



**FARKLI METAL (Pd VE Ni) NANOPARÇACIKLARI
DEKORE Cr₂O₃ MODİFİYE KALEM UCU
ELEKTROTLARDA HİDROJEN ÇIKIŞ
REAKSİYONU**

Ahmet Recep KORKMAZ

**Yüksek Lisans Tezi
Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN
Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı
2021
Her Hakkı Saklıdır**

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**FARKLI METAL (Pd VE Ni) NANOPARÇACIKLARI DEKORE Cr₂O₃ MODİFİYE
KALEM UCU ELEKTROTLARDA HİDROJEN ÇIKIŞ REAKSİYONU**

(Hydrogen Evolution Reaction on the Various Metal (Pd and Ni) Nanoparticles-Decorated
Cr₂O₃ Modified Pencil Graphite Electrode)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Recep KORKMAZ

Danışman: Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Erzurum

Haziran, 2021

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Ahmet Recep KORKMAZ tarafından hazırlanan “Farklı Metal (Pd VE Ni) Nanoparçacıkları Dekore Cr₂O₃ Modifiye Kalem Ucu Elektrotlarda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu” başlıklı çalışması 07/07/2021 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Ana Bilim Dalı, Nanobilim ve Nanomühendislik Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Ümit DEMİR <i>Gebze Teknik Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Danışman:	Doç. Dr. Hülya Öztürk DOĞAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Tuba Öznülür ÖZER <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Ü. Ersan TURUNÇ <i>Mersin Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
		Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../.... tarih ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Aslı ıslak imzalıdır

Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Doç.Dr. Hülya Öztürk Doğan* danışmanlığında sunulan “Farklı Metal (Pd ve Ni) Nanoparçacıkları Dekore Cr₂O₃ Modifiye Kalem Ucu Elektrotlarda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	0	30
Kuramsal Temeller	2	30
Materyal ve Yöntem	11	35
Bulgular ve Tartışma	2	20
Sonuç	0	20
Tezin Geneli	7	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Ahmet Recep Korkmaz	Doç.Dr. Hülya Öztürk Doğan
7.7.2021	7.7.2021
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca engin bilgi birikimi ve tecrübeleriyle her anlamda yanımda olan, sahip olduğu vizyon doğrultusunda öğrencilerine ve çevresine aşıladığı ufuk ile büyük bir örnek teşkil eden, akademik gelişimim için bana her zaman yol gösteren ve imkân tanıyan, danışmanım Sayın Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sunduğu laboratuvar imkanlarından dolayı Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı'na, Kimya Bölüm Başkanlığı'na, çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER'e, verdiği büyük emeklerden dolayı Arş. Gör. Emir ÇEPNİ'ye, bilgi birikimleriyle bizleri aydınlatan Analitik Kimya Anabilim dalındaki hocalarıma, laboratuvar ve çalışma grubu arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tezin gerçekleştirilmesinde sentezlenen elektrotların karakterizasyonlarının yapılması için desteklerini esirgemeyen Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Araştırma Merkezi'ne de (DAYTAM) teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu günlere gelmem için sonsuz emek veren, her daim yanımda olan ve hayatım boyunca manevi desteklerini ve eşsiz sevgilerini esirgemeyen sevgili anneme, babama, kardeşim ve ablama sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Ahmet Recep KORKMAZ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI METAL (Pd VE Ni) NANOPARÇACIKLARI DEKORE Cr_2O_3 MODİFİYE KALEM UCU ELEKTROTLARDA HİDROJEN ÇIKIŞ REAKSİYONU

Ahmet Recep KORKMAZ

Danışman: Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Amaç: Son yıllarda kapsamlı bir şekilde araştırılmakta olan krom (III) oksit (Cr_2O_3) malzemesinin, hidrojen oluşum reaksiyonundaki (HER) aktivitesini arttırmak.

Yöntem: İlk olarak kalem ucu elektrot yüzeyinde (PGE) elektrokimyasal depozisyon ile Cr_2O_3 nanoyapıları hazırlandı. Sonrasında PGE/ Cr_2O_3 /Ni ve PGE/ Cr_2O_3 /Pd nanokompozitleri sentezlendi. PGE/ Cr_2O_3 /Ni ve PGE/ Cr_2O_3 /Pd nanoyapıları PGE elektrot yüzeyinde ardışık elektrokimyasal teknik kullanılarak biriktirildi.

Bulgular: Cr_2O_3 nanoyapılarının elektrokimyasal sentezinde 5 mM CrCl_3 ve 50mM NH_4Cl tuzlarını içeren çözelti kullanıldı ve -1550 mV'ta 30 dakikalık depozisyon sonrasında ara tür olan $\text{Cr}(\text{OH})_3$ formu elde edildi. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ formu 400°C'de 1 saat tavlanarak Cr_2O_3 kristal yapısına dönüştürüldü. Cr_2O_3 nanoyapılarının yapısal ve morfolojik karakterizasyonu XRD, XPS, SEM ve EDS teknikleri kullanılarak yapıldı. Karakterizasyon sonuçlarına dayanılarak elektrokimyasal teknik kullanılarak Cr_2O_3 nanoyapılarının başarılı bir şekilde sentezlenebileceği görüldü. Cr_2O_3 nanoyapılarının Ni nanopartikülleri ile dekorasyonu için 12 mM NiSO_4 , 20 mM NiCl_2 ve 72 mM H_3BO_3 içeren pH 4.5 çözeltisi kullanıldı. Cr_2O_3 nanoyapılarının Pd nanopartikülleri ile dekorasyonu için 0.1 M HCl içinde çözünmüş 2 mM $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi kullanıldı. Sentezlenen kompozit elektrotların HER aktivite ölçümleri 0,5 M H_2SO_4 ortamında araştırıldı.

Sonuç: Elektrokimyasal teknik kullanılarak sentezlenen PGE/ Cr_2O_3 /Ni ve PGE/ Cr_2O_3 /Pd nanokompozitleri Pt tel elektrot ile yarışabilecek nitelikte HER aktivitesi sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Krom(III) oksit, kalem ucu elektrot, hidrojen oluşum reaksiyonu, elektrokatalizör

Haziran 2021, 93 sayfa

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION

HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON THE VARIOUS METAL (Pd AND Ni) NANOPARTICLES-DECORATED Cr₂O₃ MODIFIED PENCIL GRAPHITE ELECTRODE

Ahmet Recep KORKMAZ

Supervisor: Assoc. Prof. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

Purpose: To increase the activity of chromium (III) oxide (Cr₂O₃) material, which has been extensively researched in recent years, in the hydrogen evolution reaction (HER).

Method: Firstly, Cr₂O₃ nanostructures were prepared by electrochemical deposition on pencil graphite electrode (PGE). Then, PGE/Cr₂O₃/Ni and PGE/Cr₂O₃/Pd nanocomposites were synthesized. PGE/Cr₂O₃/Ni and PGE/Cr₂O₃/Pd nanostructures were deposited on the PGE electrode surface using sequential electrochemical technique.

Findings: In the electrochemical synthesis of Cr₂O₃ nanostructures, a solution containing 5 mM CrCl₃ and 50mM NH₄Cl salts was used and after 30 minutes of deposition at -1550 mV, the intermediate form Cr(OH)₂ was obtained. Cr(OH)₂ form was converted into Cr₂O₃ crystal structure by annealing at 400°C for 1 hour. Structural and morphological characterization of Cr₂O₃ nanostructures was performed using XRD, XPS, SEM and EDS techniques. Based on the characterization results, it was seen that Cr₂O₃ nanostructures could be successfully synthesized using electrochemical technique. A pH 4.5 solution containing 12 mM NiSO₄, 20 mM NiCl₂ and 72 mM H₃BO₃ was used for the decoration of Cr₂O₃ nanostructures with Ni nanoparticles. For the decoration of Cr₂O₃ nanostructures with Pd nanoparticles, 2 mM Pd(NO₃)₂ solution dissolved in 0.1 M HCl was used. HER activity measurements of the synthesized composite electrodes were investigated in 0.5 M H₂SO₄ environment.

Results: PGE/Cr₂O₃/Ni and PGE/Cr₂O₃/Pd nanocomposites synthesized using electrochemical technique exhibited HER activity that could compete with the Pt wire electrode.

Keywords: Chromium(III) oxide, pencil graphite electrode, hydrogen evolution reaction, electrocatalyst

June 2021, 93 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER TABLOSU	ix
GİRİŞ.....	1
Enerji ve Hidrojen Enerjisi	1
Metal Oksitler.....	3
Cr ₂ O ₃	3
Nanopartiküller ve Sentez Yöntemleri.....	5
KURAMSAL TEMELLER.....	8
Nanopartiküllerin Sentezine Yönelik Yöntemler	15
Nanopartiküllerin sentezi için fiziksel yöntemler	15
Nanopartiküllerin sentezi için kimyasal yöntemler.....	20
MATERYAL ve YÖNTEM	29
Materyal	29
Elektrotlar.....	29
Kimyasallar	33
Tavlama İşlemi.....	33
Potansiyostat	34
Yöntem.....	35
Dönüşümlü Voltametri.....	35
Doğrusal Taramalı Voltametri	36
Tafel polarizasyon eğrileri	36
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi	38
X Işını Kırınımı	38
X Işını fotoelektron spektroskopisi	40
Taramalı elektron mikroskobu	41
Enerji dağılım spektroskopisi.....	43
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	44

Cr ₂ O ₃ Nanoyapılarının Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu	44
Cr ₂ O ₃ Nanoyapılarının Nikel Nanopartikülleri ile Elektrokimyasal Dekorasyonu ve Karakterizasyonu.....	48
PGE/Cr ₂ O ₃ ve PGE/Cr ₂ O ₃ /Ni Elektrotlarda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu	52
Cr ₂ O ₃ Nanoyapılarının Paladyum Nanopartikülleri ile Elektrokimyasal Dekorasyonu ve Karakterizasyonu.....	59
PGE/Cr ₂ O ₃ ve PGE/Cr ₂ O ₃ /Pd Elektrotlarda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu	63
SONUÇ.....	69
KAYNAKÇA	71
ÖZGEÇMİŞ.....	79



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Farklı nanoyapı türleri, sentez yöntemleri ve ilgili uygulamalar hakkında kısa bir genel bakış	13
--	----



ŞEKİLLER TABLOSU

Şekil 1. Asidik ve bazik ortamlarda HER mekanizmaları.....	2
Şekil 2. Nanopartikül üretim yöntemleri.....	7
Şekil 3. Hidrojen çıkış reaksiyonu için Volkan eğrisi.....	9
Şekil 4. Farklı substratlar kullanılarak hazırlanan Cr_2O_3 modifiye elektrotların 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen LSV grafikleri	11
Şekil 5. Sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen Cr_2O_3 nanoyapılarının XRD spektrumu.	21
Şekil 6. 600 °C’de tavllanmış farklı Cr oranlarında hazırlanan numunelere ait UV-görünür bölge spektrumları. (a) TiO_2 , (b) Ti:Cr (9:1), (c) Ti:Cr (5:5), and (d) Ti:Cr (3:7).....	22
Şekil 7. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Cr_2O_3 partiküllerine ait XRD spektrumu	23
Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan Cr_2O_3 örneklerine ait HRTEM görüntüleri a) 300, (b) 400, ve (c) 500 °C ısıtıl işlem sıcaklıkları için. (S. Liu et al., 2014)	25
Şekil 9. Elektrodpozisyon zamanına karşılık hücre voltajı	27
Şekil 10. Ti elektrot yüzeyinde x15000 büyütme oranında alınmış $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (a) ve Cr_2O_3 ’e (b) ait SEM görüntüleri	28
Şekil 11. SDS ortamında elektrokimyasal depozit edilen Cr_2O_3 nanopartiküllerinin FE-SEM görüntüsü	28
Şekil 12. Farklı tipte kalem uçları	30
Şekil 13. Ag/AgCl referans elektrodu	32
Şekil 14. Farklı şekillerdeki Pt karşıt elektrotlar	32
Şekil 15. Tavlama fırını resmi.....	34
Şekil 16. Potansiyostat cihazının çalışma prensibi.....	34
Şekil 17. Dönüşümlü voltametri de uyarma sinyali (a) ve kaydedilen dönüşümlü voltamogram (b).....	35
Şekil 18. Anodik ve katodik reaksiyonlar için Tafel polarizasyon eğrileri.....	38
Şekil 19. X-ışınının kristal tabakaları arasında ilerlemesi.....	39
Şekil 20. XRD cihaz bileşenleri	40
Şekil 21. XPS cihazının çalışma prensibi.....	41
Şekil 22. SEM cihazı bileşenleri	42
Şekil 23. PGE elektrodun 5 mm CrCl_3 ve 10 mM NH_4Cl çözeltisi içinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.	44
Şekil 24. Farklı depozisyon potansiyellerinde FTO yüzeyinde hazırlanan Cr_2O_3 nanoyapılarının XRD spektrumları	45

Şekil 25. Farklı depozisyon sürelerinde FTO yüzeyinde hazırlanan Cr_2O_3 nanoyapılarının XRD spektrumları	46
Şekil 26. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanan Cr_2O_3 nanoyapılarının XRD spektrumları	47
Şekil 27. PGE elektrot yüzeyinde depozit edilen Cr_2O_3 yapılarının SEM görüntüleri ve EDS spektrumu	48
Şekil 28. Ni^{+2} çözeltisi içinde PGE/ Cr_2O_3 elektrodunun dönüşümlü voltamogramı	49
Şekil 29. PGE/ Cr_2O_3 ve PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrotlarının XRD spektrumları.	50
Şekil 30. PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrot için Cr 2p (a), O 1s (b) ve Ni 2p (c) bölgelerine ait XPS spektrumları.	51
Şekil 31. (a) PGE/ Cr_2O_3 ve (b) PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrotlarının SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.	52
Şekil 32. Farklı Ni depozisyon sürelerinde hazırlanan elektrotların HER aktivitelerinin karşılaştırılması.	53
Şekil 33. PGE, PGE/ Cr_2O_3 , PGE/Ni, PGE/ Cr_2O_3 /Ni ve Pt elektrotların HER aktivitelerinin karşılaştırılması.	54
Şekil 34. PGE/ Cr_2O_3 /Ni ve Pt elektrotlar için Tafel grafikleri.	55
Şekil 35. PGE, PGE/ Cr_2O_3 , PGE/Ni ve PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrotların 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içinde kaydedilen EIS grafikleri.	55
Şekil 36. PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrodu için 1000 çevrim öncesi ve sonrası kaydedilen LSV grafikleri.....	56
Şekil 37. 1000 çevrim öncesi ve sonrası için PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrodunun $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ / $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları	57
Şekil 38. 1000 çevrim sonrası PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrodun a) Cr 2p b) O 1s ve c) Ni 2p bölgeleri için XPS spektrumları.	58
Şekil 39. 1000 çevrim HER aktivitesi sonrası PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrodunun EDS haritalaması.	59
Şekil 40. Pd^{+2} çözeltisi içinde PGE/ Cr_2O_3 elektrodunun dönüşümlü voltamogramı	60
Şekil 41. PGE/ Cr_2O_3 ve PGE/ Cr_2O_3 /Pd elektrotlarının XRD spektrumları.	61
Şekil 42. PGE/ Cr_2O_3 /Pd elektrodun a) O 1s b) Cr 2p ve c) Pd 3d bölgeleri için XPS spektrumları.	62
Şekil 43. PGE/ Cr_2O_3 elektrot yüzeyinde Pd nanopartikülleri SEM görüntüleri	63
Şekil 44. PGE/ Cr_2O_3 /Pd elektrotlarının SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.	63
Şekil 45. Farklı Pd depozisyon sürelerinde hazırlanan elektrotların HER aktivitelerinin karşılaştırılması	64

Şekil 46. PGE, PGE/Cr ₂ O ₃ , PGE/Pd, PGE/Cr ₂ O ₃ /Pd ve Pt elektrotların HER aktivitelerinin karşılaştırılması.....	65
Şekil 47. PGE/Cr ₂ O ₃ /Pd elektrodun Tafel polarizasyon grafiği.	66
Şekil 48. PGE, PGE/Cr ₂ O ₃ , PGE/Pd ve PGE/Cr ₂ O ₃ /Pd elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde kaydedilen EIS grafikleri.	67
Şekil 49. PGE/Cr ₂ O ₃ /Pd elektrodu için 600 çevrim öncesi ve sonrası kaydedilen LSV grafikleri.....	68



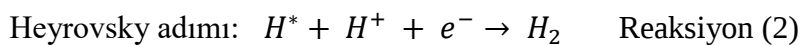
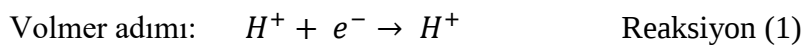
GİRİŞ

Enerji ve Hidrojen Enerjisi

Artan dünya nüfusunun olumsuz etkisi olarak ortaya çıkan en önemli iki ana sorun; enerji sıkıntısı ve çevre kirliliğidir (Jun Yang et al., 2018). Fosil kaynakların yeryüzünde sınırlı miktarda bulunmasından dolayı giderek tükenmesi ve sera gazı emisyonları nedeniyle küresel ısınma gibi çevreye verdiği büyük zararlar sebebiyle fosil yakıtların enerji amaçlı kullanımı sınırlı kalmaktadır (Hisatomi et al., 2014). Bu nedenle, fosil yakıtların yerini alacak yeni bir rejeneratif ve temiz enerji kaynağı arayışı çok önemlidir. Fosil yakıtların olumsuz etkilerini bertaraf etmek için hidrojen dikkat çekici bir adaydır (X. Chen et al., 2010). Hidrojen enerjisinin ideal enerji kaynaklarından birisi olmasının en önemli sebepleri arasında yanma ürününün su gibi çevreye zararsız bir ürün olması ve bol miktarda ısı açığa çıkarması sayılabilir (Gray, 2009).

Yüksek gravimetrik enerji yoğunluğu (146 kJ g^{-1}), bol rezerv, sürdürülebilirlik ve yanma sonrası sıfır emisyon avantajları ile hidrojen enerjisi, gelecekte fosil yakıtlara en umut verici alternatif olarak kabul edilmektedir (Luo et al., 2020). Hidrojen; petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltır. Ek olarak çevre kirliliğine karşı nihai çözüm haline gelen gelecekteki enerji talebini karşılamak için en önemli yeşil ve sürdürülebilir enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir. Hidrojen ayrıca amonyak sentezi ve petrokimya endüstrisinde önemli ve yaygın olarak kullanılan bir kimyasal hammaddedir. Endüstride oldukça fazla uygulama alanı olmasından dolayı, yıllık hidrojen talebi önemli ölçüde artmaktadır (Li et al., 2020). Hidrojen kütle başına en yüksek enerji yoğunluğu değerlerinden birine ($120 \sim 142 \text{ MJ/kg}$) sahiptir. Ayrıca temiz elektrik enerjisi üretmek için doğrudan yakıt hücrelerinde kullanılabilir (Cai et al., 2020).

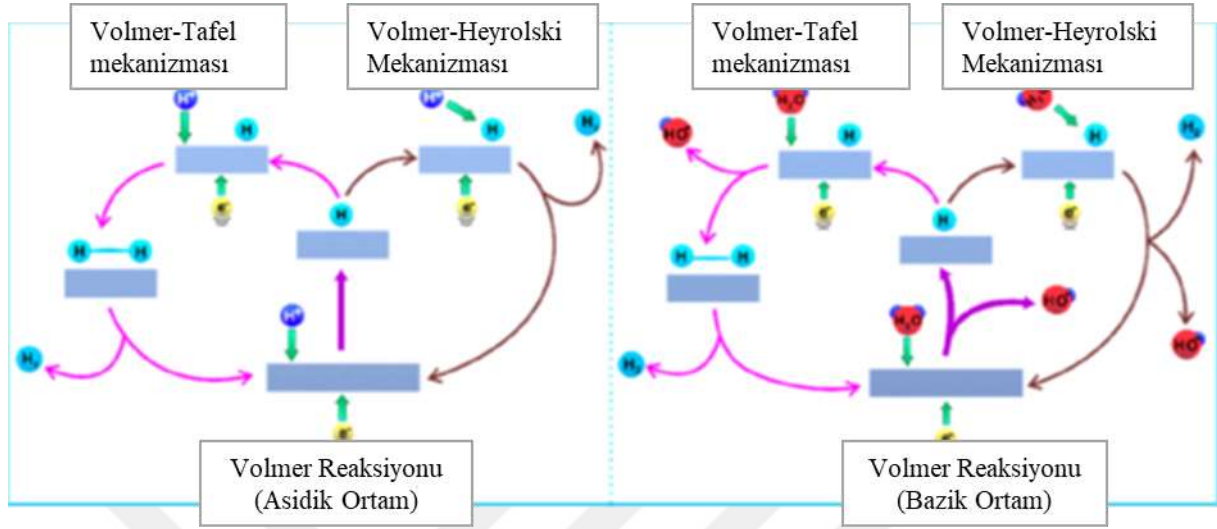
Elektrokimyasal suyun hidrolizi, hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) ve oksijen oluşumu reaksiyonu (OER) olmak üzere iki yarı reaksiyondan oluşur (Y. Wang et al., 2019). OER'nun meydana gelmesi HER'den daha zordur, çünkü OER dört elektron transferini içerir (Y. Chen et al., 2018). HER, iki elektron transferini içeren kimyasal bir süreçtir ve üç adımdan oluşur:



Tafel adımı: $2H^+ \rightarrow H_2$

Reaksiyon (3)

Asidik ve bazık ortamlarda HER için önerilen reaksiyon mekanizmalarının şematik gösterimi Şekil 1’de özetlenmiştir.



Şekil 1. Asidik ve bazık ortamlarda HER mekanizmaları

Asidik elektrolitlerde HER reaksiyon mekanizmaları incelendiğinde; protonların katalizörün yüzeyine adsorbe olmasıyla öncelikli olarak Volmer reaksiyonu (reaksiyon (1)) gerçekleşir, ardından Heyrovsky (reaksiyon (2)) veya Tafel (reaksiyon (3)) tepkimeleri meydana gelir. Genel reaksiyon hızı Gibbs serbest hidrojen adsorpsiyon enerjisine (ΔG_H^*) bağlıdır. Teorik olarak, bu değer sıfıra ne kadar yakınsa HER aktivitesi o kadar büyük olacaktır. Reaksiyon (2) veya Reaksiyon (3)'teki tepkimeler, H'nin katalizör yüzeyine bağlanması zayıf olduğunda inhibe edilir. Bu nedenle, mükemmel HER performansına sahip katalizörler, yüzeylerinde hidrojen atomlarının iyi adsorpsiyonunu gösterirler. Bu durum yük aktarımı ve bağ kırılması için elverişlilik sağlar ve H_2 oluşumunun kolaylaşmasına neden olur. HER yoluyla hidrojen üretimi için, en pratik elektrokatalizörler hala asil metal (Pt gibi) bazlı malzemelerdir (Mendoza-Garcia et al., 2015)(Paquin et al., 2015). Bu tür yüksek performanslı HER elektrokatalizörleri için, uygun morfoloji/yapı, yüksek yüzey alanı, yüksek katalitik aktivite ve stabilite gereklidir (Cai et al., 2020). Pt tabanlı malzemeler mükemmel HER performansı gösterse de, Pt'in doğada az bulunması ve yüksek maliyeti, bu metalin büyük ölçekli uygulamalarını kısıtlamaktadır (J. Wang et al., 2017). Bu nedenle, HER için verimli, düşük maliyetli ve çevre dostu katalizörlerin geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir (Xie et al., 2017). Literatürde HER için karbürler, fosfitler, borürler, sülfidler, oksitler ve nitrürler dahil olmak üzere çeşitli geçiş metali bazlı elektrokatalizörler araştırılmıştır (Gong et al., 2014)(Tan et al., 2016)(W.-F. Chen et al., 2012)(Seh et al., 2016). Kinetik enerji bariyerlerinin bir ölçüsü olarak bilinen yüksek aşırı potansiyeller nedeniyle OER ve HER'in yavaş reaksiyon kinetiği suyun

hidrolizini pratik kullanımdan alıkoyan kritik engellerden birisidir. Bu nedenle, kataliz hem OER hem de HER'de önemli bir rol oynar. Verimli H₂ ve O₂ üretimine yönelik OER ve HER reaksiyonlarında kullanılmak üzere aşırı potansiyelleri en aza indirecek oldukça etkili katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Metal Oksitler

Seramik malzemeler genellikle yüksek sertlikleri ve yüksek kimyasal ve ısı dirençleri ile bilinirler. Seramik malzemelerin bir alt kategorisi olan oksitler, iyi mekanik, termal ve optik özelliklere sahiptirler. Bu nedenle korozyon ve aşınmaya karşı koruyucu kaplamalar veya şeffaf tabakalar olarak kullanılmışlardır. Oksit bazlı sert kaplamalar, kesici aletler, elektronik, optik ve otomobil konstrüksiyonları gibi birçok uygulamada büyük ilgi görmüştür. Metal oksitler; kimya, fizik ve malzeme biliminin birçok alanında geniş uygulamalara sahip çok önemli bir kimyasal sınıftır. Geçiş metal oksitler katalitik, elektronik ve manyetik özellikleri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Ayrıca yarı iletken, korozyon önleyici kaplamalar ve manyetik malzeme cihazları için çok önemlidirler ve mikroelektronik devreler, sensörler ve yakıt hücreleri için katalizör olarak kullanımları bulunmaktadır. Nano ölçekli metal oksitlerin, yığın metal oksitlerden daha iyi özelliklere sahip olması beklenir. Metal oksit ince filmler nano boyuta ve yüksek yoğunlukta örtü kenarı yüzey alanlarına sahiptir; bu nedenle benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilirler.

Cr₂O₃

Krom geçiş metali, CrO₃, Cr₂O₃, Cr₈O₂₁, Cr₂O₅, CrO₂ ve Cr₃O₄ gibi farklı oksit fazlarına sahiptir. Çalışmalar için en çok tercih edilen CrO₂ ve krom (III) oksit (Cr₂O₃)'tir. Özellikle Cr₂O₃, termodinamik olarak tüm Cr_xO_y fazlarında kararlılığı nedeniyle araştırılmıştır. Bu faz yalıtkan olup antiferromanyetik özellik gösterir. Sertliği ve kimyasala dayanıklılığı nedeniyle literatürde birçok uygulamada kullanılmıştır. Cr₂O₃ ince film uygulamalarına örnek olarak epitaksiyel piezomanyetizma ve spintronik uygulaması verilebilir.

CrO₂ yarı kararlı bir özelliğe sahiptir ve bu özellik bir dezavantajdır. Bu nedenle CrO₂'in ince filmi, sıcaklık değiştirilerek antiferromanyetik ve yalıtkan özelliği olan Cr₂O₃ fazına dönüştürülebilir ve termodinamik olarak daha kararlı hale gelebilir. CrO₂'in istenmeyen sınırlı büyümesi ve bu fazın istikrarsız olması nedeniyle, CrO₂ tabanlı teknolojik uygulamalar büyük ölçüde kısıtlanmıştır. Genel olarak, CrO₂'yi teknolojik uygulamada kullanmak için iki ana kısıtlama vardır. Sorunlardan biri, büyüme zorluğu ve atmosferik dengesizlik nedeniyle saf CrO₂ fazının veya çoklu yapıların elde edilmesidir. Çok katmanlı CrO₂ filmleri, yüksek basınç altında kullanılmak yerine düşük basınç altında (<= 1 bar) tercih edilir. Bununla birlikte literatür

çalışmaları yüksek oksijen basıncı (≥ 1 bar) ve yüksek sıcaklık (400-650 °C) altında CrO_2 'in Cr_2O_3 'e dönüşebileceğini göstermektedir. Bu nedenle, düşük basınç altında termodinamik olarak karşılaşılan zorluğun üstesinden gelebilmek adına Cr_2O_3 ince filmler hazırlamak için; özel çıkış maddesi (öncü), substrat ve uygun tekniklere sahip olmak gerekir. Cr_2O_3 kaplamalar yüksek sertlik, iyi aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, kimyasal eylemsizlik, mekanik dayanım ve ayrıca daha iyi korozyon ve oksidasyon direnci gibi çok iyi özellikler gösterirler. Bu kaplamalar, korozyon koruması, aşınma direnci, elektronik ve optik gibi birçok uygulamada kullanılmıştır. Cr birden fazla oksit durumu sergilediğinden (+3, +4, +6), önceki çalışmalar, stokiometrik Cr_2O_3 filmlerinin büyümesini optimize etmek için Cr metalinin buharlaşması sırasında oksijen kısmi basıncının ve substrat sıcaklığının sıkı kontrolünün yerine getirilmesi gerektiğini göstermektedir.

Genel olarak krom oksidin önemli bir geçiş metal oksit olduğu kabul edilir. Endüstrinin ihtiyaçlarının gelişmesiyle birlikte, nano krom oksit yapıları gittikçe daha mükemmel performans göstermiştir (Gordo et al., 2004), (Mougin et al., 2001), (Pang et al., 2009), (Eklund et al., 2008). Örneğin elektrik alanında, manyetik malzeme alanında ve hidrojen depolama alanında kullanılabilirler. Ayrıca çimento endüstrisi (Barros et al., 2004) ve katalizör endüstrisi gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Tüm krom oksitleri arasında Cr_2O_3 oldukça karardır. Cr_2O_3 formundaki yığın yapılar, 29,5 GPa'lık yüksek sertliği ile bilinmektedir. Sıcaklık ve basınç çok değiştiğinde, Cr_2O_3 yapısı karard bir şekilde var olabilmektedir (Mändar et al., 2007), (Ouyang & Sasaki, 2001). Ayrıca, nano Cr_2O_3 yapılarının yeni uygulamaları ile ilgili literatürde gün geçtikçe daha fazla sayıda yayın bildirilmiştir. Bu, Cr_2O_3 'in en potansiyel oksitlerden biri olduğunu desteklemektedir (Sousa et al., 2011).

Geçiş metal oksitleri, RuO_2 , NiO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2 , MoO_3 gibi çoklu oksidasyon durumları nedeniyle elektrot malzemeleri olarak yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Belirtilen geçiş metal oksitleri arasında Cr_2O_3 aynı zamanda düşük maliyetlidir ve kolay bulunur. Bu da onu süper kapasitif malzemeler için umut verici bir aday haline getirir. Bununla birlikte, diğer geçiş metal oksitleri gibi Cr_2O_3 , zayıf dağılım ve iletkenlik dahil olmak üzere süper kapasitif performanslarını kısıtlayan bazı problemlere sahiptir. Zayıf dağılım, düşük yüzey alanına ve belirgin gözenekli olmayan yapıya neden olur (C. Song et al., 2016).

Nanoboyutlu Cr_2O_3 'in endüstriyel değeri dünyada giderek daha fazla ilgi görmekte ve daha fazla uygulama alanında kullanımı incelenmektedir (Kohli et al., 2012), (Lei et al., 2012). Cr_2O_3 temelli kompozit katalizörler ise gaz üretimi ve dönüşümünde kullanılmaktadırlar. Kromun başlıca oksitlerinden biri olan Cr_2O_3 doğada eskolait minerali olarak bulunur. Cr_2O_3 lityum-iyon pillerinde, süper kapasitörlerde, gaz sensörlerinde ve manyetoelektrik veri

depolama gibi çok sayıda uygulamada kullanılmıştır. Literatürde Cr_2O_3 nanoparçacıklarının sentezi için hidrotermal (Pei vd., 2008), sol jel (El-sheikh vd., 2009), yanma (Fu vd., 2010), çökeltme-jelleşme (Kim vd., 2004), jel sitrat (Kim ve Oh, 2005), mekanokimyasal işlem (Li vd., 2006), üre destekli homojen çökeltme (Abecassis-Wolfovich vd., 2003), gaz yoğunlaşması (Balchandran vd., 1995) ve mikrodalga plazması (Vollath vd., 1996) gibi çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Elektrokimyasal depozisyon tekniği substrat yüzeyinde homojen ve düzenli filmlerin birikmesine olanak sağlar. Ayrıca film kalınlığının elektrolit bileşimi, depozisyon potansiyeli ve depozisyon süresi ile kontrol edilebilir olması bu tekniği diğerlerine göre avantajlı kılmaktadır. Ancak kalem ucu elektrot yüzeyinde Cr_2O_3 nanoparçacıklarının herhangi bir kompleksleştirici ajan kullanılmaksızın substrat yüzeyinde doğrudan elektrokimyasal sentezi yapılmamıştır. Bu tez kapsamında kalem ucu elektrot yüzeyinde Cr_2O_3 nanoparçacıklarının elektrokimyasal teknik kullanılarak sentezi ilk defa gerçekleştirilmiş ve literatüre kazandırılmıştır (Korkmaz et al., 2021).

İyi özelliklere sahip nanopartiküller genellikle geniş bir özgül yüzey alanına sahiptir (Minami et al., 1985). Son yayınlar, Cr_2O_3 'ün önemli uygulama alanlarından birisi de pigment katkı maddesi olarak kullanımınıdır (Derelanko et al., 1999). Nano boyutta Cr_2O_3 önemli bir pigment olarak boya, seramik ve mürekkeplerde kullanılabilir (Akyuz et al., 2012), (Pintus et al., 2012). Cr_2O_3 ile yapılan kaplamalar veya filmler çelik endüstrisinde (Junghoon Lee et al., 2014), (Asteman et al., 1999), (Chevalier et al., 1998) ve seramik endüstrisinde de (Della et al., 2008) kullanılabilirler.

Nanopartiküller ve Sentez Yöntemleri

Günümüzde, kolloidlerin kimyasıyla yakından ilgili olarak bilinen nanoteknoloji çağında yaşıyoruz. Belirli bir kolloidi oluşturan partiküllerin ortalama boyutu genellikle 1–1000 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) aralığındadır. Küçük boyutları nedeniyle, bu tür nanoparçacıklar kararlı koloidal çözeltiler oluşturabilir; bu, biyo-uygulamalar, izleme teknikleri ve malzeme mühendisliği durumunda önemlidir. Nanopartiküllerin birçok tanımı vardır. Bunlardan birisi, belirli bir malzemenin en az bir boyutu 100 nm'den küçük parçacıklardan oluştuğunda, bu malzemenin "nanomateryal" olarak adlandırılabilirliğini söylemektedir. Başka bir tanımda ise, makroskopik boyutlu yığın ürünle karşılaştırıldığında "nanomateryali" nano ölçeğe "minyatürleştirmeden" sonra değiştirilmiş fizikokimyasal özellikleri bulunan bir malzeme olarak tanımlanır.

