

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**Modifiye Edilmiş Poliol Yöntemi ile Sentezlenen Üçlü PtCuNi
Nanoalaşımların Elektrokatalitik ve Manyetik Özelliklerinin
İncelenmesi**

İlknur BALDAN IŞIK

Fizik Anabilim Dalı

Eylül, 2025

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZ ONAYI

**Modifiye Edilmiş Poliol Yöntemi ile Sentezlenen Üçlü PtCuNi
Nanoalaşımların Elektrokatalitik ve Manyetik Özelliklerinin
İncelenmesi**

İlknur BALDAN IŞIK

Fizik Anabilim Dalı

Bu Doktora Tezi 27/8/2025 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Doç. Dr. Doğan KAYA (Danışman)
: Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL
: Prof. Dr. Mustafa AKYOL
: Prof.Dr. Faruk KARADAĞ
: Prof. Dr. Ali Osman AYAŞ

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FDK-2021-14176

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Motivasyon	4
1.2. Hidrojen Oluşum Reaksiyonu (HER) Mekanizması	6
1.3. Oksijen İndirgeme Reaksiyonu (ORR) Mekanizması	12
1.4. Oksijen Oluşum Reaksiyonu (OER) Mekanizması	16
1.5. Nano Yapıların Manyetik Özellikleri	22
1.5.1. Ferromanyetizma, Paramanyetizma, Diyamanyetizma ve Süperparamanyetizma ...	23
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	29
2.1. HER ve OER için Elektrokatalizörler	29
2.1.1. Soy Metaller	29
2.1.2. Geçiş Metalleri	32
2.2. Pt Tabanlı Metaller	35
2.2.1. İkili Platin Tabanlı Nanomalzemeler	36
2.2.2. Üçlü Platin Tabanlı Nanomalzemeler	39
2.3. Pt tabanlı NP'lerin Uygulanan Sıcaklık ($M-T$) ve Alan ($M-H$) Altında Özellikleri	48
2.4. Pt Tabanlı Elektrokatalizörlerin Üretim Yöntemleri	50
2.4.1. Poliol Yöntemi	51
2.4.2. Elektrokimyasal Biriktirme	57
2.4.3. Hidrotermal Yöntem	59
2.4.4. Piroliz Yöntemi	59
2.4.5. Mikrodalga ve Lazer Yardımlı Yöntem	61
3. MATERYAL VE METOT	63
3.1. Örneklerin Poliol Yöntemi ile Hazırlanması	63
3.1.1. İkili PtCu, PtNi ve NiCu Malzemelerin Sentezlenmesi	64
3.1.2. Üçlü PtCuNi Malzemelerin Sentezlenmesi	65
3.1.3. Karbon Destekli Üçlü PtCuNi nanoparçacıkların Sentezlenmesi	65
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri ve Analizleri	66
3.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD) ve Rietveld Düzeltme Analizi	66
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	68

3.2.3. Enerji dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDS).....	69
3.2.4. Geçişli Elektron Mikroskopu (TEM).....	70
3.2.5. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS).....	70
3.2.6. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	71
3.3. Elektrokimyasal Ölçümler: Potantiostat/Galvonostat	72
3.3.1. Elektrokimyasal Hücre, Elektrotlar ve Çözeltilerin Hazırlanması.....	72
3.3.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu	74
3.4. Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS).....	79
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	81
4.1. PtM (M: Cu ve Ni) Nanomalzemelerin Yapısal, Morfolojik, Katalitik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	81
4.1.1. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerin Yapısal Analizleri	81
4.1.2. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerin Morfolojik Analizleri.....	83
4.1.3. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerin Yüzey Kimyası Analizi	85
4.1.4. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerin Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları.....	87
4.1.5. Sıcaklık ve Manyetik Alana Bağlı Mıknatıslanma Analiz Sonuçları.....	93
4.2. Üçlü PtCuNi Nanomalzemelerin Yapısal, Morfolojik, Katalitik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi.....	96
4.2.1. Yapısal Analizleri	96
4.2.2. Morfolojik Analizleri	98
4.2.3. Yüzey Kimyası Analizleri.....	100
4.2.4. Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	104
4.2.5. Sıcaklık ve Manyetik Alana Bağlı Mıknatıslanma Analiz Sonuçları.....	110
4.3. Farklı Oranlarda Sentezlenen Üçlü PtCuNi Nanomalzemelerin Asit ve Baz Ortamında HER ve OER için Katalitik Aktiviteleri ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi.....	114
4.3.1. Yapısal Analizleri	114
4.3.2. Morfolojik Analizleri	115
4.3.3. Yüzey Kimyası Analizi	121
4.3.4. Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	123
4.3.5. Sıcaklık ve Manyetik Alana Bağlı Mıknatıslanma Analiz Sonuçları.....	133
4.4. Karbon Siyahı Destekli Üçlü PtCuNi Nanomalzemelerin Asit Ortamında ORR ve OER için Katalitik Aktiviteleri ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	136
4.4.1. NP'lerin Yapısal Analizleri.....	136
4.4.2. Pt ₁₄ Cu ₃₀ Ni ₅₆ , Pt ₂₀ Cu ₃₀ Ni ₅₀ , Pt ₂₈ Cu ₃₀ Ni ₄₂ ve Pt ₃₈ Cu ₂₄ Ni ₃₈ NP'lerinin Morfolojik Analizleri.....	137
4.4.3. Yüzey Kimyası Analizi	141
4.4.4. Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	143

4.4.5. Sıcaklık ve Manyetik Alana Bağlı Mıknatıslanma Analiz Sonuçları.....	149
4.5. Karbon Siyahı Destekli Üçlü PtCuNi Nanomalzemelerin Asit ve Baz ortamında HER	
Aktiviteleri ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	152
4.5.1. Yapısal Analizleri.....	152
4.5.2. Pt ₁₀₀ , Pt ₁₅ Cu ₄₃ Ni ₄₂ , Pt ₁₅ Cu ₃₆ Ni ₄₉ , Pt ₁₅ Cu ₂₀ Ni ₆₅ ve Pt ₂₀ Cu ₁₅ Ni ₆₅ NP'lerinin Morfolojik	
Analizleri.....	154
4.5.3. Yüzey Kimyası Analizi	158
4.5.4. Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	160
4.5.5. Sıcaklık ve Manyetik Alana Bağlı Mıknatıslanma Analiz Sonuçları.....	164
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	169
5.1. SONUÇLAR	169
5.2. ÖNERİLER	175
KAYNAKLAR	177
ÖZGEÇMİŞ	209

**Modifiye Edilmiş Poliol Yöntemi ile Sentezlenen Üçlü
PtCuNi Nanoalaşımların Elektrokatalitik ve Manyetik
Özelliklerinin İncelenmesi**

İlknur BALDAN IŞIK

Danışman: Doç. Dr. Doğan KAYA

Fizik Anabilim Dalı

ÖZ

Bu çalışmada, farklı oranlarda ve küçük boyutlarda oksitlenmesi engellenmiş, üretim maliyetleri düşürülmüş ikili (Pt/Cu, Pt/Ni, Ni/Cu) ve üçlü (Pt/Cu/Ni) nanoalaşımlar, modifiye edilmiş poliol yöntemi kullanılarak başarıyla sentezlendi. Sentez süreci, her bir bileşim için optimum sıcaklık ve reaksiyon süresi belirlenerek optimize edildi. Sentezlenen malzemelerin yapısal, morfolojik, katalitik ve manyetik özellikleri sistematik olarak incelendi. XRD ve Rietveld düzeltme analizi ile yapılan yapısal incelemeler, sentezlenen nanoalaşımların yüzey merkezli kübik (fcc) fazlara sahip olduğunu doğrulamaktadır. TEM ve SEM görüntülemeleri, parçacık boyutlarının 2 ile 12 nm arasında değişen küresel nanoparçacıkların oluştuğunu ortaya koymaktadır. EDS ve XPS analizleri, sentezlenen alaşımların stokiyometrik bileşimlerini doğrulamış ve alaşımlama etkisiyle elektronik yapılarında meydana gelen değişiklikleri göstermektedir. Elektrokimyasal değerlendirmeler, ikili ve üçlü Pt/Cu/Ni katalizörlerinin yüksek elektrokimyasal yüzey alanları ve düşük aşırı potansiyelleri sayesinde üstün hidrojen evrim reaksiyonu (HER), oksijen oluşum reaksiyonu (OER) ve oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) aktivitesi sergilediğini gösterdi. Karbon destekli PtCuNi/C nanoalaşımlarının farklı oranlarda sentezlenen serileri üzerinde yapılan çalışmalarda, bu malzemelerin HER, OER ve ORR aktiviteleri asidik ve bazik ortamlarda ikili PtCu, PtNi ve ticari Pt/C katalizörlerine göre daha iyi katalitik performans gösterdi. Ayrıca, üçlü PtCuNi alaşımlarının sinerjik etkileşimleri, elektrokatalitik verimliliği ve kararlılığı artırarak asidik ve bazik ortamlarda üstün performans göstermesini sağladı. Manyetik karakterizasyonlar, yüksek sıcaklıklarda süperparamanyetik ve paramanyetik davranışın baskın olduğunu, düşük sıcaklıklarda ise özellikle Ni açısından zengin bileşimlerde belirgin ferromanyetik özelliklerin gözlemlendiğini ortaya koymaktadır. Genel olarak, bu çalışma, kontrollü nanoalaşım bileşimlerinin yapısal bütünlük, katalitik verimlilik ve manyetik özellikler üzerindeki büyük etkisini vurgulamakta olup, yakıt hücreleri ve hidrojen üretimi gibi ileri enerji uygulamaları için önemli bulgular sunmaktadır. Ayrıca, manyetik özellikler açısından da bu malzemeler, manyetik depolama ve biyomedikal uygulamalar için potansiyel taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: PtCuNi Nanoalaşımlar, HER, OER, ORR, Manyetik Özellikler.

**Investigation of Electrocatalytic and Magnetic
Properties of Ternary PtCuNi Nanoalloys Synthesized by
Modified Polyol Method**

İlknur BALDAN IŞIK

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Dogan KAYA

Department of Physics

ABSTRACT

In this study, binary (Pt/Cu, Pt/Ni, Ni/Cu) and ternary (Pt/Cu/Ni) nanoalloys with different ratios and small particle sizes, exhibiting prevented oxidation and lower production costs, were successfully synthesized using a modified polyol method. The synthesis process was optimized by determining the optimum temperature and reaction time for each composition. The structural, morphological, catalytic, and magnetic properties of the synthesized materials were systematically investigated. Structural analyses performed by XRD and Rietveld refinement confirmed that the synthesized nanoalloys exhibit face-centered cubic (fcc) phases. TEM and SEM imaging revealed the formation of spherical nanoparticles with sizes ranging from 2 to 12 nm. EDS and XPS analyses verified the stoichiometric compositions of the synthesized alloys and demonstrated the changes in electronic structures induced by alloying effects. Electrochemical evaluations showed that the binary and ternary Pt/Cu/Ni catalysts exhibited superior hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction (OER), and oxygen reduction reaction (ORR) activities due to their high electrochemical surface areas and low overpotentials. Studies conducted on the series of carbon-supported PtCuNi/C nanoalloys synthesized in different ratios revealed that these materials exhibited better catalytic performance in both acidic and basic media compared to binary PtCu, PtNi, and commercial Pt/C catalysts. Additionally, the synergistic interactions within the ternary PtCuNi alloys enhanced their electrocatalytic efficiency and stability, enabling superior performance in both acidic and basic environments. Magnetic characterizations indicated dominant superparamagnetic and paramagnetic behavior at high temperatures, while at low temperatures, especially in Ni-rich compositions, pronounced ferromagnetic properties were observed. Overall, this study highlights the significant impact of controlled nanoalloy compositions on structural integrity, catalytic efficiency, and magnetic properties, offering valuable insights for advanced energy applications such as fuel cells and hydrogen production. Furthermore, in terms of magnetic properties, these materials also hold potential for magnetic storage and biomedical applications.

Keywords: PtCuNi Nanoalloys, HER, OER, ORR, Magnetic Properties.

