page must be prepared and submitted to journal's webpage as an individual file. Author information will be visible only to journal editors during initial application.

Title of the article must start with a capital letter and centered to the page. The title must be brief, clear and appropriate for the manuscript. Name, surname, e-mail, affiliation, postal code, city and ORCID number of author(s) must be given below the title.

Title of the article in English: An inclusive and understandable title must be used. The title must start with a capital letter and the rest must be lowercase. The title must be no longer than 15 words including required standard abbreviations.

Title of the article in Turkish: Must be in concordance with the Turkish title.

Author Names and Address Information: Authors' names and surnames must start with a capital letter. Author names are followed by the institution where the author is affiliated. Uppercase numbers must be used in order to relate the author to the institution. Corresponding author must be denoted with the asterisk sign " * ", after their surname. Address information must include institution, city, postal code and country name. E-mail address must be added after the address line for all authors, according to author order.

Abstract: Topic of the article must be summarized without citing the article. An abstract must not exceed 220 words. Non-standard abbreviations must be explained when used for the first time.

Keywords: Must be placed after abstract. Maximum 5 words must be given with alphabetical order. Keywords must be chosen from explanatory words about the topic. Every keyword must be separated from each other with " , ". Keywords must not include full sentences.

Abstract in English: Must be formed by translating the text in abstract. If decimal are used, " , " must be used for Turkish abstract and " . " must be used for English numbers.

Keywords in English: Must be placed after Abstract in English. Must be in concordance with Turkish keywords. Maximum of 5 words must be written with the alphabetical order, about the topic.

ARTICLE CHECKLIST FORM

It is the form that shows approval of the article manuscript to the journal's writing rules. Article Checklist Form must be filled before submission. Article Checklist Form must be given as the first page of the manuscript. Applications that are not in accordance with the journal's format or submitted without Article Checklist Form will not be evaluated.

ARTICLE MANUSCRIPT

Article Manuscript must be placed after Article Checklist Form. Article manuscript must be prepared by considering details given below.

- Article manuscript must be prepared with Times New Roman font and 12 font size by using Microsoft Office Word 2010 or later version word processor. Misspellings and grammatical errors must be checked and corrected by using Microsoft Office Word's proofing errors section.
- Article manuscript must be prepared in A4 size page with 2.5 cm margins from each side, as a single column.
- Page order must not be changed when article is reviewed.
- Line and paragraph spacing must be set to 1.5 and there must be 1 line space between paragraphs. There must be no automatic line spacing before and after paragraphs.
- There must be no page breaks between pages and whole manuscript must consist of a single section.
- In case the article is in Turkish, translation of all headings must be given in parentheses.
- The manuscript must not exceed 14,000 words for research articles and 22,000 for review articles including references.
- Tables and figures must be prepared according to the journal's requirements.
- The manuscript must be divided into main sections and each section must be numbered. Numbering must start from 1 and go on for all main sections (Except for Abstract, Acknowledgements, References and Appendices sections). Secondary headings must be numbered as 1.1., 1.2., 1.3., etc. in concordance with main headings. Tertiary headings must be numbered as 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., etc. in concordance with secondary headings.

Manuscript format sample is given below:

Cover page
1. Introduction
2. Materials and Methods
3. Results and Discussion
4. Conclusions
5. Symbols
Acknowledgments
References
Appendices

1. Introduction

Must include detailed literature review, purpose and hypothesis of the conducted study. Contribution of a reference must be examined and placed individually in the manuscript, must not be given collectively.

2. Materials and methods

If the manuscript is for a research article, experimental methods must be explained in an understandable and detailed manner. Theoretical approach must be explained in detail, if a theoretical study was conducted. If the method that was used is already published, related source must be cited and differences must be pointed.

3. Results and discussion

Obtained data must be presented clearly. Data interpretation and literature comparison must be done.

4. Conclusions

Main conclusions of the conducted study must be given briefly.

5. Symbols

Symbols that are used in the manuscript must be given with an alphabetical order. Other symbols can be given after the alphabetical order. Greek letters and subscripts can be used, if required.

Acknowledgment

Acknowledgements is given after the manuscript and before the references.

References

- DOI or ISBN numbers of published sources must be given.
- Webpages (URL) must not be used as a reference. They can be used only in manuscript after data.
- References must be numbered with the same order as mentioned in the manuscript.
- References must be prepared according to "APA Publication Manual, Seventh Edition" rules.
- References must be prepared in English. English translation of Turkish sources must be denoted with square brackets.

Sample references can be found from the URL address <https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples>

- **If the source is an article:** Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). Article's full title. *Journal's Full Title*, Volume number (Issue number), Page numbers.

Uysal, İ., Yılmaz, B., & Evis, Z. (2020). Boron doped hydroxyapatites in biomedical applications. *Journal of Boron*, 5(4), 192-201.

- **If the source is a book with author:** Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). *Book's Name*. (Volume number, Editor, if present). Publisher. ISBN or DOI number.

Yünlü, K. (2019). *Bor: Bileşikleri, Sentez Yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları*. [Boron: Its Compounds, Synthesis Methods, Properties and Applications] (2nd Ed.). Aydıli Advertising Agency. ISBN 978-605-5310-93-6.