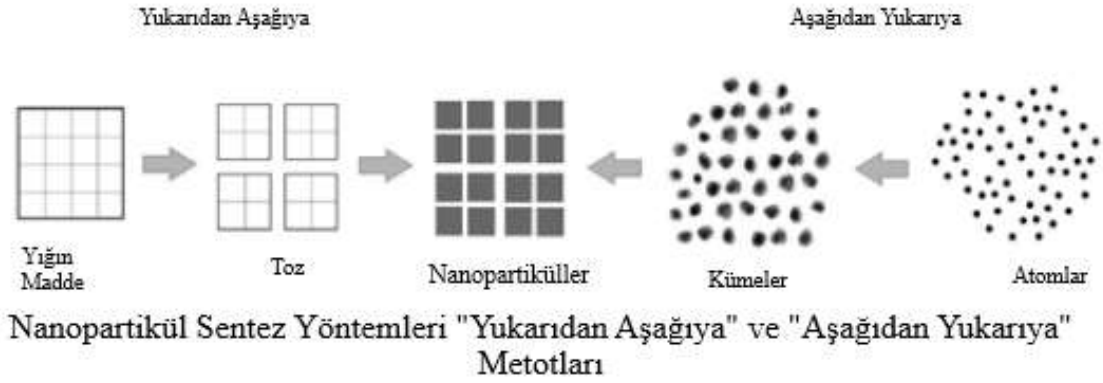
Nanomalzemelerin fizikokimyasal özelliklerinin değişmesine genellikle elektronların küçük nanopartiküllerdeki kuantum hapsedilmesi ve belirli bir partikül içinde lokalize yüzey/yakın yüzey atomları veya iyonlarının artan oranı neden olur. Bunun sonucu,

nanomalzemeler geniş spesifik yüzey alanına sahip olurlar ve bu da artan sayıda kullanılmayan koordinasyon sahaları, kusurları ve kristal kafes zorlanmaları gibi istenmeyen durumlara da sebep olabilir. Bu nedenle, yüzey atomları ve iyonları, birçok nanomalzemenin fizikokimyasal özelliklerinin değişmesine neden olduğu farklı koordinasyon ortamında bulunur. Bu tür değişikliklerin örnekleri şunlardır: spektroskopik özelliklerin değişimi, erime noktası, yoğunluk, çözünürlük, mekanik özellikler (sürtünme, yumuşaklık, esneklik), elektriksel iletkenlik, yüzey gerilimi, uygulanan manyetik alana farklı tepki, kristal yapısındaki değişiklikler (bazı yapılar sadece nano ölçekte stabildir) veya nanomalzemelerin artan katalitik aktivitesi.

Kuantum sınırlama, nano ölçekte meydana gelen bir etkidir ve ağırlıklı olarak yarı iletkenlerde partikül boyutları 10 nm'den küçük olduğunda gözlemlenebilir. Daha doğrusu, bu boyut belirli bir malzemedeki Bohr eksiton yarıçapına bağlıdır. Bu tür bir fenomenin meydana geldiği, tek boyutta sınırlı olan yarı iletken nanoyapılar "kuantum kuyuları", iki boyutla sınırlandırılan "kuantum telleri" olarak bilinir ve üç boyutta "kuantum noktaları" olarak adlandırılır. Bahsedilen fenomenin muhteşem bir etkisi, kuantum noktalarının çok renkli ışıldaması olabilir. Bu tür nanoyapılar, belirli bir dalga boyunda UV ışığı ile ışılandığında, görünür bir aralıkta emisyon meydana gelir. Emisyon nanopartikül boyutuna bağlıdır. İlk yaklaşımda, bu, bant boşluğundaki bir artışla, yani HOMO-LUMO orbitalleri (en yüksek dolu moleküler orbitali ve en düşük boş moleküler orbitali) arasındaki mesafe ve partikül boyutunun azalmasıyla açıklanabilir. Bu, belirli bir yarı iletkenin daha küçük nanopartiküllerinin (ör. CdSe, CdS ZnO) UV ışık ışınlaması altında mavi renge ve daha büyük partiküllerin ise kırmızı renge doğru kayan luminesans sergilemesine neden olmaktadır.

İki sınıfa ayrılabilen birçok nanoyapı hazırlama yöntemi vardır: "yukarıdan aşağıya" ve "aşağıdan yukarıya" yöntemler. İlki, yığın makroskopik malzemelerin nanopartiküllere, yani "nano ölçekte" parçalara ayrılmasına dayanmaktadır. Küçültme, bilyeli öğütme ve farklı litografi türleri "yukarıdan aşağıya" yöntemler olarak bilinir. Daha az kusur ve taneciklerin daha dar boyut/şekil dağılımı, nanokristallerin büyümesine dayanan "aşağıdan yukarıya" yöntemler ile sağlanır ve "atomdan atoma" nanoyapıların oluşumuyla kontrol edilir. Bu süreç, tek atomların daha büyük gruplar-kümeler halinde kendiliğinden toplanması ve bunların nanopartiküller halinde daha fazla biraraya gelmesi ile gerçekleşir. Bahsedilen yöntemler, nanomalzemelerin kimyasal sentez yoluyla hazırlanmasına ve uygun fiziksel işlemlerin kullanılmasına dayanmaktadır. Sık kullanılan "aşağıdan yukarıya" yöntemlerin örnekleri şunlardır: Nanoürünlerin çözeltilerde çökeltilmesi, reaktanların katman katman biriktirilmesi (Langmuir-Blodgett tekniği), organik öncüllerin ayrışması, hidrotermal koşullar altında sentez,

hidroliz ve ardından reaktanların yoğunlaşması, yüzey redoks değişimi, vakumda püskürtme, sıvı veya gaz fazında yoğunlaşma vb. Nanopartikül hazırlama şeması, “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” yöntemleri Şekil 2’de sunulmuştur.



Şekil 2. Nanopartikül üretim yöntemleri (Runowski, 2016)

Nanokompozit malzemeler ve kaplamalar, en heyecan verici ve en hızlı büyüyen araştırma alanları arasındadır. Son zamanlarda nikel (Ni) nanokompozit kaplamalar, yakıt hücresi uygulamaları için anot olarak önemli bir ilgi görmüştür. Küçük organik moleküllerin elektrooksidasyonu için katalizör olarak Ni veya Ni içeren kompozitlerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Ni temelli katalizördeki elektrooksidasyon işleminin, kimyasal bir oksitleyici ajan olarak işlev gören daha yüksek değerli bir NiO oluşumunu içerdiği bulunmuştur. Şimdiye kadar literatürlerde, nano boyutlu metal oksitlerin Ni katalizörlerinin katalitik aktivitesini arttırmadaki rolü ile ilgili çok az çalışma bildirilmiştir (Hassan & Hamid, 2011).

Ni nanopartiküllerin sentez yöntemleri arasında kimyasal çöktürme, yeşil sentez, elektrokimyasal depozisyon gibi farklı teknikler kullanılmıştır. Diğer biriktirme tekniklerine kıyasla elektrodpozisyon, nanokompozit kaplamaların üretiminde kullanılan en avantajlı tekniklerden biridir. Bu avantajlar arasında karmaşık şekillerin biriktirilmesinde kolay kontrol ve homojenlik, azaltılmış kontaminasyon, kolay erişilebilir ekipman, yüksek üretim oranları, düşük maliyetler ve araştırma laboratuvarından endüstriyel ölçeğe kolayca aktarılabilmesi gösterilebilir. Metal oksit nanopartiküller, kullanabilirliğinden dolayı kompozitlerin üretiminde yaygın olarak araştırılmışlardır. Literatürde Malatji ve Popoola'nın (2015) yapmış oldukları bir çalışmada sülfamat banyosunda Cr_2O_3 nanopartikülleri ile nikelin elektrodpozisyonunu incelemişlerdir. Cr_2O_3 ve Ni nanopartiküllerin pirincin yapısına dahil edilmesinin pirincin korozyon direnci üzerinde hiçbir etkisinin olmadığı, ancak gelişmiş tribolojik ve mekanik özellikler kazandırdığı ifade edilmiştir (Malatji et al., 2017).

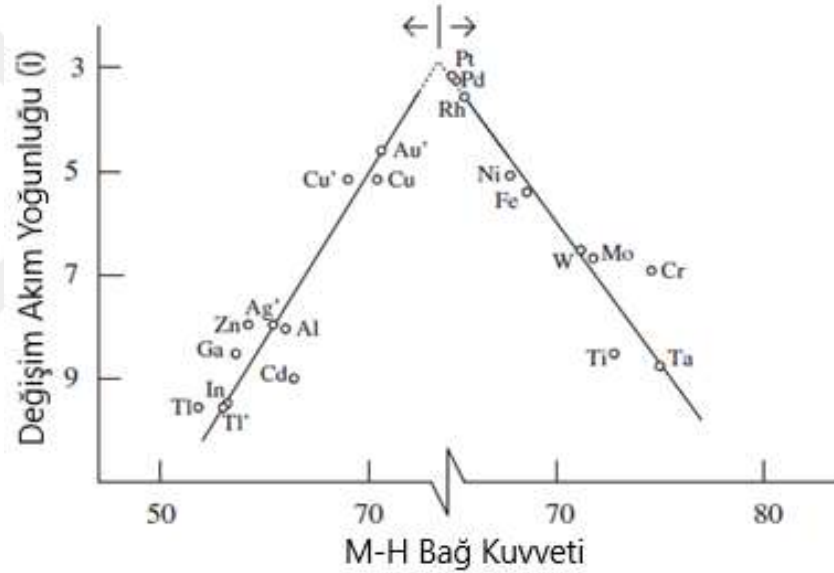
KURAMSAL TEMELLER

Enerji ve çevre, modern toplumda dünyanın ekonomik ve sosyal sürdürülebilir kalkınması için gerekli olan iki temel konudur (Khan et al., 2018). 2018 yılında kömür, petrol ve doğal gaz gibi yenilenebilir olmayan ve çevreye zarar vermeyen geleneksel enerji kaynaklarına dayanan % 79,5 enerji ekonomisi vardır (Zhu et al., 2020). Bu sorunu çözmek için, fosil yakıtlara yenilenebilir ve temiz alternatifler arayan küresel bir birliktelik vardır. Doğa; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, gelgit enerjisi, biyokütle enerjisi gibi çeşitli yenilenebilir kaynaklar sunmaktadır (J. Song et al., 2020). Geleneksel fosil yakıtların enerji krizi ve karbon emisyonunun neden olduğu küresel iklim değişikliği konusundaki endişeler artmıştır. Bu nedenle temiz, çevre dostu ve sürdürülebilir enerji geliştirmek için büyük çabalar sarf edilmiştir (Luo et al., 2020). Artan enerji talebiyle birlikte, yenilenemeyen fosil yakıtların hızlı tüketimi ve buna bağlı çevre kirliliği artmaktadır. Bu nedenle, güneş, rüzgar gibi temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarını keşfedilmesi gerekmektedir. Farklı enerji depolama ve dönüştürme teknolojileri arasında, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektriği kullanarak hidrojen üretmek için elektrokimyasal ayrıştırma, güvenilir ve pratik seçenek olarak kabul edilmiştir (Cai et al., 2020). Sonuç olarak, büyük ölçekli kullanım için yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasıyla bağlantılı olarak verimli bir enerji dönüşümü ve depolama sistemi gereklidir (Khan et al., 2018).

Fosil yakıtların aşırı kullanımına dayalı küresel ısınma ve bununla ilişkili iklim değişikliği geleceğimiz için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmemize sebep olmuştur. Büyük ölçekli talebi karşılamak için birkaç enerji kaynağı araştırılmaktadır. Hidrojen ancak su ve güneş enerjisi kullanılarak üretildiğinde, temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olmakta ve ancak bu durumda alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. Sudan hidrojen üretimi ile ilgili ilk çalışmalar Fujishima ve Honda (1972) tarafından TiO_2 elektrot kullanılarak fotokatalitik olarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra farklı katalizör yüzeylerinde daha az enerjiyle ekonomik olarak sudan hidrojen üretimi üzerine çalışmalar yoğunlaşmış ve son yıllarda verimliliği arttırabilmek, kararlı, ucuz ve kullanılabilir elektrot materyalleri geliştirmek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır.

Elektrokatalitik proseslerde kullanılan elektrot materyalinin önemi çok büyüktür. HER için bugüne kadar kullanılan elektrokatalizörlerin çoğu, doğada farklı şekil ve boyutlarda kristalimsi yapıdaki malzemelerdir. Ancak bu malzemelerin düşük yüzey alanı, daha az sayıda

aktif bölge bulundurması ve uzun süreli stabilite eksikliği sergilemesi kristal yapılı büyük boyutlu malzemelerin yerini daha küçük boyutlu nanoparçacıkların almasına sebep olmuştur. Nanoparçacıklar artan aktif bölgelere ve gelişmiş elektrokimyasal kararlılığa sahip olmalarının yanısıra nispeten yüksek yüzey alanı sergilerler. HER reaksiyonu için kullanılabilecek metallerin aktiviteleri Volkan eğrisi diye bilinen yük değişimi akım yoğunluklarına (i) karşı metal (M)-hidrojen (H) bağ enerjisi (M-H) eğrileri kullanılarak belirlenebilmektedir. Bu eğriye göre (Şekil 3); metal yüzeyinde hidrojen oluşumunun gerçekleşmesi için en aktif metallerin Pt, Au, Ni, Pd ve Rh gibi metaller olduğu açıkça görülmektedir. Bu metallerin pahalı olması nanoboyutta elektrot yüzeyinde bulunmalarını avantajlı kılar. Yani nanopartikül olarak aktif metallerin elektrot yüzeyinde bulunması nispeten maliyetlerini azaltır ancak elektrokimyasal aktiviteyi artırır. Önerilen tez kapsamında metal nanopartikülleri olarak elektrot yüzeyinde Pd ve Ni metalleri depozit edilmiştir.



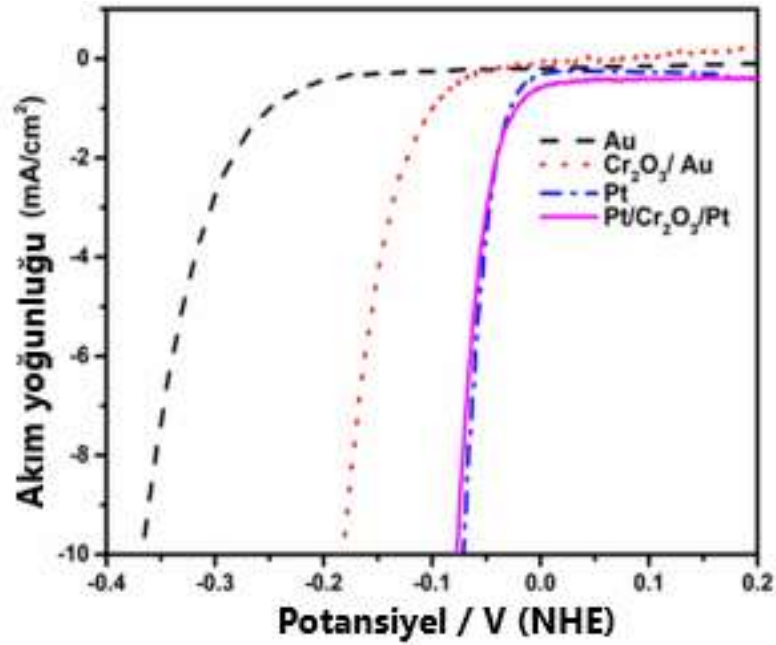
Şekil 3. Hidrojen çıkış reaksiyonu için Volkan eğrisi

HER için ideal bir elektrot, düşük aşırı potansiyel, geniş aktif yüzey alanı, fiziksel ve elektrokimyasal kararlılık, yüksek kirlenme direnci, düşük maliyet, kullanım kolaylığı ve mükemmel elektriksel iletkenlik gibi özelliklere sahip olmalıdır. Bu bağlamda, hidrojen üretimi için yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi konusunda kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Ni bazlı alaşımlar, alkali su elektrolizinde elektrotlar için uygun adaylar olarak tanımlanmıştır. Son zamanlarda, Tang ve Chen, 0.5 M H_2SO_4 içinde HER için katalizörler olarak üç boyutlu nano gözenekli grafene demirlenen tek atomlu nikel katkı maddelerinin, mükemmel döngü istikrarı ile birlikte yaklaşık 50 mV düşük bir aşırı potansiyele ve 45 mV dec^{-1} 'lik bir Tafel eğimine sahip olduğunu bildirmiştir. Deneysel ve teorik araştırmalar, olağandışı katalitik olarak aktif ve elektrokimyasal olarak kararlı performansın, Ni katkı maddeleri ve çevreleyen karbon

atomları arasındaki sp-d yörüngesel yük transferinden kaynaklandığını göstermektedir (Lu et al., 2016).

Geçiş metal oksitleri enerji üretimi ve depolanması için kimyasal ve termal olarak daha kararlı, elektrolitlerle uyumlu, çevre dostu, sentezlenmesi kolay, dayanıklı ve düşük maliyetli çok önemli malzemelerdir. Literatürde HER reaksiyonu için ZnO (Wang vd., 2019), TiO₂ (Valenti vd., 2016), CuO (Guo vd., 2014), NiO (Yang vd., 2018), MoO₂ (Jin vd., 2016) gibi metal oksitlerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Nanokristalin Cr₂O₃'ün, kimyasal ve elektrokimyasal HER'daki soy metal elektrokatalizörleriyle karşılaştırılabilir gelişmiş performans ve stabilite sergilediği literatürde belirtilmiştir (Narayanan vd., 2019). Örneğin, Zhou vd.(2016) karbon matriks içinde dağılmış 3-6 nm'lik Cr₂O₃ nanoparçacıklarının HER performansını arttırdığını bildirmişlerdir. Ayrıca Yao vd. (2011) Cr₂O₃'ün bazı fotokatalizörlerde etkili bir yardımcı katalizör olduğunu göstermişlerdir. Maeda vd. (2006) Rh nanopartikülleri ile Cr₂O₃ nanopartiküllerinden oluşan ko-katalizi fotodepozisyon tekniği sayesinde sentezlemişler ve UV-ışınları altında suyun ayrıştırılmasında kullanmışlardır. Bazı bileşik ko-katalizörlerin fotokatalitik su ayrımı için daha etkili olduğu bulunmuştur. Yine Maeda vd. (2006) ko-katalizör olarak karışık metal oksit ile daha yüksek bir fotokatalitik aktivite elde edilebileceğini ifade etmişlerdir. NiO ile karşılaştırıldığında Cr₂O₃, fotokatalizörün kapsamlı uygulanması için önemli bir faktör olan daha ucuz ve daha stabil bir yardımcı katalizördür ve NiO-Cr₂O₃ katalizörleri hidrojen reaksiyonu için kullanılmışlardır (Bates vd., 2015; Gong vd., 2015; Li vd., 2014). Bu nedenle, tez kapsamında elektrokimyasal teknik kullanılarak sentezlenmesi planlanan Cr₂O₃ temelli elektrokatalizörlerin HER reaksiyonu için aktivitelerinin araştırılması anlamlıdır.

Cr₂O₃ katmanlarının elektrokatalitik HER aktivitesi için literatürde yapılan bir çalışmada (Narayanan vd., 2019); H₂SO₄ çözelti ortamında camı karbon (GC), altın (Au) ve platin (Pt) elektrotları gibi farklı elektrotlarda termal eksfolasyon tekniği kullanılarak biriktirilen Cr₂O₃ yüzeyinde doğrusal tarama voltamogramları (LSV) kullanılarak hidrojen çıkışının başlangıç potansiyelleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4). Substrat olarak Au elektrot HER için oldukça düşük aktivite göstermektedir ancak Cr₂O₃ ile modifiye edildiğinde HER aktivitesi dikkati çeker bir şekilde artmaktadır. Pt elektrot ile kıyaslandığında Tafel eğimi Cr₂O₃ ile modifiye elektrotta daha düşük değer sergilemiştir. Bu durum Cr₂O₃ modifiyesinin sinerjik etki nedeniyle kinetik olarak daha yüksek aktivite göstermesi olarak yorumlanabilmektedir.



Şekil 4. Farklı substratlar kullanılarak hazırlanan Cr_2O_3 modifiye elektrotların 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen LSV grafikleri (Narayanan vd., 2019).

Richard Feynman'ın 1959'da yaptığı devrim niteliğindeki "Altta Bol Oda Var" dersi, bilim camiasına geçerli teknolojileri küçültmek ve ilerletmek için yeni bir düşünce süreci sağladı (Akyuz et al., 2012). Bu vizyondan ilham alan ve muazzam araştırma çabalarıyla doğrulanan nanoteknoloji adı verilen yeni bir bilim dalı ortaya çıktı (Ramsden, 2012). Nanoteknoloji, temelde 100 nanometreden daha küçük boyutlarda, özellikle de tek tek atomların ve moleküllerin mühendisliğiyle ilgilenen "Nano" ve "Teknoloji" kelimelerinin bir birleşimidir. Nanoteknoloji; ilaç, enerji, çevre, bilgi teknolojisi, havacılık bilimi vb. alanlarındaki geniş uygulama yelpazesiyle topluma ilerleme ve fayda sağlama vaadiyle, bu modern çağda son teknoloji bir bilim olarak ortaya çıkmıştır (Jaesang Lee et al., 2010), (Smith et al., 2013), (Nie et al., 2007). Nanomateryal, küçük boyutlarda gelişmiş özellikler gösterme kabiliyeti nedeniyle, nanoteknolojinin önemli bileşenlerinden biri olarak kabul edilir. Olağanüstü fiziksel, kimyasal, biyolojik, optik ve elektronik özelliklerle zenginleştirilmiş nanomateryaller, mevcut teknolojilerin iyileştirilmesine yardımcı oldu ve ayrıca yeni bilimsel/teknolojik alanları geliştirmek için yeni yollar açtı. İstenilen uygulamaya bağlı olarak, nanomalzemeler Tablo 1'de açıklandığı gibi çeşitli şekil ve boyutlarda sentezlenebilir. Küçük boyutları ve olağanüstü yüzey özellikleri nedeniyle, nanopartiküller (NP'ler) çeşitli uygulamalar için büyük potansiyel sergilemişlerdir. Genel olarak, NP'ler nanomalzemelerin en temel unsurudur ve atomik/moleküler yapılar ile nanomalzemeler arasında köprü görevi görür. NP'ler, geniş bir aralıkta özelleştirilebilen boyut ve şekle bağlı özellikler gösterir. Çeşitli uygulamalar için kullanılan NP'lerin diğer yapısal analogları arasında dendrimerler, lipozomlar, polimer miseller, kuantum noktaları sayılabilir (Ibraheem et al., 2019). Malzemenin türüne

bağlı olarak NP'ler, ilaç dağıtımı (Zeng et al., 2011),(Coto-García et al., 2011), biyosensör (Salata, 2004), biyo görüntüleme (Das et al., 2009), moleküler etiketleme (Becheri et al., 2008), gıda teknolojisi (Taheri et al., 2014), tekstil üretimi (Gadomskii & Kharitonov, 2006), antimikrobiyal kaplama (Rachkovskaya et al., 2004), kuantum bilgisayar (Nagavarma et al., 2012), enerji ve çevre vb. dahil olmak üzere geniş spektrumlu uygulamalar için kullanılır. Bu kadar geniş uygulama yelpazesinine sahip malzemeleri elde edebilmek için en önemli aşama istenen NP'leri tasarlamak için çeşitli sentez yöntemlerini anlamaktır. Gerekli NP'lere ulaşmak için sentez yönteminin seçimi; büyük ölçüde istenen boyuta, uygun yüzey özelliklerine ve metaller, yarı iletkenler, seramikler, polimerler vb. gibi ilgili malzemenin türüne bağlıdır. Sentez yöntemleri genel olarak üç kısma ayrılır: fiziksel yöntemler, kimyasal yöntemler ve biyo-destekli yöntemler.



Tablo 1. Farklı nanoyapı türleri, sentez yöntemleri ve ilgili uygulamalar hakkında kısa bir genel bakış (Dhand et al., 2015)

Nanomalzemelerin türü	Sentezi	Uygulaması
Nanokafes: İlk olarak 2002'de rapor edilen bu nanomalzeme sınıfı, içi boş ve içinde metalik nanoparçacıklar (MNP'ler) içeren gözenekli duvarlara sahiptir. Boyutları 10-150 nm arasında değişir.	Nanokafesler, metalik öncü ve daha reaktif metallerin nano şablonları arasında basit şablona bağlı galvanik değiştirme reaksiyonu ile sentezlenebilir.	Çoklu foton lüminesansı kullanarak izleme için izleyiciler, fotoakustik ve multimodal görüntüleme için kontrast ajanlar, kanserli doku ve ilacın seçici yıkımı için fototermal ajanlar olarak NIR radyasyonu veya yüksek yoğunluklu odaklanmış ultrason gibi dış uyaranlara yanıt olarak akıllı salınım için dağıtım araçları
Nanokristal: Nanokristal, tane boyutu 100 nm'den küçük olan tek veya çok fazlı polikristal katılardır.	Murray et al. boyut olarak tek bir atomik katmana, bileşime, şekle, iç yapıya eşit olan yarı iletken manyetik nanokristalleri sentezlemek için yüksek sıcaklıkta koloidal yöntem bildirmiştir. Li ve ark. farklı kimya ve özelliklere sahip monodispers nanokristalleri imal etmek için birleşik bir sıvı-katı-çözelti faz transferi stratejisi geliştirdiler.	Bellek cihazları, güneş pilleri, katı hal ekranları, fotodetektörler ve alan etkili transistör (FET) dedektörleri
Nanokayış: Nanokayış, tipik olarak 30-300 nm boyutunda olan şerit benzeri yapılardan oluşan ince ve düz tabakalardır. Dikdörtgen kesitli ve iyi tanımlanmış kristal yüzeylere sahip nano kayışlar, benzersiz optik sınırlama, mikro boşluk, kataliz ve piezoelektrik etki elde etmeyi sağlar.	Wang et al. kompozit hidroksit aracılı sentez yöntemi kullanılarak lantan hidroksitin 1D ultra uzun nano kuşaklarının sentezini bildirdiler.	Nanokayışlar, kendi kendine güç sağlayan nanocihazlar ve nanosistemler alanında derin bir etkiye sahiptir. FET cihazlarında, nanometre boyutunda ultra hassas gaz sensörleri ve biyosensörlerde, rezonatörlerde, konsollarda vb. uygulamaları vardır.
Nanofiber (NF): 100 nm'den küçük çapa sahip 2 boyutlu fiber yapılardır.	Elektro-eğirme, polimerler, metal oksitler, karbon bazlı malzemeler, supramoleküler dipeptitler vb. dahil olmak üzere çok yönlü malzemelerin NF'lerinin büyük ölçekli üretimi için en çok araştırılan yöntemdir. NF'leri tasarlamak için diğer yöntemler, emülsiyon polimerizasyonu, kendi kendine birleştirme, eriyik üfleme ve faz ayırma vb.	Su filtreleme sistemleri, cerrahi implantlar, biyosensörler, ilaç dağıtım sistemleri, elektronik cihazlar, doku mühendisliği vb.

Tablo 1. (devamı)

Nanoparçacık (NP): IUPAC'a göre, boyutları 10^{-9} ve 10^{-7} m aralığında olan herhangi bir şekle sahip parçacık, nanoparçacık (NP) olarak bilinir.	Farklı boyutlarda, yüzey özelliklerinde ve topografyada çeşitli malzeme tiplerinin (polimerler, inorganik oksitler, metaller, vb.) NP'lerini tasarlamak için farklı kimyasal, fiziksel ve biyolojik stratejiler mevcuttur.	NP'ler, biyomedikal cihazlarda (biyosensörler, doku mühendisliği, ilaç dağıtımı, biyoaktüatörler, biyogörüntüleme cihazları vb.), elektronik ve optoelektronik cihazlarda, gıda endüstrisinde, inşaat endüstrilerinde vb. çeşitli uygulamalara sahiptir.
Nanotüp (NT) ve Nanoçubuk (NR): NT, çapı nanometre cinsinden ölçülen (genellikle <100 nm) mikroskobik tüptür. NT çoğunlukla içi boştur. Aksine NR, $\sim 3-5$ en boy oranı ve boyutlarının her biri $1-100$ nm arasında olan katı bir yapıdır.	Ark deşarjı, lazer ablasyonu ve kimyasal buhar biriktirme (CVD), metalik/yarı iletken nanotüpler ve nanoçubuklar hazırlamak için kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Emülsiyon polimerizasyon yöntemi, çok yumuşak nanotübüler yapılar tasarlamak için başka bir kimyasal stratejidir.	Nanotüpler, özellikle karbon nanotüpler (CNT), harika teknolojiler tasarlama potansiyeline sahiptir. CNT ipliklerinin ve levhalarının süper kapasitörler, aktüatörler ve elektromanyetik kalkanlarda umut verici uygulamalara sahip olduğu zaten biliniyor. Bu nanoyapıların biyomedikal alanlarda ve nanotüpte kullanılması için sürekli çabalar devam etmektedir.
Nanotel (NW): Nanotel, 10^{-9} metre boyutlarında akıllı 1D nanoyapısal malzemedir.	Nanoteller hem yukarıdan aşağıya yaklaşımla hem de aşağıdan yukarıya yaklaşımlarla sentezlenebilir. Nanotellerin sentezi için yaygın olarak kullanılan teknikler, kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, elektroforez, CVD, fiziksel buhar biriktirme (PVD), plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PACVD), vb.'dir.	Yarı iletken nanoteller muazzam elektronik ve optoelektronik özellikler gösterdiğinden, p-n bağlantılarının, transistörlerin, güneş pillerinin, sensörlerin vb. imalatında kullanılabilirler.
Kuantum noktası (QD): Kuantum noktaları, kuantum mekanik özellikleri sergileyecek kadar küçük ve eksitonları her üç boyutta da sınırlı olan yarı iletken malzemeden nanokristaldır. Bunlar güçlü boyuta bağlı optik ve elektronik özellikler sergiler. QD, kuantum nokta hacmi içinde 10 ila 50 atom çapında 100 ila 100.000 atom içerebilir.	QD tasarlamının üç yolu vardır. Bunlar: (i) üç bileşenden, yani öncülerden, organik yüzey aktif maddelerden ve çözücülerden oluşan organometalik yöntem, (ii) stabilize edici ajanlar olarak kısa zincirli tiyoller kullanan sulu sentez, (iii) mikroorganizmaları kullanan biyolojik yöntem	Üstün optik ve elektronik özelliklerinden dolayı ışık yayan diyotlara, lazerlere, biyobelirteçlere, biyosensör cihazlarına ve biyomedikal görüntülemeye kapsamlı bir şekilde uygulanabilirler.
Nanokompozitler: Bileşen fazlarından en az birinin 100 nm'den küçük bir boyuta sahip olduğu çok fazlı malzemedir.	İlgili malzemelere bağlı olarak farklı nanokompozitler elde etmek için farklı kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler kullanılabilir.	Nanokompozitlerin uygulamaları arasında mikro elektronik endüstrisi, havacılık, elektronik paketleme ve ayrıca kataliz yer almaktadır.

Nanopartiküllerin Sentezine Yönelik Yöntemler

İyi kaliteye sahip yüksek verimli NP'ler, çeşitli uygulama alanlarında ticarileştirilmeleri için arzu edilirler. NP'leri hazırlamak için yaygın olarak kullanılan iki temel yaklaşım vardır; (1) yukarıdan aşağıya yaklaşım, burada sentez, sistematik olarak daha büyük yapıların ayrıştırılması ile ince NP'lerin üretilmesi yol açar. Fotolitografi, elektron ışını litografisi, öğütme teknikleri, anodizasyon, iyon ve plazma aşındırma NP'lerin seri üretimi için yaygın olarak kullanılan yukarıdan aşağıya yöntemlerden bazılarıdır. (2) aşağıdan yukarıya yaklaşım çeşitli NP'ler üretmek için atomların ve moleküllerin birleşmesini veya birleştirilmesini içerir. Aşağıdan yukarıya yaklaşım örnekleri, monomer/polimer moleküllerinin kendi kendine birleşmesi, kimyasal veya elektrokimyasal nano-yapısal çökeltme, sol-jel işleme, lazer piroliz, kimyasal buhar biriktirme (CVD), plazma veya alev püskürtme sentezi ve biyo-destekli sentezi içerir (Das et al., 2009).

Nanopartiküllerin sentezi için fiziksel yöntemler

Fiziksel yöntemler, NP'leri oluşturmak için malzeme aşınmasına, erimesine, buharlaşmasına veya yoğunlaşmasına neden olmak için mekanik basınç, yüksek enerji radyasyonları, termal enerji veya elektrik enerjisi uygular. Bu yöntemler esas olarak yukarıdan aşağıya stratejiyle çalışır ve çözücü kontaminasyonu içermedikleri ve tekdüze dağılımlı NP'ler ürettikleri için avantajlıdır. Aynı zamanda, sentez sırasında üretilen bol miktarda atık, fiziksel süreçleri daha az ekonomik hale getirir. Yüksek enerjili bilyeli öğütme, lazer ablasyon, elektrospreyleme, inert gaz yoğunlaştırma, fiziksel buhar biriktirme, lazer piroliz, flaş sprej piroliz, eriyik karıştırma, NP oluşturmak için en yaygın kullanılan fiziksel yöntemlerden bazılarıdır.