TEŞEKKÜR

Fizik Anabilim Dalında Doktora eğitimime başladığım ilk andan itibaren tanıdığım, tez konumun belirlenmesinde ve tezimin oluşma aşamasında bilimsel bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, bana yön gösteren, beni yüreklendiren, doktora tez çalışmamda tüm zorlukları benimle göğüsleyerek akademik hayatıma minnet duyabileceğim büyüklükte katkı sağlayan ve öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım tez danışmanım Doç. Dr. Doğan KAYA'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora tez çalışmalarımın her aşamasında bana yön gösteren, konu seçimi ve çalışmaların yürütülmesinde değerli bilgi, destek ve emeklerini esirgemeyen, beni yüreklendiren her türlü desteği veren çok değerli hocalarım Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL ve Prof. Dr. Faruk KARADAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fizik bölümünde bulunan İleri Malzemeler Araştırma Laboratuvarında birlikte çalıştığım yardımlarını esirgemeyip bilgi ve deneyimlerini paylaşan çok değerli hocalarım Doç. Dr. Gönül AKÇA ve Doç. Dr. Selda Kılıç ÇETİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Fizik bölümünde bulunan İleri Malzemeler Araştırma Laboratuvarında birlikte çalıştığım değerli çalışma arkadaşlarım Mehmet Selim ARSLAN, Nazan DEMİRYÜREK, Arda KANDEMİR ve Emre Can TAYFUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmalarım sırasında maddi destek veren Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FDK-2021-14176) ve Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Personeline teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans ve Doktora eğitimim süresince desteğini her zaman derinden hissettiğim hem çalışma arkadaşım hem de canım eşim Hasan Hüseyin IŞIK'a ve dünyaya geldikten sonra hayatıma renk katan, annelik duygusunu bana yaşatan canım oğlum Ekin IŞIK'a çok teşekkürler...

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Asidik ve bazik ortamda ORR reaksiyonları	13
Çizelge 2.1. PtCu tabanlı alaşım katalizörlerinin sentezi ve yapılarının literatür özeti	38
Çizelge 2.2. Üçlü Pt tabanlı katalizörlerin literatür özeti	41
Çizelge 2.3. En yaygın olarak uygulanan poliollerin listesi (Dong ve ark., 2020)	53
Çizelge 2.4. Poliol yöntemi ile sentezlenen metal NP örnekleri (Dong ve ark., 2020)	55
Çizelge 2.5. Poliol sentezi ile hazırlanan üçlü metal alaşımları (Fievet ve ark., 2018)	56
Çizelge 3.1. Pt tabanlı ikili ve üçlü NP'lerin sentezlenmesinde ve katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar	63
Çizelge 3.2. Sentezlenen malzemelerin listesi	64
Çizelge 4.1. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerinin uzay grubu, d-mesafesi, örgü parametreleri, kristal boyutu ve ortalama parçacık boyutları	83
Çizelge 4.2. PVP molekülü ve PVP/PtNi, PVP/PtCu ve PVP/NiCu nanoalaşımlarının titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri	87
Çizelge 4.3. Katalizörlerin HER için yük, tepe voltajı, akım ve ECSA değerleri	88
Çizelge 4.4. Pt ₂₈ Ni ₇₂ , Pt ₂₅ Cu ₇₅ ve Ni ₂₇ Cu ₇₃ nanokatalizörlerinin HER performans parametreleri.	89
Çizelge 4.5. Alkali ortamda HER için PtNi ve PtCu elektrokatalizörlerin katalitik performansı (Baldan Işık ve ark., 2023)	92
Çizelge 4.6. Pt ₂₈ Ni ₇₂ , Pt ₂₅ Cu ₇₅ ve Ni ₂₇ Cu ₇₃ alaşımlarının manyetik parametreleri	96
Çizelge 4.7. Pt ₂₁ Cu ₅₅ Ni ₂₄ , Pt ₃₉ Cu ₂₄ Ni ₃₇ ve Pt ₄₅ Cu ₃₂ Ni ₂₃ NP'lerinin bileşimi, kristal oluşumu, uzay grubu, örgü parametreleri, d-mesafesi, kristal boyutu ve ortalama parçacık boyutları	97
Çizelge 4.8. PVP ve PVP/Pt ₂₁ Cu ₅₅ Ni ₂₄ , PVP/Pt ₃₉ Cu ₂₄ Ni ₃₇ ve PVP/Pt ₄₅ Cu ₃₂ Ni ₂₃ nanoalaşımlarının titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri	103
Çizelge 4.9. Hidrojen adsorpsiyon bölgesi için katalizörlerin potansiyel, akım, hesaplanan yük ve ECSA değerleri	105
Çizelge 4.10. Pt ₂₁ Cu ₅₅ Ni ₂₄ , Pt ₃₉ Cu ₂₄ Ni ₃₇ ve Pt ₄₅ Cu ₃₂ Ni ₂₃ katalizörlerinin HER için katalitik performansları	106
Çizelge 4.11. Alkali ortamda HER için ticari Pt/C ve Pt-Cu-Ni nanokatalizörlerinin HER aktivite karşılaştırması	109
Çizelge 4.12. Pt ₂₁ Cu ₅₅ Ni ₂₄ (Cu katkılı ve Cu katkısız), Pt ₃₉ Cu ₂₄ Ni ₃₇ ve Pt ₄₅ Cu ₃₂ Ni ₂₃ NP'lerinin histerezis eğrileri ve manyetik parametreleri	111
Çizelge 4.13. Rietveld düzeltme analizi ile tanımlanan kristal yapı parametreleri ve ortalama parçacık boyutları	115
Çizelge 4.14. 0,5 M H ₂ SO ₄ ve 0,5 M KOH ortamlarında üçlü PtCuNi katalizörleri için MA ve SA değerleri	125

Çizelge 4.15. Asidik ve alkali ortamda üçlü PtCuNi katalizörlerinin OER performansının özeti .	130
Çizelge 4.16. Bazik ve asidik ortamlarda Pt/C ve PtCuNi elektrokatalizörlerin HER aktivite karşılaştırması.....	132
Çizelge 4.17. Pt-Cu-Ni NP'lerinin histerezis eğrileri analiz özeti	135
Çizelge 4.18. Pt-Cu-Ni nanoalaşımlarının kristal yapı parametreleri ve ortalama parçacık boyutları.....	137
Çizelge 4.19. Pt-Cu-Ni/C katalizörlerinin 0,5 M H ₂ SO ₄ 'de OER aktivitesi	148
Çizelge 4.20. Pt ₁₄ Cu ₃₀ Ni ₅₆ , Pt ₂₀ Cu ₃₀ Ni ₅₀ , Pt ₂₈ Cu ₃₀ Ni ₄₂ ve Pt ₃₈ Cu ₂₄ Ni ₃₈ numunelerinin histerezis eğrilerinin analiz özeti	151
Çizelge 4.21. Pt-Cu-Ni nanoalaşımlarının kristal yapı, dislokasyon ve mikrogerilim parametreleri.....	154
Çizelge 4.22. Pt-Cu-Ni/C katalizörlerinde Pt, Cu ve Ni'nin kimyasal durumlarını gösteren XPS spektrumlarının özeti	160
Çizelge 4.23. Pt/C ve tüm Pt-Cu-Ni/C katalizörlerinin HER performansı	162
Çizelge 4.24. Pt ₁₅ Cu ₄₃ Ni ₄₂ , Pt ₁₅ Cu ₃₆ Ni ₄₉ , Pt ₁₅ Cu ₂₀ Ni ₆₅ ve Pt ₂₀ Cu ₁₅ Ni ₆₅ malzemelerinin histerezis eğrilerinin analiz özeti	167

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Hidrojen bağlama enerjisine karşı logaritmik akım yoğunluğu volkan eğrisi	9
Şekil 1.2.	a) Asidik ve b) bazik ortamda HER mekanizması	11
Şekil 1.3.	Asidik (kırmızı) ve alkali (mavi) koşullar için OER mekanizması	17
Şekil 1.4.	Ferromanyetik malzemenin Curie sıcaklığı üzerindeki paramanyetik davranışı	24
Şekil 1.5.	Ferromanyetik bir malzemenin histerezis eğrisi.....	26
Şekil 2.1.	a) Değişim akım yoğunluğu (j_0) ile metal- H_{ads} bağ kuvvetleri arasındaki ilişki. Volkan şekli, Pt'nin x ekseninin (yani ΔG_H) neredeyse ortasında durduğunu ve uygun şekilde dengelenmiş H_{ads} bağ kuvvetini gösterir. b) (111) yüzey düzleminde farklı metallerin ORR aktivitesini gösteren bir volkan eğrisi (ORR aktivitesi ve oksijen etkileşiminin enerjisi) ve (c) genel olarak kullanılan metal oksitlerin OER volkan eğrisi	30
Şekil 2.2.	Soy metal bazlı OER/ORR elektrokatalizörleri	31
Şekil 2.3.	Pt/Cu/Ni oranı 2/1/1 olacak şekilde sentezlenen PtCuNi nanoalaşımların TEM görüntüleri. (c) TEM görüntüsünden 50 tane rastgele seçilmiş parçacıkların istatistiksel boyut analizi, (d) PtCuNi NP'lerin XRD görüntüsü	42
Şekil 2.4.	Pt ₁₇ Cu ₄₉ Ni ₃₄ /C, Pt ₄₃ Cu ₄₀ Ni ₁₇ /C, Pt ₂₃ Cu ₅₁ Ni ₂₆ /C ve Pt ₃₅ Cu ₅₅ Ni ₁₀ /C katalizörlerinin CV eğrileri	42
Şekil 2.5.	Pt ₁₇ Cu ₄₉ Ni ₃₄ /C, Pt ₄₃ Cu ₄₀ Ni ₁₇ /C, Pt ₂₃ Cu ₅₁ Ni ₂₆ /C ve Pt ₃₅ Cu ₅₅ Ni ₁₀ /C katalizörlerinin LSV eğrileri. İç grafik: LSV eğrilerinden hesaplanan Tafel eğrileri.....	43
Şekil 2.6.	Pt ₁₇ Cu ₄₉ Ni ₃₄ /C, Pt ₄₃ Cu ₄₀ Ni ₁₇ /C, Pt ₂₃ Cu ₅₁ Ni ₂₆ /C ve Pt ₃₅ Cu ₅₅ Ni ₁₀ /C katalizörlerinin Pt ₄₃ Cu ₅₇ /C katalizörü ile karşılaştırılmış ECSA, SA ve MA değerlerinin özeti. SA ve MA değerleri sol dikey eksen, ECSA değerleri ise sağ dikey eksen göstermektedir..	44
Şekil 2.7.	İç boş PtNiCu NP'lerinin a) TEM ve (b) yüksek büyütme TEM görüntüsü (içteki grafik içi boş PtNiCu NP'lerinin parçacık boyut dağılımını göstermektedir). (c) İç boş PtNiCu NP'lerin HRTEM, (d) EDS ve (e) İç XRD deseni	45
Şekil 2.8.	(a) İç boş PtNiCu NP'lerinin tüm yüzey XPS spektrumu. (b) Cu 2p, (c) Pt 4f ve (d) Ni 2p XPS spektrumları.....	46
Şekil 2.9.	İç boş PtNiCu, PtCoCu, PtCu, Cu ve ticari Pt/C NP'lerinin (a) 5 mV/s tarama hızında 1.0 M KOH'da HER polarizasyon eğrileri, (b) 10.0 mA cm ⁻² akım yoğunluğundaki aşırı gerilim değerleri, (c) Tafel eğrileri, (d) İç boş PtNiCu NP'lerinin ve ticari Pt/C'nin ECSA (sol eksen) ve -70 mV (RHE'ye göre) potansiyelde kütle aktivitesi (sağ eksen), (e) İç boş PtNiCu NP'lerinin uzun süreli döngü testi; 2000 döngü öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri, (f) N ₂ ile doygun 1.0 M KOH çözeltisinde, çalışma potansiyeli 50 mV (RHE'ye göre) iken iç boş PtNiCu NP'leri ve ticari Pt/C'nin akım-zaman eğrileri	47