- **If the source is a book with editor:** Editor's Last Name, Initial of Editor's First Name (Eds.). (Year). *Book's Name*. (Volume number). Publisher. ISBN or DOI number.

Korkmaz, M. (Eds.). (2020). *Bor ve İnsan Sağlığı [Boron and Human Health]*. Kuban Printing and Publishing. ISBN 978-605-9516-69-3.

- **If the source is a chapter from a book:** Chapter Author's Last Name, Initial of Chapter Author's First Name. (Year). *Book's Name*. In Last Name of Chapter's Editor, First Name of Chapter's Editor (Eds.), *Chapter's Name* (Volume number if present, Pages). Publisher.

Hakkı, S., & Nielsen, F. N. (2020). Boron and Human Health., *Anti-Inflammatory and Anti-Microbial Potentials of Boron in Medicine and Dentistry* (pp. 67-82). Nobel Academical Publishing, Education, Consultancy Ltd.

- **If the source is a published thesis:** Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). *Thesis title* [Thesis category, University]. Archive that the thesis is registered (Thesis Number). Link to the thesis, if present.

Akbaba, S. (2018). *Biopolymer modified polypropylene mesh for hernia treatment* [M. Sc. thesis, Middle East Technical University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 527833).

- **If the source is from a conference proceeding:** Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). Name of the proceeding. *Name of the Conference*, Place of the Conference, Proceeding page numbers.

Akbaba, S., Atila, D., Tezcaner, T., & Tezcaner A. (2018). BIOMED2018-TR 23. *Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu [BIOMED2018-TR 23rd Biomedical Science and Technology Symposium]*, Turkey, p. 43.

Appendices

Appendices in the manuscript must be named as AP A (Appendix A), AP B (Appendix B) and AP C (Appendix C) etc. Equation numbering within the appendix must be as A1, A2, A3 etc., whereas Table and Figure numbering must follow as Table A1, Table A2, Figure A1, Figure A2 etc.

Other Issues

Equality Numbers: Equations in the manuscript must be given as Eq. 1, Eq. 2. Equations must be numbered in brackets as (1), (2), (3), etc., and reaction numbers as (R1), (R2), (R3), etc.

Units: The SI unit system must be used in the text, figures and tables.

Figures and Tables:

- All images (photographs, drawings, diagrams, graphs, maps, etc.) that do not contain tables are considered as figures.
- Each table and figure must be numbered according to their transition in the text, and all tables and figures must be given right after mentioned paragraph in manuscript. It must be made sure that each table and figure was mentioned in the text.
- Table captions must be placed above the table and figure captions must be placed under the figure. Table and figure captions must also be noted in English and given in parentheses if the manuscript is in Turkish.
- Figures (photograph, drawing, diagram, graphic, map, etc.) to be added to the article must be at high resolution (300dpi or higher). Accepted image formats are jpeg, png, tiff, bmp, eps, wmf, emf or pdf. File sizes must not exceed 1 Mb.
- The sizing process must be done on the original data. Axis titles, labelling and explanations (such as text box, arrows, picture on top, etc.) must not be added with Word. The plot must be added to the Word document as a single element.
- Tables must not be added as pictures. Large tables are preferred to be fit in a single page. Handwriting must never be used in figures. Although colorized figures are acceptable, printing will be done in black-white format. Appropriate symbols must be used in order for figures to be prominent in black-white printing.

Structural Diagrams and Mathematical Equations: Mathematical equations as well as molecular structures must be drawn or written where they belong in the text and displayed on a separate line. These molecular structures or mathematical equations must be numbered on the right side and in parentheses for later referring.

MS Word Equation Editor function must be used for equations, and Insert/Symbol function in MS Word for symbols.

COPYRIGHT FORM

Copyright transfer of the articles is taken by filling and signing the form presented on the journal website. The publications of the authors who do not send the signed Copyright Form will not be evaluated.

SIMILARITY RATIO FILE

The manuscript, excluding the references section, must be scanned using the "iThenticate" or "Turnitin" programs. The similarity ratio result received from the relevant program must be uploaded to system in PDF format. It is expected that similarity ratio is not more than 10%.

İÇİNDEKİLER/CONTENTS

- A new boronic acid and boronate esters containing polymer groups: Synthesis and investigation of their spectroscopic properties Rahime Söylemez, Ahmet Kilic 487
- İndirgeyici ajan olan sodyum borhidrür ile aktif karbon yüzeyinde aktif platin parçacıklarının sentezi ve karakterizasyonu Osman Okur 493
- Güneş kolektörlerinde hegzagonal bor nitrür-su nanoakışkanının kullanımının ısı performans üzerindeki etkilerinin incelenmesi..... Enes Arda Samur, Tolga Demircan 499
- 4-Hidroksifenilboronik asitin HEPG2 hücre hattında asetaminofen ile indüklenen karaciğer hücre hasarı üzerine etkisinin araştırılması..... Muhammet Çelik, Pelin Aydın 507
- Yerli bor katkılı BNT-BT kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin üretimi ve özellikleri Oğuzhan Mehmet Aksu, Samet Abbak, Metin Özgül 514

TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok, 06530, Ankara

Tel: (0312) 201 36 00

Faks: (0312) 219 80 55

e-mail: boren.journal@tenmak.gov.tr

web:<https://dergipark.org.tr/boron>