Yüksek enerjili bilyalı öğütme (HEBM)

İlk olarak John Benjamin tarafından, yüksek sıcaklık ve basınca dayanabilen oksit dispersiyonu ile güçlendirilmiş alaşımları sentezlemek için 1970 yılında geliştirilen yüksek enerjili bilyalı öğütme, çeşitli şekil ve boyutlara sahip NP'ler oluşturmak için sağlam ve enerji açısından verimli bir sentez yöntemidir (Ouyang & Sasaki, 2001). HEBM işleminde, hareketli topar kinetik enerjilerini öğütülmüş malzemeye aktarır. Bu, kimyasal bağlarının kırılmasına ve öğütülmüş malzemelerin yeni oluşturulan yüzeylerle daha küçük parçacıklara ayrılmasına neden olur. Öğütme ortamı, öğütme hızı, bilyeli toz ağırlık oranı, öğütme türü (kuru veya ıslak), yüksek enerjili bilyalı değirmen türü (vibratör değirmen, planet değirmen, aşındırıcı değirmen, tamburlu bilyalı değirmen vb.), öğütme atmosferi ve süresi öğütme, işlem sırasında bilyalar ve malzeme arasındaki enerji aktarım miktarını düzenler ve böylece elde edilen nanomalzemelerin

fiziksel ve morfolojik özelliklerini etkiler. HEBM işlemi bazen çok yüksek yerel sıcaklık ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve basınç (birkaç GPa) koşullarını içerir ve bu nedenle aynı zamanda bir mekanokimyasal sentez işlemi olarak kabul edilir. Öncü malzeme olarak metalik demir tozu kullanan Carvalho ve ark. HEBM işlemiyle boyutu 12 nm ila 20 nm arasında değişen süperparamanyetik manyetit NP'ler sentezlemiştir (C. P. X. G. Chen, 2016). Bartwal ve arkadaşları, parçacıklı tek tip LiNbO_3 NP'ler hazırlamak için çeşitli öğütme parametrelerini (öğütme süresi, dakikada dönüş; rpm, bilye boyutu vb.) optimize etmiştir. Sonuç olarak sentezlenen yapıların boyutları 30 ile 60 nm arasında değişmiştir (Kar et al., 2013). Salah ve arkadaşları, HEBM işlemi kullanarak ZnO mikrokristalin tozdan 30 nm boyutundaki ZnO NP'leri sentezlemiştir (Salah et al., 2011). Sentezlenen ZnO NP'ler, arzu edilen kafes sabitleri nedeniyle antibakteriyel aktiviteler gösterdi. Chen vd.(2014) daha sonra kalsinasyon olmadan düşük sıcaklıkta ($\leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ortalama boyutu 20 nm olan saf ve iyi kristalize kobalt ferrit NP'leri hazırlamak için mikrodalga destekli HEBM yöntemini kullanmıştır (D. Chen et al., 2014). Kobalt oksalat hidrat ve bu sentez için hammadde olarak Fe tozu kullanılmış ve öğütme için 1.5 mm çapında paslanmaz çelik veya saf demir bilyalar kullanılmıştır. Xing vd. (2013) kısa süre önce, katalitik uygulamalar için nitrojen katkılı karbon NP'lerin büyük ölçekli üretimi için güçlü yeşil sentez yöntemi olarak HEBM'yi kullanmıştır (Xing et al., 2013).

İnert gaz yoğunlaştırması

İnert gaz yoğunlaştırması, NP'lerin hazırlanması için inert gazlar (örneğin He veya Ar) ve sıvı azot soğutmalı substrat tutucu kullanan NP sentezi için ilkel yöntemlerden biridir. Buharlaştıran malzemeler inert gazlarla taşınır ve sıvı nitrojen ile bağlanmış alt tabaka üzerinde yoğunlaştırılır. Ward vd. (2006) Mn NP'lerin sentezi için bu yöntemi kullanmıştır (Ward et al., 2006). Perez-Tijerina ve ark. (2010) AuPd NP'leri inert gaz yoğunlaştırması kullanarak imal etmiş ve tavlamanın biriken NP'lerin yapısı üzerindeki etkisini araştırmıştır (Mendoza-Garcia et al., 2015). İnert gaz yoğunlaştırması yönteminin kaliteli gümüş ve platin NP'lerin sentezi için oldukça verimli bir yöntem olduğu ise Maicu vd (2014) tarafından araştırılmıştır (Maicu et al., 2014) Püskürtmeli biriktirme ünitesi bu NP'lerin üretimi için kaynak olarak kullanılmıştır. Raffi vd. (2007) ise inert gaz yoğunlaştırması yöntemiyle Ag NP'lerin sentezini araştırdılar. Morfoloji, kristallik ve boyut dağılımına göre buharlaşma sıcaklığı 1123 K ile 1423 K arasında değişen ve inert gaz He basıncının 0.5 ile 100 Torr arasında değiştiği şartlarda NP boyutu ile deneysel şartlar arasında güçlü bir bağımlılık bulmuşlardır (Raffi et al., 2007).

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme, NP'ler üretmek ve tipik olarak birkaç nanometre ile birkaç mikrometre aralığında ince malzeme katmanları biriktirmek için yaygın olarak kullanılan toplu bir süreçler dizisidir. PVD, üç temel adımdan oluşan çevre dostu bir vakum biriktirme tekniğidir: (1) malzemenin katı bir kaynaktan buharlaştırılması, (2) buharlaştırılmış malzemenin taşınması, (3) ince filmler ve NP'ler oluşturmak için çekirdeklenme ve büyüme. (Okuyama & Lenggoro, 2003) Çoğu NP'lerin sentezi için yaygın olarak kullanılan PVD yöntemleri

- Püskürtme
- Elektron ışını buharlaşması
- Darbeli lazer biriktirme
- Vakum arkı olarak sınıflandırılabilir.

Püskürtme tekniği, genellikle ince filmleri ve NP'leri biriktirmek için kullanılan vakum tabanlı bir PVD işlemidir. Püskürtme, (biriktirilecek malzemeden oluşan) hedeften atomların iyon bombardımanı ile fırlatıldığı momentum transferi prensibine göre çalışır. Püskürtme yoluyla malzemenin biriktirilmesi DC, darbeli DC ve radyo frekansı (RF) güçleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Püskürtme birikimi aşağıdaki adımlarda gerçekleşir:

- Nötr gazların plazması, genellikle Ar, elektronların gaz moleküllerine çarpışmasıyla iki elektrot arasında üretilir.
- Plazmada bulunan iyonlar daha sonra iki elektrot arasına potansiyel uygulanarak hedefe doğru hızlandırılır.
- Uygun enerjiye sahip bu iyonlar böylece hedefi vurur ve malzemenin hedeften fırlamasına yol açar.
- Çıkarılan malzeme daha sonra taşınır ve alt tabakaya bırakılır.

Reaktif püskürtme, çeşitli bileşik / hibrit malzemeleri biriktirmek için kullanılır. Her tür püskürtme biriktirme işleminde ideal büyüklükteki NP'ler, uygun biriktirme koşulları seçilerek sentezlenebilir. Örneğin Hatakeyama vd. (2011), partikül boyutunu ve dağılımını etkileyen püskürtme koşullarını analitik olarak değiştirerek Au NP'leri sentezlemişlerdir (Hatakeyama et al., 2011). Başka bir çalışmada Veith vd. (2005) geleneksel kimyasal yöntemlerle elde edilenlerle karşılaştırılabilir olan tek adımlı magnetron püskürtme işlemi kullanılarak g-Al₂O₃ üzerinde 2 nm boyutunda Au NP'leri imal etmişlerdir (Veith et al., 2005). Ramalingam et al. oda sıcaklığında 2 nm'nin altındaki boyutları ve yoğunluğu ayarlanabilir Pt NP'leri büyütmek için eğik hedef püskürtme kullanmışlardır (Ramalingam et al., 2013). Hedef açının eğilmesinin

ve büyüme süresindeki değişimin, Pt NP'lerin ortalama çapını ve yoğunluğunu önemli ölçüde değiştirdiğini göstermişlerdir. Püskürtme işlemi aynı zamanda çok sayıda uygulama için manyetik NP'lerin sentezi için de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Elektron ışını buharlaşması (EBE)

Elektron ışını buharlaştırması, ince filmleri ve NP'leri imal etmek için kullanılan vakum tabanlı bir PVD işlemidir. EBE sistemi vakum ünitesi, elektron ışını kaynağı ve hedef malzemelerden oluşur. Elektron ışını kaynağı, içinden akım geçirilerek ısıtılan ve elektron ışını oluşumuyla sonuçlanan bir alevden oluşur. Üretilen elektron ışını odaklanır ve ardından mıknatıslar kullanılarak hedef malzemeye yönlendirilir. EBE tarafından filmlerin biriktirilmesi aşağıdaki adımlarda gerçekleşir:

- Elektron ışını hedefe çarpar ve hedef malzemeyi ısıtır
- Sıcaklık kaynama noktasının üzerine çıktığında hedef malzeme (atomlar) buharlaşır.
- Buharlaşan malzeme daha sonra taşınır ve
- Alt tabakaya yoğunlaştırılır.

EBE yöntemlerinin avantajları şunlardır:

- Yüksek biriktirme oranı
- İletkenden yalıtıkana kadar çeşitli malzemeleri biriktirmek için kullanılabilir
- Termal buharlaşmanın aksine, EBE daha yüksek kaynama noktasına sahip malzemeleri biriktirmek için kullanılabilir

EBE işlemi sırasında optimum işlem parametreleri ve koşulları seçilerek, farklı boyut ve şekillerde NP'ler biriktirilebilir. Perry vd. (2002) hem 2D hem de 3D metal desenleme için NP'lerin geliştirilmesinde EBE'nin kullanıldığını bildirmişlerdir (Stellacci et al., 2002). Dahası, Castaldi ve ark. EBE işlemi kullanılarak ısıtılarak oksitlenmiş silikon üzerinde 5 nm ile 20 nm arasındaki büyüklükteki CoPt NP'leri hazırlamış ve NP'lerin boyutunun CoPt katmanının kalınlığına bağlı olduğunu bulmuştur (Castaldi et al., 2005). EBE sürecini kullanarak Bello ve ark. fabrikasyon Ag NP'ler, elektrokimyasal uygulama için üç boyutlu grafen (GR) iskelesi dekore etmiştir (Bello et al., 2014). Saf GR elektroduna kıyasla GR/Ag NPs elektrodu, süper kapasitör uygulamaları için daha yüksek kapasitif performans ve daha iyi çevrilebilirlik göstermiştir.

Lazer Ablasyon (LA) ve Darbeli Lazer Biriktirme (PLD)

Lazer ablasyon yöntemi, katı bir kaynaktan parçacıkları buharlaştıran yüksek güçlü bir lazer ışını kullanır (Y. H. Chen & Yeh, 2002). Normal LA işleminde lazer, sürekli lazer veya darbeli lazer olabilir. LA, polimerik malzemelerin mikro ve nano yapılarının üretiminde esnek bir yaklaşım sunar. Büyük ölçüde değişen boyut, yüzey özellikleri, işlevleri ve fizikokimyasal davranışa sahip NP'leri sentezlemek ve imal etmek için kullanılan çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyo-destekli yöntemlere kapsamlı bir genel bakış sağlar.

PLD, materyali hedeften çıkarmak için lazer enerjisi kullanan başka bir vakum tabanlı PVD işlemidir. Yüksek güçlü lazer darbeleri hedef yüzeyine çarparak malzemenin erimesine, buharlaşmasına ve iyonlaşmasına neden olur. Son olarak, kesilmiş malzemeler substrat üzerine çöker. PLD, malzemenin ablasyonu için esas olarak excimer lazer veya Nd: YAG lazerden gelen darbeli lazer ışını kullanır.

Elektrosprey tekniği

Elektrosprey, üretilecek malzemelerin türüne göre farklılık gösteren elektrosprinlemeye benzer bir tekniktir (Anu Bhushani & Anandharamakrishnan, 2014). Elektrospreyleme yöntemi, seçilen polimeri ve çözücüyü içeren bir çözelti karışımının şırınga tarafından alındığı ve kapiler uca yüksek voltaj uygulandığı ve bunun sonucunda yüklü damlacıkların üretildiği bir elektromekanik cihaza dayanır. Çözücü, karşıt elektrota giderken buharlaştırılır ve daha sonra parçacıklar veya lifler son ürün olarak toplanır. Elektrospreyleme tekniği, yüzey parametrelerinin hem esnekliğini hem de kontrolünü sağlar (Sridhar et al., 2015). Deppert et al. (2007) elektro-püskürtme tekniğini kullanarak farklı NP birikimini ve nanoyapı büyümesi için altın NP'lerin oluşumunu bulmuşlardır (Michael Böttger et al., 2007). Sridhar ve Ramakrishna (2013) kanser tedavisi, anti-enflamatuvar, antibakteriyel ajanlar, vb. gibi çok çeşitli terapötik alanlara uygulamada ilaç verilmesi için taşıyıcılar olarak lipit bazlı uygulama sistemleri ve biyolojik olarak parçalanabilir polimer NP'ler üretmek için elektrospreyleme tekniğinin kullanımı hakkında kapsamlı bir incelemede bulunmuşlardır (Sridhar & Ramakrishna, 2013). Elektrospreyleme tekniğini kullanmanın avantajları arasında; tek tip NP boyutu üretme imkânı, hızlı hazırlık aşaması ve NP'lerin toplu montajının yapılabilirliği sayılabilir. Bununla birlikte, bu yöntem aynı zamanda kurutma ve şırıngadaki termal veya kesme gerilmelerinin bir sonucu olarak bazı makromoleküllerin degradasyonuna yol açabilir (Sridhar & Ramakrishna, 2013).

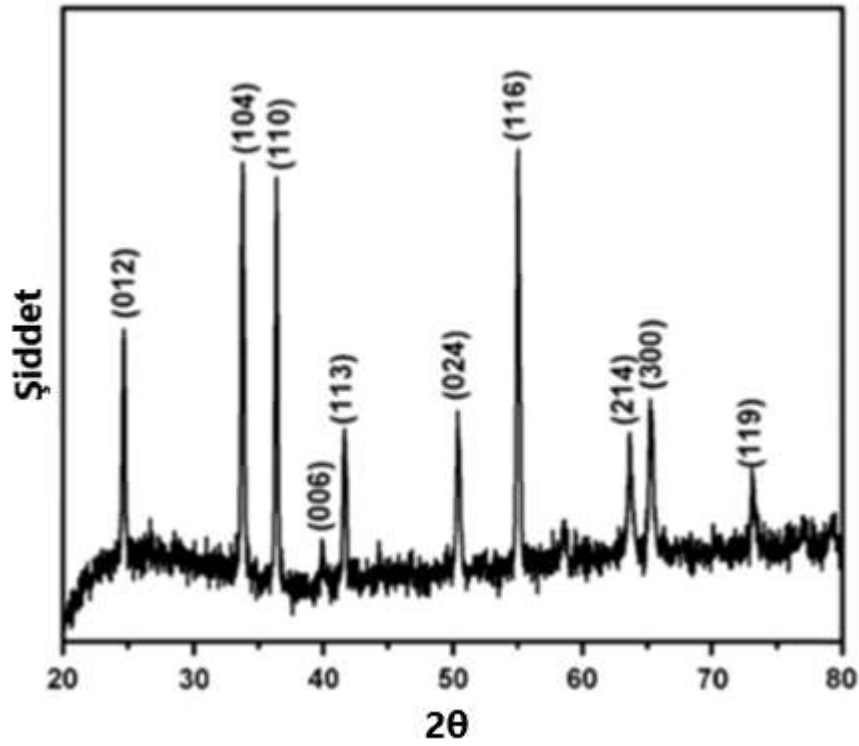
Nanopartiküllerin sentezi için kimyasal yöntemler

Sol-jel yöntemi, mikroemülsiyon tekniği, hidrotermal sentez, poliol sentezi, kimyasal buhar sentezi ve plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme tekniği, NP sentezi için en yaygın kullanılan kimyasal yöntemlerden bazılarıdır.

Sol-jel yöntemi

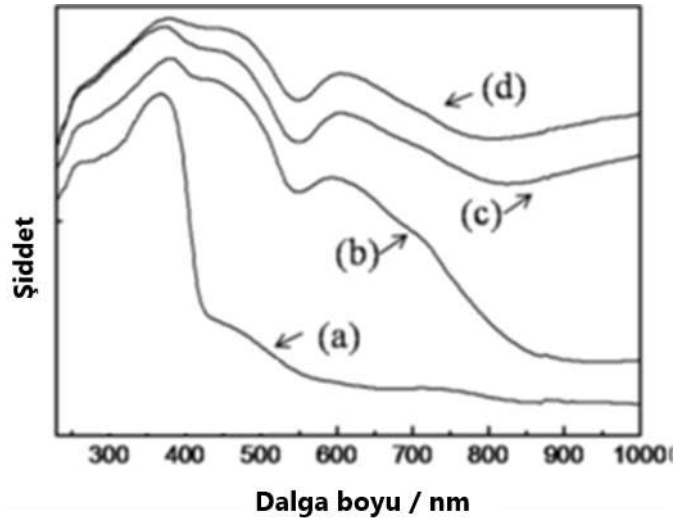
Sol-jel işleme yönteminde, iki tür bileşen vardır: bir sıvı içindeki katı parçacıkların koloidal süspansiyonu olan "sol" ve sıvı içeren polimerler olan "jel". Bu nedenle, bu süreç, sol partiküllerin bağlanmasıyla ayrı partiküller veya ağ polimerlerinden oluşan bir ağına oluşumuna yol açan sıvıda 'solların' oluşturulmasını içerir. Hidroliz ve yoğunlaşma, sol-jel sürecinin tipik adımlarıdır. Birincisi, öncülün bağlarını parçalamak için su kullanır ki bu aynı zamanda jel fazının oluşumundaki ilk adımdır. Bu işlemi daha sonra nanomalzemelerin oluşumuna yol açan yoğunlaşma takip eder ve ardından malzemenin nihai yapısını belirlemek için fazla su uzaklaştırılır. Sol-jel yöntemi ile NP'lerin sentezi için deneysel koşullar çok önemli olduğundan Behnajady ve ark. (2011) TiO_2 NP'lerin üretimi için öncüler, çözücü yüzdesi, su yüzdesi, geri akış sıcaklığı, geri akış süresi, kalsinasyon sıcaklığı, sol kurutma yöntemi gibi sentez parametrelerini bu yöntemle optimize etmiştir (Behnajady et al., 2011). Bunların dışında sol-jel, metal alüminat NP'ler olarak, manyetik Fe – Co NP'ler, ZnO ve Fe_2O_3 NP'ler, ZrB_2 NP'ler, GdVO_4 NP'ler, Ta_2O_5 NP'ler, vb bu tür NP'lerin sentezi için umut verici bir yöntemdir (Bayal & Jeevanandam, 2012),(Nautiyal et al., 2015),(Reda, 2010),(Zhang et al., 2011), (Sreethawong et al., 2013).

Cr_2O_3 nanoyapılarının sol-jel yöntemi ile sentezi için Gupta vd. (2014) yapmış oldukları çalışmada krom nitrat ve sodyum oleat kullanarak Cr_2O_3 sentezini gerçekleştirmişlerdir. Ara kompleks olan krom oleat yapısı, 10 mmol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ve 10 mmol sodyum oleatın 300 ml saf su içinde kuvvetli karıştırma koşulları altında çözülmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen çökelti oda sıcaklığından 400 °C'ye kadar 3 °C/dk'lık bir hızla ısıtılmış ve aynı sıcaklıkta 4 saat tavlansmıştır. Bu yöntem ile sentezlenen Cr_2O_3 nanoyapılarına ait XRD spektrumu Şekil 5'te verilmiştir ve bu spektrumun rhombohedral Cr_2O_3 fazı ile uyumlu olduğu ifade edilmiştir.



Şekil 5. Sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen Cr_2O_3 nanoyapılarının XRD spektrumu.

Jung vd.(2011) yaptıkları çalışmada ise Cr_2O_3 - TiO_2 karışım oksitlerini titanyum (IV) butoksit ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$) ile krom klorür (CrCl_3) ortamında sol-jel yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Farklı Cr miktarları ve farklı tavlama sıcaklıklarında numuneler hazırlamışlar ve sentezlenen yapıların fotokatalitik özelliklerini incelemişlerdir. Farklı Cr miktarları kullanılarak hazırlanan Cr_2O_3 - TiO_2 karışım oksitleri 600°C 'de tavllanmış ve UV-görünür bölge spektrumları incelenmiştir (Şekil 6). Cr içeriğinin artmasıyla görünür ışık adsorpsiyonu da artmıştır. TiO_2 kafesine krom katkısının yeni bir bant yapısı oluşturduğu ve bant aralığında işgal edilen seviyenin görünür ışık absorpsiyonunun artmasına neden olduğu bildirilmiştir. Dopant konsantrasyonunun artmasıyla daha düşük bir enerji bölgesine doğru absorpsiyon spektrumunun kayması, dopantın d-elektronları ile TiO_2 'in iletim bandı (veya değerlik bandı) arasındaki yük transfer geçişine bağlanabileceği ifade edilmiştir (Jung et al., 2011).



Şekil 6. 600 °C’de tavllanmış farklı Cr oranlarında hazırlanan numunelere ait UV-görünür bölge spektrumları. (a) TiO₂, (b) Ti:Cr (9:1), (c) Ti:Cr (5:5), and (d) Ti:Cr (3:7)

Mikroemülsiyon tekniği

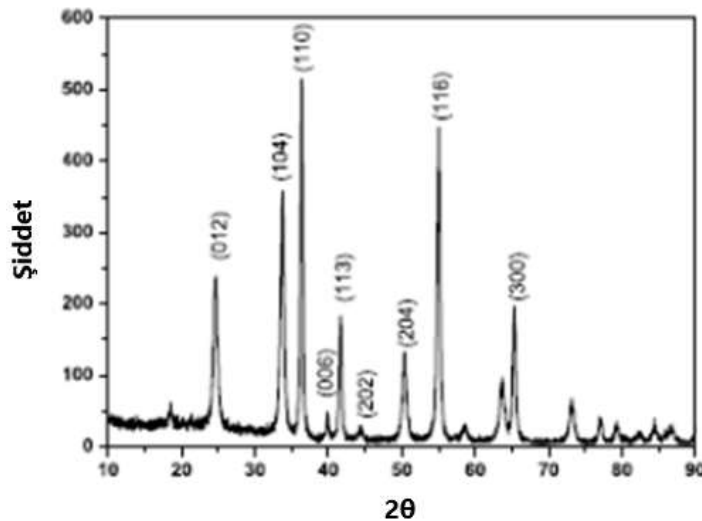
Mikroemülsiyonlar, en az üç bileşen, yani polar faz (genellikle su), polar olmayan faz (genellikle hidrokarbon sıvı veya yağ) ve yüzey aktif cisimden oluşan termal olarak kararlı, makroskopik olarak homojen, optik olarak şeffaf ve izotropik dispersiyonlar olarak tanımlanabilir. Sürfaktan molekülleri, sulu ve organik fazları ayıran ara yüzey tabakasını oluşturur, mikroemülsiyon ile fazla faz arasındaki ara yüz gerilimini azaltır ve damlacıkların birleşmesini önleyen sterik bir bariyer görevi görür (Solanki & Murthy, 2011). Mikroemülsiyon sistemi kullanılan yüzey aktif maddeye bağlı olarak, (çap 600 nm ila 8000 nm) yağ içinde su (w/o) veya su içinde yağ (o/w), tek dağılımlı küresel damlacıklar oluşur. W / o ters misel sistemi NP sentezi için mükemmel bir reaksiyon bölgesi olarak işlev görür. Ters misel, yüzey aktif maddenin polar baş gruplarının sulu çekirdeği yarattığı ve içeriye doğru yerleştiği, yüzey aktif madde moleküllerinin organik kuyruklarının ise dışa doğru yönlendirildiği yağda su mikroemülsiyonudur (Malik et al., 2012). Mikroemülsiyon tekniği en yaygın olarak metal NP’ler (Au, Pt, Pd), yarı iletken metal sülfid NP’ler (CdS, PbS, CuS, Cu₂S ve CdSe), metal tuzu NP’ler (BaCO₃, CaCO₃ ve SrCO₃) metal oksit NP’ler (ZrO₂, TiO₂, SiO₂, GeO₂ ve Fe₂O₃), manyetik NP’ler ((Mn, Zn) Fe₂O₄, (Ni, Zn) Fe₂O₄ ve BaFe₁₂O₁₉) ve kompozit NP’ler (CdS – TiO₂, CdS – ZnS, CdS – SnO₂) dahil olmak üzere inorganik nanomalzemelerin sentezinde kullanılmıştır.

Hidrotermal sentez

Hidrotermal teknik, geçiş metal oksitlerinin sentezi için yaygın olarak kabul edilen tek kaplık bir sentez yöntemidir. Burada, "hidrotermal" terimi, oda sıcaklığının üzerinde çözücülerin varlığında ve yüksek basınçlarda gerekli malzemelerin reaksiyon öncülerinin bir

kombinasyonu yoluyla hazırlandığı ve kapalı teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklavda ısıtıldığı heterojen kimyasal reaksiyonları ifade eder. Bu otoklav genellikle 100 ° C'nin üzerinde tutulur ve kapalı sistem nedeniyle basınç otomatik olarak oluşturulur. Reaksiyon sıcaklıkları, reaksiyon süreleri ve çözücü miktarı gibi faktörlerin hepsinin nihai ürünün morfolojisi ve yapısı üzerinde önemli etkileri olduğu bildirilmiştir. Bu yöntemi kullanmanın avantajı, büyük miktarda NP'yi optimize edilmiş bir boyut, morfoloji, bileşim ve rasyonel olarak ucuz olan yüzey kimyası ile sentezleme yeteneğini içerir (Abedini et al., 2013). Du vd (2014) hidrotermal yöntem kullanarak Pt NP'lerin kolay tek kap sentezini rapor etmiş ve mükemmel elektrokatalitik aktivite gözlemlemiştir. Bu yöntem aynı zamanda Fe₃O₄, α -Fe₂O₃ gibi demir, nikel ve bakır oksitlerinin NiO, CuO, vb. NP'lerinin sentezi için de kullanılmıştır. (Liu et al., 2015),(Tadic et al., 2014),(Sue et al., 2011). Hidrotermal yöntem, CoFe₂O₄, Ag, FeWO₄, La_{1-x}Sr_xCrO₃, CdS, Zr, ZnO vb. gibi çeşitli diğer materyallerin NP'lerinin sentezi için kolay ve hızlı bir işlemdir (Zhao et al., 2007),(Jisheng Yang & Pan, 2012)(Guo et al., 2012), (Cao et al., 2013),(Behbahani et al., 2012),(Maryanti et al., 2014).

Xu vd (2015) yaptıkları çalışmada Cr₂O₃ partiküllerini hidrotermal yöntem kullanarak sentezlemişlerdir. Cr₂O₃ sentezi için Cr(NO₃)₃ tuzu 15 mL saf suda çözünmüş sonrasında çözeltinin pH'sı amonyak kullanılarak 9'a ayarlanmıştır. Teflon otoklavda 170 °C'de 5 saat süre ile tepkime gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çökelti süzülüş, saf su ile yıkanmış ve 60 °C'de ön kurutmaya tabi tutulmuştur. Sonrasında 600 °C'de 3 saat süre ile ısı işlem uygulanmıştır. Bu şartlarda hazırlanan Cr₂O₃ partiküllerinin XRD spektrumu Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Cr₂O₃ partiküllerine ait XRD spektrumu

Poliol sentezi

Poliol prosesi, çözücü, indirgeme ajanı ve kompleks oluşturunca olarak aynı zamanda rol oynayan, reaksiyon ortamı olarak poli (etilen glikol) 'lerin çözülmüş stabilize edici / koruyucu ajanlar ile birlikte kullanıldığı metal içeren bileşiklerin sentezidir (Rahman & Green, 2009). Bu kimyasal proses çok çeşitli metal bazlı NP'leri (Ag, Pt, Pd, Pr, Cu), metal oksit NP'leri (ZnO, indiyum-kalay oksit; ITO, Gd₂O₃, Cu₂O), manyetik NP'leri ve metal hibrit NP'leri sentezlemek için kullanılabilir. NP'lerin özelliklerinin reaksiyon ortamı olarak kullanılan poliol tipinden etkilendiği bulunmuştur. Moon ve ark. (2008) yaptıkları bir çalışmada poliol yöntemi ile ZnO NP'lerin hazırlanışını rapor etmişler ve kullanılan su miktarının ve öncül ekleme aşamasının NP'lerin karakteristiğini büyük ölçüde etkilediğini göstermişlerdir (S. Lee et al., 2008).

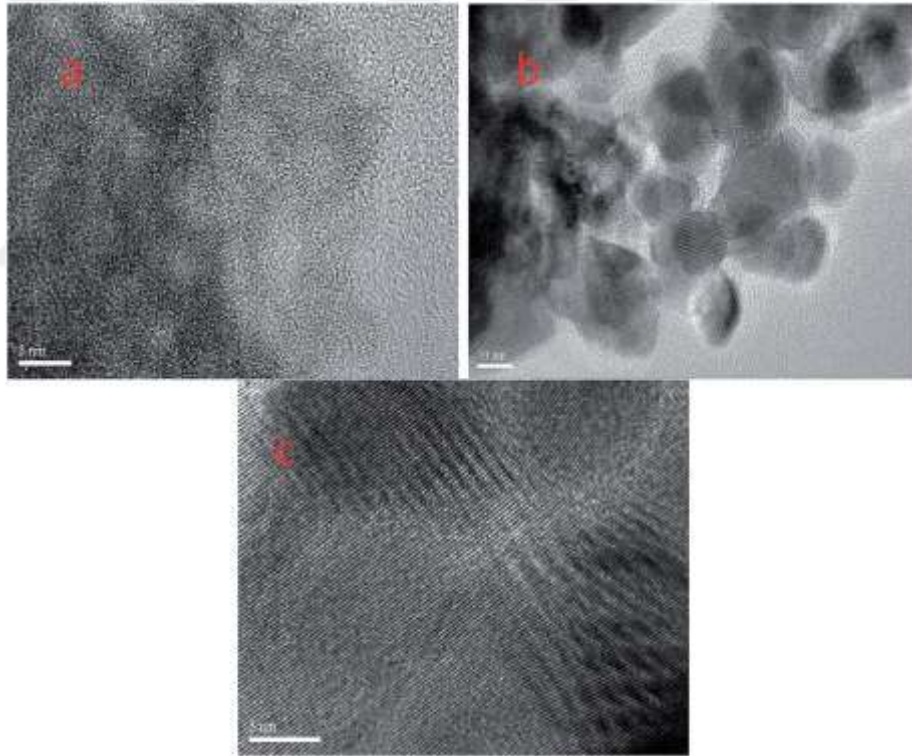
Kimyasal banyo biriktirme (CBD)

Kimyasal banyo biriktirme (CBD), yarı iletken malzemelerin ince filmlerinin oluşturulması için kolay ve uygun maliyetli bir düşük sıcaklık yöntemidir. Ek olarak, CBD karmaşık aletler gerektirmez ve metalik substratların oksidasyon ve korozyon olasılığının önemli ölçüde azaltıldığı düşük sıcaklıklarda çalışabilir. Patil vd. (Kumar et al., 2021)1988'de CBD'yi silika kaplama için bir yöntem olarak öneren ilk kişiydi; burada tipik deneysel şartlarda, uygun substratlar bir kalkojenit kaynağı, metal iyonları ve çökeltme maddeleri içeren bir çözelti içine daldırılmıştır. Çözeltinin pH'ı, sıcaklığı ve reaktiflerin konsantrasyonu gibi parametreler kontrol edilerek, film kalınlıkları kontrol edilebilir. Burada, çözeltiden gelen katı faz, çekirdeklenme ve parçacık büyümesi içeren iki adımda oluşabilir.

Biriktirme, minimum sayıda iyon veya molekülün, molekül kümeleri, parçacıklarının birleşmesine ve belirli kalınlıklarda büyümesine izin vermek için hızlı ayrışmaya uğradığı bir süreç üzerinden gerçekleşir ve çekirdeklenmeye izin vermek için kümeler/çekirdekler oluşturabilir. Ek olarak, iyon yoğunlaşması veya koloidal partiküllerin solüsyondan substrata adsorpsiyonu yoluyla daha fazla büyüme meydana gelebilir. Örneğin Lin vd. (2017) çeşitli yüzey aktif maddeler kullanarak CBD yoluyla CuO nanoyapılarının çeşitli morfolojilerini imal etmiş ve yumuşak kimyasal şablonlar olarak kullanılan çeşitli yüzey aktif maddeler ile nanotomurcukların morfolojisinin mükemmel hız ve döngü kararlılığı ile maksimum 396 Fg⁻¹ özel kapasitans gibi istenen özelliklere yol açmıştır. Başka bir çalışmada ise; banyo sıcaklıklarının süper kapasitif özellikler üzerindeki etkisini inceledi ve daha yüksek sıcaklıkların gözenekli nano tabakalara yol açarak daha yüksek spesifik kapasitanslara yol açtığını buldu.