Şekil 2.10. PtNi NP'lerin (a) 500 Oe uygulanan alanda alınan $M-T$ eğrileri ve (b) 5 K'de ± 5 T arasında alınan $M-H$ eğrileri	48
Şekil 2.11. $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ NP'lerinin histerizis eğrileri	49
Şekil 2.12. (a) Farklı Fe oranına sahip PtFe alaşımları için oda sıcaklığında ölçülen $M-H$ eğrileri ve (b) FePt NP'leri için Fe içeriğine bağlı M_s ve H_c değişimi	50
Şekil 3.1. Pt-Cu-Ni nanomalzemelerin poliol yöntemi ile sentez şeması	64
Şekil 3.2. X-ışını difraktometresinde yansıyan X-ışınlarının tespiti.....	67
Şekil 3.3. Kristal düzlemlerden Bragg kırınımının d aralığı ile gösterimi	67
Şekil 3.4. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü	69
Şekil 3.5. Elektrokimyasal ölçüm sistemi.....	72
Şekil 3.6. Katalizör mürekkeplerinin hazırlanması.....	73
Şekil 3.7. Katalizör mürekkebi damlatılmış çalışma elektrotu	73
Şekil 3.8. Döngüsel voltametri potansiyel dalga formu.....	74
Şekil 3.9. Doğrusal tarama (a,c) ve döngüsel (b,d) voltametri için potansiyel dalga formları ve bunlara karşılık gelen voltamogramlar	75
Şekil 3.10. Ar ile doyurulmuş 0,1 M HClO_4 ortamında Pt/C katalizörünün tipik CV eğrisi	77
Şekil 3.11. Quantum Design- PPMS DynaCool-9 model PPMS ölçüm sistemi.....	79
Şekil 4.1. (a-c) XRD profilleri ve Rietveld düzeltme analizi: deneysel veriler (siyah daireler), hesaplanan desen (kırmızı çizgi), fark (mavi çizgi) ve sırasıyla $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$, $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ ve $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ NP'lerinin Bragg konumu ve (d) $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$, $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ ve $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ katalizörlerinin dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerilim bar grafiği	82
Şekil 4.2. (a) $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$ 'nin TEM görüntüsü, (b ve c) $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ ve $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ alaşımlarının SEM görüntüleri, iç bar grafikleri ortalama parçacık boyutu dağılımının (kırmızı çubuklar) log-normal fonksiyon (siyah çizgi) ile uyumlu olduğunu gösteriyor, (d-f) EDS analizi.....	84
Şekil 4.3. (a) $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$ NP'lerinin XPS spektrumları. (b) Pt 4f, (c) Ni 2p ve (d) O 1s ve iç grafikte C 1s spektrumu.....	85
Şekil 4.4. PVP molekülünün (yeşil çizgi) ve PVP/ $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$, (siyah çizgi), PVP/ $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ (kırmızı çizgi) ve PVP/ $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ (mavi çizgi) NP'lerinin FTIR grafikleri	86
Şekil 4.5. (a) 1 M KOH elektrolitindeki $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$ (siyah), $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ (kırmızı) ve $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ (mavi) alaşım katalizörlerinin CV (100 mV s^{-1} tarama hızı) ve (b) LSV (25 mV s^{-1} tarama hızı) eğrileri	89
Şekil 4.6. (a-c) 93,3 mV'da 1 M KOH çözeltisinde $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$, $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ ve $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ nanokatalizörlerinin kronoamperometri testi ve (d) Tafel eğimleri.....	91
Şekil 4.7. $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$, $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ ve $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ katalizörlerinin manyetik özellikleri. (a, c ve d) 500 Oe'de ZFC ve FC koşulları için $M-T$ eğrileri ve (b, e ve f) 5 K (siyah), 50 K (kırmızı), 300 K (mavi) ve 320 K'de (yeşil) $M-H$ eğrileri	94

Şekil 4.8. (a-c) $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$, $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ NP'lerinin XRD kırınım desenleri ve Rietveld düzeltme analizi (d) dislokasyon yoğunluğu ve mikrogirilim sütun grafiği	98
Şekil 4.9. (a-c) $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$, $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ NP'lerinin TEM görüntüleri ve (d-f) ortalama parçacık boyutu dağılımları	99
Şekil 4.10. (a-c) $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$, $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ NP'lerinin EDS spektrumları	100
Şekil 4.11. (a) $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ NP'lerinin yüzeyindeki tüm bölge XPS spektrumu (iç grafiklerde karbon ve oksijen bölgeleri gösterilmiştir), (b) Pt, (c) Ni ve (d) Cu bölgelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	101
Şekil 4.12. (a-d) $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$ alaşımının XPS spektrumları	102
Şekil 4.13. PVP molekülü (siyah çizgi) ve PVP/ $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$ (kırmızı çizgi), PVP/ $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ (mavi çizgi) ve PVP/ $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ (yeşil çizgi) NP'lerine ait FT-IR grafikleri	104
Şekil 4.14. 1 M KOH çözeltisi içinde $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$, $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ katalizörlerinin (a) -0,2 ile 2,2 V potansiyel aralığında CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s ⁻¹) ve (b) LSV (tarama hızı: 25 mV s ⁻¹) eğrileri, (c) -0,2 V ile 1,0 V potansiyel aralığında CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s ⁻¹) ve (d) hesaplan ECSA ve yük değerlerinin bar grafiği	105
Şekil 4.15. (a-c) 93,3 mV potansiyelde 1 M KOH çözeltisinde $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$, $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ katalizörlerinin kronoamperometri ölçümleri ve (d) Tafel eğimleri	107
Şekil 4.16. $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$, $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ alaşımlarının (a, c ve e) $M - T$ eğrileri, (b, d ve f) $I/\chi - T$ grafikleri	112
Şekil 4.17. (a) $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$ (Cu katkılı), (b) $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$ (Cu katkısız) (c) $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve (d) $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ alaşımlarının $M - H$ eğrileri	113
Şekil 4.18. (a-d) $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımlarının XRD grafikleri	115
Şekil 4.19. (a-d) $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımlarının TEM görüntüleri. (e-h) ortalama parçacık boyutu analizi	117
Şekil 4.20. (a) $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımının seçilen bölgesinin HR-TEM ve IFFT görüntüleri, (b) HAADF-STEM ve element haritalama	118
Şekil 4.21. (a-b) KOH ortamında $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, (c-d) H_2SO_4 ortamında $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, (e-f) KOH ortamında $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ (g-h) H_2SO_4 ortamında $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, (i-j) KOH ortamında , $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$, (k-l) H_2SO_4 ortamında $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$, (m-n) KOH ortamında $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$, (o-p) H_2SO_4 ortamında $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ 'nin farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri	119
Şekil 4.22. $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımlarının (a-d) 400.000 büyütmede alınan SEM görüntüleri ve (e-h) EDS sonuçları	120

Şekil 4.23. Pt-Cu-Ni nanokatalizörlerinin (a) Pt 4f, (b) Cu 2p ve (c) Ni 2p bölgelerinin XPS spektrumları.....	122
Şekil 4.24. Pt–Cu–Ni NP’lerinin XPS Spektrumları: (a–c) KOH ölçümleri sonrası, (d–f) H ₂ SO ₄ ölçümleri sonrası yüksek çözünürlüklü Pt, Cu ve Ni bölgeleri	123
Şekil 4.25. (a ve b) 0,5 M KOH ve 0,5 M H ₂ SO ₄ ’de oda sıcaklığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen üçlü PtCuNi nanoparçacıklarının CV eğrileri ve (c) bazik ve asidik ortamlarda ECSA değerleri	124
Şekil 4.26. Tüm üçlü PtCuNi nanoalaşımlarının HER aktivitelerini araştırmak amacıyla oda sıcaklığında 0,5 M KOH ve 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen (a ve c) LSV eğrileri, (b ve d) Tafel eğimleri ve (e ve f) başlangıç potansiyel ve 10 mA cm ⁻² ’deki aşırı potansiyel değerleri	127
Şekil 4.27. (a,b) -0,3 mV sabit potansiyelde 0,5 M KOH ve 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde Pt ₅₈ Cu ₁₅ Ni ₂₇ katalizörünün kronoamperometri ölçümleri.....	128
Şekil 4.28. (a ve c) OER için oda koşullarında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen üçlü PtCuNi katalizörlerinin LSV eğrileri, (b ve d) LSV eğrilerinden hesaplanan Tafel eğimleri.....	129
Şekil 4.29. Tüm üçlü PtCuNi katalizörlerinin 0,5 M H ₂ SO ₄ (a, c, e ve g) ve 0,5 M KOH (b, d, f, h) çözeltisinde sabit bir 1,65 V potansiyelde kronoamperometri testleri	131
Şekil 4.30. Pt ₉ Cu ₃₉ Ni ₅₂ , Pt ₁₂ Cu ₅₃ Ni ₃₅ ve Pt ₁₉ Cu ₃₆ Ni ₄₅ NP’lerinin (a-c) <i>M-T</i> ve (d-f) <i>M-H</i> manyetizasyon eğrileri.....	134
Şekil 4.31. Pt ₅₈ Cu ₁₅ Ni ₂₇ NP’lerinin (a) <i>M-T</i> , (b) <i>I/χ_{DC}-T</i> , (c) Cu katkılı ve (d) Cu katkısız <i>M-H</i> manyetizasyon eğrileri.....	135
Şekil 4.32. (a) Pt ₁₄ Cu ₃₀ Ni ₅₆ , (b) Pt ₂₀ Cu ₃₀ Ni ₅₀ , (c) Pt ₂₈ Cu ₃₀ Ni ₄₂ ve (d) Pt ₃₈ Cu ₂₄ Ni ₃₈ NP’lerinin XRD spektrumları	137
Şekil 4.33. Pt ₁₄ Cu ₃₀ Ni ₅₆ , Pt ₂₀ Cu ₃₀ Ni ₅₀ , Pt ₂₈ Cu ₃₀ Ni ₄₂ ve Pt ₃₈ Cu ₂₄ Ni ₃₈ NP’lerinin (a-d) TEM görüntüleri ve (e-h) parçacık boyutu dağılım analizi	138
Şekil 4.34. (a) Karbon siyahı, (b) Pt ₂₈ Cu ₃₀ Ni ₄₂ /C nanomalzemesinin 50 nm, (c) 20 nm’de TEM görüntüleri ve (d) 20 nm’de TEM görüntüsünden alınan bir kesit	139
Şekil 4.35. (a) Pt ₁₄ Cu ₃₀ Ni ₅₆ , (b) Pt ₂₀ Cu ₃₀ Ni ₅₀ , (c) Pt ₂₈ Cu ₃₀ Ni ₄₂ ve (d) Pt ₃₈ Cu ₂₄ Ni ₃₈ NP’lerinin SEM görüntüleri	140
Şekil 4.36. (a) Pt ₁₄ Cu ₃₀ Ni ₅₆ , (b) Pt ₂₀ Cu ₃₀ Ni ₅₀ , (c) Pt ₂₈ Cu ₃₀ Ni ₄₂ ve (d) Pt ₃₈ Cu ₂₄ Ni ₃₈ NP’lerinin EDS spektrumları	140
Şekil 4.37. Pt ₂₈ Cu ₃₀ Ni ₄₂ NP’lerinin (a) tüm yüzey spektrumu ve iç spektrumlar O 1s ve C 1s, (b) Pt 4f, (c) Ni 2p ve (d) Cu 2p bölgelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.....	141
Şekil 4.38. Pt ₁₄ Cu ₃₀ Ni ₅₆ , Pt ₂₀ Cu ₃₀ Ni ₅₀ ve Pt ₃₈ Cu ₂₄ Ni ₃₈ nanoalaşımları için (a-c) Pt 4f, (d-f) Cu 2p (g-i) Ni 2p bölgelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları	142

Şekil 4.39. (a) $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}/C$, (b) $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}/C$, (c) $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}/C$ ve (d) $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}/C$ katalizörleri için ilk ve stabil CV eğrileri, (e) tüm katalizörlerin üst üste çizilmiş stabil CV eğrileri ve (f) döngü sayısına göre akım yoğunlukları grafiği.....	144
Şekil 4.40. (a) $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}/C$, (b) $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}/C$, (c) $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}/C$ ve (d) $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}/C$ NP'lerinin kaydedilen 1., 50., 100., 150. ve 200. CV döngüleri	145
Şekil 4.41. Oda sıcaklığında O_2 ile doymuş 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilen ORR performans testleri. $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}/C$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}/C$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}/C$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}/C$ katalizörlerinin (a) LSV eğrisi, (b) Tafel eğimi, (c) MA ve SA değerleri ve (d) $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}/C$ katalizörü için kronoamperometri testi...	146
Şekil 4.42. $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}/C$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}/C$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}/C$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}/C$ katalizörlerinin (a) LSV eğrileri, (b) Tafel eğimleri, (c) MA ve SA ve (d) başlangıç ve aşırı potansiyel sütun grafikleri	147
Şekil 4.43. (a) $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}/C$ (siyah), $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}/C$ (kırmızı), $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}/C$ (mavi) ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}/C$ (yeşil) için CV eğrileri ve (b) Döngü sayısına göre 1,55 V'da kaydedilen akım yoğunluğu değerleri (katalizörlerin zaman içindeki kararlılığı).....	149
Şekil 4.44. (a) $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, (b) $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, (c) $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve (d) $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ NP'lerinin M-T eğrileri.....	150
Şekil 4.45. ($Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, (b) $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, (c) $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve (d) $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ NP'lerinin M-H eğrileri.....	151
Şekil 4.46. (a) $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, (b) $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, (c) $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$, (d) $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ ve (e) Pt_{100} NP'lerinin XRD spektrumları ve (f) tüm örneklerin karbon siyahı ile destekli alaşımlarının XRD spektrumları.....	153
Şekil 4.47. Tüm üçlü PtCuNi ve Pt_{100} NP'lerinin (a-e) SEM görüntüleri ve (f-j) EDS spektrumları.....	155
Şekil 4.48. $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ ve $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ NP'lerinin (a-d) TEM görüntüleri ve (e-h) ortalama parçacık boyutu dağılımları.....	156
Şekil 4.49. (a) $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}/C$ ve (b) $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}/C$ alaşımlarının TEM görüntüleri	157
Şekil 4.50. Tüm numunelerin EDS spektrumları	157
Şekil 4.51. Tüm PtCuNi/C alaşımlarının (a-d) Pt, (e-h) Cu ve (i-l) Ni XPS spektrumları.....	159
Şekil 4.52. (a ve b) Tüm katalizörlerin CV, (c) yük ve (d) ECSA bar grafikleri	161
Şekil 4.53. Asidik ve alkali ortamlardaki tüm numunelerin (a, b) LSV eğrileri, (c, d) Tafel eğimleri ve (e, f) -0,025 V ve -0,05 V'da kütle aktivite.....	163
Şekil 4.54. Tüm numunelerin asidik ve alkali ortamlarda kronoamperometri testleri.....	164
Şekil 4.55. $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ ve $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ malzemelerinin M-T eğrileri	165
Şekil 4.56. $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ ve $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ malzemelerinin M-H eğrileri	167

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ar	: Argon
ASP	: Aerosol Sprey Pirolizi
B	: Manyetik Alan
BDO	: Bütandiol
C	: Curie Sabiti
C	: Karbon Siyahı
CCVD	: Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme
cm	: Santimetre
CTAB	: Setiltrimetil Amonyum Bromür
Dc	: Kristal Boyutu
DEG	: Dietilen Glikol
DMF	: Dimetil Formatid
e-	: Elektron Yüğü
ECSA	: Elektrokimyasal Yüzey Alanı
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
EG	: Etilen Glikol
eV	: Elektron Volt
FC	: Alan Soğutmalı
GC	: Camsı Karbon
GCE	: Camsı Bir Karbon Elektrot
GLY	: Gliserol
GO	: Grafen Oksit
GR	: Grafen
H_c	: Zorlayıcı Alan
HER	: Hidrojen Oluşum Reaksiyonu
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskobu
HSAC	: Yüksek Yüzey Alanlı Karbon
I	: Akım
J	: Akım Yoğunluğu
K	: Kelvin
k_B	: Boltzman Sabiti
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen

m	: Kütle
MA	: Kütle aktivitesi
M_s	: Doyum Mıknatıslanması
N	: Azot
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NP	: Nanoparçacık
°C	: Santigrat Derece
Oe	: Oersted
OER	: Oksijen Oluşum Reaksiyonu
ORR	: Oksijen İndirgeme Reaksiyonu
PD	: Pentandiol
PDO	: Propandiol
PE	: Pentaeritritol
PEG	: Penta Etilen Glikol
PEMFC	: Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
PPMS	: Fiziksel Ölçüm Sistemi
PS	: Polistiren Küreleri
Q	: Sıcaklık Sabiti
rGO	: İndirgenmiş Bir Grafen Oksit
RHE	: Tersinin Hidrojen Elektrotu
SA	: Özgül Aktivite
SCE	: Doymuş Kalomel Elektrot
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SHE	: Standart Hidrojen Elektrodu
T	: Sıcaklık
T_B	: Bloklama Sıcaklığı
T_C	: Curie Sıcaklığı
TEG	: Tetraetilen Glikol
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
TOF	: Devir Verimliliği
TrEG	: Trietilen Glikol
UPD	: Düşük Potansiyel Biriktirme
V	: Hız
VSM	: Titreşimli Örnek Manyetometresi (Vibration Sample Magnetometer)
XRD	: X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
ZFC	: Sıfır Alan Soğutmalı (Zero Field Cooled)
η	: Aşırı Potansiyel

θ	: Bragg Açısı
λ	: Dalga Boyu
π	: Pi Sayısı
$\vec{E}$	: Elektrik Alan
$\vec{H}$	: Dış Manyetik Alan
$\vec{M}$	: Mıknatıslanma Vektörü
χ	: Manyetik Duygunluk
$\vec{J}$	: Toplam Açısal Momentum
$\vec{L}$	: Yörüngesel Açısal Momentum
$\vec{S}$	: Spin Açısal Momentumu
μ	: Manyetik Moment
μ_B	: Bohr Manyetonu
μ_0	: Serbest Uzayın Geçirgenliği

1. GİRİŞ

Sera gazlarının artışı, buzulların erimesi, nüfus artışı ve fosil yakıtların çevreye zararlı etkilerinden dolayı enerji odaklı çevre dostu enerji arayışları son yıllarda büyük bir önem kazandı. Bu nedenle, nanoparçacıkların (NP'lerin) kataliziyle su, etanol, metanol veya gliserol gibi doğal ürünlerin yakıt hücrelerinde kullanılması, fosil yakıtlara olan ihtiyacı ortadan kaldıracak önemli bir araştırma alanıdır. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC), potansiyel bir alternatif çevre dostu enerji dönüşüm yöntemi olarak kullanılmaktadır. Suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırılması ve polimer yakıt hücreleri için hidrojen oluşum reaksiyonu (HER), oksijen oluşum reaksiyonu (OER) ve oksijen indirme reaksiyonları (ORR) vazgeçilmez reaksiyonlardır (Huang ve ark., 2019; Jiang ve ark., 2019). HER, OER ve ORR'nin katalitik performanslarını iyileştirmek için, son derece aktif ve kararlı elektrokatalizörleri araştırmak gereklidir. Platin tabanlı nanomalzemeler, yüksek HER, OER, ORR aktiviteleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılan malzemelerdir (Cao ve ark., 2014; Hodnik ve ark., 2014; Gong ve ark., 2021). PEMFC'lerin yaygın olarak uygulamasını sınırlayan faktörler, her ikisi de kısmen elektrot olarak kullanılan elektrokatalizörlerin temel performansı ile, özellikle de katot üzerindeki ORR'de kullanılan katalizörlerin yüksek maliyetidir. Pt ve Pt tabanlı malzemeler yakıt hücresi teknolojinde anot ve katot reaksiyonları için en etkili katalitik malzemelerden biri olsada yüksek maliyet ve düşük kararlılığından dolayı büyük üretimler için hala alternatifleri aranmaktadır. Pt tabanlı NP'lerin elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek, maliyeti düşürmek ve zaman içinde yapısının değişmesinden dolayı dayanıklılığını arttırmak için genel bir yöntem olarak düşük maliyetli metaller ile katkılanmaktadır (Song ve ark., 2020). Bu nedenle ekonomik ve yüksek verimli alternatif kataliz malzemelere ihtiyaç doğmaktadır (Yang ve ark., 2020; Oliveira ve ark., 2020; Xia ve ark., 2015). Pt NP'leri, maliyeti düşürmek amacıyla genellikle Cu, Ni, Fe veya Co gibi metallerle katkılanırken, bu katkılarının aynı zamanda katalitik aktiviteyi artırdığı da gözlemlendi (Song ve ark., 2020; Cao ve ark., 2021; Gong ve ark., 2021). Bu metaller ile oluşturulan alaşımlar ORR'de yüksek verim sağlasada uzun süre kataliz reaksiyonlarında dayanıklılık göstermediğinden daha uygun malzemeler arayışı halen devam etmektedir. Bu yüzden Cu ve Ni ile katkılanan Pt atomları uzun süren yapısal kararlılığa sahip NP'ler oluşturduğu görüldü (Huang ve ark., 2019; Zhang ve Wöllner, 2018). İyi bir ORR katalizörü, katalizör yüzeyinde oksijen molekülünün ara adsorpsiyonunu sergilemeli, aşırı potansiyeli düşürmeli ve dolayısıyla elektrokimyasal işlemin elektron transfer hızını artırmalıdır. Katkılama metalleri, genelde Cu, Fe, Ni, Co gibi, ile yapılan nano boyuttaki alaşımlar öncelikle yapısal değişimlere neden olduğundan genelde elektron verme/alma eğilimini arttırdığı görüldü. Bu nedenle ticari olarak katalitik reaksiyonlarda kullanılan Pt'nin diğer ucuz metaller ile katkılanması katalitik özelliklerin veriminin artmasını ve üretim maliyetlerinin azalmasını sağlamak bu tez çalışmasının amaçlarından biridir.

Bugüne kadar, hidrojen üretimi için ileri teknikleri araştırmak için kapsamlı çabalar sarf edildi. HER, bildirilen tekniklerde en umut verici süreçlerden biri olarak kabul edilir (Shen ve ark.,

2016; Navarro ve ark., 2007; Holladay ve ark., 2009). Su katalizinin en önemli reaksiyonlarından biri olan HER, son on yılda araştırmacıların yoğun ilgisini çekti ve HER kinetiğini geliştirmek için çok sayıda katalizör geliştirildi. Ne yazık ki HER'in kinetiği ve mekanizması, kullanılan elektrolitlerin doğasına göre değişir ve ilave su ayrışma basamağı nedeniyle daha ağır kinetikle asitten alkaline geçtikçe sertleşir (Mahmood ve ark., 2018; Tuo ve ark., 2021). HER'in bir alkali elektrolit içindeki deneysel reaksiyon hızı, değişim akımı yoğunluğu açısından asidik çözeltilere kıyasla 2 veya 3 kat daha yavaştır, bu da alkali ortamı HER için bir öncelik haline getirir ve elektrolitte etkili katalizörlerin geliştirilmesini sağlar (Santos ve ark., 2012; Sheng ve ark., 2013). Ayrıca, karmaşık üretim yöntemleri ve yüksek fiyatlı soy metaller kullanılarak basit kompozit yapılar üretmek yerine elektronik ve yüzey kimyalarını değiştirmek için bileşimlerini ayarlayarak düşük maliyetli geçiş metalleri veya ametal bazlı katalizörler tasarlamak önemli ölçüde daha iyi bir seçimdir. Bileşiklerinde veya ametal içeren heteroyapılarında çeşitli metallerin bu tür kombinasyonları, alkali çözeltilerde hidrojen üretimini artırmak için tek bir katalizör içinde su ayrışması ve eş zamanlı hidrojen rekombinasyonu oluşturmak için mükemmel bir yol sağlar (Liu ve ark., 2017). Bu nedenle Pt ve Pd gibi soy metalleri 3d metallerle katkılayarak üretilen nanomalzemeler yüksek katalitik aktivite ve dayanıklılık gösterdiği gözlemlendi (Liu ve ark., 2017; Hodnik ve ark., 2014; Guan ve ark., 2016; Cao ve ark., 2014; Oliveira ve ark., 2020; Lu ve ark., 2017). Bu katkılı Pt elektrokatalizörleri, Pt'nin yüzey-hacim oranını iyileştirerek birim kütle başına daha fazla aktif bölge oluşturur, böylece katalizör aktivitesini düşürmeden Pt miktarının azaltılmasına izin verir. Ek olarak, optimize edilmiş kristal yüzeylerin yanı sıra bileşenlerin sinerjik etkileri, katalitik aktiviteyi önemli ölçüde iyileştirebilir (Li ve ark., 2016; Wang ve ark., 2011; Shen ve ark., 2016). Bu nedenle, üçlü NP yapıları, katalitik davranışları nedeniyle şu anda tek metal içeren sistemlerden daha fazla ilgi görmektedir (Guan ve ark., 2016; Wang ve ark., 2020; Huang ve ark., 2019). Örneğin, üçlü PtCuNi/CNF@CF katalizörünün, Pt/C ve ikili NiCu/CNF@CF'den daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğunu gözlemlendi (Shen ve ark., 2016). Ek olarak, PtCuNi, NiFePd, PtCoNi ve Au@Pd@Pt gibi diğer üçlü Pt bazlı NP katalizörlerinin mükemmel aktivite ve stabilite sergilediği gösterildi (Shen ve ark., 2016; Kuroki ve ark., 2016; Lee ve ark., 2019). Bu çalışmalar, üçlü katalizörlerin elektrokatalizde büyük fırsatlar sunduğunu göstermektedir.

OER, su ayırma, metal-hava pilleri ve yakıt hücreleri gibi yenilenebilir enerji dönüşümü ve depolama sistemlerinin geliştirilmesi için temel elektrokimyasal katalizör teknolojilerinden biridir. Bu teknolojilerin geniş ölçekli uygulamaları için, yüksek verimli, düşük maliyetli ve kararlı elektrokimyasal katalizörler çok önemlidir. İlk OER çalışmalarında soy metaller (örn. Pt, Pd, Ru, Ir ve Rh) performansları ve kararlılıkları nedeniyle asidik ve alkali koşullarda aktif elektro katalizör olarak kabul edildi (McCroory ve ark., 2015). Ardından soy metal oksit bazlı elektro katalizörler (örn. IrO₂ ve RuO₂) OER için büyük ilgi gördü. Bu oksitler, elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırmak ve başlatmak için düşük başlangıç potansiyeline sahip olma yeteneklerini gösterdi. Ancak, bu değerli metallerin ve oksit bazlı elektro katalizörlerin geniş ölçekli pratik uygulaması, doğada az

bulunmaları, madencilik zorlukları ve yüksek maliyetleri nedeniyle engellenmektedir (Shen ve ark., 2021). Dahası, bu değerli metal elektro katalizörleri çalışma koşulları altında birikme eğilimindedir ve bu da aktivitenin bozulmasına yol açar. Bu nedenle, OER elektrokatalizörleri için yüksek aktiviteye sahip, düşük maliyetli ve çevre dostu alternatif malzemeler bulmak amacıyla kapsamlı araştırmalar yapılmıştır (Zhang ve ark., 2021). Sonuç olarak, birkaç çalışma, OER elektrokatalizörünün ilerlemesinde büyük bir sıçrama gösteren 3d-geçiş metali bazlı katalizörlerin (kobalt bazlı bileşikler, katmanlı hidroksitler, perovskitler, spineller, vb.) kullanımına odaklanmaya başladı. Dahası, çok metalli bir sistemin kullanımı, çok yönlü fazları, mükemmel kararlılığı (hem bazik hem de asidik ortamda), ince ayarlı elektronik yapıları ve katalitik aktiviteyi koruyan azaltılmış değerli metal içeriği nedeniyle tek ve çift metalli katalizörlerden daha dikkat çekici elektrokatalitik performans ortaya koymaktadır.