Kimyasal biriktirme yöntemi

Kimyasal biriktirme yöntemi, teknolojik uygulamalar için toz formunda aktif malzemeler üretmenin bir başka basit ve kolay yöntemidir ve geçiş metal oksitler/hidroksitler gibi makro/nano boyutlu malzemelerin büyük ölçekli sentezinde kullanılabilir. Kimyasal biriktirmede, çözelti içindeki çözünen konsantrasyonları, istenen metal iyonlarının hidroksitler veya karbonatlar gibi alkali/baz ortamlardan birlikte biriktirilen tuzlara (nitrat) dönüştüğü süper doygunluğa bağlı olarak birikmenin oluşmasına izin vermek için çözünürlük sınırlarının üzerinde tutulur. Bu biriktirme daha sonra çözeltiden toplanır, damıtılmış su ile yıkanır ve nihai ürünü elde etmek için uygun atmosferlerde gerekli sıcaklıklarda kurutulur. Liu vd. (2014) NO oksidasyonunda katalizör olarak kullanmak üzere Cr_2O_3 yapılarını amonyak kullanarak çöktürmüşler ve sonrasında farklı sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulamışlardır. Farklı sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulanarak elde edilen numunelere ait yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüleri Şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulanan Cr_2O_3 örneklerine ait HRTEM görüntüleri a) 300, (b) 400, ve (c) 500 °C ısıtım işlem sıcaklıkları için. (S. Liu et al., 2014)

Elektrokimyasal deposizyon yöntemi

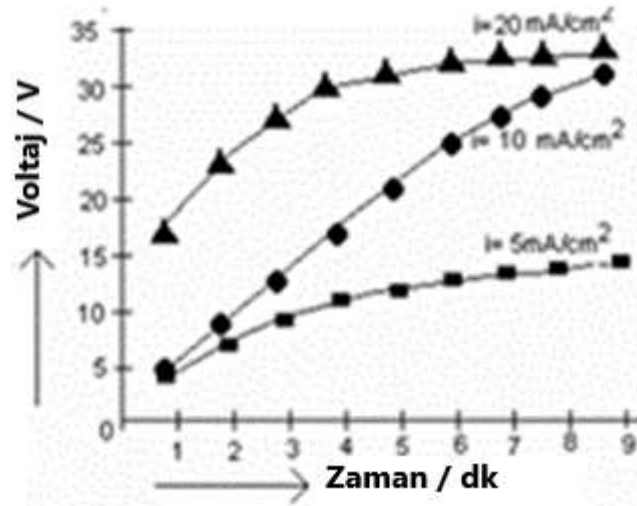
Elektrokimyasal biriktirme, redoks reaksiyonlarının meydana geldiği ve bir elektrik akımı kullanılarak substratların yüzeyinde kaplamaların veya filmlerin oluştuğu bir tekniktir. Alt tabakalar üzerindeki tipik malzeme birikiminde, alt tabakaya negatif bir yük uygulanır ve pozitif yüklü tuz iyonlarının negatif yüklü alt tabakaya (katot) doğru çekilmesi sağlanır. Burada

elektrot pozisyonu, anodik elektrodpozisyon ve katodik elektrodpozisyon dâhil olmak üzere iki reaksiyon mekanizmasına sahiptir (Kate et al., 2018). Elektrokimyasal biriktirme, sentez parametrelerinin kontrolü yoluyla elektrot malzeme yapılarının ve morfolojilerinin kontrolüne izin verebilir; ancak, elektrodpozisyon yöntemi kullanılarak büyük ölçekli üretim mümkün değildir (Vangari et al., 2013).

Elektrokimyasal yöntemler kullanılarak seramik kaplamaların hazırlanması, metalik korozyon ve elektrodpozisyon ile ilgili geniş kapsamlı literatürden yararlanan nispeten yeni bir teknolojidir. Vakum biriktirme ve metal veya oksit hedefleri kullanarak püskürtme ve kimyasal biriktirme, sprey kaplama, daldırılmalı kaplama ve sol-jel teknikleri gibi fiziksel biriktirme süreçleri dahil olmak üzere birkaç oksit film biriktirme tekniği vardır. Bu kaplama tekniklerinde genellikle amorf bir film biriktirilir. Sonuç olarak, filmi kristalleştirmek için nispeten yüksek sıcaklıkta bir ısıtım işlemi gereklidir. Bununla birlikte ısıtım işlemi, substrat ile film arasındaki reaksiyonlar, filmin büzülmesi (küçülmesi) veya termal genişleme uyumsuzluğu nedeniyle filmlerin soyulmasına veya çatlamasına neden olur. Bu yöntemleri kullanarak karmaşık şekillere sahip substratlar üzerinde homojen filmlerin biriktirilmesi de zordur. Elektrokimyasal kaplama teknikleri, daha geleneksel kaplama tekniklerine göre çeşitli avantajlara sahiptir. Seramik filmlerin kalınlığı ve morfolojisi, elektrokimyasal parametrelerle kontrol edilebilir ve karmaşık şekillerde nispeten üniform (tek düze) birikimler elde edilebilir. Kullanılan deneysel ekipmanın ucuz olması ve büyük ölçekli işlemlerde oda sıcaklığına yakın kristal filmleri sentezleme potansiyeline sahip olması elektrokimyasal tekniğin en önemli avantajıdır. Bu elektrokimyasal prosese olan ilgi, metal-elektrolit arayüzünün kimyasının kontrolü ile ilgilidir, böylece maruz kalan yüzeyde arzu edilen bir reaksiyon ürünü oluşturulabilir. Ürünün bileşimi elektrolit bileşimi, pH, sıcaklık, uygulanan voltaj ve akım gibi parametrelerin kombinasyonunun değiştirilmesiyle farklılaştırılabilir. Elektrokimyasal işlemler, reaksiyon ürününün oluşturulduğu malzemenin elektrokimyasal potansiyelini kullanır.

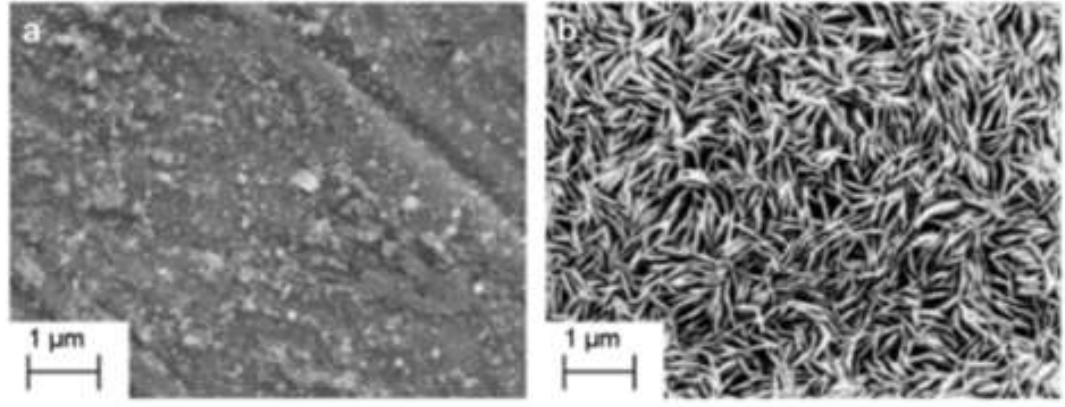
Cr_2O_3 'ün elektrokaplamasına yönelik yapılan bir çalışmada; substrat olarak 5 mm çapa ve 50 mm yüksekliğe sahip spektral saflıkta grafit çubuklar ve katot olarak Pt tel kullanılmıştır. Deneylerde elektrolit çözeltisi olarak hacimce %30 etanol eklenmiş 0,1 M sulu $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi (pH'ı 2.5) kullanılmıştır. Cr_2O_3 kaplaması hücre voltajı, pH ve çözeltinin sıcaklığı sürekli olarak kontrol altında tutulurken, 5 ile 90 mA/cm^2 akım yoğunluklarında ve 5 ile 60 dakikalık sürede oluşturulmuştur. Deneyler karıştırılmayan hücrede yapılmıştır. Önceki araştırmalar, çözeltinin karıştırılmasının zayıf bir birikim sağladığını göstermiştir. Depozit edilen kaplama oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Örneklerden bazıları 1100 °C'de 1 saat

sinterlenmiştir. Yüksek akım yoğunluğunda kaplama ağırlıklarında azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak; katot yüzeylerinde kabarcıkların yüksek gelişimi ve kabarcık çıkışı nedeniyle depozitin dökülmesi olduğu düşünülmüştür. Şekil 9'da görülebileceği gibi, hücre voltajı birikme süresi ile artmıştır. Düşük akım yoğunluğunda bu artış doğrusal iken daha yüksek akım yoğunluğunda kısa süreli olarak hızlıdır ancak süre arttıkça hız azalmıştır. Elektrolitin farklı akım yoğunluklarındaki pH seviyesi 2 ila 3 aralığında değişmiştir. Genel olarak, 20 mA/cm² akım yoğunluğunun üzerinde, çözeltinin pH'ı biriktirmenin ilk 2 dakikası boyunca artmıştır ve daha sonra maksimuma ulaşma eğilimindedir. Bu noktadan sonra akım yoğunluğu ile pH artmıştır. pH'deki değişiklik, hidroksil iyonlarının oluşumu ve çözeltiye göç hızları ile ilişkilendirilebilir. Biriktirmeden hemen sonra, krom kaplamalar koyu yeşilimsi ve opaktır. Kuruduktan sonra kaplamalarda çok fazla çatlak oluşur. Kaplama kalınlığının homojenliği ve kaplanmış yüzeyler üzerindeki morfoloji, büyük ölçüde akım yoğunluğuna bağlıdır. Yüksek akım yoğunluğunda, pürüzlü kaplama yüzeyleri, çatlakların kesişme noktalarında lokalize olan içbükey kapların varlığı ile karakterize edilmiştir. Daha düşük akım yoğunluğunda, kaplamalardaki kuruyan mikro çatlakların büyüklüğü, daha yüksek akım yoğunluğundakilere benzerdir, ancak başlangıçta mikro çatlaklar daha küçüktür. Daha düşük kaplama kalınlığıyla ilişkilendirilen bu özellik, daha kalın kaplamalardaki düz çatlaklara kıyasla dalgalı yüzeye sahip mikro çatlaklar ile karakterize edilir.



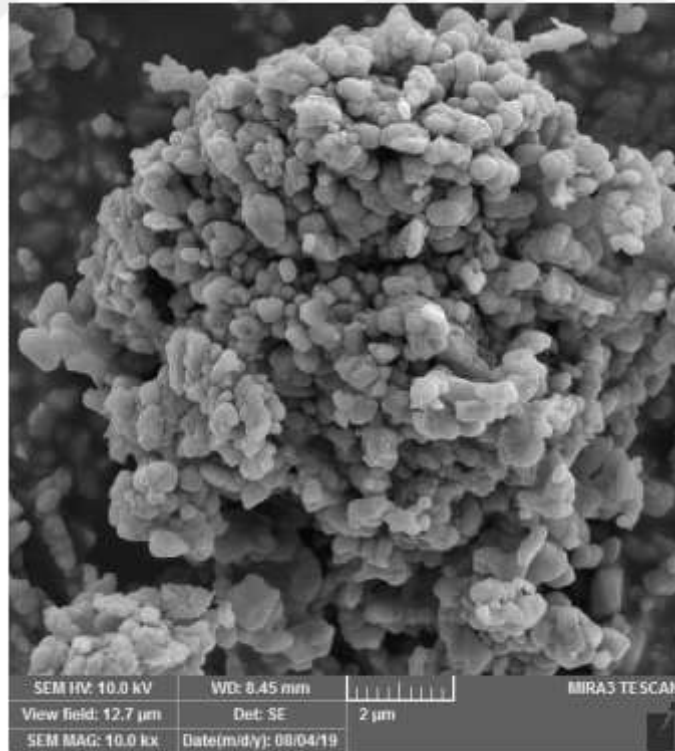
Şekil 9. Elektrodpozisyon zamanına karşılık hücre voltajı

Gomes vd. (2018) yaptıkları çalışmada Cr₂O₃'in elektrokimyasal depozisyonu için CrO₃, BaCO₃, H₂SiF₆ ve KNO₃ içeren çözelti ortamı kullanılmış ve Ti elektrot yüzeyinde 30 dk süre ile -1,6 V (Ag/AgCl'e karşı) depozisyon potansiyelinde elektrokimyasal biriktirme yapılmıştır. Bu deneysel şartlarda sentezlenen Cr(OH)₃ ve Cr₂O₃ yapılarına ait SEM görüntüleri Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 10. Ti elektrot yüzeyinde x15000 büyütme oranında alınmış $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (a) ve Cr_2O_3 'e (b) ait SEM görüntüleri

Cr_2O_3 nanoyapılarının elektrodpozisyonu için Rasooli vd. (2020) sülfat banyosu ortamını kullanmışlardır. Sodyum dodesil sülfat (SDS) ve Cr_2O_3 nanopartiküllerini içeren banyo ortamında bakır substrat yüzeyinde 60°C banyo sıcaklığında ve 350 rpm sabit karıştırma hızında 4 Adm^{-2} sabit akım yoğunluğunda depozisyon gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Cr_2O_3 nanopartiküllerine ait FE-SEM görüntüsü Şekil 11'de verilmiştir (Rasooli et al., 2020).



Şekil 11. SDS ortamında elektrokimyasal depozit edilen Cr_2O_3 nanopartiküllerinin FE-SEM görüntüsü

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyal

Elektrotlar

Elektrokimyasal sistemlerin temeli “galvanik” ve “elektrolitik” olmak üzere iki tür hücre tasarımına dayanır. Galvanik hücreler elektrik enerjisi üretme amacıyla kullanılırken elektrolitik hücreler ise bir dış kaynak kullanılarak elektrik alır ve enerji harcar. Analitik kimya uygulamalarında yukarıda bahsedilen iki hücre türü de kullanılabilir. Elektrokimyasal deney şartlarının değiştirilmesiyle galvanik hücre elektrolitik hücreye çevrilebilir.

Elektrokimyasal hücreler kullanılan elektrotlar açısından iki elektrotlu ve üç elektrotlu hücreler olmak üzere ikiye ayrılırlar. İki elektrotlu hücrelerde elektroaktif türün yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam bilinmemesi, potansiyel kontrollü elektroliz yapılamaması ve elektrot potansiyelinin zamanla değişmesi bu hücre sisteminin elektrokimyasal çalışmalarda kullanımını sınırlamaktadır. İki elektrotlu hücrelerin sahip olduğu dezavantajları önlemek amacıyla üç elektrotlu sistemler daha yaygın kullanılmaktadır. Üç elektrotlu hücre sisteminde elektrotlar: çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottur. Bu üç elektrot içerisinde elektroaktif madde ve destekleyici elektrolit bulunduran çözeltiye daldırılır. Üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodunun potansiyelini belirlemek amacıyla referans elektrot kullanılır ve karşıt elektrot ile çalışma elektrodu arasına potansiyel fark uygulanır. Potansiyel değişimine bağlı olarak sistemden geçen akım x-y eksenleri boyunca kaydedilir. Sulu çözelti ortamlarında inert elektrotlar kullanılarak potansiyel değiştirildiğinde katot elektrodunda hidrojen çıkış reaksiyonuna, anot elektrotta ise oksijen çıkış reaksiyonuna kadar gidilebilir. Çalışma elektrodu yüzeyinden gaz çıkışının meydana gelmesi ile elektrot yüzeyinde bulunması ihtimal kirlilikler de uzaklaştırılabilir.

Grafit hem metalik hem de metalik olmayan özelliklere sahiptir ve bu nedenle elektrot malzemesi olarak işlevseldir. Dünya grafitinin % 4'ü, inorganik (reçine) veya organik bir matriste (kil, yüksek polimer, selüloz) ince grafit tozundan oluşan kalemler üretmek için kullanılır. Kurşun kalem grafit uçları, grafit ve kil içeren kompozit malzemelerdir. Avrupa Harf Ölçeğine göre, grafit kalemler 8B'den (en yumuşak) 9H'ye (en sert) kadar sertlik veya siyahlık derecesini gösteren sayılarla işaretlenmiştir. Burada H ve B harfleri sırasıyla sertliği ve siyahlığı gösterir. B-tipi uçlar daha fazla grafit içerir ve daha yumuşaktır. Daha sert H-tipi uçlar daha fazla kil içerirken, HB tipi uçlar eşit miktarda grafit ve kil içerir. Kurşun kalem ilk olarak 1996

yılında aşındırıcı sıyırma voltametri ile yeni bir elektrot olarak kullanıldı. Bir yıl sonra küçük numunelerde Cu (II), Cd (II) ve Zn (II) izlerinin potansiyometrik sıyırma tayini için kurşun kalem bazlı elektrot kullanıldı. Büyük çaplı B-tipi PGE'ler, daha yüksek sinyaller üreten ve kantitatif tespitler için uygun olan kolay bir elektron transferine izin verirken, küçük çaplı H-tipi kalem uçları kalitatif araştırma için daha yeterli geri dönüşüm sağlar. HB-2 grafit uçları, GCE'ye benzer elektron transfer oranlarına sahiptir. Bir analit ve bir grafit kurşun kalem ucunun ortak bileşenleri arasındaki etkileşimler nedeniyle, elektroaktif tiplerin, aynı sertliğe sahip ancak farklı şirketler tarafından üretilen grafit kalem uçları üzerinde farklı voltametrik davranış göstermesi mümkündür. Kalem grafit elektrotlar, GCE, CPE ve elmas elektrotlar gibi diğer karbon bazlı elektrotlardan daha çok yönlüdür. Bunun nedeni kurşun kalem grafit elektrotların diğer elektrotların yanında yüksek reaktiviteye, düşük maliyete, daha hassas, düşük arka plan akımına, kolay hazırlığa ve yüzey modifikasyonuna sahip olmasıdır. Ayrıca sp^2 hibrit karbonun varlığından dolayı, PGE iyi adsorpsiyon özellikleri ve yüksek iletkenlik gösterir. Elektrokimyasal olarak önceden işlenmiş PGE (P-PGE) genellikle iyi modifiye edilmiş karbon bazlı elektrotlara kıyasla iyi elektrokimyasal duyarlılık, reaktivite ve seçicilik gösterir. Pozitif potansiyellerde ön işlem, PGE yüzeyini daha hidrofilik hale getirdiğinden, bu nedenle emilmeye daha yatkın hale gelir. Şekil 12'de farklı kalem ucu tipleri gösterilmiştir.



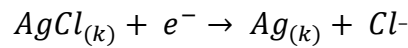
Şekil 12. Farklı tipte kalem uçları

Referans elektrotlar; çalışılan çözeltinin bileşiminden potansiyeli etkilenmeyen yarı hücre potansiyeli sabit olan ve potansiyel değeri tam olarak bilinen elektrotlardır. Dolayısıyla bu elektrodun kendisi reaksiyona girmez. Referans elektrodun görevi, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmektir. Çalışma elektrodu yüzeyinde elektroaktif türün yükseltgenme veya indirgenme potansiyellerinin tam ve doğru bir şekilde belirlenmesi için referans elektroda ihtiyaç vardır. Ek olarak referans elektrot kullanımı çözeltiden kaynaklanan direnç değişimini engeller ve çözelti içindeki veya bağlantılardan kaynaklanan potansiyel belirsizliğini engeller.

Elektrokimya uygulamalarında çok farklı referans elektrotlar kullanılabileceği gibi; en temel olan referans elektrotlardan birisi, standart hidrojen referans elektrottur (SHE). SHE'lar günümüze kadar referans elektrot olmasının yanı sıra pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak da kullanım alanı bulmuştur. SHE potansiyeli sıfır olarak kabul edilmiş ve diğer elektrotların potansiyelleri bu elektroda karşılık belirlenmiştir. Bununla birlikte SHE'un laboratuvar şartlarında hidrojen basıncının ayarlanmasında ve reaktif aktivitelerinin tam olarak hazırlanmasında yaşanan zorluklar bu elektrodun laboratuvar uygulamasını kısıtlamaktadır. SHE'a alternatif laboratuvar uygulamalarında kullanılması planlanan referans elektrodun aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenir:

- Kolay hazırlanmalı,
- Geriliminin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalı,
- Gerilimi zamanla değişmemeli ve
- Belirli akım aralığında tersinir olmalıdır.

SHE'a alternatif olarak bu özelliklere sahip referans elektrot olması amacıyla Hg veya Ag gibi bir metal, metalin az çözünen tuzu ile kaplanır ve tuzun anyonunu içeren çözeltiye daldırılır. Laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilecek bu elektrotlara örnek olarak doygun kalomel referans elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrot (Ag/AgCl) verilebilir. Elektrokimyasal çalışmalarda Ag/AgCl elektrot en yaygın kullanılan referans elektrottur (Şekil 13) ve bu elektroda ait yarı-hücre tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Ag/AgCl referans elektrodunun sahip olduğu elektrot potansiyeli ise,

$$E = E^0_{AgCl/Ag} - 0,059 \log a_{Cl^-}$$

eşitliği ile hesaplanır. SHE'a göre Ag/AgCl referans elektrodunun potansiyeli 25⁰C 'de 0,199 V 'tur. Cr₂O₃ nanoyapılarının elektrokimyasal sentezinde ve Cr₂O₃ nanoyapılarının nanopartiküller ile elektrokimyasal dekorasyonunda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot referans elektrodu kullanılmıştır.



Şekil 13. Ag/AgCl referans elektrodu

Elektrokimyasal hücrelerde karşıt tepkimelerin yüzeyinde gerçekleştiği ve devreyi tamamlamak amacıyla kullanılan elektrot karşıt elektrottur. Genellikle Au ve Pt gibi inert metaller kullanılabileceği gibi çeşitli metal ve metal oksit yapılar da karşıt elektrot olarak seçilebilmektedir. Tez kapsamında gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarımızın tamamında Pt telden hazırlanan karşıt elektrot kullanılmıştır. Farklı şekillere sahip Pt karşıt elektrotlar Şekil 14’te gösterilmiştir.



Şekil 14. Farklı şekillerdeki Pt karşıt elektrotlar

Potansiyel kontrollü elektroliz yönteminde, çalışma elektrodunun potansiyeli referans elektroda karşı istenilen bir potansiyelde sabit tutulur ve elektrodpozisyon süresinin ayarlanması ile elektroaktif türlerin yüzeyde istenilen kalınlıkta elektrokimyasal olarak depozit edilmeleri sağlanabilir.

Kimyasallar

Bu tez kapsamında Cr_2O_3 nanoyapılarının elektrokimyasal sentezi, metal nanopartikülleri ile dekorasyonu ve hidrojen çıkış reaksiyonu uygulaması amacıyla yapılan çalışmalarda kullanılan kimyasalların listesi aşağıda verilmiştir.

- Krom klorür (CrCl_3) (Sigma-Aldrich)
- Amonyum klorür (NH_4Cl) (Sigma-Aldrich)
- Nikel sülfat (NiSO_4) (Sigma-Aldrich)
- Nikel (II) klorür (NiCl_2) (Sigma-Aldrich)
- Borik asit (H_3BO_3) (Sigma-Aldrich)
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Sigma-Aldrich)
- Hidroklorik asit (HCl) (Sigma-Aldrich)
- Sülfürik asit (H_2SO_4) (Sigma-Aldrich)
- Paladyum (II) nitrat ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) (Sigma-Aldrich)

Tavlama İşlemi

Cr_2O_3 metal oksit yapısının elektrokimyasal olarak sentezi için öncelikle elektrot yüzeyinde hidroksit türleri oluşturulmakta sonrasında oluşan metal hidroksit türlerinin ısıtılma tabi tutulması ile metal oksit formuna dönüşüm sağlanmaktadır. Dolayısı ile metal oksit oluşumun en önemli aşamalarından birisi de ısıtılma işlemi uygulama yani tavlama aşamasıdır. Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal teknik kullanılarak hazırlanan metal hidroksit yapılar ısıtıldığında yapısından su molekülleri çıkışı gerçekleştirerek metal oksite dönüşür bu sırada sentezlenen materyal amorf yapıda ise kristal yapıya geçebilir. Şekil 15'te laboratuvarımızda bulunan Protherm marka tavlama fırınının resmi verilmiştir. Tavlama fırınının kullanımı basit olup; cihaz üzerinde fırın iç sıcaklığını gösteren göstergeler bulunmaktadır. Ayrıca tavlama esnasında sistemden N_2 , Ar, He veya O_2 gibi gazlar geçirilebilmektedir.

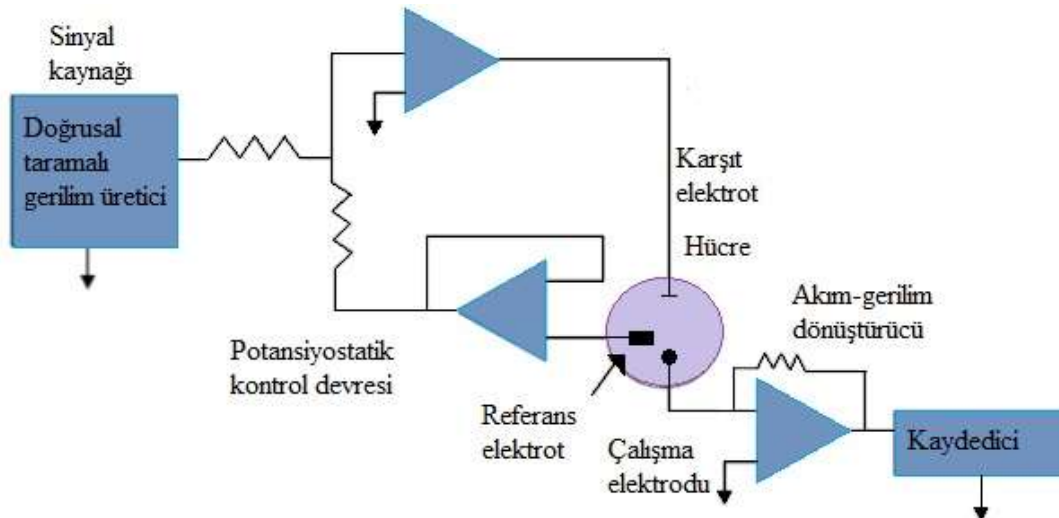


Şekil 15. Tavlama fırını resmi

Potansiyostat

Elektrokimyasal reaksiyonlar, kimyasal dönüşümlerin elektron transferi aracılığıyla yapıldığı işlemlerdir. Elektrokimyasal reaksiyon düzeneği için başta 3 elektrotlu elektrokimyasal hücre, çözücü, çözücüyü destekleyen elektrolit, elektrotlar, elektrokimyasal tekniğe göre sinyal üreten potansiyostat olmak üzere çeşitli araç ve gereçlere ihtiyaç duyulur.

Potansiyometre (potansiyostat), potansiyel ölçümünde kullanılan cihazdır. Bir potansiyostat çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşan elektronik aygıttır ve referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki voltaj farkını kıyaslar (Şekil 16). Potansiyostatta reosta (ayarlı direnç) hareket ettirilip hedeflenen potansiyel alınır. Bir voltamogram, reosta hareket ettirilerek çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyele karşılık oluşan akımı kaydederek elde edilmektedir.

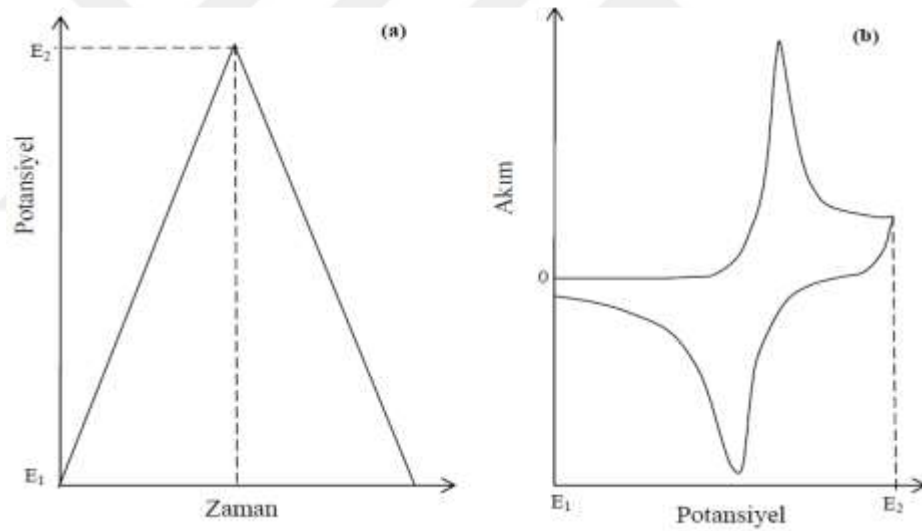


Şekil 16. Potansiyostat cihazının çalışma prensibi

Yöntem

Dönüşümlü Voltametri

Klasik elektrokimyasal yöntemler içinde en tanınmış olanı polarografi olmasına rağmen son yıllarda ucuz ve uygulama kolaylığı gibi nedenlerden dolayı en büyük gelişmeyi dönüşümlü voltametri göstermiştir. Dönüşümlü voltametri, CV, önemli ve yaygın olarak kullanılan bir elektroanalitik tekniktir. CV nicel analiz için nadiren kullanılmasına rağmen, yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının araştırılmasında, reaksiyon ara maddelerinin tespitinde, elektron transferi ve sonrasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi elde edilmesinde ve elektrotlarda oluşan ürünlerin takip reaksiyonlarında geniş uygulanabilirlik bulmuştur. Bu yüzden dönüşümlü voltametriye elektrokimyasal spektroskopi de denir. CV'de, akım ölçülürken uygulanan potansiyel önce bir yönde ve sonra diğer yönde doğrusal olarak taranır. Dönüşümlü voltamogramdaki karakteristik zirveler, elektrot yüzeyinin yakınında difüzyon tabakasının oluşumundan kaynaklanır. Bir CV deneyi, bir tam döngü, kısmi bir döngü veya birkaç döngü kullanabilir.



Şekil 17. Dönüşümlü voltametri uyarma sinyali (a) ve kaydedilen dönüşümlü voltamogram (b).

CV tekniğinin en önemli avantajlarından biriside tarama hızının değiştirilmesidir ve farklı tarama hızlarına bağlı olarak elektrot yüzeyinde meydana gelen adsorbsiyon veya difüzyon olayları ile elektrotta oluşan ara ürünlerin kararlılıkları hakkında bilgi elde edilebilir. Bununla birlikte ileri ve geri yönde tarama (yani hem anodik hem de katodik potansiyel değişimi) yapılarak elde edilen piklerden reaksiyon mekanizması aydınlatılabilir ve ileri yöndeki pik kullanılarak kinetik parametreler hesaplanabilir. Ayrıca kaydedilen voltamogramların görünümü elektrot yüzeyinde gerçekleşen tepkimelerin tersinir (dönüşümlü), tersinmez (dönüşümsüz) veya yarı tersinir (yarı dönüşümlü) olma durumları hakkında bilgi

verir. Laboratuvarımızda CV ölçümleri oda sıcaklığında 100 mV/s tarama hızında Gamry Reference 600+ potansiyostat cihazı kullanılarak kaydedilmiştir.

Doğrusal Taramalı Voltametri

Doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve dönüşümlü voltametri (CV), organik ve inorganik türlerin redoks reaksiyonlarını incelemek için en yaygın kullanılan voltametrik tekniklerdir çünkü verilerin elde edilmesi ve yorumlanmasında yalnızca makul bir zaman ve çaba harcayarak elektrokimyasal süreçlerde yer alan adımlar hakkında bilgi sağlama becerilerinde benzersizdirler. Bu elektroanalitik yöntemler, basit ve ucuz enstrümantasyon gerektirir ve yalnızca bir redoks işleminin tipik elektrokimyasal miktarları hakkında bilgi sağlamakla kalmaz, aynı zamanda yük transfer aşamalarıyla birleştirilmiş kimyasal reaksiyonlar hakkında da bilgi sağlar. Bunun nedeni, elektrotun, yüzeyini çevreleyen küçük bir çözelti katmanında reaktif türler üretmek için bir araç olarak kullanılabilmesidir. Ayrıca, ilgili yanıtlar elektrot stimülasyonundan birkaç milisaniye sonra elde edilebildiğinden, çok hızlı reaksiyonları içeren mekanizmaları incelemek için kullanılabilirler, böylece kısa ömürlü geçici ara ürünlerin bile tespit edilmesine izin verilir.

Hem LSV hem de CV'de küçük ($<0,1 \text{ cm}^2$) bir sabit çalışma elektrodu, yüklü reaktanların ve ürünlerin göçünü bastırmak için fazla miktarda destekleyici elektrolit içeren karıştırılmamış bir çözeltiye daldırılır, böylece elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine ve elektrot yüzeyinden herhangi bir şekilde transfer edilmesi sadece difüzyon yoluyla meydana gelir.

LSV tekniği CV tekniği gibidir ancak burada potansiyel E1 başlangıç potansiyelinden E2 potansiyeline tek yönlü olarak değiştirilir. LSV tekniğinde potansiyelin zamana göre doğrusal değişimi incelenir ve bu değişim akım-potansiyel ($i-E$) eğrisi şeklinde kaydedilir. Elektrot potansiyeli E1 potansiyelinden değiştirilmeye başlandığında indirgenme/yükseltgenme tepkimesi de gerçekleşmeye başlar ve buna bağlı olarak akım sürekli bir şekilde sistemden geçer. Potansiyel E2 değerine doğru değiştirildikçe indirgenen/yükseltgenen maddenin yüzey derişimi düşer, akım artar. Potansiyel E1 potansiyelini geçince yüzey derişimi yaklaşık sıfır olur, indirgenen maddenin yüzeye olan kütle transferi maksimuma çıkar. Daha sonra azalma etkileri ortaya çıkmaya başlayınca bu hız tekrar inmeye başlar. Bunun sonucunda da voltamogramda pik oluşur.