Metal NP'lerin manyetik özellikleri literatürde sıklıkla çalışılmıştır (Hori ve ark., 1999; Raju ve ark., 2017). Hori ve ark (1999) alkol indirgeme prosesi ile polivinilpirolidon (PVP) içeren ve PVP içermeyen Pd NP'leri sentezledi ve parçacık boyutuna bağlı olarak Pd ve Au NP'lerin manyetik polarizasyon etkisini bildirdi. Çap sınırında 3 nm kritik boyutta atomik spinin ve bu sınırın üzerinde metalik spinin varlığını buldular. Başka bir çalışmada, (Kowgi ve ark., 2011 ve 2012) anormal manyetizmanın bulk malzemeden değil yüzeyden indüklendiğini fark ettiler. Garcia ve ark (2007), bir lazer ablasyon yöntemiyle hazırlanan karbon katkılı Pt NP'lerin manyetik özelliklerini araştırdılar ve Pt'nin büyük dönme-yörünge eşleşmesinin, gözlemlenen büyük manyetik anizotropiden ve daha yüksek bloklama sıcaklığından (>300 K) kaynaklandığı buldular. Bu çalışmadan, soy metal NP'lerin ferromanyetik özelliklerinin, tiyoller gibi kaplama ajanlarından güçlü bir şekilde etkilendiği anlaşıldı. Dong ve ark (2020) tiyol kaplanmış soy metal (Pt, Au ve Ag) NP'lerinin ferromanyetik yapısının azaldığını buldular. Garitaonandia ve ark (2008) tiyol veya amin ile bağlantılı ferromanyetik veya süperparamanyetik Cu NP'leri elde etmek için bir yöntem geliştirdi. Ayrıca Raju ve ark (2017) hazırlanan Cu NP'lerin az miktarda ferromanyetik bileşenle süperdiyamanyetik karakter sergilediğini farkettiler.

NP katalizörlerinin morfolojisi, yapısı, kaplama ajanı ve bileşimi; katalitik aktiviteyi, stabiliteyi ve manyetik özellikleri doğrudan etkiler (Lu ve ark., 2017; Oh ve ark., 2016; Raju ve ark., 2017; Garcia ve ark., 2007; Dong ve ark., 2020; Wang ve ark., 2011; Wei ve ark., 2020). Çeşitli morfolojik özelliklere sahip Pt tabanlı nanoalaşımlar, poliol, tohumlu büyüme, galvanik değiştirme, düşük potansiyel biriktirme (UPD) yöntemi, solgel, kimyasal aşındırma, ince film ve elektrokaplama gibi birçok farklı yöntemler ile hazırlanmıştır (Hodnik ve ark., 2014; Lu ve ark., 2017; Wang ve ark., 2010; Chen ve ark., 2020; Cao ve ark., 2014; Wang ve ark., 2020; Dong ve ark., 2020;). Hazırlama yöntemleri değiştirilerek kübik, tripod/tetragonal nanoyapı, altıgen, oktahedral ve dodekahedral nanoçerçeveler, dendritler, nanoteller, nanoküp, nanoküre ve çekirdek-kabuk yapıları gibi farklı yapılara sahip çok sayıda Pt tabanlı alaşımlar sentezlendi (Xia ve ark., 2015; Lu ve ark., 2017; Huang ve ark., 2019; Wu ve ark., 2010; Li ve ark., 2016; Oh ve ark., 2016; Zhao ve ark., 2015; Su ve ark.,

2013; Yang ve ark., 2018). Bir nanomalzemenin yüzey enerjisi, parçacık boyutu, yapısı ve elektrokatalitik özellikleri, üretim sürecindeki büyüme oranını kontrol etmek için çözücü, yüzey aktif maddesi, metal tuzu, indirgeyici ajan, sıcaklık, reaksiyon kinetiği ve hidrotermal işlem süresi gibi çalışma koşulları ayarlanarak değiştirilebilir. Modifiye edilmiş poliol yöntemi ile nanokristaller hızlı ve düşük sıcaklıklarda sentezlenebilmektedir (Park ve ark., 2021; Kaya ve ark., 2021; Park ve ark., 2021). Ayrıca, malzeme miktarı, kimyasal ajanlar ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek istenilen yapı, şekil ve boyutta nanomalzemeler üretilebilir (Banham ve ark., 2017; Choi ve ark., 2016; Debe ve ark., 2012; Yang ve ark., 2018; Koebel ve ark., 2008).

Bu tez çalışmasının amacı, nanokristallerin hızlı ve düşük sıcaklıklarda sentezlenmesini sağlayan modifiye edilmiş poliol yöntemi ile multifonksiyonel, düşük maliyetli, geri dönüştürülebilir ve katalitik etkinliği artırılmış manyetik PtCuNi üçlü nanoalaşımlar üretmektir. Bu doğrultuda, yaklaşık 5 nm boyutunda ve farklı oranlarda hazırlanmış üçlü metalik PtCuNi nanoalaşımlarının sentezi öncelikli hedefimizdir. Bu boyutlara ulaşarak aktif yüzey alanlarını artırmak ve katalitik aktivitelerini ticari Pt/C katalizörlerden daha iyi etkinlik elde edilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca, Ni'nin manyetik katkısı sayesinde çevre dostu ve geri dönüştürülebilir malzemeler elde edilebilecektir.

PtCu tabanlı nanomalzemeler; katalizör, biyoteknoloji/biyotıp ve çevresel sorunların giderilmesi gibi birçok alanda kullanılmakta olup, teknolojiye büyük bir sektörü temsil etmektedir. Ni katkısı ile manyetik özellik kazandırılan üçlü PtCuNi katalizörler, geri dönüştürülebilir ve çok fonksiyonlu malzemeler olarak değerlendirilebilecektir. Bu tez çalışmasında, modifiye edilmiş poliol yöntemiyle üretilen nanoalaşımların kontrollü sentezini sağlayarak, farklı oranlarda üretilen üçlü PtCuNi katalitik malzemelerin özellikleri araştırılacaktır. Karbon ile desteklenmiş PtCuNi nanomalzemeler, yüksek yüzey alanı ve üstün elektriksel iletkenlikleri sayesinde yakıt hücreleri ve hidrojen üretiminde yüksek verimlilik ve dayanıklılık sağlamaktadır. Bu katalizörler, Pt kullanımını azaltarak maliyet etkinliği sunarken, çevresel uygulamalarda karbon monoksit oksidasyonu gibi reaksiyonlarda da üstün performans göstermektedir. Böylece, çok fonksiyonlu nanomalzemeler ailesine yeni katkılar sağlamak, alandaki gelişmeleri takip etmek ve ilgili sahada bilgi üretmek amaçlanmaktadır.

1.1. Amaç ve Motivasyon

Bu tez çalışmasında motivasyonumuz, üretilmesi hedeflenen farklı oranlardaki üçlü PtCuNi nano alaşımların katalitik özelliklerini araştırırken ileri teknoloji, çevreye duyarlı, geri dönüştürülebilir ve düşük maliyetlerde malzemeler üretmektir. Bu sayede fosil yakıt kullanımını azaltacak uygulamalarda kullanılmak üzere, oksijen indirgenme reaksiyonları, hidrojen yakıt hücreleri, etanol, metanol veya gliserol oksidasyonu için aktivasyonu arttırılmış maliyeti düşürülmüş olarak üretilmesi bilimsel bilgi birikimine ve potansiyel uygulamaları ile de ülkemizin Türkiye Hidrojen Teknolojileri Stratejisi ve Yol Haritası'nda da bulunan amaçlara uygun ulusal

ekonomiye katkıda bulunacağı düşünülmektedir (ETKB, Hidrojen Stratejisi ve Yol Haritası). Özellikle, Türkiye'nin 2035 yılı için hedeflediği 5 GW elektrolizör kapasitesine ulaşmasında bu tür yerli teknolojilerin geliştirilmesi kritik bir rol oynayacaktır (ETKB, Hidrojen Stratejisi ve Yol Haritası). Hedefimiz, hidrojen üretim maliyetini düşürerek 2035 yılına kadar yeşil hidrojenin üretim maliyetini 2,4 ABD/kgH₂'nin altına ve 2053'te 1,2 ABD/kgH₂'nin altına indirmektir (ETKB, Hidrojen Stratejisi ve Yol Haritası). Ayrıca Literatürde ve piyasada kullanılan ticari Pt tabanlı katalitik nano parçacıkların elektrokatalitik aktivitesini arttırmak Cu ve Ni katkısıyla mümkün olmaktadır. Burada önemli olan elektrokatalitik aktiviteyi arttırmak ve aynı zamanda zamana karşı dayanıklılığını arttırmaktır. Bu bağlamda PtCuNi NP'lerin üretim yöntemi, üretim sıcaklığı ve yüzey etkin maddeleri sayesinde uygun fiyatta yüksek verimlilikte üretim sağlayıp üçlü metalik PtCuNi katalitik malzeme ailesine bir yenisini eklemektir. Bu sayede elde edilen bilgi birikimi ile ülkemizin katma değeri yüksek ürünlerinin üretimine ve literatüre katkıda bulunulacaktır; ayrıca, Türkiye'nin 2053 net sıfır emisyon hedefi doğrultusunda da önemli bir adım olacaktır.

HER, OER ve ORR reaksiyonları su elektrolizindeki ana reaksiyonlardır. Bugüne kadar, en etkili HER, OER ve ORR elektrokatalizörleri Pt-grubu metallere aittir. Platin grubu ailesi olan ve değerli metallerin katalitik özelliklerinin araştırılması enerji alanında ihtiyaçları karşılama, çevreye verilen zarar azaltma, ziraat ürünlerini verimli teknolojik ürünlere dönüştürme açısından önem arz etmektedir. Bu grup içinden Pt teknolojide en çok kullanılan metallere olup, Pt'yi diğer düşük maliyetli metaller ile katkılıyıp katalitik özelliklerini araştırılması bu çalışmanın ilk aşamada özgünlüğünü ortaya koymaktadır. Bu bağlamda Cu ve Ni'nin düşük maliyeti ve yüksek katalitik özellik göstermesi, ayrıca Ni'nin manyetik özellikleri dikkat çekmektedir. Ayrıca üçlü metalik nanoalaşımların üretimi oldukça zor ve çok fazla parametre kontrolü gerektirmektedir. Bu tez çalışmasının amacı, üçlü PtCuNi nano alaşımları öncelikle 5 nm civarında üretilip ticari Pt/C katalizörüne göre katalitik aktivitesini en az 3 kat artırılması amaçlanmaktadır. Aynı zamanda üretilen PtCuNi katalizörlerin zamana bağlı dayanıklılığı artırması çalışmanın literatürde belirlenen boşluğu doldurması hedeflenmektedir.

Manyetik ve katalitik özellikler, temelde malzemenin elektronik yapısına dayanan ve birbiriyle güçlü şekilde ilişkili özelliklerdir. Geçiş metalleri başta olmak üzere birçok katalizörde d-orbital dolulukları hem aktif merkezlerin bağlanma enerjilerini hem de malzemenin manyetik momentini belirler. Bu nedenle, alaşım yaparak ya da boyut küçültme yoluyla manyetik özelliklerin modifiye edilmesi, dolaylı olarak katalitik aktiviteyi de değiştirebilir. Ayrıca yüzey aktif merkezlerinin spin durumu, özellikle oksijen indirgeme reaksiyonu gibi spinle bağlantılı süreçlerde, adsorbe olan ara türlerin spin uyumunu etkileyerek reaksiyon kinetiğinde belirleyici rol oynayabilir. Manyetik özellikler nano boyutta daha baskın hale geldiğinde, artan yüzey alanı sayesinde katalitik performans da iyileşir. Örneğin süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkları hem yüksek katalitik aktivite sunmakta hem de reaksiyon sonrası manyetik ayırma avantajı sağlamaktadır. Buna ek olarak, manyetokalorik etkiyle lokal ısıtma yoluyla reaksiyon hızının artırılması da bu ilişkiye

dayalı yeni uygulamalar arasında yer almaktadır. Dolayısıyla manyetik ve katalitik davranış, ortak bir elektronik altyapıdan beslendiği için, malzemelerin tasarımında bu iki özelliğin birlikte değerlendirilmesi kritik önem taşımaktadır. Literatürde manyetik ve katalitik özelliklerin arasındaki ilişkiyi araştıran pek çok çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca üçlü PtCuNi nanoalaşımlarının manyetik özelliklerinin incelenmesi üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yüzden bu tez çalışmasında üçlü PtCuNi nanoalaşımlarının manyetik özelliklerinin incelenmesi ve katalitik özellikleri arasındaki ilişkinin araştırılması büyük önem arz etmektedir. Ayrıca, PtCuNi nano parçacıkların poliol yöntemi ile üretimi sonrasında yapısal, katalitik ve manyetik özellikleri araştırılıp bu sonuçlar kullanılarak literatüre özgün bir değer katacağına inanılmaktadır ve bu malzemelerin teknolojiye uygulanabilir, üretim yöntemi kolay ve hızlı, geniş kullanım alanına sahip özgün malzemeler geliştirilecektir.

1.2. Hidrojen Oluşum Reaksiyonu (HER) Mekanizması

Asidik veya bazik ortamda farklı metaller üzerinde gerçekleşen HER, elektrokimya alanında en çok araştırılan reaksiyonlardan biridir. HER, üç temel nedenden dolayı büyük ilgi görmektedir: (a) hidrojenin gelecekteki yakıt hücresi uygulamaları için potansiyel bir enerji taşıyıcısı olması, (b) klor üretimi sırasında ana reaksiyon ürünlerinden biri olarak ortaya çıkması ve (c) oldukça saf hidrojen elde edilmesini sağlaması. HER, bazik su elektrolizinde, hidrojen bazlı yakıt hücrelerinde, klor-alkali ve klorat hücreleri gibi bazı endüstriyel üretim süreçlerinde gerçekleşen ana reaksiyondur (Safizadeh ve ark., 2015). Ancak bu elektrokimyasal süreçler, hidrojen aşırı gerilimi nedeniyle büyük miktarlarda elektrik enerjisi tüketir. Bu nedenle, katodik aşırı gerilimin azaltılması, enerji tüketimini en aza indirme çabalarında büyük ilgi görmektedir. HER'in aşırı potansiyelini azaltmak için verimli ve dayanıklı katodik elektrokatalizörler geliştirmek için çeşitli malzemeler üzerinde çalışılmaktadır. HER için daha yüksek performanslı malzemeler olarak metallerin ve alaşımların uygulanması, geçmişte büyük bir bilimsel ve endüstriyel ilgi görmüş ve halen de görmektedir. Bu tür yüksek performanslı elektrot malzemeleri, iyi katalitik aktivite, kimyasal ve mekanik stabilite ile düşük maliyet gibi birçok önemli kriteri karşılamalıdır (Paunovic ve ark., 2007). Jaccaud ve ark. (1998) ideal bir elektrokatalitik katodun özelliklerini aşağıdaki gibi özetlemektedir:

- a) endüstriyel akım yoğunluğunda düşük hidrojen aşırı gerilimi,
- b) zamanla potansiyel kayması olmaması,
- c) iyi kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık: uzun ömür,
- d) desteğe yüksek yapışma,
- e) safsızlıklardan kaynaklanan zehirlenmeye karşı düşük hassasiyet,
- f) akım kesilmesine (kısa devre) veya modülasyona karşı düşük hassasiyet,
- g) üretim sürecinde güvenlik veya çevre sorunu olmaması,

h) düşük maliyet/yaşam süresi oranıyla hazırlanması kolaydır. Bu nedenle, karşılanması gereken kriterler göz önüne alındığında, en uygun elektrot malzemesini seçmek kolay bir iş değildir.

HER elektrotları olarak kullanılan malzemelerin performansında önemli bir gelişme, geometrik faktörlerin (gerçek yüzey alanı) ve elektronik faktörlerin (Tafel eğimi değişimi) optimize edilmesiyle elde edilebilir. Bu optimizasyon, gerçek katalitik etkinin açık bir göstergesidir. Bu nedenle, yüksek alkali çözeltilerin varlığında yüksek performanslı malzeme seçme stratejileri temel olarak iki konuya odaklanır: i) yüksek i_0 (değişim akım yoğunluğu) sergileyen bir malzeme seçimi ve ii) spesifik yüzey alanının artması (Tilak ve ark., 1986). Enerji tüketimindeki azalma iki önemli parametreye bağlıdır; aşırı potansiyel (η) ve akım yoğunluğu (i), aşağıdaki denklemle gösterilebilir (Tilak ve ark., 1986):

$$\eta = b \ln(I / i_0 A) \quad (1.1)$$

Burada A yüzey alanını, b Tafel eğimini ($d\eta/d\ln i$) ve i_0 değişim akımı yoğunluğuna ifade eder. 25 °C’de alkali çözeltiler içinde metallerin pürüzsüz yüzeylerinin Tafel eğimi (b) neredeyse 120 mV’a eşittir (Obrien ve ark., 2005).

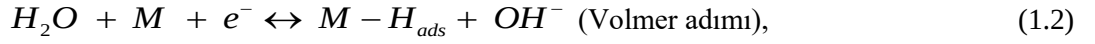
Katodik HER’in kinetiğini daha iyi anlamak için reaksiyon mekanizmasını belirlemek gerekir. Bu genellikle hidrojen evrimi sırasında hidrojen gibi kinetik olarak adsorbe edilen ara maddelerin adsorpsiyon davranışını ve yüzey kaplamasını karakterize ederek yapılır (Lasia ve Rami, 1990). Birçok araştırmacı farklı malzemeler üzerinde HER’in kinetiğini araştırdı (Conway ve Bai, 1985; Choquette ve ark., 1990).

Kinetik çalışmalar için en sık uygulanan tekniklerden bazıları aşağıdaki gibidir:

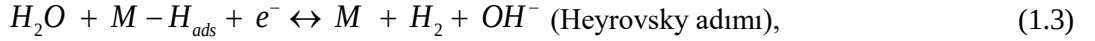
- 1) Kararlı durum polarizasyonu (Tafel) eğrileri (Azii ve ark., 2007)
- 2) Potansiyel basamak şarjı (Lasia ve Rami, 1990)
- 3) Galvanostatik atım (Spasojevic ve ark., 1984)
- 4) Açık devrede potansiyel gevşemesi (potansiyel bozulması) (Lasia ve Rami, 1990; Conway ve Bai, 1986)
- 5) AC empedans spektroskopisi (Antozzi ve ark., 2008)

Bu karakterizasyon teknikleri, alkali ortamdaki HER mekanizmasının aşağıdaki üç adımdan oluştuğunu ortaya koymaktadır (Cong ve ark., 2018; Lupi ve ark., 2009):

- i) Su moleküllerinin hidrojen ile elektro indirgenmesi adsorpsiyon; Volmer reaksiyonu;



ii) Elektrokimyasal hidrojen desorpsiyonu; Heyrovsky reaksiyonu

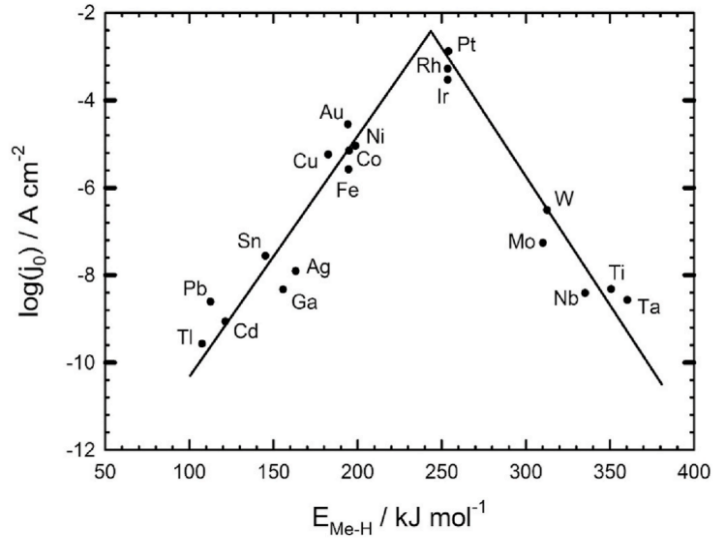


iii) Kimyasal desorpsiyon; Tafel reaksiyonu



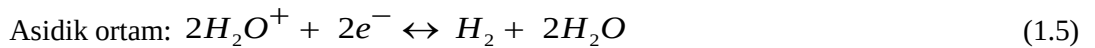
M , H atomları için yüksek afiniteye sahip metal aktif yüzey bölgelerini, H_{ads} ise adsorbe edilen hidrojeni temsil eder. Volmer adımı ile hidrojen adsorpsiyonunu başlar. H_{ads} iyonları elektrot/katalizör yüzeyinin serbest bir bölgesi tarafından adsorbe edilir. Bu reaksiyonu Heyrovsky (elektrokimyasal süreç) ve Tafel (kimyasal süreç) adımları ile hidrojen oluşumu takip eder. Alkali bir çözeltideki HER sürecinin genellikle iki mekanizmadan oluştuğu bilinmektedir: Volmer-Tafel mekanizmaları düşük aşırı potansiyellerde veya Volmer-Heyrovsky oluşur yüksek aşırı potansiyellerde gerçekleşir (Zhou ve ark., 2016; Jiang ve ark., 2019).

Sabatier İlkesi'nin anlaşılması, temel teknik katkılara ilişkin tartışmalarda önemlidir. Hidrojen yalnızca reaktanlardan (yani hidronyum iyonları ve elektronlardan) üretilmez; reaksiyonun katalize edilmesi gerekir ve farklı katalizörler HER'e karşı geniş bir etkinlik yelpazesine sahiptir. Sabatier ilkesi, katalizörler arasındaki katalitik aktivite farklılıklarının arkasındaki mantığı sağlar. Örneğin, bu ilke Pt'nin neden en iyi aktiviteye sahip olduğunu ve HER için en gelişmiş elektrokatalizör olarak kabul edildiğini açıklar (Kibsgaard ve ark., 2021). Sabatier ilkesine göre, en iyi katalizör, reaksiyonun gerçekleşmesi için anahtar reaksiyon ara maddesini yeterince güçlü bir şekilde adsorbe ederken, ürünün başka bir ara maddenin adsorpsiyonuna yer açacak kadar zayıf bir şekilde adsorbe eder. HER durumunda, katalizör yüzeyine adsorbe edilen hidrojenin bağlanma enerjisi (BE), reaksiyon için tek tanımlayıcı parametredir (Zhan ve ark., 2022). Katalitik aktivitenin bağlanma enerjisine karşı olan grafiği (Şekil 1.1), volkan grafiği olarak bilinen ve volkan benzeri bir eğri ile sonuçlanır (Wendt ve ark., 2005). HER'e yönelik elektrokatalizör aktivitesi, M-H bağının değerine göre belirlenir (Kibsgaard ve ark., 2021). Şekil 1.1'de x eksenı metal ile hidrojen arasındaki bağ enerjisini gösterir ve bu değer, hidrojenin metal yüzeyine ne kadar güçlü bağlandığını belirtir. Y eksenı ise ters logaritmik ölçekte HER için j_0 değerini gösterir ve katalitik aktivitenin bir göstergesidir; daha yüksek j_0 değeri, daha iyi katalitik aktivite anlamına gelir. Şekil 1.1 saf metallerin HER için değişim akımı yoğunluğunun logaritmasının M-H nin bağlanma enerjisine bağlı değerlerini göstermektedir ve bu metaller arasında soy metallerin (Pt, Ir ve Rh gibi) 250 kJ mol⁻¹ civarında optimum bağlanma enerjisi gösterirken -2,5 A cm⁻² civarında performansını sergilediği açıkça göstermektedir. Bu metaller optimuma yakın hidrojen bağlama enerjisine sahiptir ve reaktanlardan ara ürünlere termodinamik olarak en kolay geçişe izin verir (Koper, 2011). Pt, Ir ve Rh gibi soy metaller en üstte yer alırken, diğer metalik katalizörler volkan grafiğinin her iki tarafına yayılır.