Tafel polarizasyon eğrileri

Sulu çözeltilerden elektroliz yöntemi ile hidrojen çıkış reaksiyonu (HER), hidrojen üretimi için en çok kullanılan ve en fazla çalışılan yöntemdir. HER birden fazla basamakta gerçekleşebilir ve tepkime mekanizmasının belirlenmesi için Tafel polarizasyon eğrileri

kullanılır. Tepkimede hız belirleyen basamak Tafel eğiminden yararlanılarak ileri ve geri yöndeki hız sabitlerinin hesaplanması ile bulunmaktadır. HER tepkimesi için kinetik hesaplamalarda Tafel eğimine ek olarak değişim akım yoğunluğu (i_0) değeri de değerlendirilmektedir. Tafel eşitliğinden faydalanılarak hem Tafel eğimi hem de değişim akım yoğunluğu hesaplanabilmektedir. Butler-Volmer eşitliğinin basitleştirilmiş gösterimi olan Tafel eşitliğinde, akım ile potansiyelin ilişkisi incelenir. Tafel eşitliği en basit şekli ile;

$$\eta = a + b \log i$$

Eşitliği ile gösterilir. Bu eşitlikte;

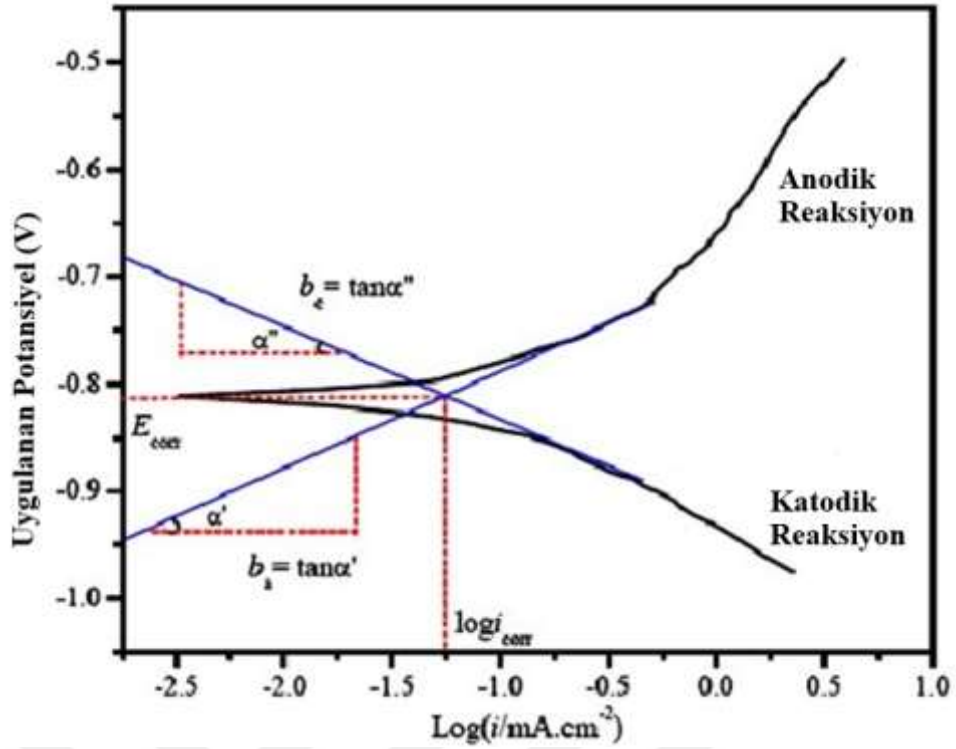
$$a = - \left[\frac{RT}{(1 - \alpha)nF} \right] \ln i_0$$

$$b = \left[\frac{RT}{(1 - \alpha)nF} \right]$$

ile hesaplanır.

Bu eşitlikte aşırı gerilim η , Tafel sabiti a ve Tafel eğimi ise b ile kısaltılmıştır. Tafel denklemi kullanılarak hesaplanan eğim; elde edilen akım değerinin 10 katlık artış gösterdiği potansiyel aralığından hesaplanır ve tepkimedeki hız belirleyen basamak hakkında bilgi verir. Tafel eğiminin birimi mV/dec'dir. HER için bu eğim değeri 120 mV/dec olursa mekanizma Volmer mekanizması, 30 mV/dec olursa Tafel mekanizması ve 40 mV/dec olursa da Heyrovsky mekanizması üzerinden gerçekleşir.

Anodik ve katodik reaksiyonlar için Tafel polarizasyon eğrileri Şekil 18'de verilmiştir.



Şekil 18. Anodik ve katodik reaksiyonlar için Tafel polarizasyon eğrileri

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal bir hücreye uygulanan sinüsoidal potansiyel uyarma sinyaline, frekansın fonksiyonu olarak cevap veren alternatif akım metodudur. EIS; korozyon, pil, elektrokaplama ve elektroorganik sentez gibi birçok elektrokimyasal sürecin kinetik incelemesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sağlam bir teorik geçmişe ve yerleşik deneysel süreçlere sahip olan bu teknik; çift katman kapasitansı, faradik kapasitans, elektrolit direnci ve yük aktarım direnci gibi önemli elektrokimyasal bilgilerin elde edilmesi açısından oldukça önemlidir. EIS tekniğinin en büyük avantajı, elde edilen deneysel sonuçların simüle edilmesi ile elektrokimyasal hücreye bir elektronik modelin uygulanabilmesidir. Uygulanan elektronik devre modeli aracılığı ile elektrokimyasal sistem karakterize edilebilmektedir. EIS’de elde edilen deneysel veriler ile tasarlanan eşdeğer devre modeli uyumlu ise elektrodun yüzey özellikleri veya gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarını aydınlatmada EIS oldukça etkili olan bir yöntemdir. Dönüşümlü voltametri ile EIS karşılaştırıldığında; EIS’de biriktirilen film yoğunluğu ve elektron transfer kinetiği daha iyi değerlendirilebilir böylece modifiye elektrotların yüzey özellikleri hakkında daha etkili bir yöntemdir.

X Işını Kırınımı

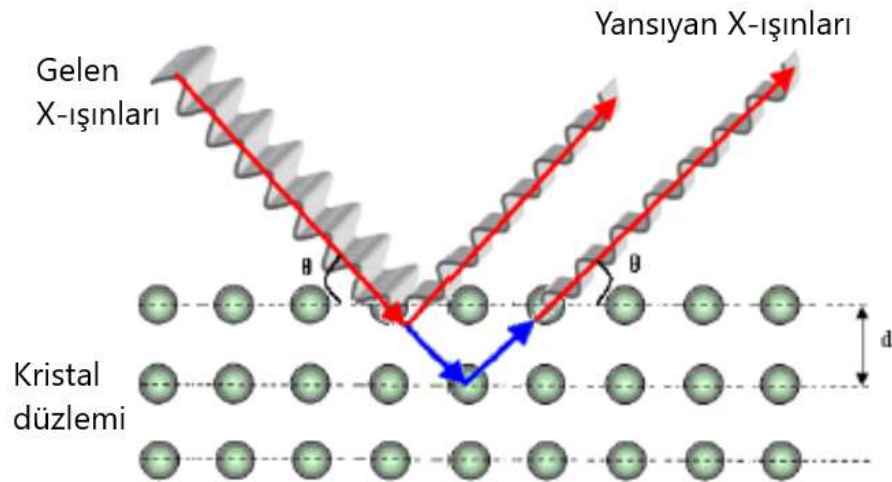
X ışını kırınımı (XRD) tekniği materyallerin kimyasal bileşimi ve numunenin amorf veya kristal yapıda bulunması hakkında bilgi veren, numuneye herhangi bir şekilde zarar

vermeyen ve analiz için vakum gerektirmeyen bir tekniktir. XRD spektrumunda sabit dalga boyunda monokromatik x-ışını demeti kullanılır ve bu ışın belirli bir açı (teta açısı) ile kristale yansıtılırsa ışın kristal tabakaları arasında belirli bir yol kat eder ve kristal düzleminde ayrılırken kırınımına uğrar. Monokromatik ışın elde edebilmek amacıyla Ag (0.55941 Å); Mo (0.7093 Å); Cu (1.540598 Å); Ni (1.65791 Å); Co (1.78897 Å); Fe (1.93604 Å); Cr (2.2897 Å) gibi farklı x-ışını kaynakları kullanılır.

Bir x-ışını demetinin kristal düzleminde ilerlemesine bağlı olarak kristal tabakaları arası mesafe 1922 yılında Sir W.L. Bragg tarafından geliştirilen Bragg Kanunu kullanılarak hesaplanabilir. Bu kanun aşağıdaki eşitlik ile gösterilmektedir:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

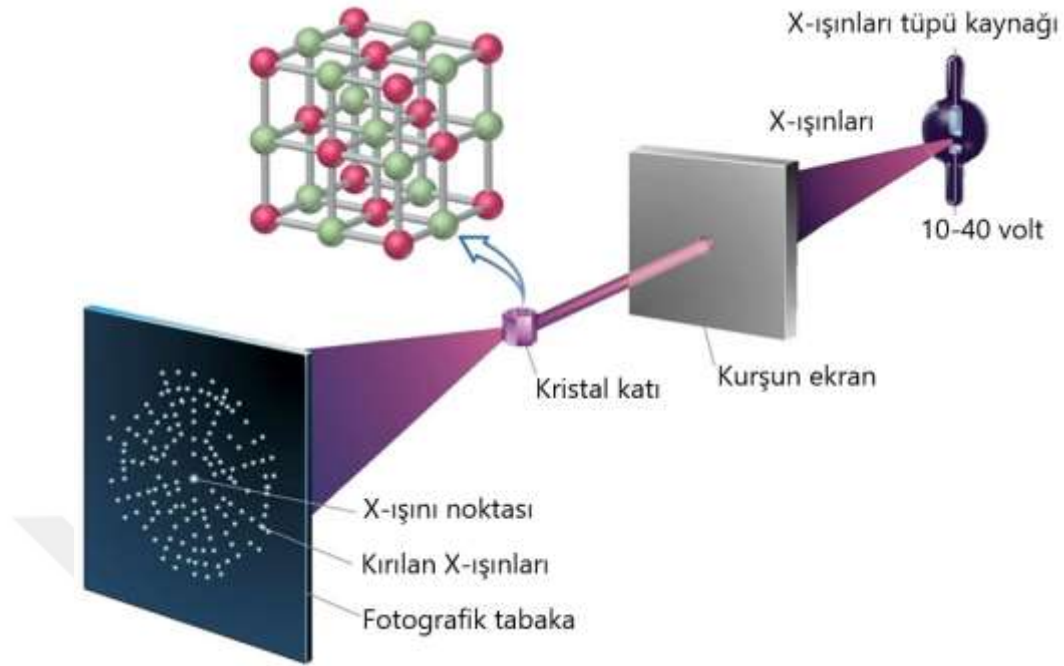
Bu eşitlikte; λ kullanılan x-ışınının dalga boyunu, n pozitif tam sayıyı, d tabakalar arası mesafeyi ve θ kırınım açısını ifade etmektedir. XRD tekniğinde θ açısı değiştirilerek kırınımına uğramış ışınların açısal pozisyonları her tabaka arasında farklılık sergiler. X-ışınlarının kristal tabakaları arasında ilerlemesi Şekil 19'da şematize edilmiştir. Farklı fazlardan oluşan bir yapı söz konusu olduğunda numuneye ait farklı kırınım desenleri elde edilir. X ışını kırınımı ilkesi sayesinde araştırılan materyal hakkında çok sayıda yapısal, fiziksel ve kimyasal bilgi elde edilebilir.



Şekil 19. X-ışınının kristal tabakaları arasında ilerlemesi

Şekil 20'de XRD cihaz bileşenleri gösterilmektedir. Bir XRD cihazında temel olarak; bir monokromatik x-ışını kaynağı, x-ışını demetinin numuneye göre geliş açısını değiştirmek

için döner bir tabla, elde edilen sinyalin algılanması için bir dedektör ile x-ışını demetini odaklamak ve monokromatik özelliklerini iyileştirmek için bir optik sistem bulunur.



şekil 20. XRD cihaz bileşenleri

Son yıllarda nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte nanomateryal karakterizasyonunda XRD kullanımı artış göstermiştir. Özellikle sentezlenen metal oksit nanoyapılarının analizinde XRD çok kullanışlıdır. Tez kapsamında sentezlenen Cr_2O_3 nanoyapılarının kristal yapılarının aydınlatılmasında, metal/metal hidroksit/metal oksit yapılarının farkının kırınım açısına bağlı olarak ayrıştırılmasında ve Cr_2O_3 nanoyapılarının yüzeyinde dekore edilmiş nanopartiküllerin analizinde XRD tekniğinden faydalanılacaktır.

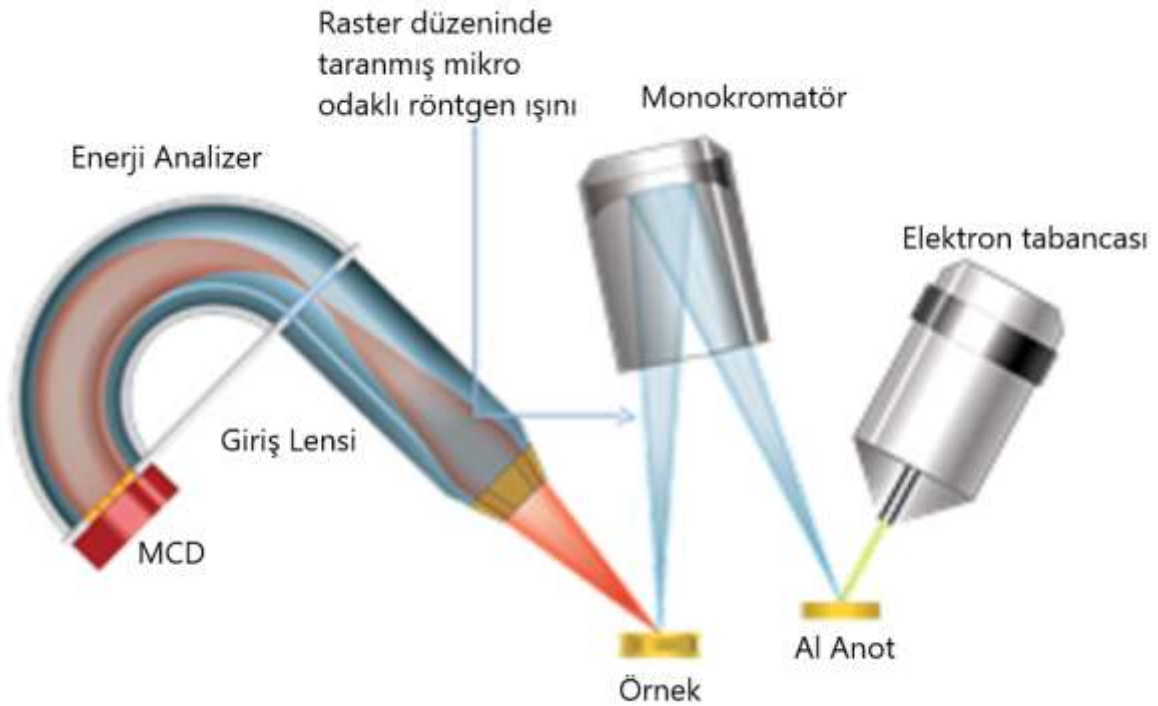
X Işını fotoelektron spektroskopisi

X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)'in temeli 1887 yılında Hertz tarafından keşfedilen fotoelektrik etkiye dayanmakla birlikte esas İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra analiz aracı olarak kullanılmıştır. Günümüzde kullanılan XPS cihazını Kai Siegbahn ve araştırma grubu geliştirmiş ve bu çalışmalarından dolayı 1981 yılında Nobel Fizik dl kazanmıştır. XPS tekniği Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılmıştır. XPS tekniğinin yüzey olayları ile ilgili katalizör, korozyon ve yarıiletken gibi çok çeşitli uygulamaları vardır.

XPS tekniğinde yüzey analizi gerçekleştirilirken madde vakum altında monokromatik x-ışınları ile ışımaya maruz bırakılır ve bu esnada salınan elektronların enerjisi ölçülür. Elektronların kinetik enerjisi her element için kendine özgüdür. Katılarda ortalama serbest elektron yolu çok küçük olduğu için, tespit edilen elektronlar en az birkaç atomik tabakadan

kaynaklanır ve XPS'i kimyasal analiz için benzersiz bir yüzey duyarlı teknik yapar. Ayrıca XPS tekniği elementlerin bağlanma enerjisi değerleri kullanılarak kalitatif analizi mümkün kılarken pik altında kalan alanları sayesinde de kantitatif analize imkân sağlar.

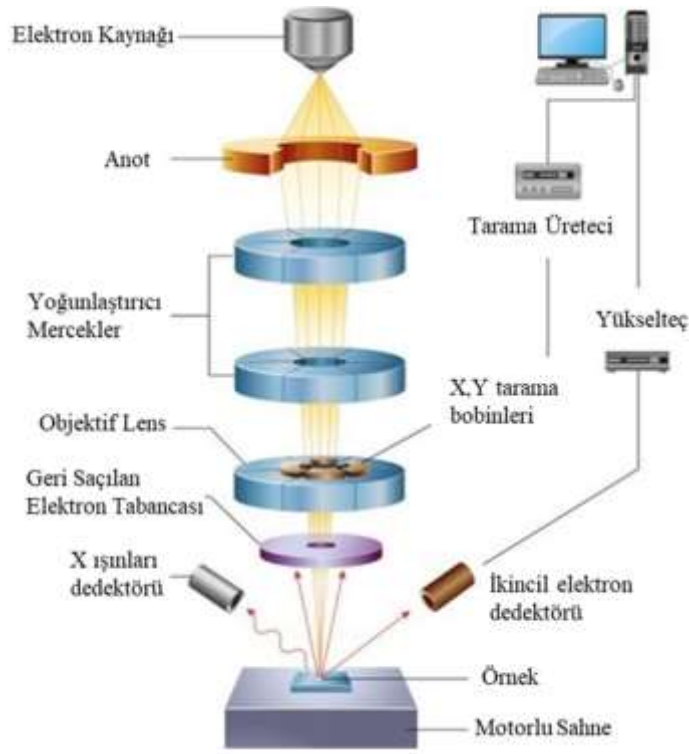
XPS tekniği daha önceden bilinmesine rağmen gelişimine günümüzde de devam etmektedir. Diğer spektroskopik teknikler ile kıyaslandığında XPS; yüzey duyarlı olması ve yüzey katmanları ya da ince film yapıları hakkında bilgi sağlaması açısından eşsiz özelliklere sahiptir. XPS cihazının çalışma prensibi Şekil 21'de verilmiştir.



Şekil 21. XPS cihazının çalışma prensibi

Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ilk olarak 1942 yılında Zworykin ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır ve bu tekniğin temeli elektron demeti ile numunenin etkileşimine dayanır. Bu teknikte elektronlar hem yüzey morfolojisinin incelenmesinde ışın demeti kaynağı olarak hem de yüzeyden görüntü elde edilmesinde sinyal gücü olarak kullanılırlar. SEM tekniği yüzeye zarar vermeyen tahribatsız bir tekniktir. SEM cihazı optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel bileşen kısmından oluşmaktadır ve SEM cihazının bu bileşenleri Şekil 22'de gösterilmiştir.



Şekil 22. SEM cihazı bileşenleri

Şekil 22’de gösterildiği gibi SEM, yüksek enerjiye odaklanmış bir elektron demeti kullanarak belirli bir numune bölgesi ile etkileşir. Numuneye çarpan elektronlar, armut biçimli etkileşim oylumunda saçılmış şekildedir. Elektronların çok az bir kısmı yüzeyden kaçabilmekte ve neticede SEM görüntüsünü oluşturan topografik ve bileşimsel kontrast verisini oluşturmaktadır. Elektron ışınının odaklanmış kalmasını ve havadaki parçacıklarla etkileşmemesini sağlamak için numune vakum altındadır. Elektron demeti numuneye çarptığında, yüzey topografyasına dayalı bir görüntü sağlamak için numuneden ikincil elektronların salınmasına neden olur. En yaygın olarak kullanılan iki dedektör, İkincil elektron dedektörü (SED) ve geri saçılan elektron (BSE) dedektörüdür. Elektronlar, bir görüntü oluşturmak için dedektörle etkileşime girer.

Bu güçlü elektron mikroskobu, 500.000 kata kadar büyütme kapasitesine sahiptir. SEM analizi, yalnızca büyütme gücünün çok artması nedeniyle değil, aynı zamanda alan derinliğindeki artış nedeniyle de optik mikroskopiden daha güçlüdür. Günümüzde SEM, iyi yapılandırılmış elektron tabancası kaynağı, elektron optikleri ve algılayıcıları sayesinde 1 nm çözünürlüklü 10 kattan 1 milyon kata kadar beş adet büyütme derecesine ulaşabilmektedir. Numune hazırlamadaki basitliği, diğer yüzey analiz teknikleri ile karşılaştırıldığında dikkat çekici bir avantajdır.

Tez kapsamında SEM cihazı kalem ucu elektrot yüzeyinde Cr_2O_3 ve metal nonapartiküllerinin elektrokimyasal sentezinden sonra elektrot yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimlerin belirlenmesi amacıyla kullanılacaktır.

Enerji dağılım spektroskopisi

SEM analizi ile değerlendirilen numune bölgesi, enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılarak numune bölgesini oluşturan belirli unsurları belirlemek için de analiz edilebilir. X ışınları, numunede bulunan elementlere özgü benzersiz bir enerji imzası taşıyan numunenin yüzeyinden de salınır. Bu x-ışınları, numune hakkında temel bilgi vermek için EDS dedektörü ile tespit edilir. EDS, numunenin kimyasal bileşimi hakkında veri sağlar ve SEM mikrograflarında gözlemlenen özellikler hakkında ek veriler sağlar. Bu kombine teknik, SEM-EDS veya SEM-EDX analizi olarak da adlandırılır.

SEM-EDS analizi, parçacık boyutlarını ve temel bileşimi belirlemek için harika bir yöntemdir. Aynı zamanda nano karakterizasyonu gerçekleştirmek için analitik bir tekniktir. SEM analizi, bir filmin kalınlığını belirlemek için film tabakası analizinin bir parçası olarak gerçekleştirilebilir. Sadece bu değil, EDS ile birlikte kullanıldığında, her katman arasında farklı kimyasal bileşimleri karşılaştırmak mümkündür. Filmlerin topografyası bazen bir örnekteki film katmanlarının sayısını maskeleyebilir; temel haritalama, diğer yöntemlerle görünmeyen katmanları gösterebilir.

Kontaminasyon analizi, dolgu içeriğinin belirlenmesi, arıza analizi, adli mühendislik ve fraktografi de EDS ile ayrıştırılan SEM analizinin çok değerli olduğu diğer yaygın durumlardır. Ek olarak SEM/EDS; fraktografi, gevrekleşme, korozyon analizi ve alaşım bileşimleri gibi metal testleri için kullanılan bir tekniktir. Bu tür bir analizin yapılabilmesi için numunenin katı bir malzeme olması gerekir, sıvılar veya gazlar üzerinde gerçekleştirilemez. İletken olmayan numuneler, elektronik şarjı önlemek için altınla kaplanmalıdır. Ayrıca, aşırı gaz çıkışı cihaz performansına zararlı olabileceğinden, numunelerin uçucu içeriği üzerinde sınırlamalar vardır.

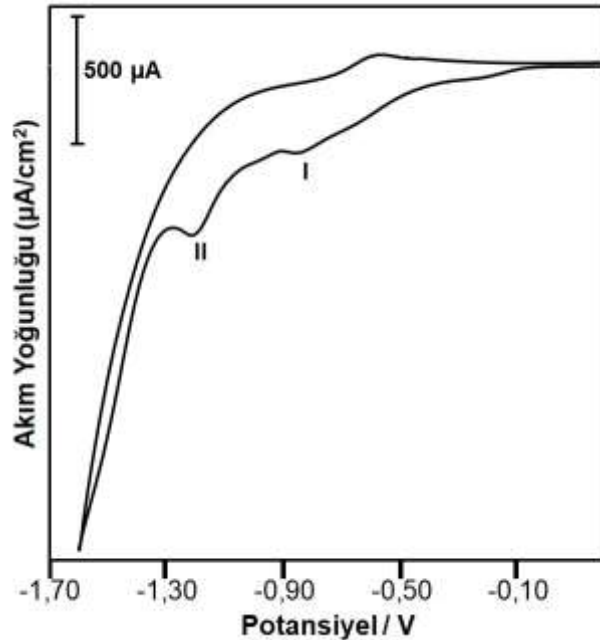
Gerçekleştirilen tez kapsamında EDS analizi elektrot yüzeyinde elementel boyutta kirliliklerin tespiti, Cr_2O_3 oranlarının kullanılması ile elementel birleşim oranlarının belirlenmesi ve metal nanopartiküllerinin elektrot yüzeyinde mevcudiyetlerinin araştırılmasında kullanılmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Cr₂O₃ Nanoyapılarının Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu

Elektrokimyasal çalışmalara başlamadan önce ilk olarak kalem ucu elektrot (PGE) yüzeyinde bulunması muhtemel kirliliklerin giderilmesi amacıyla temizlenmiştir. Bu amaçla; Faber Castell marka 0.7 mm 75 cm uç eşit boyda üç parçaya bölündü. Bölünen uçlar bir beherde önce etanolde sonra saf su içerisinde 15 dk sonikatörde sonike edildi. Sonike edilen elektrotlar özel kurulum kağıtları ile kurulandıktan sonra krokodile tutturuldu. Tutturulan elektrot teflon bant ile sıkı bir şekilde sarıldı. Son olarak PGE çözeltiye daldırılmadan önce saf su ile tekrar yıkandı.

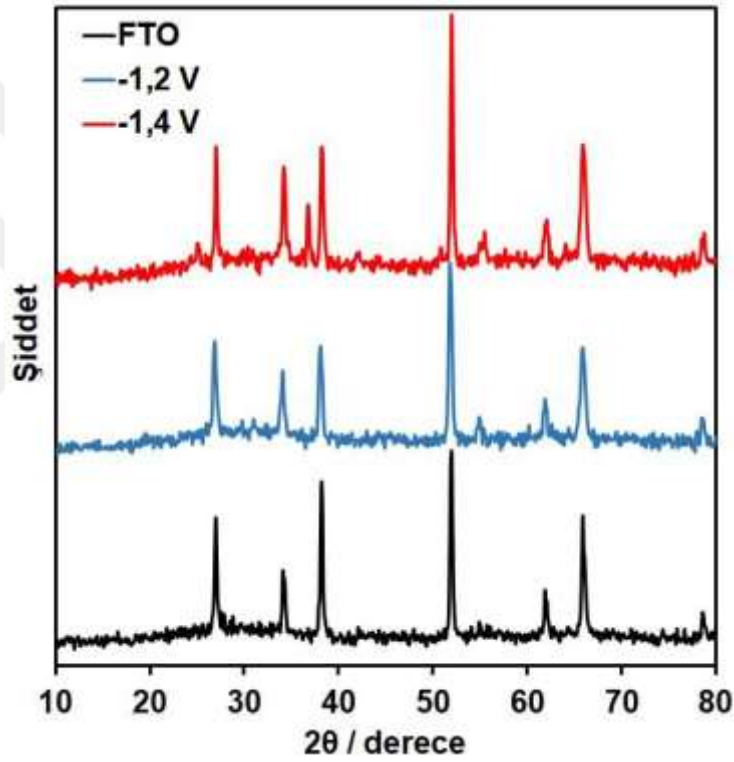
Bu tez kapsamında Cr₂O₃ hazırlanması için çözelti ortamı olarak 5 mM CrCl₃ ve 50 mM NH₄Cl içeren elektrolit tercih edildi. Bu elektrolit ortamında PGE elektrot ile +200 mV'dan -1600 mV'a 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram alındı ve bu voltamogram Şekil 23'te gösterilmiştir. Kaydedilen dönüşümlü voltamogramda iki adet pik elde edilmiştir. Bu piklerden birinci pikin Cr⁺³ türlerinin Cr⁺²'ye indirgenmesine, ikinci pikin ise Cr⁺² türlerinin Cr⁰'a indirgenmesine karşılık geldiği belirtilmektedir (Online et al., 2014).



Şekil 23. PGE elektrodun 5 mM CrCl₃ ve 10 mM NH₄Cl çözeltisi içinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.

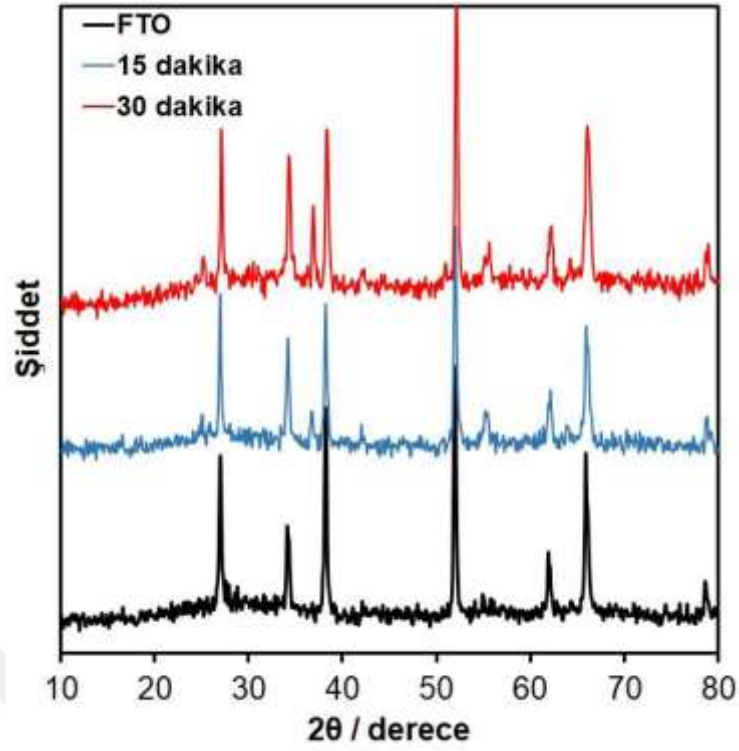
Şekil 23'te verilen voltamograma göre farklı depozisyon potansiyellerinde ve sürelerinde elektrokimyasal biriktirme yapılmış ve karakterizasyon amacıyla XRD spektrumu

alınmıştır. PGE elektrot yüzeyinde yapılan karakterizasyonda PGE elektrodun kırınım piklerinin Cr_2O_3 'e ait olan pikleri baskılamasından dolayı FTO elektrot yüzeyinde XRD karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. FTO elektrot yüzeyinde alınan voltamograma göre -1,2 V ve -1,4 V sabit potansiyellerde 30 dakika süre ile Cr_2O_3 depozisyonu gerçekleştirilmiş ve sonrasında sentezlenen elektrotlar $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süre ile tavlannmıştır. Farklı potansiyellerde hazırlanan numunelere ait XRD spektrumları Şekil 24'te verilmiştir. Bu spektrumlar karşılaştırıldığında; -1,2 V'ta depozisyon yapılan numuneye ait XRD spektrumunda FTO'ya ait kırınım piklerinden başka herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bununla birlikte; depozisyon potansiyeli -1,4 V olarak uygulandığında yaklaşık $2\theta=37^\circ$ 'de gözlenen Cr_2O_3 'in (111) kristal yönelimine karşılık gelen kırınım piki elde edilmiştir.



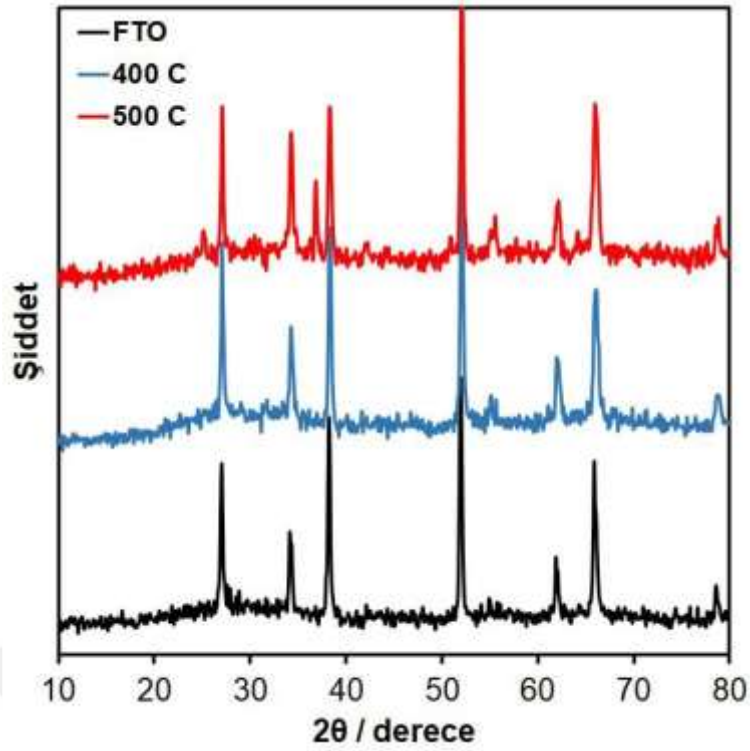
Şekil 24. Farklı depozisyon potansiyellerinde FTO yüzeyinde hazırlanan Cr_2O_3 nanoyapılarının XRD spektrumları

Elektrokimyasal sentezde etkili olan en önemli parametrelerden birisi de depozisyon süredir. Artan depozisyon süresine bağlı olarak elektrot yüzeyindeki depozitin kalınlığı da artmaktadır. -1,4 V sabit potansiyelde 15 dakika ve 30 dakika süre ile hazırlanan numunelerin XRD spektrumları Şekil 25'te verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde FTO elektrottan farklı olarak özellikle 30 dakikalık depozisyon için 37° 'deki kırınım piki net bir şekilde elde edilmiştir. Bu nedenle Cr_2O_3 'in elektrokimyasal sentez şartı olarak -1,4 V ve 30 dakika depozisyon süresi seçilmiştir.