Şekil 1.1. Hidrojen bağlama enerjisine karşı logaritmik akım yoğunluğu volkan eğrisi (Wendt ve ark., 2005)

Şekil 1.1'in sol alt tarafındaki elementler (Ti, Pb, Cd, Ga, Ag ve Sn) daha zayıf M-H bağlanma enerjisi sergiler, bu da elektrotun serbest katalitik bölgesinde H atomlarının adsorpsiyonunu sınırlar. Öte yandan, Şekil 1.1'in sağ tarafındaki elementler (Mo, W, Nb, Ti ve Ta) ise güçlü bir M-H bağı, bir H-H bağının oluşmasını ve ardından üretilen H₂'nin yüzeyden salınmasını önler (Sapountzi ve ark., 2017). Bununla birlikte, Sabatier ilkesi ile verilen volkan şeklinin HER akım yoğunluğunun M-H bağı gücüne gerçek bağımlılığını her zaman doğru bir şekilde tanımlamadığı kanıtlandı (Quaino ve ark., 2014). Bu durum, özellikle Volkan grafiğinin inen (sağ taraf) dalındaki malzemeler için geçerlidir, çünkü bu malzemeler incelenen reaksiyon koşulları altında tipik olarak bir oksidik tabaka ile kaplıdır. Bu durumda, hidrojen atomları öncelikle metalik hal atomlarıyla değil, oksitlerle temas halindedir. İlk HER volkan grafikleri sunulduğunda bu gerçek dikkate alınmamıştı. Oksit filmi, reaksiyon hızını önemli ölçüde azaltabilir ve bu nedenle çalışılan malzemeleri grafiğin azalan dalına kaydırabilir (Quaino ve ark., 2014; Zeradjanin ve ark., 2016). Oksit oluşturan metaller ihmal edildiğinde, doğrusal bağımlılık elde etmek neredeyse mümkündür. Quaino ve ark (2014) göre geleneksel volkan grafikleri bazı eksikliklere sahiptir. Buna göre, oksit kaplı metaller çıkarıldığında volkan grafiği kaybolur. Ayrıca, volkan ilişkisi farklı pH koşullarında protonun doğasını hesaba katmaz. Örneğin, asidik ortamda hidronyum iyonları (H₃O⁺) proton verici iken, bazik ortamda su (H₂O) proton verici hale gelir. Bu durum, HER reaksiyonunun pH koşullarına bağlı olarak farklı davranışlar sergilemesine neden olabilir.



Düşük pH koşullarında gözlenen daha yüksek aktivite, volkan ilişkisi ile tam olarak açıklanamaz. Bu durum, hidrojen bağlanma enerjisinin reaksiyon için tek tanımlayıcı parametre olamayacağını gösterir. Alkali ortamda daha düşük HER aktivitesini açıklamak için Strmcnik ve ark (2016), iki tanımlayıcı önerdiler: i) proton kaynağının doğası ve ii) yüzey izleyicilerinin varlığı. Bu iki faktör, HER'in etkinliğini etkileyen önemli parametrelerdir ve pH koşullarına göre farklı davranışlar sergileyebilirler. Su ayrıştırma reaksiyonu, katotta hidrojen ve anotta oksijen üretmek için 25 °C'de 1,23 V'luk bir termodinamik potansiyel gerektirir. HER, çok adımlı ve tersinir bir reaksiyondur. Bu, hidrojen (H₂) molekülünün tersinir bir reaksiyonla hidratlı protonlara (H₃O⁺) çözünebileceği anlamına gelir. Yani, hidrojen molekülü, proton ve elektron olarak yüzeyde adsorbe olup, ardından ters reaksiyonla tekrar hidrojen gazına dönüşebilir. Bu tersinirlik, HER'in enerji verimliliği ve elektrokatalitik performansı üzerinde önemli bir rol oynar (Wang ve ark., 2015). Asit çözeltisinde HER aşağıdaki temel adımlarla gerçekleşir:

- 1) Protonun ilk deşarjı veya Volmer adımı



- 2) Volmer adımını takip eden H₂ formları ya Heyrovsky ya da atom + iyon adımı



- 3) veya Tafel veya atom + atom adımı

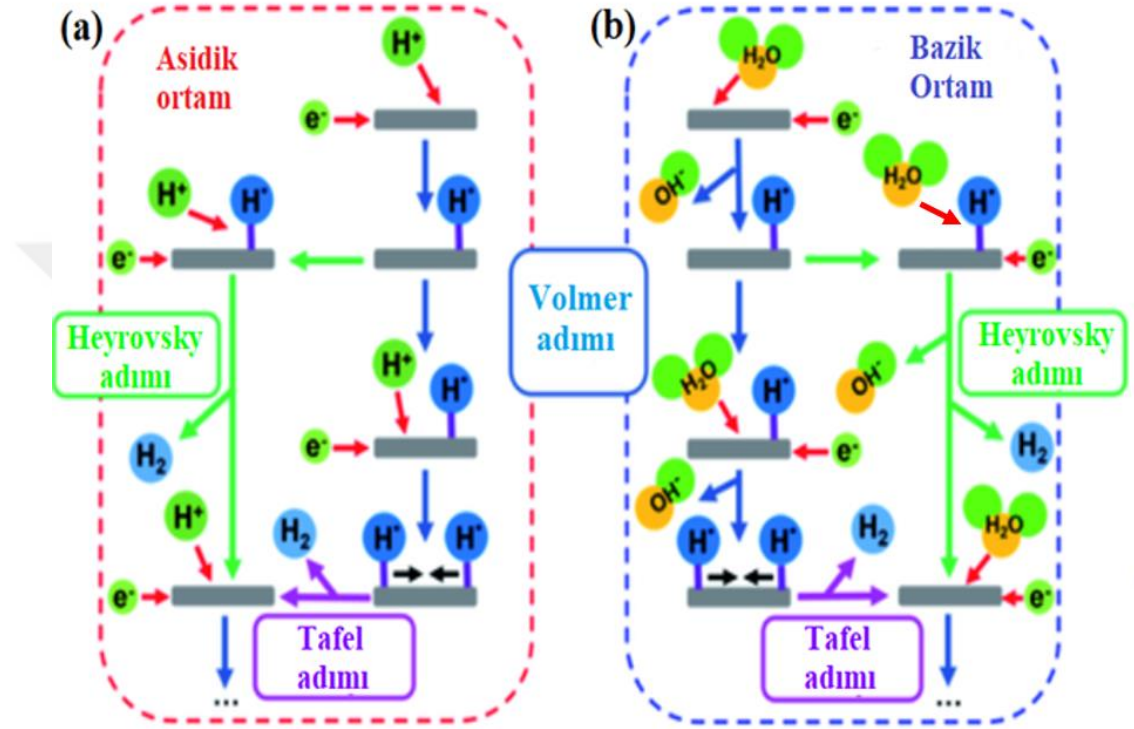


Şekil 1.2'de gösterildiği gibi, yukarıdaki temel adımlara dayalı olarak iki olası mekanizma öngörülebilir, yani Volmer-Tafel ve Volmer-Heyrovsky.

(a) Volmer-Tafel: protonların deşarjı başlangıçta gerçekleşir (Volmer adımı), bu da katalizör yüzeyindeki hidrojen kapsamının artmasına yol açar. İki adsorbe edilmiş H atomunun bir molekül oluşturma şansı, hidrojenin varlığı ile artar. Ardından, deşarj oranı, hidrojenin yeniden birleşme oranına ve H₂ oluşum hızına eşit hale gelir. Bu süreç, HER reaksiyonunun ilerlemesi için önemli bir aşamadır ve hidrojen moleküllerinin oluşumunu sağlar.

(b) Volmer-Heyrovsky: Protonların başlangıçtaki deşarjı, her iki mekanizmada da aynıdır. Bu yolda, protonların adsorbe edilmiş H ile birleşme olasılığı, hidrojenin varlığı ile artar (ihmal edilebilir Volmer-Tafel yolu varsayılarak). Sonunda, deşarj reaksiyonu ile elektrokimyasal desorpsiyon arasında bir denge oluşur ve bu da sabit bir duruma yol açar. Bu süreç, HER'in ilerlemesi

için önemli bir mekanizmadır. Yukarıda açıklanan her iki mekanizma, üç olası hız belirleme adımıyla sonuçlanır: Volmer, Heyrovsky ve Tafel adımları. Volmer adımında, protonlar yüzeye adsorbe olur ve hidrojen atomlarına dönüşür. Heyrovsky adımında, adsorbe olmuş hidrojen atomu bir protonla birleşerek H_2 oluşturur. Tafel adımında ise, iki adsorbe olmuş hidrojen atomu birleşerek bir hidrojen molekülü oluşturur ve bu molekül yüzeyden uzaklaştırılır. Bu adımlar, HER reaksiyonunun hızını ve etkinliğini belirleyen ana faktörlerdir.



HER performansının değerlendirilmesi

NP'lerin HER katalitik performansını değerlendirmek için (i) aşırı potansiyel, (ii) elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı (Electrochemically Active Surface Area, ECSA), (iii) Tafel eğimi, (iv) değişim akımı yoğunluğu ve v) kararlılık gibi parametreler göz önünde bulundurulur. Bu yaklaşımların ayrıntıları aşağıdaki gibi açıklanabilir:

- Aşırı potansiyel: herhangi bir elektrokimyasal reaksiyon için uygulanan (yani deneysel olarak gözlemlenen potansiyel) ve termodinamik olarak belirlenen potansiyel arasındaki farktır. Aşırı potansiyel, HER performansını değerlendirmek için en önemli parametredir ve istenen bir HER katalizörü daha düşük aşırı potansiyel değerine sahip olmalıdır.
- ECSA: elektrolitin yük transferi için erişebildiği NP yüzeyinde bulunan aktif alandır (yani aktif alan büyüklüğü). Başka bir deyişle, bir katalizörün elektrokimyasal

reaksiyonlarda aktif olarak katkı sağlayan yüzey alanını belirlemek için hesaplanır. Daha yüksek ECSA değerine sahip bir katalizör, daha fazla aktif bölgeye sahip olduğu için genellikle daha iyi elektrokatalitik performans gösterir. Bu nedenle, farklı katalizör tasarımlarını karşılaştırmak ve optimize etmek için ECSA hesaplanır. ECSA, döngüsel voltametri (Cyclic Voltametry, CV) ve CO-sıyırma analizi gibi elektrokimyasal teknikler kullanılarak belirlenebilir.

- iii) Tafel eğimi: aslında bir Tafel grafiğinin doğrusal bölgesinin eğimi olan Tafel eğimi (yani, aşırı potansiyel ile log |akım yoğunluğu| arasındaki grafik), HER'in bir NP yüzeyindeki reaksiyon yollarına (mekanizmalarına) ilişkin fikir edinmek için kullanılır. NP yüzeylerindeki HER yolları, Tafel eğimi değerinin teorik olanlarla karşılaştırılmasıyla belirlenebilir. Volmer (deşarj adımı), Heyrovsky (elektrokimyasal desorpsiyon adımı) ve Tafel (kimyasal desorpsiyon/kombinasyon) adımları için teorik Tafel eğimi değerleri sırasıyla 120 mV dec^{-1} , 40 mV dec^{-1} ve 30 mV dec^{-1} 'dir. Örneğin, önceki çalışmalarda ticari Pt katalizörü için asidik ortamda ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) Tafel eğiminin 30 mV dec^{-1} olduğu bildirildi; bu da HER'in Pt yüzeyinde Volmer-Tafel süreci boyunca ilerlediğini göstermektedir.
- iv) Değişim akım yoğunluğu: denge potansiyelindeki akım yoğunluğudur (yani, hem katot hem de anot akımları eşittir) ve NP'nin içsel doğasını yansıtır. Değişim akım yoğunluğu, Tafel grafiklerinin ekstrapole edilmiş doğrusal kısmının x eksenine kesişmesi yoluyla belirlenebilir.
- v) Faradik verimlilik: deneysel olarak üretilen H_2 miktarının teorik olarak belirlenen H_2 miktarına oranıdır.
- vi) Devir verimliliği (Turnover Frequency, TOF): bir NP'nin birim zamanda katalitik bölge başına üretebileceği istenen ürün moleküllerinin sayısını ifade eder.
- vii) Kararlılık: uzun vadeli dayanıklılık/kararlılık, bir katalizörün belirli bir süre çalıştırıldığında aktivitesini sürdürme yeteneğidir. Kararlılık, hazırlandığı gibi koşulun ve bozunma test döngülerinden sonraki aşırı potansiyel ve Tafel eğimlerinin karşılaştırılmasıyla kolayca belirlenebilir.

1.3. Oksijen İndirgeme Reaksiyonu (ORR) Mekanizması

PEMFC'ler için ORR önemli enerji dönüşüm ve depolama reaksiyonudur. PEMFC'lerde kimyasal enerjiden elektrik enerjisine dönüşüm sürecinde, oksijen katotta indirgenir ve hidrojen anotta oksitlenir. Hem katot hem de anot elektrokimyasal aşırı potansiyeli düşürmek için katalizörlere ihtiyaç duysa da, katodik ORR yavaş kinetiğe sahip çok elektronlu, çok adımlı bir reaksiyondur. Bu nedenle, ORR reaksiyonu kritik sınırlayıcı adımı belirtir ve katalizör malzemesinin çoğunu tüketir. ORR yavaş kinetiği ile ünlüdür. Zayıf ORR kinetiği, başta elektrolit pH'ı ve reaksiyon sıcaklığı olmak üzere çeşitli faktörlerle ilişkilidir. Çizelge 1.1'de gösterildiği gibi, asidik

ve alkali ortamlarda ORR mekanizması temelde aynıdır: asidik ortamda doğrudan yolda nihai ürün su ve seri yolda hidrojen peroksit iken, alkali ortamda hidroksit anyonu doğrudan yolda nihai üründür ve seri yolda peroksit oluşur. Bununla birlikte, alkali ortamda ORR hem termodinamik (yani daha pozitif bir potansiyelde gerçekleşir) hem de kinetik (yani gelişmiş yük transferi nedeniyle) olarak büyük ölçüde artar.