Şekil 25. Farklı depozisyon sürelerinde FTO yüzeyinde hazırlanan Cr_2O_3 nanoyapılarının XRD spektrumları

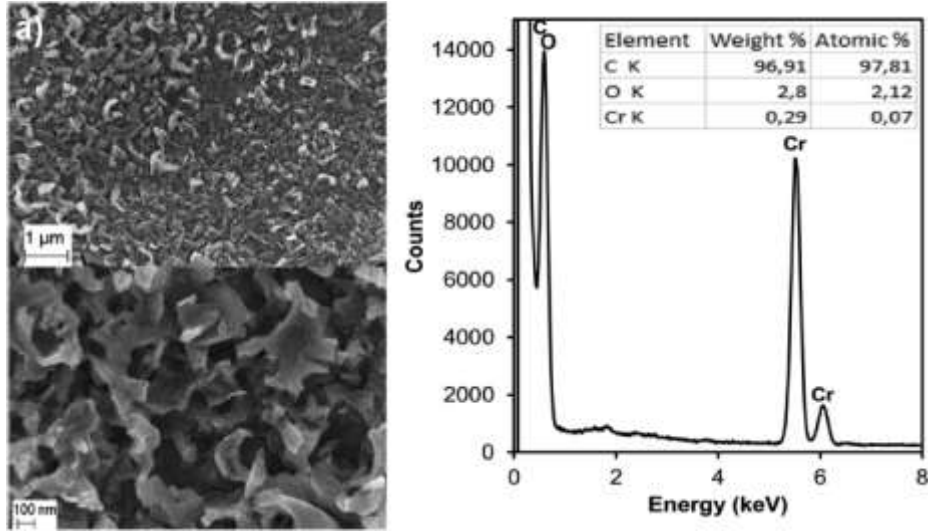
Cr_2O_3 nanoyapılarının elektrokimyasal sentezi sırasında çalışma elektrodu üzerinde öncelikle $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (krom hidroksit) türlerinin oluşumu sağlanmıştır. Sonrasında $\text{Cr}(\text{OH})_3$ türlerinin oksit formuna dönüşümünün sağlanması amacıyla numuneye farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Tavlama sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla elektrot yüzeyinde sentezlenen Cr_2O_3 nanoyapıları 400 °C ve 500 °C’de tavllanmış ve XRD spektrumları alınmıştır (Şekil 26). Bu spektrumlara göre 500 °C’de tavlama yapılan numunede Cr_2O_3 formuna dönüşüm gerçekleşmiş ve Cr_2O_3 ’e ait kırınım piki gözlenmiştir.



Şekil 26. Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanan Cr_2O_3 nanoyapılarının XRD spektrumları

Farklı depozisyon potansiyelleri, süreleri ve farklı tavlama sıcaklıklarında hazırlanan Cr_2O_3 nanoyapılarının yapılan XRD analizlerine göre; Cr_2O_3 'in elektrokimyasal sentezi için -1,4 V depozisyon potansiyelinde 30 dakika süre ile depozisyon yapılmasının ve 500 °C tavlama sıcaklığında 1 saat süre ile ısıtıl işlem tabi tutulması gerektiği belirlenmiştir.

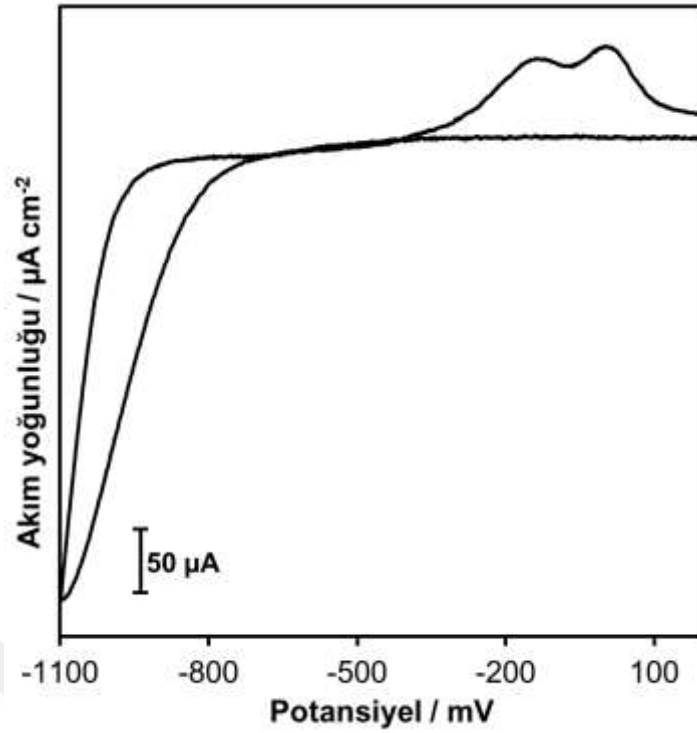
PGE elektrot yüzeyinde Cr_2O_3 nanoyapılarının elektrokimyasal sentezinden sonra yüzeyde meydana gelen morfolojik değişimleri incelemek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 27). Farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntülerinde PGE yüzeyinde Cr_2O_3 yapılarının büyüdüğü ve yüzeyi kapladığı görülmektedir. EDS spektrumu ise elementel boyutta Cr ve O elementlerine ek olarak substrattan kaynaklanan C piklerini içermektedir. EDS spektrumu da PGE yüzeyinde Cr_2O_3 yapılarının varlığını doğrulamıştır.



Şekil 27. PGE elektrot yüzeyinde depozit edilen Cr₂O₃ yapılarının SEM görüntüleri ve EDS spektrumu

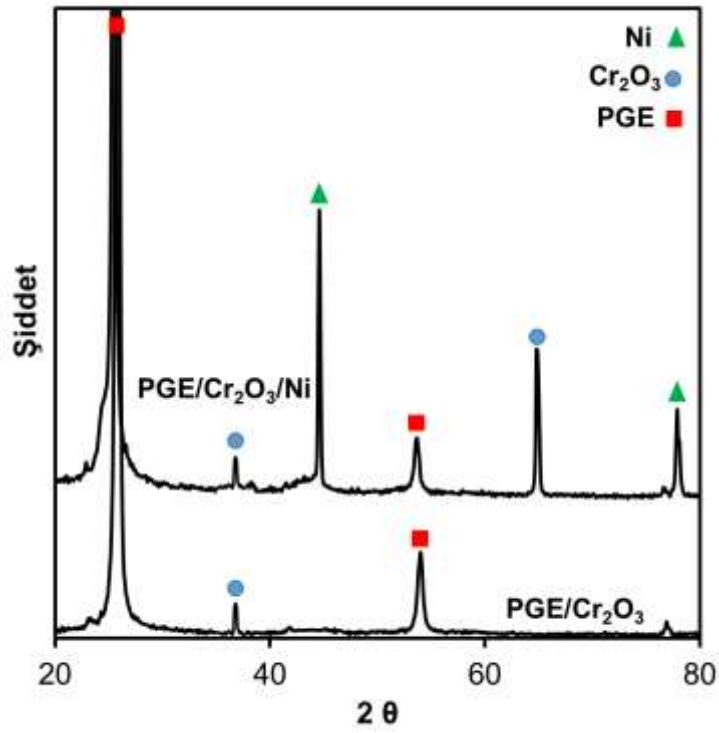
Cr₂O₃ Nanoyapılarının Nikel Nanopartikülleri ile Elektrokimyasal Dekorasyonu ve Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında Cr₂O₃ nanoyapılarının elektrokimyasal olarak nikel nanopartikülleri ile dekorasyonu için literatürde Watts elektroliti olarak bilinen 20 mM NiCl₂ (nikel klorür), 12 mM NiSO₄ (nikel sülfat) ve 72 mM H₃BO₃ (borik asit)'ten oluşan pH'sı 4,38 olan çözelti karışımı kullanılmıştır. -1,4V'ta 30 dakika süre ile elektrokimyasal olarak biriktirilmiş ve sonrasında 500 °C'de 1 saat tavllanmış Cr₂O₃ modifiye PGE elektrot (PGE/Cr₂O₃) kullanılarak Ni çözeltisinde voltamogram alınmıştır (Şekil 28). Bu voltamogram incelendiğinde yaklaşık -700 mV'tan sonra Ni nanopartiküllerinin elektrot yüzeyinde depozit olabileceği görülmüştür. Bu nedenle, Ni nanopartiküllerinin yüzeyde yığın bir şekilde birikmesini önlemek amacıyla -750 mV'ta farklı sürelerde depozisyonlar gerçekleştirilmiştir. En yüksek HER aktivitesinin görüldüğü depozisyon süresi 15 dakika olduğundan bu süre ile Ni nanopartiküllerinin depozisyonu yapılmış ve bu şartlarda hazırlanan numuneler karakterize edilmiştir. PGE/Cr₂O₃ elektrodu Ni nanopartikülleri ile dekore edildikten sonra PGE/Cr₂O₃/Ni şeklinde isimlendirilmiştir.



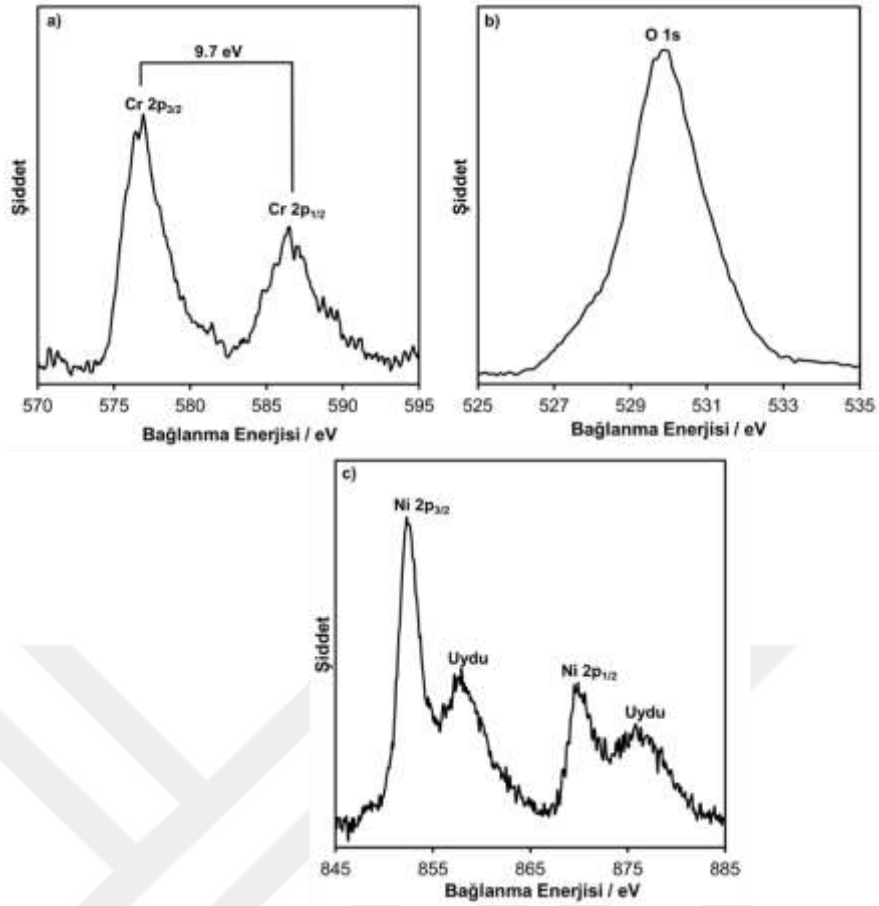
Şekil 28. Ni^{+2} çözeltisi içinde PGE/ Cr_2O_3 elektrodunun dönüşümlü voltamogramı

Elektrokimyasal teknik kullanılarak hazırlanan PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrotların yapısal ve morfolojik karakterizasyonları XRD, XPS, SEM ve EDS teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 29). PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrot için alınan XRD spektrumunda PGE, Cr_2O_3 ve Ni olmak üzere üç temel pik grubu bulunmaktadır. XRD spektrumunda 36.9, 44.6, 64.9 ve 77.9 ° 'de gözlenen kırınım pikleri sırasıyla Cr_2O_3 (110), Ni (111), Cr_2O_3 (300) ve Ni (220) düzlemlerinden gelen yansımalarla atfedilebilmektedir. Ayrıca XRD spektrumundan PGE/ Cr_2O_3 elektrot yüzeyine Ni nanopartiküllerinin elektrokimyasal depozisyonu esnasında elektrot yüzeyinin zarar görmediği ve kristal yapısında değişiklik olmadığı görülmektedir.



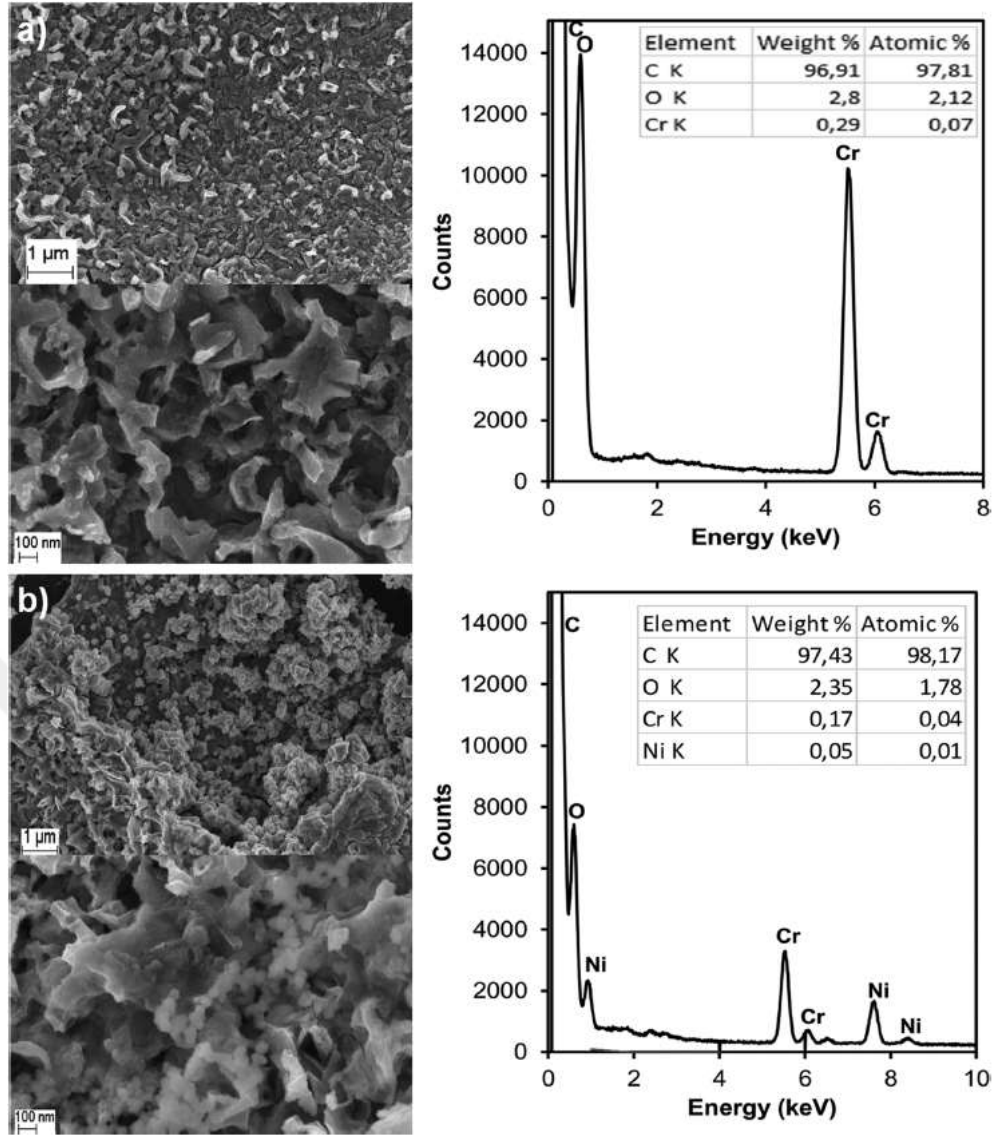
Şekil 29. PGE/Cr₂O₃ ve PGE/Cr₂O₃/Ni elektrotlarının XRD spektrumları.

Sentezlenen Cr₂O₃'in metal oksit yapısına karşılık gelen bağlanma enerjisi ve Ni'in metal bağına karşılık gelen bağlanma enerjisinin tespiti için XPS karakterizasyonu yapılmıştır. Cr, O ve Ni bölgelerinin X-ışını spektrumları 0,1 eV enerji çözünürlüğü ile kaydedilmiştir ve bu bölgelerin XPS spektrumları Şekil 30'de gösterilmiştir. Cr₂O₃'ün Cr 2p_{3/2} ve Cr 2p_{1/2} değerlik durumları için sırasıyla 576,9 ve 586,6 eV'de iki ana tepe gözlenmiştir (Şekil 30.a). Cr 2p_{3/2} ve Cr 2p_{1/2} pikleri arasında ~9,7 eV'luk fark literatürde de mevcut olup Cr₂O₃ oluşumunu desteklemektedir (Literatürde mevcut olan bir çalışmada Cr için XPS spektrumu alınmış olup Cr 2p_{3/2} ve Cr 2p_{1/2} tepeleri için 578 eV ve 585 eV'lik karşılık gelen bağlanma enerjileriyle ilgilidir (Al-Hada et al., 2021). Metal oksitler için önemli olan bir diğer bilgi de O1s bölgesi için alınan XPS spektrumudur. O1s bölgesi de metal oksit veya hidroksit ayrımının tespiti için kullanılabilir. O1s için kaydedilen XPS spektrumunda, Cr₂O₃'teki kafes oksijene karşılık gelen 530.0 eV'de bir tepe görülmüştür (Şekil 30.b). Ek olarak O1s spektrumunda 533 eV'de adsorbe edilmiş hidroksiller ve yüzey kusur zirveleri ile ilgili pikin gözlenmemiş olması oksit formu oluşumunu teyit etmektedir. Ni 2p bölgesine ait XPS spektrumunda Ni'in metalik duruma ilişkin iki ana Ni 2p_{3/2} (852.3 eV'de) ve Ni 2p_{1/2} (869.5 eV'de) tepe noktası elde edilmiştir (Şekil 30.c). Ek olarak 857.9 ve 876.3 eV'de metalik Ni'i destekleyen iki uydu zirvesi de gözlenmiştir.



Şekil 30. PGE/Cr₂O₃/Ni elektrot için Cr 2p (a), O 1s (b) ve Ni 2p (c) bölgelerine ait XPS spektrumları.

PGE/Cr₂O₃ elektrot yüzeyinde Ni nanopartikülleri biriktirildikten sonra yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimleri incelemek için SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 31). Karşılaştırma amaçlı PGE/Cr₂O₃ elektrodunun SEM görüntüsü de eklenmiştir (Şekil 31.a). Bu SEM görüntüleri karşılaştırıldığında; Ni'in PGE/Cr₂O₃ yüzeyinde elektrodepozisyonunu takiben, yüzeyde daha küçük ve homojen nanopartiküller gözlenmiştir. Ayrıca Cr₂O₃ yapılarının kabuk görünümünün korunması yüzeyde istenilen yoğunlukta Ni depozisyonunun bulunduğunu yani yığın bir Ni birikmesinin olmadığını göstermektedir. PGE/Cr₂O₃/Ni elektrot için Ni varlığını elementel olarak belirlemek için EDS spektrumu da SEM görüntülerine eklenmiştir (Şekil 31). Bu EDS spektrumları karşılaştırıldığında Ni depozisyonundan sonra EDS spektrumunda Ni'e ait pik elde edilmiştir. Ayrıca Ni depozisyonu yapılırken elementel boyutta herhangi başka bir birikme söz konusu olmamıştır.

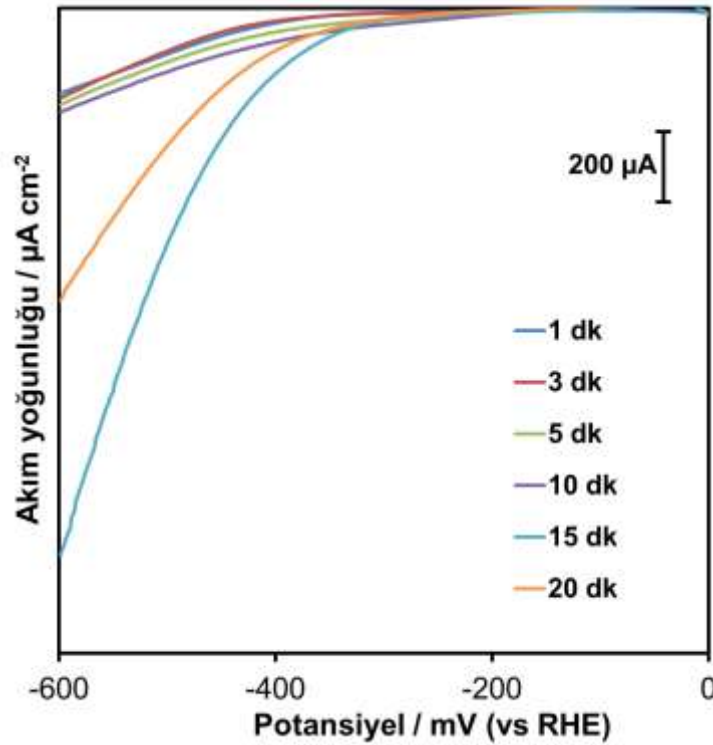


Şekil 31. (a) PGE/Cr₂O₃ ve (b) PGE/Cr₂O₃/Ni elektrotlarının SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.

PGE/Cr₂O₃ ve PGE/Cr₂O₃/Ni Elektrotlarda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu

Sentezlenen PGE/Cr₂O₃ ve PGE/Cr₂O₃/Ni elektrotların hidrojen çıkış reaksiyonu (HER) için elektrokatalitik aktiviteleri 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde alınan doğrusal tarama voltamogramları (LSV) ile incelenmiştir. Bu LSV grafiklerinde karşılaştırma elektrodu olarak Pt tel kullanılmıştır. 0 mV ile -800 mV (referans hidrojen elektroda karşı, RHE) potansiyel aralığında 1 mV/s tarama hızı ile kaydedilen LSV grafikleri kullanılmıştır. Ni nanopartiküllerinin dekorasyonu için -750 mV'ta farklı sürelerde (1, 3, 5, 10, 15 ve 20 dakika) depozisyonlar yapılmış ve elektrotların HER aktiviteleri Şekil 32'de karşılaştırılmıştır. Bu LSV grafikleri incelendiğinde hem aşırı potansiyel hem de akım yoğunluğu olarak ek yüksek elektrokatalitik aktivite 15 dakika Ni depozisyonu ile hazırlanan numunede elde edilmiştir. 20 dakika süre ile hazırlanan örnekte aktivitenin düşme sebebi olarak; yüzeyde fazla miktarda Ni

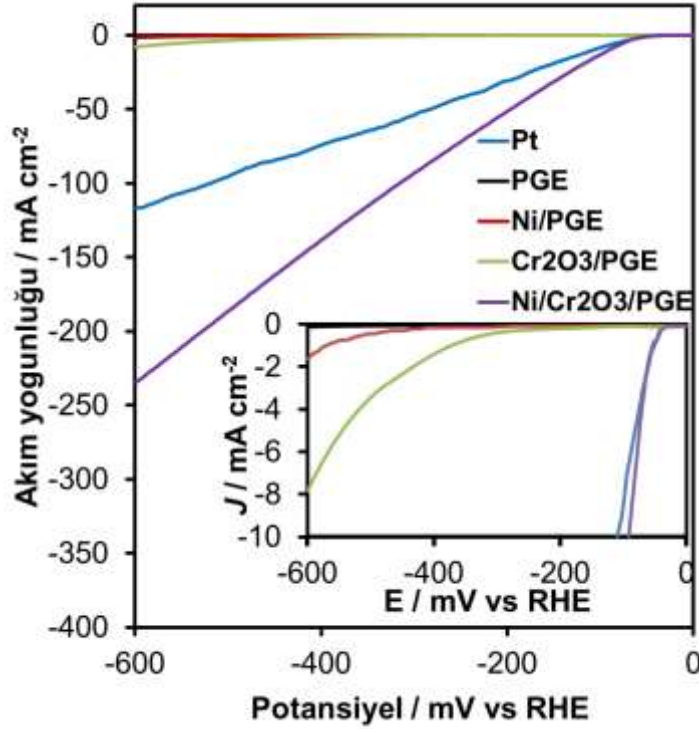
partikülünün bulunmasından dolayı yığın yapı oluşumu gibi davranış sergilemesinin olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 32. Farklı Ni depozisyon sürelerinde hazırlanan elektrotların HER aktivitelerinin karşılaştırılması.

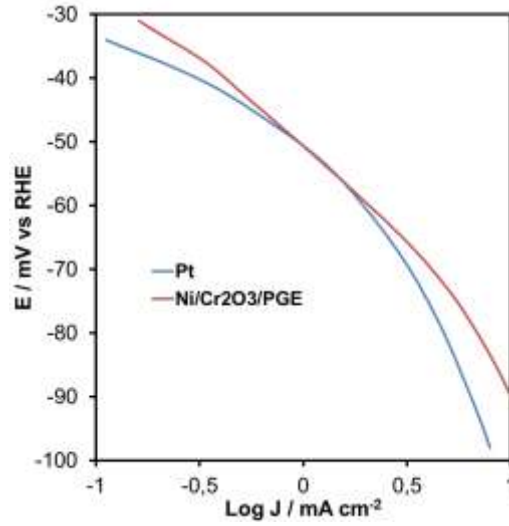
Cr_2O_3 ve Ni modifikasyonunun elektrotlara kazandırdığı elektrokatalitik aktivitenin karşılaştırılması amacıyla PGE, PGE/ Cr_2O_3 , PGE/Ni ve PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrotlar hazırlanmış ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltisindeki HER aktiviteleri Şekil 33'te karşılaştırılmıştır. PGE/Ni elektrodu hazırlanması için PGE/ Cr_2O_3 elektrodunun modifikasyon şartları kullanılmıştır yani PGE elektrot yüzeyinde Watts elektrolitinde -750 mV'ta 15 dakika süre ile depozisyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 33'te verilen LSV grafikleri incelendiğinde; modifiye edilmemiş PGE elektrot HER için aktivite göstermezken; PGE yüzeyi Cr_2O_3 ve Ni ile modifiye edildiğinde aktivite sergilemeye başlamıştır. Bununla birlikte Cr_2O_3 ve Ni nano yapılarının PGE yüzeyinde bir arada bulunması malzemeler arasında sinerjik etki oluşturmuş ve PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrotta en yüksek katalitik aktivite elde edilmiştir. Yine karşılaştırma olması amacıyla Pt tel elektrot da aynı voltamogramda gösterilmiştir. PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrot Pt elektroda kıyasla HER aktivitesinde aşırı gerilimin düşmesine sebep olmuştur ve bu HER uygulamaları için uygun bir elektrokatalizörde aranan özelliktir. HER uygulamaları için literatürde karşılaştırılabilirlik açısından 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda okunan potansiyel değeri de önemlidir. Bu akımdaki potansiyel değeri ne kadar düşük olursa sentezlenen elektrokatalizörde o kadar iyi demektir. Şekil 33'te verilen LSV grafikleri için 10 mA/cm^2 'de okunan potansiyel Pt elektrot için -110 mV iken PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrot için -90 mV'tur. Bu durum PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrodun daha

düşük enerji ile HER reaksiyonunu gerçekleştirebildiğini ifade etmektedir. Aynı zamanda HER tepkimeleri için belirli bir potansiyeldeki akım yoğunluğu da karşılaştırılabilir bir niceliktir. Bu amaçla -500 mV sabit potansiyeldeki akım yoğunlukları Pt elektrot için 96,4 mA/cm² değerinde iken PGE/Cr₂O₃/Ni elektrot için 186,5 mA/cm²'dir. Yani PGE/Cr₂O₃/Ni elektrot aynı potansiyel için daha fazla miktarda hidrojen oluşumu gerçekleştirmektedir.



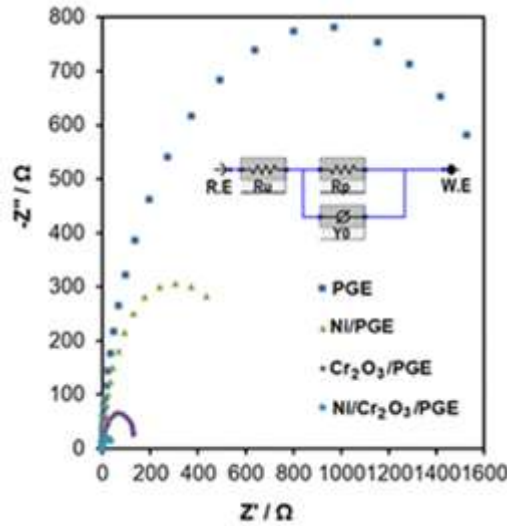
Şekil 33. PGE, PGE/Cr₂O₃, PGE/Ni, PGE/Cr₂O₃/Ni ve Pt elektrotların HER aktivitelerinin karşılaştırılması.

HER reaksiyonlarında sentezlenen elektrokatalizörün yüzeyinde gerçekleşen tepkime mekanizmalarının aydınlatılmasında ve yine Pt elektroda kıyasla elektron transfer katsayılarının karşılaştırılması amacıyla Tafel polarizasyon grafikleri çizilmiştir. Tafel grafikleri genellikle yavaş tarama hızlarında kaydedilen LSV grafiklerinden türetilirler. PGE/Cr₂O₃/Ni ve Pt elektrotlar için Tafel grafikleri Şekil 34'te verilmiştir. Tafel grafiklerinin eğimi Tafel eğimi olarak bilinir ve bu değer küçük olması istenir. PGE/Cr₂O₃/Ni ve Pt elektrotları için Tafel eğimi değerleri sırası ile 30 ve 31 mV/dec olarak hesaplanmıştır. Tafel eğimi de PGE/Cr₂O₃/Ni elektrodunun elektrokatalitik aktivitesini desteklemektedir.



Şekil 34. PGE/Cr₂O₃/Ni ve Pt elektrotlar için Tafel grafikleri.

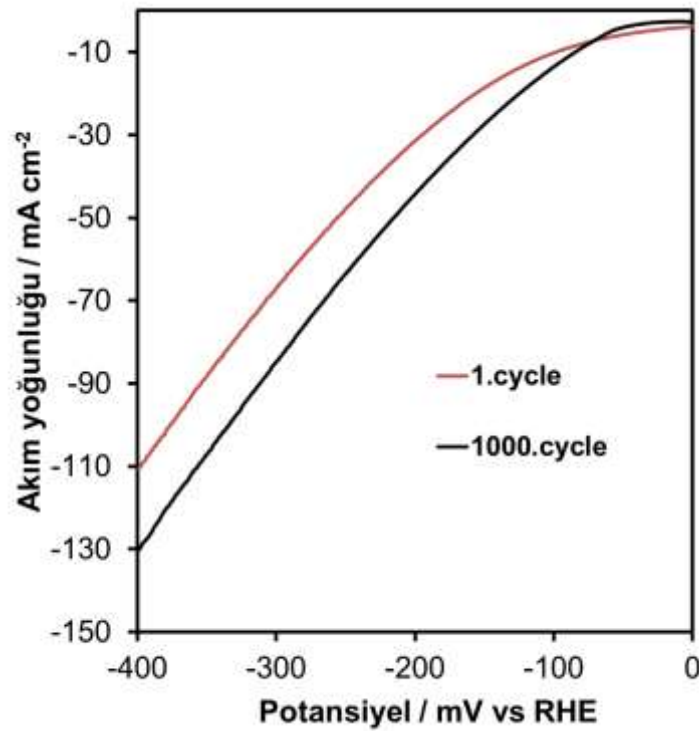
HER aktivitesi çalışmalarında elektrolit ortamında sentezlenen elektrotların yük transfer dirençlerinin karşılaştırılması için EIS ölçümleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. PGE, PGE/Cr₂O₃, PGE/Ni ve PGE/Cr₂O₃/Ni elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde -200 mV (Ag/AgCl'e karşı) potansiyelde 0,1 ile 100000 Hz frekans aralığında EIS kaydedilmiştir (Şekil 35). EIS grafikleri incelendiğinde en küçük yarım daire çapı PGE/Cr₂O₃/Ni elektrotta elde edilmiştir, bu da PGE/Cr₂O₃/Ni elektrodun yük transfer direncinin diğer elektrotlara kıyasla daha küçük olduğu anlamına gelmektedir.



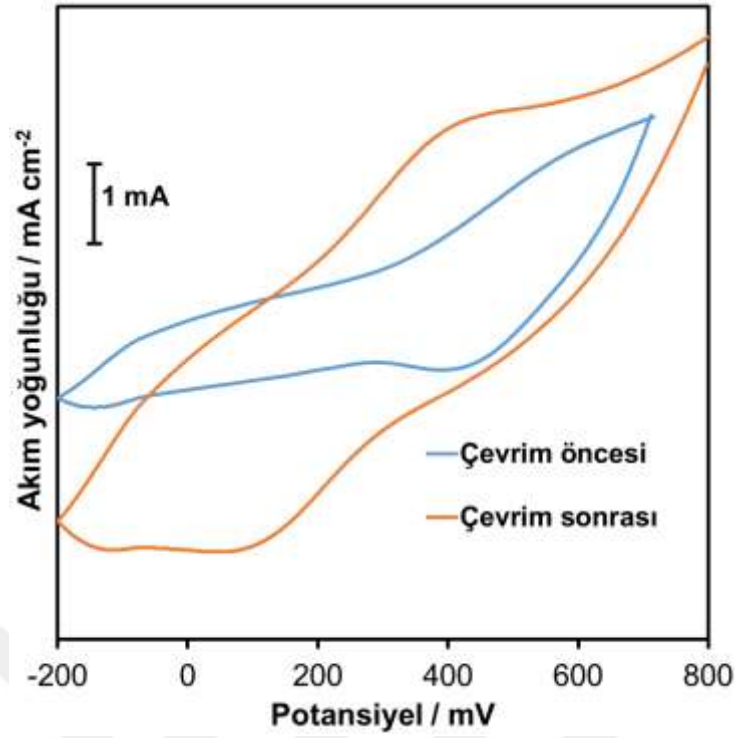
Şekil 35. PGE, PGE/Cr₂O₃, PGE/Ni ve PGE/Cr₂O₃/Ni elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde kaydedilen EIS grafikleri.

HER uygulamalarında sentezlenen elektrokatalizörün elektrokimyasal olarak yüksek aktivite göstermesi kadar kararlılığı da önemlidir. Bu amaçla elektrot materyalinde sürekli bir şekilde 1000 veya 2000 gibi yüksek çevrimlerde dönüşümlü voltamogramlar kaydedilir. 1000 çevrim öncesi ve sonrası HER aktivitelerinin karşılaştırılması ile de elektrodun kararlılığı hakkında fikir sahibi olunabilir. PGE/Cr₂O₃/Ni elektrodu için 1000 çevrim öncesi ve sonrası

kaydedilen LSV grafikleri Şekil 36'da karşılaştırılmıştır. 1000 çevrim sonrası elektrot materyalinin HER aktivitesi için düşüş göstermediği üstelik aktivitesinin arttığı gözlenmiştir. Hem akım yoğunluğu olarak hem de aşırı potansiyel olarak 1000 çevrim sonrası aktivite artmaktadır. Artan çevrim sayısına bağlı HER aktivitesinde artış görülmesinin sebebi olarak; elektrot yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısının artması ve gaz çıkışı ile birlikte artan yüzey alanından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Bu durumun doğrulanması amacıyla aynı elektrodun 1000 çevrim öncesi ve çevrim sonrası $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 37). Şekil 37'teki voltamogramlarda aktif yüzey alanındaki artış $\text{Fe}^{+2/+3}$ iyon çiftine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarındaki artış ile doğrulanmıştır.

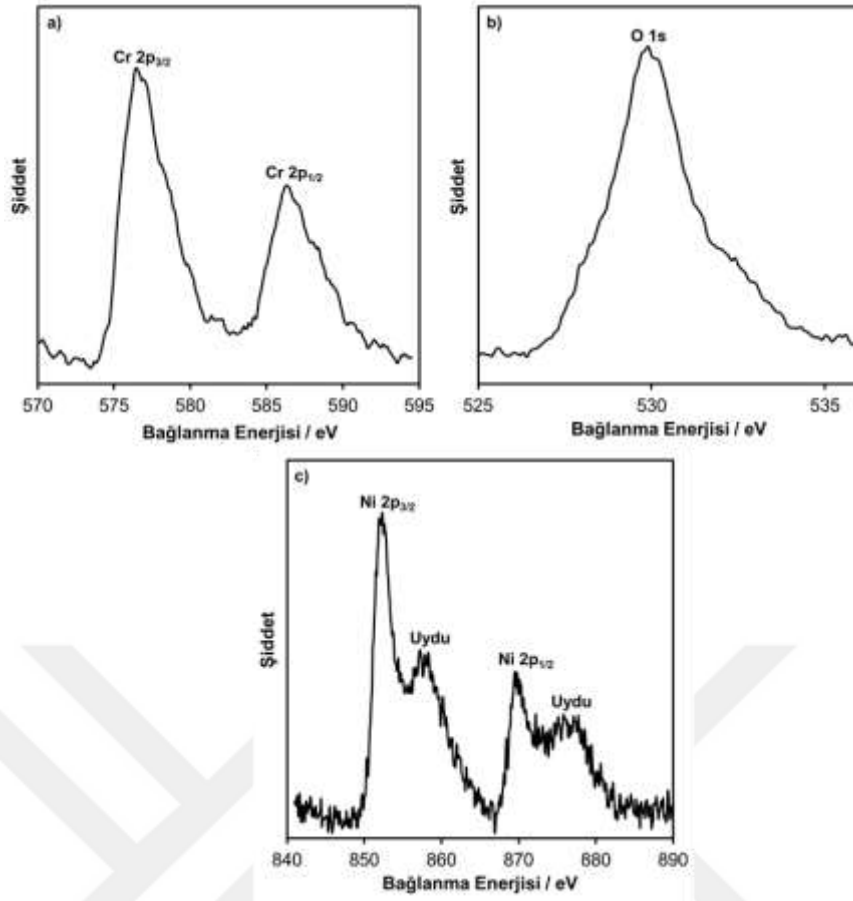


Şekil 36. PGE/Cr₂O₃/Ni elektrodu için 1000 çevrim öncesi ve sonrası kaydedilen LSV grafikleri.



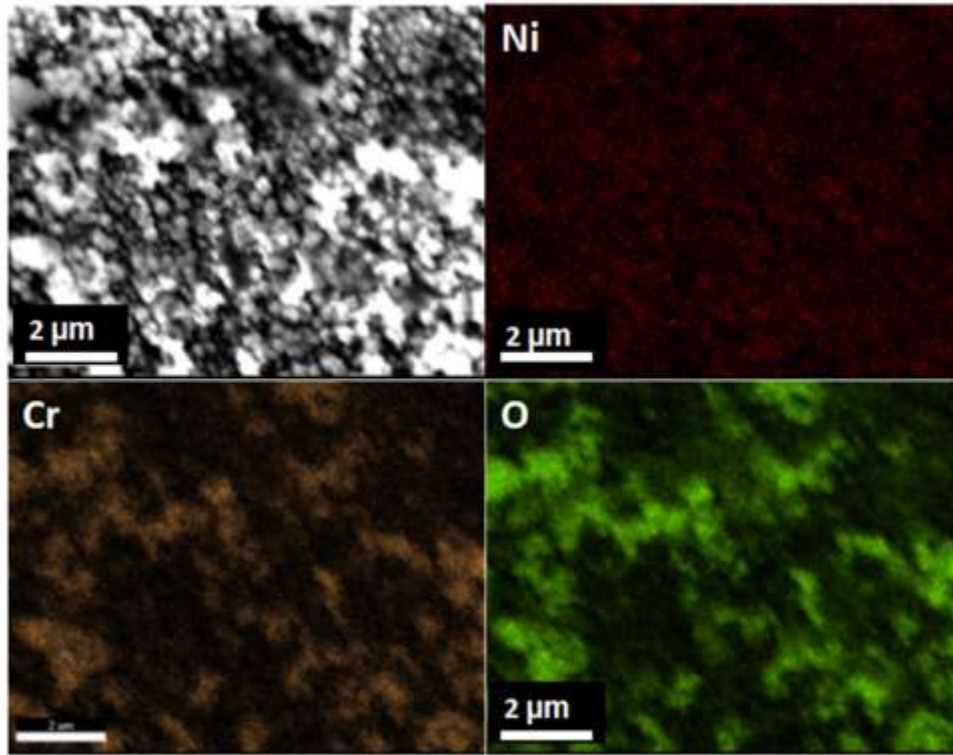
Şekil 37. 1000 çevrim öncesi ve sonrası için PGE/Cr₂O₃/Ni elektrodunun [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları

HER reaksiyonunda elektrot yüzeyinden H₂ gazı çıkışı gerçekleştiği esnada yüzeyden kabarcık çıkışına bağlı olarak yüzey patlamaları olabilmekte ve yüzeydeki birikmiş depozit sıyrılabilir. Bu nedenle HER aktivitesinden sonra PGE yüzeyinde Cr₂O₃/Ni nanoyapılarının varlığını göstermek amacıyla XPS ve EDS haritalaması analizleri yapılmıştır. 1000 çevrim sonrası PGE/Cr₂O₃/Ni elektrodunun alınan XPS spektrumu Şekil 38’de verilmiştir. Bu spektrumda yüzeydeki Cr₂O₃ ve Ni nanoyapıları herhangi bir bozunmaya uğramamaktadır ve çevrim öncesi kaydedilen spektrum ile benzer spektrum elde edilmektedir.



Şekil 38. 1000 çevrim sonrası PGE/Cr₂O₃/Ni elektrodun a) Cr 2p b) O 1s ve c) Ni 2p bölgeleri için XPS spektrumları.

1000 çevrim sonrası alınan EDS haritalamasında (Şekil 39), elektrot yüzeyinde Cr, O ve Ni elementlerinin varlığı ve çevrim sonrasında da elektrot yüzeyinin homojen olarak bu yapılar ile kaplı olduğu görülmüştür.

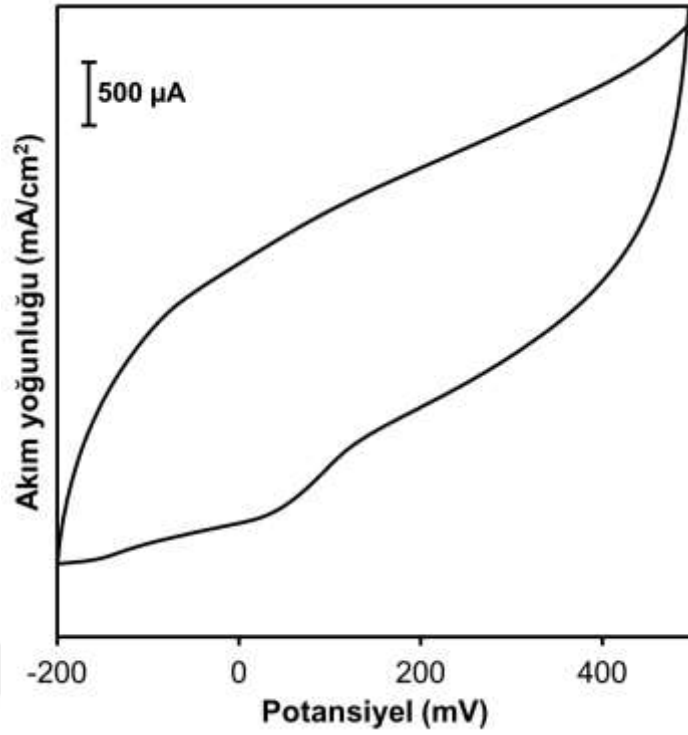


Şekil 39. 1000 çevrim HER aktivitesi sonrası PGE/Cr₂O₃/Ni elektrodunun EDS haritalaması.

PGE/Cr₂O₃/Ni elektrodunun HER aktivitesi için alınan LSV grafikleri, Tafel polarizasyon eğrileri ve 1000 çevrim aktivite sonrası yapılan incelemeler elektrokimyasal teknik ile hazırlanan PGE/Cr₂O₃/Ni elektrodunun HER uygulamalarında Pt elektroda alternatif olacak kadar yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir.

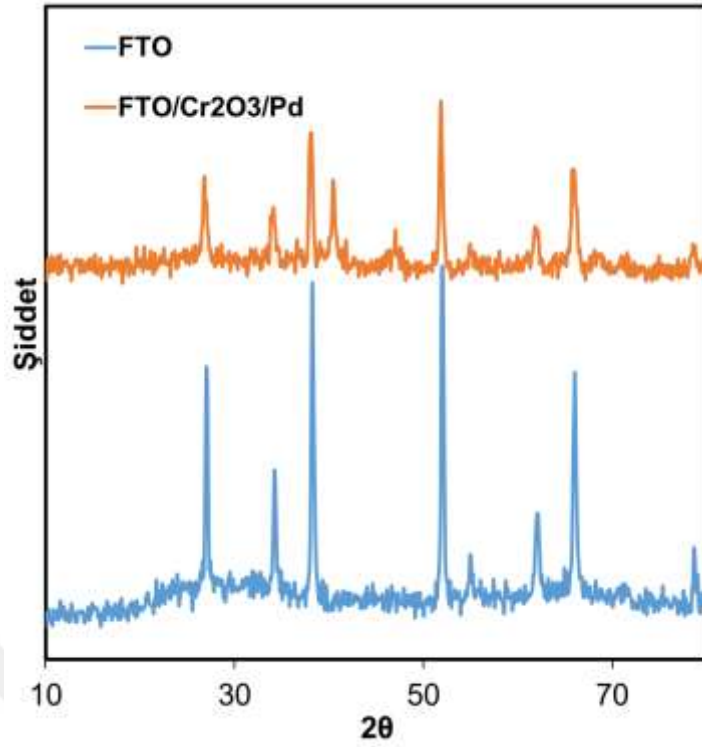
Cr₂O₃ Nanoyapılarının Paladyum Nanopartikülleri ile Elektrokimyasal Dekorasyonu ve Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında Cr₂O₃ nanoyapılarının elektrokimyasal olarak palladyum nanopartikülleri ile dekorasyonu için 2 mM Pd(NO₃)₂ ve 0,1 M HCl çözelti karışımı kullanılmıştır. Cr₂O₃ modifiye PGE elektrot (PGE/Cr₂O₃) kullanılarak Pd çözeltisinde voltamogram alınmıştır (Şekil 40). Bu voltamogram incelendiğinde yaklaşık +40 mV'tan sonra Pd nanopartiküllerinin elektrot yüzeyinde depozit olabileceği görülmüştür. Bu nedenle, Pd nanopartiküllerinin yüzeyde yığın bir şekilde birikmesini önlemek amacıyla +40 mV'ta farklı sürelerde depozisyonlar gerçekleştirilmiştir. En yüksek HER aktivitesinin görüldüğü depozisyon süresi 10 dakika olduğundan bu süre ile Pd nanopartiküllerinin depozisyonu yapılmış ve bu şartlarda hazırlanan numuneler karakterize edilmiştir. PGE/Cr₂O₃ elektrodu Pd nanopartikülleri ile dekore edildikten sonra PGE/Cr₂O₃/Pd şeklinde isimlendirilmiştir.



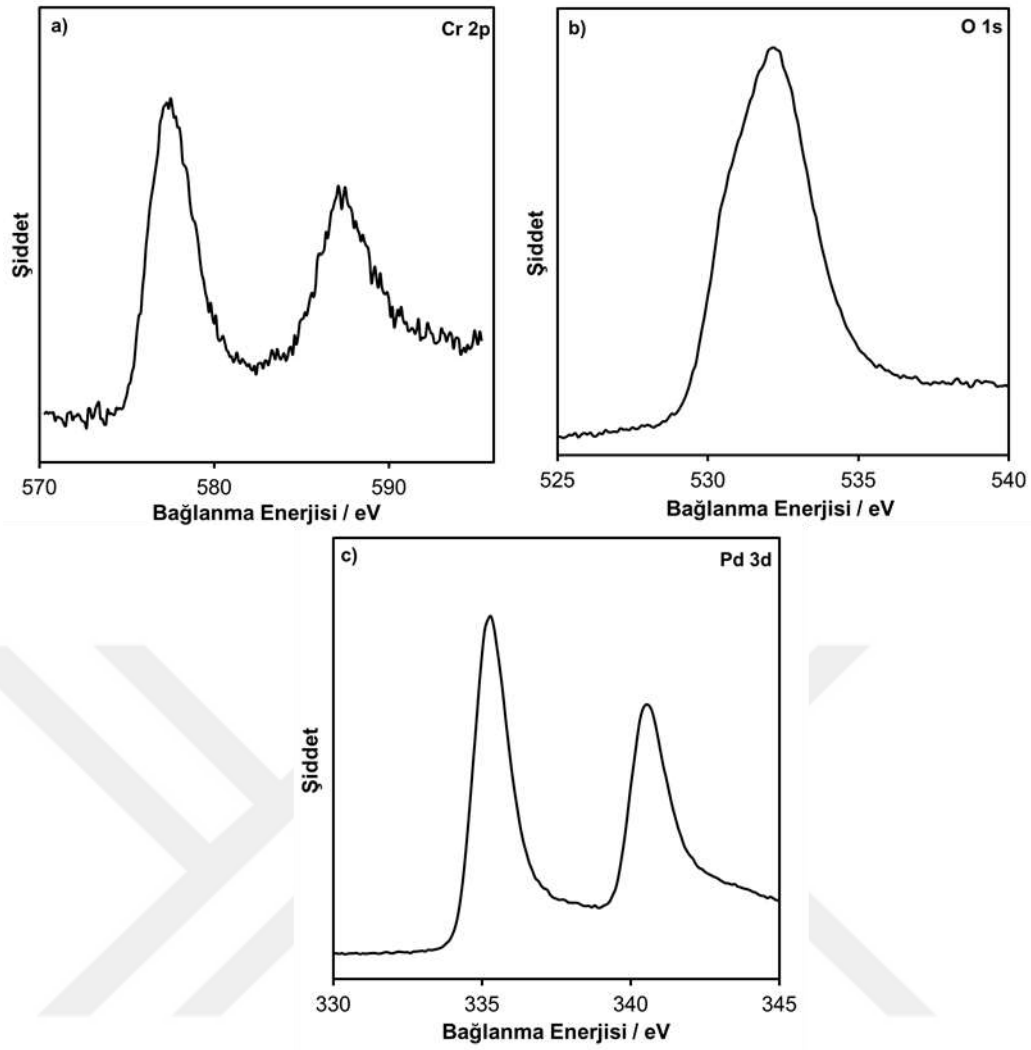
Şekil 40. Pd²⁺ çözeltisi içinde PGE/Cr₂O₃ elektrodunun dönüşümlü voltamogramı

Elektrokimyasal teknik kullanılarak hazırlanan PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotların yapısal ve morfolojik karakterizasyonları XRD, XPS, SEM ve EDS teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 41). (XRD spektrumu FTO üzerinde alındı.) PGE/Cr₂O₃/Pd elektrot için alınan XRD spektrumunda Pd XRD grafiğinde 41 °’de Pd (111) pikinin olduğu grafiklerden de görülmektedir. Ayrıca XRD spektrumundan PGE/Cr₂O₃ elektrot yüzeyine Pd nanopartiküllerinin elektrokimyasal depozisyonu esnasında elektrot yüzeyinin zarar görmediği ve kristal yapısında değişiklik olmadığı görülmektedir.



Şekil 41. PGE/Cr₂O₃ ve PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotlarının XRD spektrumları.

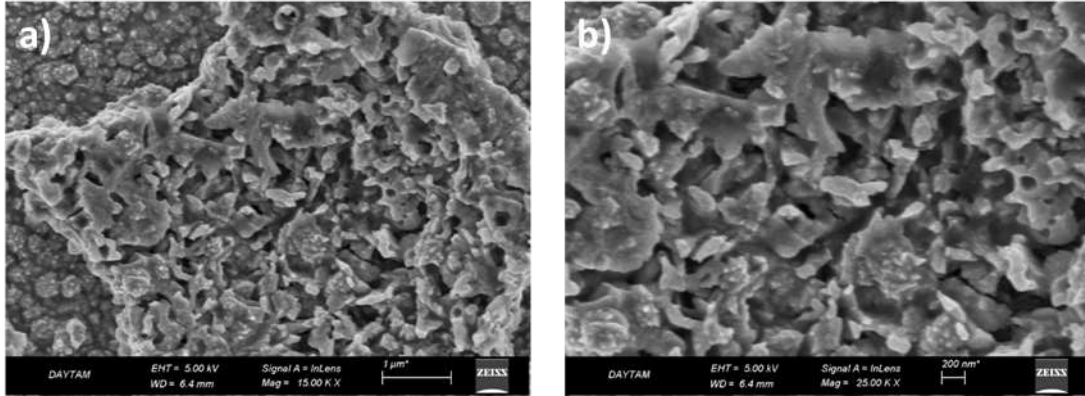
Sentezlenen nanoyapıların yapısal karakterizasyonu, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile gerçekleştirildi. Cr₂O₃'ün Cr 2p_{3/2} ve Cr 2p_{1/2} değerlik durumları için sırasıyla 576,9 ve 586,6 eV'ta iki ana tepe gözlenmiştir. Cr₂O₃ fazıyla ilgili bu iki durum (~9,7 eV) arasındaki enerji ayrımı daha önce doğrulanmıştı. O 1s bölgesi için kaydedilen XPS spektrumu, Cr₂O₃'teki kafes oksijene karşılık gelen 530,0 eV'ta bir tepe gösterir. Bu, Cr₂O₃ oluşumunu doğrulamıştır. Pd 3d'nin XPS spektrumunda Pd'un metalik durumuna ilişkin iki ana Pd 3d_{3/2} (340,1 eV'de) ve Pd 3d_{5/2} (335,0 eV'de) tepe noktası görülmüştür. C 1s bağlanma enerjisi 285 eV referans kabul edilerek tüm pik pozisyonları tekrardan kalibre edilmiştir (Rumble et al., 1992).



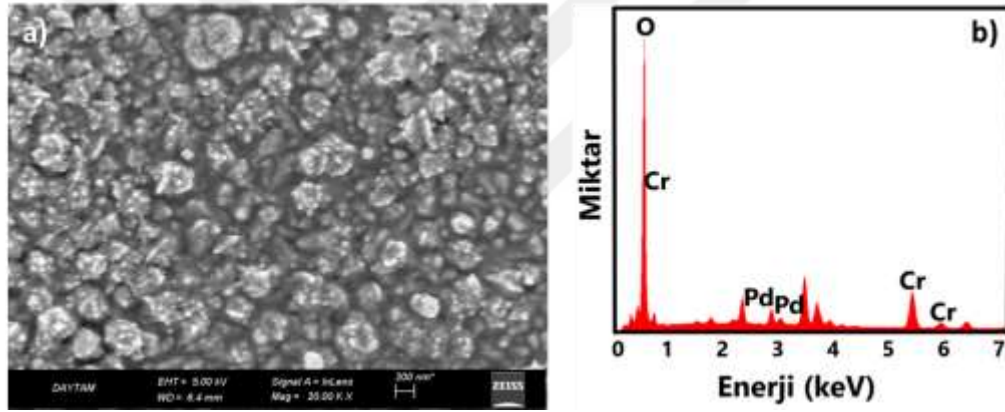
Şekil 42. PGE/Cr₂O₃/Pd elektrodun a) O 1s b) Cr 2p ve c) Pd 3d bölgeleri için XPS spektrumları.

PGE/Cr₂O₃ elektrot yüzeyinde Pd nanopartikülleri biriktirildikten sonra yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimleri incelemek için SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 43). Bu SEM görüntüleri karşılaştırıldığında; Pd'un PGE/Cr₂O₃ yüzeyinde elektrodpozisyonunu takiben, yüzeyde daha küçük ve homojen nanopartiküller gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 43.a 1 mikrometre çözünürlüğüne sahipken Şekil 43.b ise 200 nanometre çözünürlüğe sahiptir. PGE/Cr₂O₃/Pd elektrot için Pd varlığını elementel olarak belirlemek için EDS spektrumu da SEM görüntülerine eklenmiştir (Şekil 44.a ve Şekil 44.b). Şekil 44.a 200 nm çözünürlüğe sahip PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotlarının SEM görüntüleri iken Şekil 44.b

PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotlarının EDS spektrumlarıdır. Bu EDS spektrumları karşılaştırıldığında Pd depozisyonundan sonra EDS spektrumunda Pd'a ait pik elde edilmiştir.



Şekil 43. PGE/Cr₂O₃ elektrot yüzeyinde Pd nanopartikülleri SEM görüntüleri

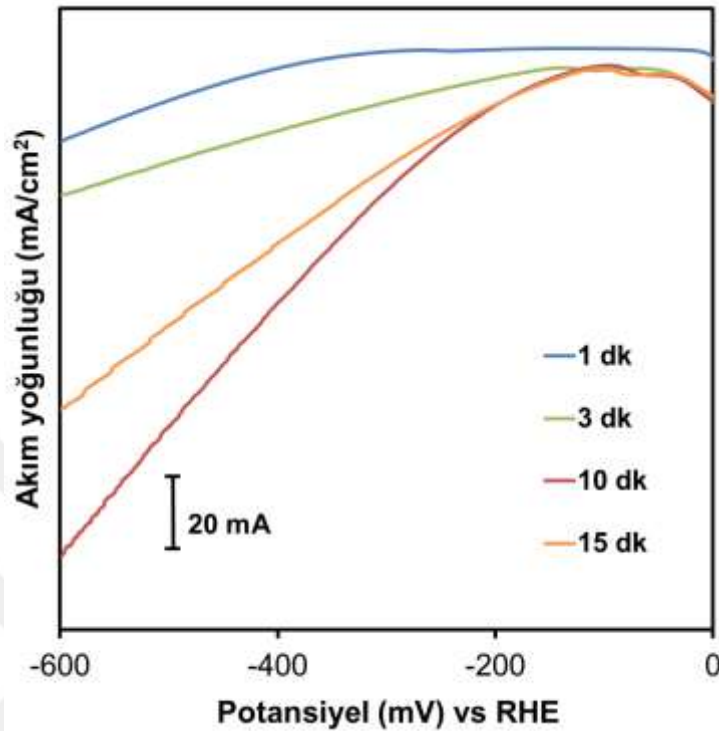


Şekil 44. PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotlarının SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.

PGE/Cr₂O₃ ve PGE/Cr₂O₃/Pd Elektrotlarda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu

Sentezlenen PGE/Cr₂O₃/Pd elektrodun hidrojen çıkış reaksiyonu (HER) için elektrokatalitik aktivitesi 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde alınan doğrusal tarama voltamogramları (LSV) ile incelenmiştir. Bu LSV grafiklerinde karşılaştırma elektrodu olarak Pt tel kullanılmıştır. 0 mV ile -800 mV (referans hidrojen elektroda karşı, RHE) potansiyel aralığında 1 mV/s tarama hızı ile kaydedilen LSV grafikleri kullanılmıştır. Pd nanopartiküllerinin dekorasyonu için +40 mV'ta farklı sürelerde (1, 3, 10 ve 15 dakika) depozisyonlar yapılmış ve elektrotların HER aktiviteleri Şekil 45'te karşılaştırılmıştır. Bu LSV grafikleri incelendiğinde hem aşırı potansiyel hem de akım yoğunluğu olarak ek yüksek elektrokatalitik aktivite 10

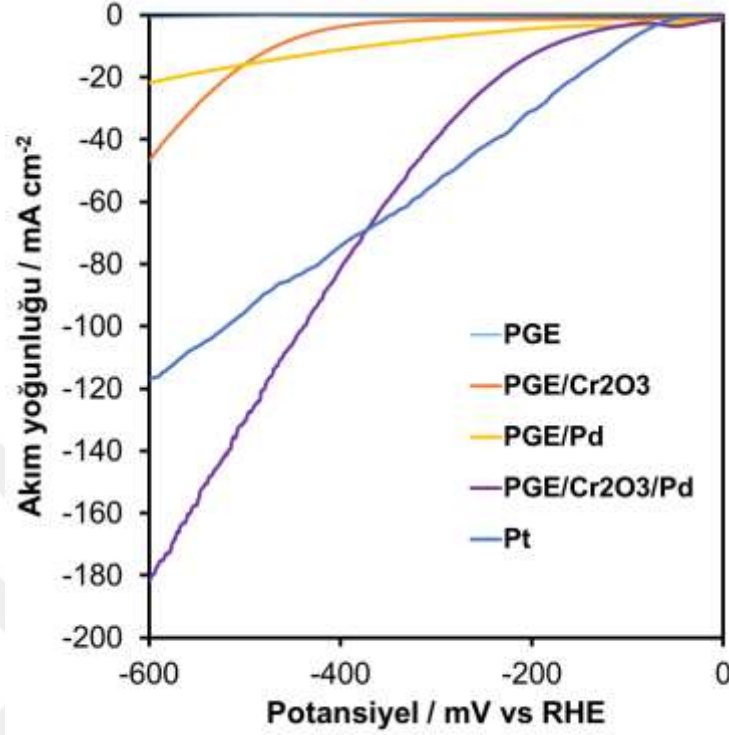
dakika Pd depozisyonu ile hazırlanan numunede elde edilmiştir. 10 dakikadan sonra aktivite düşme eğilimi göstermiştir.



Şekil 45. Farklı Pd depozisyon sürelerinde hazırlanan elektrotların HER aktivitelerinin karşılaştırılması

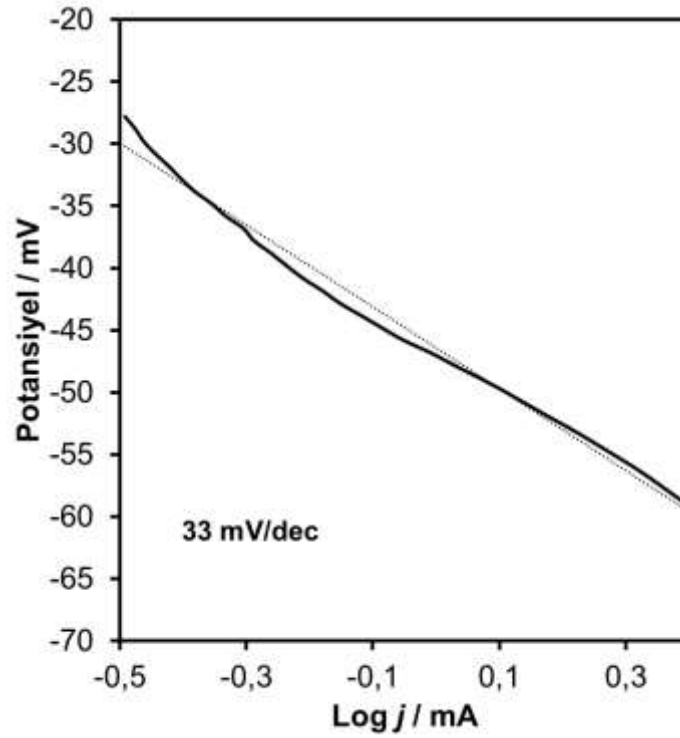
Şekil 46’da verilen LSV grafikleri incelendiğinde; modifiye edilmemiş PGE elektrot HER için aktivite göstermezken; PGE yüzeyi Cr_2O_3 ve Pd ile modifiye edildiğinde aktivite sergilemeye başlamıştır. Bununla birlikte Cr_2O_3 ve Pd nanoyapılarının PGE yüzeyinde bir arada bulunması malzemeler arasında sinerjik etki oluşturmuş ve PGE/ Cr_2O_3 /Pd elektrotta en yüksek katalitik aktivite elde edilmiştir. Yine karşılaştırma olması amacıyla Pt tel elektrot da aynı voltamogramda gösterilmiştir. PGE/ Cr_2O_3 /Pd elektrot Pt elektroda kıyasla HER aktivitesinde aşırı gerilimin düşmesine sebep olmuştur ve bu HER uygulamaları için uygun bir elektrokatalizörde aranılan özelliktir. HER uygulamaları için literatürde karşılaştırılabilirlik açısından 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda okunan potansiyel değeri de önemlidir. Bu akımdaki potansiyel değeri ne kadar düşük olursa sentezlenen elektrokatalizörde o kadar iyi demektir. Şekil 46’da verilen LSV grafikleri için 10 mA/cm^2 ’de okunan potansiyel Pt elektrot için -110 mV iken PGE/ Cr_2O_3 /Pd elektrot için -180 mV’tur. Aynı zamanda HER tepkimeleri için belirli bir potansiyeldeki akım yoğunluğu da karşılaştırılabilir bir niceliktir. Bu amaçla -500 mV sabit potansiyeldeki akım yoğunlukları Pt elektrot için $95,7 \text{ mA/cm}^2$ değerinde iken PGE/ Cr_2O_3 /Pd

elektrot için 131 mA/cm^2 'dir. Yani PGE/Cr₂O₃/Pd elektrot aynı potansiyel için daha fazla miktarda hidrojen oluşumu gerçekleştirmektedir.



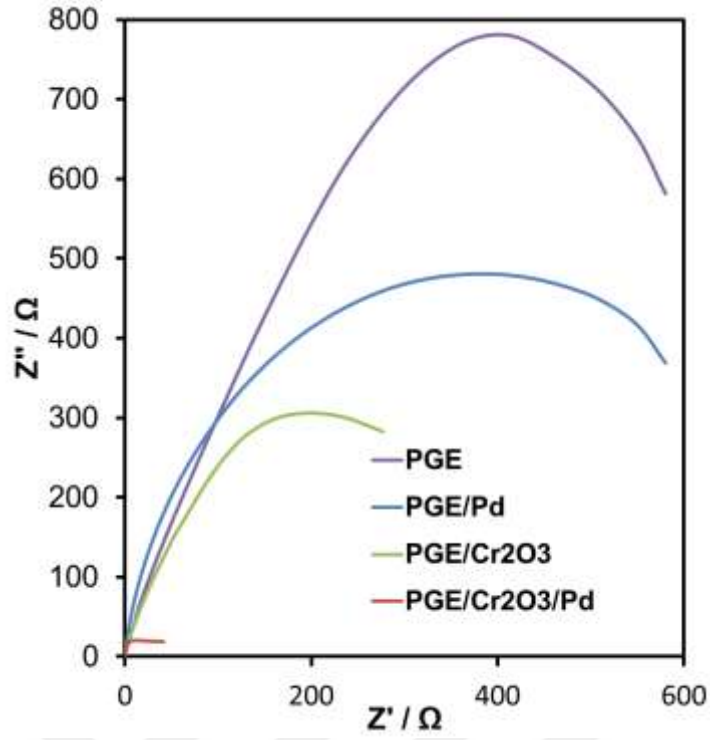
Şekil 46. PGE, PGE/Cr₂O₃, PGE/Pd, PGE/Cr₂O₃/Pd ve Pt elektrotların HER aktivitelerinin karşılaştırılması.

HER reaksiyonlarında sentezlenen elektrokatalizörün yüzeyinde gerçekleşen tepkime mekanizmalarının aydınlatılmasında ve yine Pt elektroda kıyasla elektron transfer katsayılarının karşılaştırılması amacıyla Tafel polarizasyon grafikleri çizilmiştir. Tafel grafikleri genellikle yavaş tarama hızlarında kaydedilen LSV grafiklerinden türetilirler. PGE/Cr₂O₃/Pd elektrot için Tafel grafikleri Şekil 47’de verilmiştir. Tafel grafiklerinin eğimi Tafel eğimi olarak bilinir ve HER uygulamalarında bu değerin küçük olması istenir. PGE/Cr₂O₃/Pd elektrot için Tafel eğimi 33 mV/dec olarak hesaplanmıştır ve bu değer PGE/Cr₂O₃/Ni elektrotta olduğu gibi Pt tel ile karşılaştırılabilir niteliktedir.



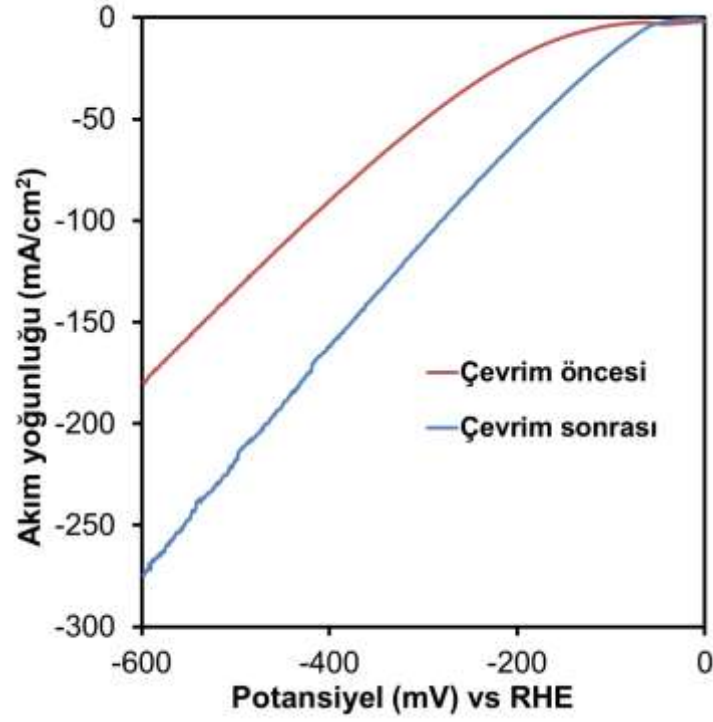
Şekil 47. PGE/Cr₂O₃/Pd elektrodun Tafel polarizasyon grafiği.

HER aktivitesi çalışmalarında elektrolit ortamında sentezlenen elektrotların yük transfer dirençlerinin karşılaştırılması için EIS ölçümleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. PGE, PGE/Cr₂O₃, PGE/Pd ve PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde (Ag/AgCl'e karşı) potansiyelde 0,1 ile 100000 Hz frekans aralığında EIS kaydedilmiştir (Şekil 48). EIS grafikleri incelendiğinde en küçük yarım daire çapı PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotta elde edilmiştir, bu da PGE/Cr₂O₃/Pd elektrodun yük transfer direncinin diğer elektrotlara kıyasla daha küçük olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 48. PGE, PGE/Cr₂O₃, PGE/Pd ve PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde kaydedilen EIS grafikleri.

HER uygulamalarında sentezlenen elektrokatalizörün elektrokimyasal olarak yüksek aktivite göstermesi kadar kararlılığı da önemlidir. Bu amaçla elektrot materyalinde sürekli bir şekilde 1000 veya 2000 gibi yüksek çevrimlerde dönüşümlü voltamogramlar kaydedilir. 600 çevrim öncesi ve sonrası HER aktivitelerinin karşılaştırılması ile de elektrodun kararlılığı hakkında fikir sahibi olunabilir. PGE/Cr₂O₃/Pd elektrodu için 600 çevrim öncesi ve sonrası kaydedilen LSV grafikleri Şekil 49’da karşılaştırılmıştır.



Şekil 49. PGE/Cr₂O₃/Pd elektrodu için 600 çevrim öncesi ve sonrası kaydedilen LSV grafikleri.

PGE/Cr₂O₃/Pd elektrodunun HER aktivitesi için alınan LSV grafikleri, Tafel polarizasyon eğrileri ve 600 çevrim aktivite sonrası yapılan incelemeler elektrokimyasal teknik ile hazırlanan PGE/Cr₂O₃/Pd elektrodunun da HER uygulamalarında Pt elektroda alternatif olacak kadar yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir.

SONUÇ

Tez kapsamında kalem ucu elektrot (PGE) üzerine öncelikle Cr_2O_3 nanoyapıları sentezlendi. Cr_2O_3 nanoyapılarının elektrokimyasal teknik kullanılarak hazırlanmasında; -1550 mV sabit potansiyelde 30 dakika süre ile elektrot yüzeyinde krom hidroksit ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) türleri oluşturuldu. Ara ürün olarak oluşan $\text{Cr}(\text{OH})_3$ yapısı 400 °C’de 1 saat süre ile tavlandı ve Cr_2O_3 formuna dönüşümü sağlandı. PGE/ Cr_2O_3 elektrodunun Ni nanopartikülleri ile dekorasyonu için farklı potansiyel ve farklı süre denemeleri yapıldı. En yüksek HER aktivitesi olan -750 mV sabit potansiyel ve 15 dakika depozisyon süresi optimum şart olarak kabul edildi ve bu şartlar altında hazırlanan PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrotları XRD, XPS, SEM ve EDS teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Hem XRD hem de XPS analizleri PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrodunun Cr_2O_3 ve metalik Ni yapılarını birarada içerdiğini desteklemiştir. Sentezlenen PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrodunun HER uygulaması için göstereceği elektrokatalitik özellikleri 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içinde LSV ve EIS teknikleri kullanılarak araştırıldı. PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrodu için 10 mA/cm^2 ’de -90 mV potansiyel değeri ve -500 mV sabit potansiyelde 186,5 mA/cm^2 akım yoğunluğu elde edilmiştir. Bu değerler Pt tel elektrot ile kıyaslandığında; hem potansiyel hem de akım yoğunluğu olarak oldukça yüksektir. Benzer şekilde 1000 çevrim sonrası kaydedilen LSV grafiğinde ise PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrodunun HER aktivitesi artış göstermiştir. Bu artışın sebebi olarak; elektrot yüzeyinden H_2 gazının çıkması sonucu elektrodun porözitesinin artması gösterilebilir. Bu durum feri/ferrosiyanür çiftinde alınan dönüşümlü voltamogram ile teyit edilmiştir.

Cr_2O_3 nanoyapılarının metal nanopartikülleri ile elektrokimyasal dekorasyonu için seçilen bir diğer metal Pd metalidir. PGE/ Cr_2O_3 /Pd elektrodunun elektrokimyasal olarak hazırlanması için PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrodunda olduğu gibi farklı depozisyon potansiyeli ve süresi denemeleri yapılmıştır. Pd nanopartiküllerinin PGE/ Cr_2O_3 elektrodunda biriktirilmesi için en optimum şart +40 mV depozisyon potansiyeli ve 10 dakika depozisyon süresi olarak belirlendi. Cr_2O_3 nanoyapılarının Pd metal nanopartikülleri ile elektrokimyasal dekorasyonundan sonra elektrot yüzeyinde meydana gelebilecek yapısal ve morfolojik değişimlerin belirlenmesi amacıyla XRD, XPS, SEM ve EDS teknikleri kullanılarak karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyonlar PGE/ Cr_2O_3 /Ni elektrodunda olduğu gibi PGE/ Cr_2O_3 /Pd elektrodunun da Cr_2O_3 ve metalik Pd yapılarını birlikte bulundurduğunu doğrulamıştır. PGE/ Cr_2O_3 /Pd elektrodu için HER aktivitesi incelendiğinde 10 mA/cm^2 ’de -180 mV potansiyel değeri ve -500 mV sabit potansiyelde 131

mA/cm² akım yoğunluğu elde edilmiştir. Tafel polarizasyon eğrisinden faydalanılarak PGE/Cr₂O₃/Pd elektrodu için 32 mV/dec olarak hesaplanmıştır ve bu değer Pt tel elektrot ile kıyaslanabilir niteliktedir. Benzer şekilde aktivite kaybının testi için 600 çevrim boyunca voltamogramlar kaydedilmiştir ve çevrim sonrası PGE/Cr₂O₃/Ni elektrodunda olduğu gibi aktivitede artış gözlenmiştir.

Sonuç olarak; tez kapsamında elektrokimyasal teknik kullanılarak PGE yüzeyinde Cr₂O₃ nanoyapıları hazırlanmış ve yine elektrokimyasal teknik kullanılarak PGE/Cr₂O₃ elektrotları Ni ve Pd nanopartikülleri ile dekore edilmiştir. Sentezlenen PGE/Cr₂O₃/Ni ve PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotlarının yapısal ve morfolojik karakterizasyonları XRD, XPS, SEM ve EDS teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PGE/Cr₂O₃/Ni ve PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotlarının HER uygulamasındaki elektrokatalitik özellikleri LSV ve EIS ölçümleri kullanılarak araştırılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda PGE/Cr₂O₃/Ni ve PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotları Pt tel elektroda alternatif oluşturacak kadar yüksek elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Elektrokimyasal teknik ile hazırlanan PGE/Cr₂O₃/Ni ve PGE/Cr₂O₃/Pd elektrotlarının enerji dönüşüm ve depolama sistemlerinde elektrot materyali olarak kullanılabileceği görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Abedini, A., Daud, A. R., Hamid, M. A. A., Othman, N. K., & Saion, E. (2013). A review on radiation-induced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-474>
- Akyuz, S., Akyuz, T., Emre, G., Gulec, A., & Basaran, S. (2012). Pigment analyses of a portrait and paint box of Turkish artist Feyhaman Duran (1886-1970): The EDXRF, FT-IR and micro Raman spectroscopic studies. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 89(December 2020), 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.12.046>
- Al-Hada, N. M., Al-Ghaili, A. M., Kasim, H., Saleh, M. A., Baqiah, H., Liu, J., & Wang, J. (2021). Nanofabrication of $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x(\text{NiO})_{1-x}$ and the impact of precursor concentrations on nanoparticles conduct. *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 252–263. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.007>
- Anu Bhushani, J., & Anandharamakrishnan, C. (2014). Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. *Trends in Food Science and Technology*, 38(1), 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.03.004>
- Asteman, H., Svensson, J. E., Johansson, L. G., & Norell, M. (1999). Indication of chromium oxide hydroxide evaporation during oxidation of 304L at 873 K in the presence of 10% water vapor. *Oxidation of Metals*, 52(1), 95–111. <https://doi.org/10.1023/a:1018875024306>
- Barros, A. M., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2004). Effect of Cr_2O_3 and NiO additions on the phase transformations at high temperature in Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 34(10), 1795–1801. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.016>
- Bayal, N., & Jeevanandam, P. (2012). Synthesis of metal aluminate nanoparticles by sol-gel method and studies on their reactivity. *Journal of Alloys and Compounds*, 516, 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.080>
- Becheri, A., Dürr, M., Lo Nostro, P., & Baglioni, P. (2008). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: Application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(4), 679–689. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9318-3>
- Behbahani, A., Rowshanzamir, S., & Esmaeilifar, A. (2012). Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia. *Procedia Engineering*, 42, 908–917. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.483>
- Behnajady, M. A., Eskandarloo, H., Modirshahla, N., & Shokri, M. (2011). Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles. *Desalination*, 278(1–3), 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.019>
- Bello, A., Fabiane, M., Dodoo-Arhin, D., Ozoemena, K. I., & Manyala, N. (2014). Silver nanoparticles decorated on a three-dimensional graphene scaffold for electrochemical applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(1), 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.09.006>
- Cai, J., Javed, R., Ye, D., Zhao, H., & Zhang, J. (2020). Recent progress in noble metal

- nanocluster and single atom electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(43), 22467–22487. <https://doi.org/10.1039/d0ta06942f>
- Cao, Y., Hu, P., & Jia, D. (2013). Phase- and shape-controlled hydrothermal synthesis of CdS nanoparticles, and oriented attachment growth of its hierarchical architectures. *Applied Surface Science*, 265, 771–777. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.107>
- Castaldi, L., Giannakopoulos, K., Travlos, A., Niarchos, D., Boukari, S., & Beaurepaire, E. (2005). CoPt nanoparticles deposited by electron beam evaporation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290-291 PA, 544–546. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.523>
- Chen, C. P. X. G. (2016). *Département Des Sciences Appliquées Corrosion resistant superhydrophobic nanoparticles-incorporated-anodized-aluminum alloys surfaces Ph. D. Candidate : Ying Huang Permanent Code : HUAY16528602.*
- Chen, D., Yi, X., Chen, Z., Zhang, Y., Chen, B., & Kang, Z. (2014). Synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles by a low temperature microwave-assisted ball-milling technique. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 11(5), 954–959. <https://doi.org/10.1111/ijac.12110>
- Chen, W.-F., Sasaki, K., Ma, C., Frenkel, A. I., Marinkovic, N., Muckerman, J. T., Zhu, Y., & Adzic, R. R. (2012). Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel-Molybdenum Nitride Nanosheets. *Angewandte Chemie*, 124(25), 6235–6239. <https://doi.org/10.1002/ange.201200699>
- Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews*, 110(11), 6503–6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>
- Chen, Y. H., & Yeh, C. S. (2002). Laser ablation method: Use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 197(1–3), 133–139. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00854-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00854-8)
- Chen, Y., Zhou, Q., Zhao, G., Yu, Z., Wang, X., Dou, S. X., & Sun, W. (2018). Electrochemically Inert g-C₃N₄ Promotes Water Oxidation Catalysis. *Advanced Functional Materials*, 28(5), 1–7. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705583>
- Chevalier, S., Dufour, P., Bonnet, G., & Colson, J. C. (1998). Effects of chromia coatings on the high-temperature behavior of F17Ti stainless steel in air: Analytical studies of the effect of rare-earth-element oxides. *Oxidation of Metals*, 50(1–2), 27–49. <https://doi.org/10.1023/a:1018819800740>
- Coto-García, A. M., Sotelo-González, E., Fernández-Argüelles, M. T., Pereiro, R., Costa-Fernández, J. M., & Sanz-Medel, A. (2011). Nanoparticles as fluorescent labels for optical imaging and sensing in genomics and proteomics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(1), 29–42. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4330-3>
- Das, M., Saxena, N., & Dwivedi, P. D. (2009). Emerging trends of nanoparticles application in food technology: Safety paradigms. *Nanotoxicology*, 3(1), 10–18. <https://doi.org/10.1080/17435390802504237>
- Della, V. P., Junkes, J. A., Rambo, C. R., & Hotza, D. (2008). Synthesis of the ceramic pigment Victoria Green (Ca₃Cr₂Si₃O₁₂) from CaCO₃, Cr₂O₃ and SiO₂. *Química Nova*, 31(5), 1004–1007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500011>
- Derelanko, M. J., Rinehart, W. E., Hilaski, R. J., Thompson, R. B., & Löser, E. (1999). Thirteen-week subchronic rat inhalation toxicity study with a recovery phase of trivalent chromium compounds, chromic oxide, and basic chromium sulfate. *Toxicological*

- Dhand, C., Dwivedi, N., Loh, X. J., Jie Ying, A. N., Verma, N. K., Beuerman, R. W., Lakshminarayanan, R., & Ramakrishna, S. (2015). Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview. *RSC Advances*, 5(127), 105003–105037. <https://doi.org/10.1039/c5ra19388e>
- Du, J. J., Chen, C., Gan, Y. L., Zhang, R. H., Yang, C. Y., & Zhou, X. W. (2014). Facile one-pot hydrothermal synthesis of Pt nanoparticles and their electrocatalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(31), 17634–17637. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.044>
- Eklund, P., Mikkelsen, N. J., Sillassen, M., Bienk, E. J., & Bøttiger, J. (2008). Chromium oxide-based multilayer coatings deposited by reactive magnetron sputtering in an industrial setup. *Surface and Coatings Technology*, 203(1–2), 156–159. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.08.035>
- Gadomskii, O. N., & Kharitonov, Y. Y. (2006). Optical near-field resonances in a metastructural layer of metallic spherical nanoparticles. *Physics of Metals and Metallography*, 102(5), 462–473. <https://doi.org/10.1134/S0031918X06110020>
- Gong, M., Zhou, W., Tsai, M. C., Zhou, J., Guan, M., Lin, M. C., Zhang, B., Hu, Y., Wang, D. Y., Yang, J., Pennycook, S. J., Hwang, B. J., & Dai, H. (2014). Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis. *Nature Communications*, 5, 1–6. <https://doi.org/10.1038/ncomms5695>
- Gordo, E., Chen, G. Z., & Fray, D. J. (2004). Toward optimisation of electrolytic reduction of solid chromium oxide to chromium powder in molten chloride salts. *Electrochimica Acta*, 49(13), 2195–2208. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.12.045>
- Gray, H. B. (2009). Powering the planet with solar fuel. *Nature Chemistry*, 1(1), 7. <https://doi.org/10.1038/nchem.141>
- Guo, J., Zhou, X., Lu, Y., Zhang, X., Kuang, S., & Hou, W. (2012). Monodisperse spindle-like FeWO₄ nanoparticles: Controlled hydrothermal synthesis and enhanced optical properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 196, 550–556. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.026>
- Hassan, H. B., & Hamid, Z. A. (2011). Electrodeposited Ni-Cr₂O₃ nanocomposite anodes for ethanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 5117–5127. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.024>
- Hatakeyama, Y., Onishi, K., & Nishikawa, K. (2011). Effects of sputtering conditions on formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique. *RSC Advances*, 1(9), 1815–1821. <https://doi.org/10.1039/c1ra00688f>
- Hisatomi, T., Kubota, J., & Domen, K. (2014). Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7520–7535. <https://doi.org/10.1039/c3cs60378d>
- Ibraheem, A. S., Rzaij, J. M., Fakhri, M. A., & Abdulwahhab, A. W. (2019). Structural, optical and electrical investigations of Al:ZnO nanostructures as UV photodetector synthesized by spray pyrolysis technique. *Materials Research Express*, 6(5). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab06d4>
- Jung, Y. S., Kim, K. H., Jang, T. Y., Tak, Y., & Baeck, S. H. (2011). Enhancement of photocatalytic properties of Cr₂O₃-TiO₂ mixed oxides prepared by sol-gel method. *Current Applied Physics*, 11(3), 358–361. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.08.001>
- Kar, S., Logad, S., Choudhary, O. P., Debnath, C., Verma, S., & S Bartwal, K. (2013).

Preparation of Lithium Niobate Nanoparticles by High Energy Ball Milling and their Characterization. *Universal Journal of Materials Science*, 1(2), 18–24. <https://doi.org/10.13189/ujms.2013.010202>

- Kate, R. S., Khalate, S. A., & Deokate, R. J. (2018). Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 734, 89–111. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.262>
- Khan, M. A., Zhao, H., Zou, W., Chen, Z., Cao, W., Fang, J., Xu, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2018). Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis. In *Electrochemical Energy Reviews* (Vol. 1, Issue 4). Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0014-z>
- Kohli, N., Singh, O., Anand, K., & Singh, R. C. (2012). Effect of reaction temperature on crystallite size and sensing response of chromium oxide nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 47(8), 2072–2076. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.065>
- Korkmaz, A. R., Çepni, E., & Öztürk Doğan, H. (2021). Electrodeposited Nickel/Chromium(III) Oxide Nanostructure-Modified Pencil Graphite Electrode for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Activity. *Energy and Fuels*, 35(7), 6298–6304. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04413>
- Kumar, S., Seth, R., Panwar, S., Goyal, K. K., Kumar, V., & Choubey, R. K. (2021). Morphological and Optical Studies of ZnO-Silica Nanocomposite Thin Films Synthesized by Time Dependent CBD. *Journal of Electronic Materials*, 50(6), 3462–3470. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08863-2>
- Lee, Jaesang, Mahendra, S., & Alvarez, P. J. J. (2010). Nanomaterials in the construction industry: A review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS Nano*, 4(7), 3580–3590. <https://doi.org/10.1021/nn100866w>
- Lee, Junghoon, Kim, Y., Jang, H., & Chung, W. (2014). Cr₂O₃ sealing of anodized aluminum alloy by heat treatment. *Surface and Coatings Technology*, 243, 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.071>
- Lee, S., Jeong, S., Kim, D., Hwang, S., Jeon, M., & Moon, J. (2008). ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. *Superlattices and Microstructures*, 43(4), 330–339. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2008.01.004>
- Lei, S., Peng, X., Liang, Z., Li, X., Wang, C., Cheng, B., Xiao, Y., & Zhou, L. (2012). Self-template formation and properties study of Cr₂O₃ nanoparticle tubes. *Journal of Materials Chemistry*, 22(4), 1643–1651. <https://doi.org/10.1039/c1jm13127c>
- Li, T., Hu, T., Dai, L., & Li, C. M. (2020). Metal-free photo- And electro-catalysts for hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(45), 23674–23698. <https://doi.org/10.1039/d0ta08704a>
- Liu, X. Di, Chen, H., Liu, S. S., Ye, L. Q., & Li, Y. P. (2015). Hydrothermal synthesis of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles with ionic liquids as stabilizer. *Materials Research Bulletin*, 62, 217–221. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.022>
- Lu, J., Xiong, T., Zhou, W., Yang, L., Tang, Z., & Chen, S. (2016). Metal Nickel Foam as an Efficient and Stable Electrode for Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Electrolyte under Reasonable Overpotentials. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(8), 5065–5069. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00233>
- Luo, W., Wang, Y., & Cheng, C. (2020). Ru-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction : Recent research advances and perspectives. *Materials Today Physics*, 15, 100274. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100274>

- Maicu, M., Schmittgens, R., Hecker, D., Glöß, D., Frach, P., & Gerlach, G. (2014). Synthesis and deposition of metal nanoparticles by gas condensation process. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 32(2), 02B113. <https://doi.org/10.1116/1.4859260>
- Malatji, N., Popoola, A. P. I., & Fayomi, O. S. I. (2017). The effect of nanoparticulate loading on the fabrication and characterization of multi-doped Zn-Al₂O₃-Cr₂O₃ hybrid coatings on mild steel. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 90(9–12), 2443–2452. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9525-0>
- Malik, M. A., Wani, M. Y., & Hashim, M. A. (2012). Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. 1st Nano Update. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 397–417. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.027>
- Mändar, H., Uustare, T., Aarik, J., Tarre, A., & Rosental, A. (2007). Characterization of asymmetric rhombohedral twin in epitaxial α -Cr₂O₃ thin films by X-ray and electron diffraction. *Thin Solid Films*, 515(11), 4570–4579. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.037>
- Maryanti, E., Damayanti, D., Gustian, I., & Yudha S, S. (2014). Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method in aqueous rinds extracts of *Sapindus rarak* DC. *Materials Letters*, 118, 96–98. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.044>
- Mendoza-Garcia, A., Zhu, H., Yu, Y., Li, Q., Zhou, L., Su, D., Kramer, M. J., & Sun, S. (2015). Controlled Anisotropic Growth of Co-Fe-P from Co-Fe-O Nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition*, 54(33), 9642–9645. <https://doi.org/10.1002/anie.201503386>
- Michael Böttger, P. H., Bi, Z., Adolph, D., Dick, K. A., Karlsson, L. S., Karlsson, M. N. A., Wacaser, B. A., & Deppert, K. (2007). Electrospraying of colloidal nanoparticles for seeding of nanostructure growth. *Nanotechnology*, 18(10). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/10/105304>
- Minami, T., Sato, H., Nanto, H., & Takata, S. (1985). Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 24(10), L781–L784. <https://doi.org/10.1143/JJAP.24.L781>
- Mougin, J., Le Bihan, T., & Lucazeau, G. (2001). High-pressure study of Cr₂O₃ obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(3), 553–563. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00215-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00215-8)
- Nagavarma, B. V. N., Yadav, H. K. S., Ayaz, A., Vasudha, L. S., & Shivakumar, H. G. (2012). Different techniques for preparation of polymeric nanoparticles- A review. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 5(SUPPL. 3), 16–23.
- Nautiyal, P., Seikh, M. M., Lebedev, O. I., & Kundu, A. K. (2015). Sol-gel synthesis of Fe-Co nanoparticles and magnetization study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 402–405. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.157>
- Nie, S., Xing, Y., Kim, G. J., & Simons, J. W. (2007). Nanotechnology applications in cancer. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 9, 257–288. <https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.9.060906.152025>
- Okuyama, K., & Lenggoro, W. W. (2003). Preparation of nanoparticles via spray route. *Chemical Engineering Science*, 58(3–6), 537–547. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00578-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00578-X)
- Online, V. A., Li, C., Hou, B., Jiang, Y., & Wu, L. (2014). RSC Advances. *RSC Advances*. <https://doi.org/10.1039/C4RA12335B>

- Ouyang, J. H., & Sasaki, S. (2001). Effects of different additives on microstructure and high-temperature tribological properties of plasma-sprayed Cr₂O₃ ceramic coatings. *Wear*, 249(1–2), 56–66. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00530-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00530-0)
- Pang, X., Gao, K., Luo, F., Emirov, Y., Levin, A. A., & Volinsky, A. A. (2009). Investigation of microstructure and mechanical properties of multi-layer Cr/Cr₂O₃ coatings. *Thin Solid Films*, 517(6), 1922–1927. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.026>
- Paquin, F., Rivnay, J., Salleo, A., Stingelin, N., & Silva, C. (2015). Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *J. Mater. Chem. C*, 3(207890), 10715–10722. <https://doi.org/10.1039/b000000x>
- Pintus, V., Wei, S., & Schreiner, M. (2012). UV ageing studies: Evaluation of lightfastness declarations of commercial acrylic paints. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402(4), 1567–1584. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5369-5>
- Rachkovskaya, G. E., Zakharevich, G. B., Yumashev, K. V., Malyarevich, A. M., & Gaponenko, M. S. (2004). Glasses with lead sulfide nanoparticles for laser technologies. *Glass and Ceramics (English Translation of Steklo i Keramika)*, 61(9–10), 331–333. <https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000048704.51865.06>
- Raffi, M., Rumaiz, A. K., Hasan, M. M., & Shah, S. I. (2007). Studies of the growth parameters for silver nanoparticle synthesis by inert gas condensation. *Journal of Materials Research*, 22(12), 3378–3384. <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0420>
- Rahman, P., & Green, M. (2009). The synthesis of rare earth fluoride based nanoparticles. *Nanoscale*, 1(2), 214–224. <https://doi.org/10.1039/b9nr00089e>
- Ramalingam, B., Mukherjee, S., Mathai, C. J., Gangopadhyay, K., & Gangopadhyay, S. (2013). Sub-2 nm size and density tunable platinum nanoparticles using room temperature tilted-target sputtering. *Nanotechnology*, 24(20). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/20/205602>
- Ramsden, J. (2012). Essentials of Nanotechnology. In *Ebook*. <http://bookboon.com/en/textbooks/chemistry-chemical-engineering/nano-technology>
- Rasooli, A., Safavi, M. S., Babaei, F., & Ansarian, A. (2020). Electrodeposited Ni–Fe–Cr₂O₃ nanocomposite coatings: A survey of influences of Cr₂O₃ nanoparticles loadings in the electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 822, 153725. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153725>
- Reda, S. M. (2010). Synthesis of ZnO and Fe₂O₃ nanoparticles by solgel method and their application in dye-sensitized solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13(5–6), 417–425. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2011.09.007>
- Rumble, J. R., Bickham, D. M., & Powell, C. J. (1992). The NIST x-ray photoelectron spectroscopy database. *Surface and Interface Analysis*, 19(1–12), 241–246. <https://doi.org/10.1002/sia.740190147>
- Salah, N., Habib, S. S., Khan, Z. H., Memic, A., Azam, A., Alarfaj, E., Zahed, N., & Al-Hamedi, S. (2011). High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 863–869. <https://doi.org/10.2147/ijn.s18267>
- Salata, O. V. (2004). Journal of Nanobiotechnology. *Journal of Nanobiotechnology*, 6(3), 1–6. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-2-12>
- Seh, Z. W., Fredrickson, K. D., Anasori, B., Kibsgaard, J., Strickler, A. L., Lukatskaya, M. R., Gogotsi, Y., Jaramillo, T. F., & Vojvodic, A. (2016). Two-Dimensional Molybdenum Carbide (MXene) as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. *ACS Energy*

- Letters*, 1(3), 589–594. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00247>
- Smith, D. M., Simon, J. K., & Baker, J. R. (2013). Applications of nanotechnology for immunology. *Nature Reviews Immunology*, 13(8), 592–605. <https://doi.org/10.1038/nri3488>
- Solanki, J. N., & Murthy, Z. V. P. (2011). Controlled size silver nanoparticles synthesis with water-in-oil microemulsion method: A topical review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(22), 12311–12323. <https://doi.org/10.1021/ie201649x>
- Song, C., Gui, Y., Xing, X., & Zhang, W. (2016). Well-dispersed chromium oxide decorated reduced graphene oxide hybrids and application in energy storage. *Materials Chemistry and Physics*, 173, 460–466. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.039>
- Song, J., Wei, C., Huang, Z. F., Liu, C., Zeng, L., Wang, X., & Xu, Z. J. (2020). A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 49(7), 2196–2214. <https://doi.org/10.1039/c9cs00607a>
- Sousa, P. M., Silvestre, A. J., & Conde, O. (2011). Cr₂O₃ thin films grown at room temperature by low pressure laser chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 519(11), 3653–3657. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.382>
- Sreethawong, T., Ngamsinlapasathian, S., & Yoshikawa, S. (2013). Facile surfactant-aided sol-gel synthesis of mesoporous-assembled Ta₂O₅ nanoparticles with enhanced photocatalytic H₂ production. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374–375, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.04.003>
- Sridhar, R., Lakshminarayanan, R., Madhaiyan, K., Barathi, V. A., Limh, K. H. C., & Ramakrishna, S. (2015). Electrospayed nanoparticles and electrospun nanofibers based on natural materials: Applications in tissue regeneration, drug delivery and pharmaceuticals. *Chemical Society Reviews*, 44(3), 790–814. <https://doi.org/10.1039/c4cs00226a>
- Sridhar, R., & Ramakrishna, S. (2013). Electrospayed nanoparticles for drug delivery and pharmaceutical applications. *Biomatter*, 3(3), 37–41. <https://doi.org/10.4161/biom.24281>
- Stellacci, F., Bauer, C. A., Meyer-Friedrichsen, T., Wenseleers, W., Alain, V., Kuebler, S. M., Pond, S. J. K., Zhang, Y., Marder, S. R., & Perry, J. W. (2002). Laser and electron-beam induced growth of nanoparticles for 2D and 3D metal patterning. *Advanced Materials*, 14(3), 194–198. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020205\)14:3<194::AID-ADMA194>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020205)14:3<194::AID-ADMA194>3.0.CO;2-W)
- Sue, K., Kawasaki, S. I., Suzuki, M., Hakuta, Y., Hayashi, H., Arai, K., Takebayashi, Y., Yoda, S., & Furuya, T. (2011). Continuous hydrothermal synthesis of Fe₂O₃, NiO, and CuO nanoparticles by superrapid heating using a T-type micro mixer at 673K and 30MPa. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 947–953. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.080>
- Tadic, M., Panjan, M., Damnjanovic, V., & Milosevic, I. (2014). Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method. *Applied Surface Science*, 320, 183–187. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.193>
- Taheri, S., Cavallaro, A., Christo, S. N., Smith, L. E., Majewski, P., Barton, M., Hayball, J. D., & Vasilev, K. (2014). Substrate independent silver nanoparticle based antibacterial coatings. *Biomaterials*, 35(16), 4601–4609. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.02.033>
- Tan, Y., Wang, H., Liu, P., Cheng, C., Zhu, F., Hirata, A., & Chen, M. (2016). 3D Nanoporous Metal Phosphides toward High-Efficiency Electrochemical Hydrogen Production.

- Advanced Materials*, 28(15), 2951–2955. <https://doi.org/10.1002/adma.201505875>
- Vangari, M., Pryor, T., & Jiang, L. (2013). Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. *Journal of Energy Engineering*, 139(2), 72–79. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ey.1943-7897.0000102](https://doi.org/10.1061/(asce)ey.1943-7897.0000102)
- Veith, G. M., Lupini, A. R., Pennycook, S. J., Ownby, G. W., & Dudney, N. J. (2005). Nanoparticles of gold on γ -Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering. *Journal of Catalysis*, 231(1), 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.008>
- Wang, J., Liu, Z., Zheng, Y., Cui, L., Yang, W., & Liu, J. (2017). Recent advances in cobalt phosphide based materials for energy-related applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(44), 22913–22932. <https://doi.org/10.1039/c7ta08386f>
- Wang, Y., Liu, L., Zhang, X., Yan, F., Zhu, C., & Chen, Y. (2019). Self-supported tripod-like nickel phosphide nanowire arrays for hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(39), 22412–22419. <https://doi.org/10.1039/c9ta07859b>
- Ward, M. B., Brydson, R., & Cochrane, R. F. (2006). Mn nanoparticles produced by inert gas condensation. *Journal of Physics: Conference Series*, 26(1), 296–299. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/26/1/071>
- Xie, L., Qu, F., Liu, Z., Ren, X., Hao, S., Ge, R., Du, G., Asiri, A. M., Sun, X., & Chen, L. (2017). In situ formation of a 3D core/shell structured Ni₃N@Ni-Bi nanosheet array: An efficient non-noble-metal bifunctional electrocatalyst toward full water splitting under near-neutral conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(17), 7806–7810. <https://doi.org/10.1039/c7ta02333b>
- Xing, T., Sunarso, J., Yang, W., Yin, Y., Glushenkov, A. M., Li, L. H., Howlett, P. C., & Chen, Y. (2013). Ball milling: A green mechanochemical approach for synthesis of nitrogen doped carbon nanoparticles. *Nanoscale*, 5(17), 7970–7976. <https://doi.org/10.1039/c3nr02328a>
- Yang, Jisheng, & Pan, J. (2012). Hydrothermal synthesis of silver nanoparticles by sodium alginate and their applications in surface-enhanced Raman scattering and catalysis. *Acta Materialia*, 60(12), 4753–4758. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.037>
- Yang, Jun, Cheng, L., Wan, L., Yan, J., Chen, R., & Ni, H. (2018). Fabrication of sandwich structured C/NiO/TiO₂ nanotube arrays for enhanced electrocatalytic activity towards hydrogen evolution. *Electrochemistry Communications*, 97(October), 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.10.018>
- Zeng, S., Yong, K. T., Roy, I., Dinh, X. Q., Yu, X., & Luan, F. (2011). A Review on Functionalized Gold Nanoparticles for Biosensing Applications. *Plasmonics*, 6(3), 491–506. <https://doi.org/10.1007/s11468-011-9228-1>
- Zhang, Y., Li, R., Jiang, Y., Zhao, B., Duan, H., Li, J., & Feng, Z. (2011). Morphology evolution of ZrB₂ nanoparticles synthesized by solgel method. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(8), 2047–2052. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.040>
- Zhao, D., Wu, X., Guan, H., & Han, E. (2007). Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Supercritical Fluids*, 42(2), 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.03.004>
- Zhu, J., Hu, L., Zhao, P., Lee, L. Y. S., & Wong, K. Y. (2020). Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles [Review-article]. *Chemical Reviews*, 120(2), 851–918. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00248>

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Ahmet Recep KORKMAZ
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Ilıca Yavuz Selim Anadolu Öğretmen Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi Nanobilim ve Nanomühendislik
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
TMMOB Elektrik Mühendisleri Odası	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1. Cr₂O₃ Nanoyapılarının Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu, BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi 2. Electrodeposited Nickel/Chromium(III) Oxide Nanostructure-Modified Pencil Graphite Electrode for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Activity, Energy & Fuels	