Bazik ortamda iki elektrottaki reaktanlar için iki ayrı elektrokimyasal işlem vardır (yani anotta elektrooksidasyon ve katotta elektroredüksiyon). Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi, alkali ortamdaki ORR’nin reaksiyon şeması asidik ortamdakine benzerdir. Protonlar bol olduğunda H_2O_2 ve H_2O oluşumu yerine, alkali ortamdaki ORR seri yolda peroksit anyonu ve son ürün olarak hidroksit anyonu üretir. Ancak, ORR genellikle hem termodinamik hem de kinetik nedenlerden dolayı alkali ortamlarda daha kolaydır.

Çizelge 1.1. Asidik ve bazik ortamda ORR reaksiyonları (He ve Cairns, 2015; Li ve ark., 2019)

	Yol	Reaksiyon	RHE’e göre E^0
Asidik ortam	Direk	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$E^0 = 1,230 \text{ V}$
	Seri	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	$E^0 = 0,695 \text{ V}$
		$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	$E^0 = 1,230 \text{ V}$
Bazik ortam	Direk	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$E^0 = 1,230 \text{ V}$
	Seri	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O^- + OH^-$	$E^0 = 0,695 \text{ V}$
		$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	$E^0 = 1,230 \text{ V}$

Genel olarak, ORR esas olarak iki yoldan meydana gelir; bunlardan biri asidik ortamda O_2 ’nin H_2O ’a veya bazik ortamda OH^- ’a 4 elektronlu indirgenmesi, diğeri ise asidik ortamda O_2 ’nin H_2O_2 ’e veya bazik ortamda HO_2^- ’e 2 elektronlu indirgenmesidir. Her yol için termodinamik reaksiyon potansiyelleri Çizelge 1.1’de listelenmektedir. Kinetik ORR dizilerine gelince, bunlar daha karmaşıktır ve katalizörün ve elektrolitin doğasına bağlı olan birçok ara ve temel adımı (elektron transferi veya kimyasal reaksiyonlar) içerir (Wang ve ark., 2014). Alkali elektrolitlerde ORR, ilişkisel veya ayrışma mekanizmalarıyla meydana gelebilir (Yu ve ark., 2011; Chen ve ark., 2017; Zhang ve ark., 2014). Alkali ortamdaki ilişkisel mekanizma için ORR, O_2 ’nin ilişkisel adsorpsiyonu ile başlar ve genel reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi özetlenebilir (*katalizör üzerinde yüzey serbest bir yeri temsil eder):





Burada, toplamda dört elektron O_2 tarafından kabul edilir ve bunun sonucunda 4 OH^- iyonu üretilerek 4 elektronlu bir ORR tamamlanır. Alternatif olarak, eğer $OOH_{(ads)}$ bir elektron kabul ederse, peroksitlerin oluştuğu ve katalitik bölgeyi terk ettiği desorpsiyon meydana gelebilir ve bu da aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi reaksiyon zincirinin ve 2 elektronlu ORR'nin sonlanmasıyla sonuçlanır:



Alkali ortamda ayrışma mekanizmasına gelince, bu reaksiyon daha basittir; (1.13) ila (1.15) reaksiyonlarından geçmek yerine, serbest bölgelere adsorbe edilen O_2 doğrudan iki $O_{(ads)}$ 'e ayrışır, ayrıca dört elektron tüketir ve aşağıdaki denklemlerde gösterildiği gibi 4 elektronlu bir ORR tamamlar:



Asidik elektrolitlerde de benzer bir reaksiyon mekanizması meydana gelir ve protonların varlığında reaksiyon yolu şu şekilde değişir:



Burada, dört proton ve dört elektron tüketilir ve O₂ tamamen iki H₂O'ya indirgenir. Ek olarak, tepkime (1.15) de tepkime (1.21) olarak değişecektir:



ve bu mekanizmalara dayanarak, hem asidik hem de alkali ortamlarda kinetiklerin iyileştirilmesi ve ORR için aşırı potansiyellerin azaltılmasının, daha verimli 4-elektron yolları için H₂O₂ veya HO₂ üretiminin önlenmesini içerdiği açıktır. Yukarıda belirtildiği gibi, uygun elektrokatalizörler reaksiyon mekanizmalarını etkili bir şekilde etkileyebilir ve ORR'yi daha verimli yollardan yönlendirebilir.

ORR Performansının Değerlendirilmesi

Genellikle, herhangi bir elektrokatalizörün ORR performansı üç ana unsurla değerlendirilir: Kütle aktivitesi ve özgül aktivite.

- i) Kütle aktivitesi (mass activity, MA): herhangi bir katalizörün ORR performansını değerlendirmek için en önemli parametredir ve bu, metalin birim yükleme başına performansının ölçüsüdür (Bhalothia ve ark., 2020).

Genel olarak, MA aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$MA \left(mA \, mg^{-1} \right) = j_k \times \frac{A}{m_{katalizör}} \quad (1.22)$$

Burada j_k kinetik akım yoğunluğu ($mA \, cm^{-2}$), A çalışma elektrotunun yüzey alanı ve $m_{katalizör}$ katalizörün kütlesidir.

- ii) Özgül aktivite (specific activity, SA): Bir katalizörün birim aktif alan başına veya birim kütlesi başına gerçekleştirdiği reaksiyon hızıdır. SA'nın değerlendirilmesinde ECSA önemli bir rol oynar. Deneysel katalizörlerin ECSA'sı, aşağıdaki denklem kullanılarak entegrasyon ve çift katman düzeltilmesinden sonra tek katmanlı Pt oksitin indirgenmesi için kolomb yükünün elde edilmesiyle hesaplanabilir:

$$ECSA = \frac{Q_H}{0.210 \times m_{Pt} \times A \, (cm^2)} \quad (1.23)$$

burada, Q_H , H desorpsiyonu için gereken yükttür (mC cm^{-2}), m , elektrot üzerindeki Pt kütleini (g), 0,210 değeri Pt üzerindeki H_2 tabakasını oksitlemek için gereken yükttür (mC cm^{-2}) ve A , çalışma elektrodunun geometrik yüzeyinin alanıdır.

$$SA = \frac{J}{ECSA} \quad (1.24)$$

Burada, J elektrot üzerindeki akım yoğunluğu (mA/cm^2), ECSA ise elektrokimyasal aktif yüzey alanı (cm^2)'dir. Dolayısıyla SA 'nın birimi genelde mA/cm^2 ECSA olur.

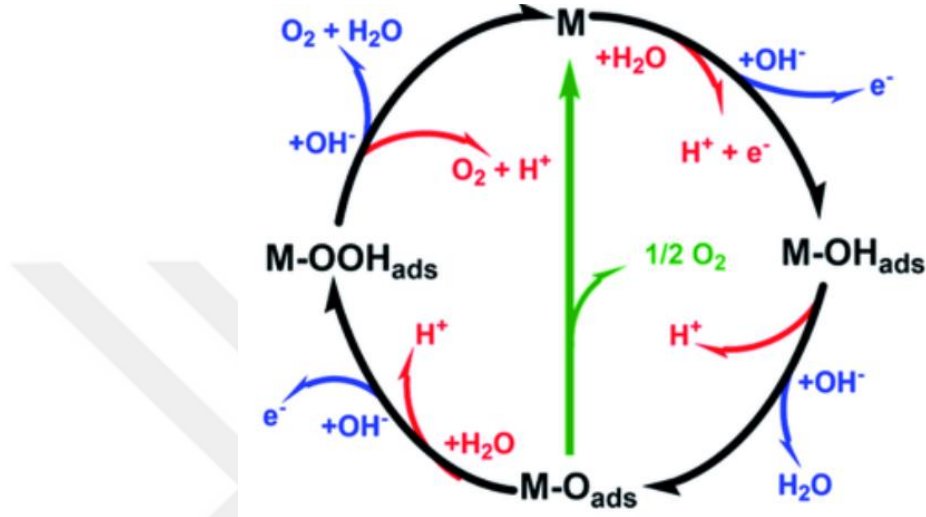
1.4. Oksijen Oluşum Reaksiyonu (OER) Mekanizması

OER, suyun elektrolizi sırasında oksijen gazının açığa çıktığı yarı reaksiyondur. Temel olarak sudaki oksijen atomlarının elektron kaybederek (oksidasyon) moleküler oksijene dönüşmesi şeklinde gerçekleşir ve yenilenebilir enerji sistemlerinde (örneğin su elektrolizörleri, metal–hava pilleri) kritik öneme sahiptir.

Sabatier ilkesi, elektrokatalizör malzemelerin OER aktivitesini anlamak için kullanılan ana teoridir. OER için ana aktif bölgeler yüzey metal katyonlarıdır (M). Reaksiyon sırasında, M-O bağı olan birçok reaksiyon ara ürünü oluşacaktır. Sabatier ilkesi, bir katalizörün optimum performans göstermesi için reaksiyon ara türlerini (örneğin OER'de $^*\text{OH}$, $^*\text{O}$, $^*\text{OOH}$ gibi oksijen ara türlerini) yüzeye ne çok güçlü ne de çok zayıf bağlanması gerektiğini belirtir. Çok güçlü bağlanırsa, ara türler yüzeyden ayrılamaz, reaksiyon ilerlemez, çok zayıf bağlanırsa da, ara türler yüzeye tutunamaz, yine reaksiyon verimsiz olur (Grimaud ve ark., 2013; Fabbri ve ark., 2014; Zeradjanin ve ark., 2014). OER aktivitesi ile M-O bağ kuvveti arasındaki ilişkinin çizimi bir volkan şekline sahiptir (Kim ve ark., 2018; She ve ark., 2017; Man ve ark., 2011). Sabatier ilkesine göre, optimum M-O bağ kuvvetine sahip katalizör volkan çiziminin en üstünde yer alırken, çok güçlü veya çok zayıf M-O bağ kuvvetine sahip katalizörler volkan eğrisinin sol ve sağ taraflarında yer alır (Burke ve ark., 2015).

Genellikle OER işlemi 3 adımda gerçekleşir: i) katalizör yüzeyinde $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ adsorpsiyonu, ii) reaksiyon ara maddesinin oluşumu, iii) O_2 molekülünün serbest bırakılması. Metal yüzeyinde alkali çözeltideki OER işlemi, anot yüzeyinde OH^- anyonunun adsorpsiyonu ve deşarjı ile OH adsorpsiyonlu türlerin oluşumuyla başlar. Bir sonraki adımda, bu adsorplanan OH türleri, bir elektronun serbest bırakılmasıyla H_2O ve adsorplanan atomik O üretmek için OH^- iyonu ile reaksiyona girer. Bu adımı, adsorplanan OOH türleri üretmek için bir OH^- anyonunun adsorplanan bir O atomuyla reaksiyonu izler. Dördüncü adımda, bu adsorplanan OOH türleri ek OH^- anyonlarıyla reaksiyona girer ve bu da bir elektronun serbest bırakılmasına ve adsorplanan O_2 ve H_2O üretilmesine yol açar. Son olarak, O_2 'nin desorpsiyonu gerçekleşir (Zhao ve ark., 2017). Bu reaksiyon dizisinde,

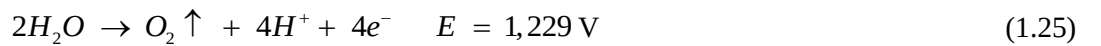
adsorbe edilmiş OOH türlerinin oluşumu hız sınırlayıcı adım olarak kabul edilir. Mekanizma, Şekil 1.3’de kırmızı oklar ile gösterildiği gibi resimsel olarak sunulabilir. Asidik koşullarda, önerilen mekanizmanın bazik ortamdakiyle bazı benzerlikleri ve farklılıkları vardır. Aynı ara maddeler söz konusudur, ancak fark oksijen oluşumundadır ve ayrıca ilk adımda, OH⁻ yerine, H₂O katalizörün aktif bölgesine adsorbe edilir. Asidik ortamda yer alan OER mekanizmasının resimsel gösterimi Şekil 1.3’de mavi oklar ile gösterilmektedir.



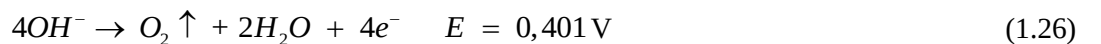
Şekil 1.3. Asidik (kırmızı) ve alkali (mavi) koşullar için OER mekanizması. Siyah çizgi, M–OOH_{ads} ara maddesi ile aktif bir bölge üzerinden OER yolunu göstermektedir. İki M–O_{ads} ara maddesi üzerinden alternatif yol yeşil renkle gösterilmiştir (Walter ve ark., 2021)

OER, birkaç proton/elektron bağlı işlem yoluyla O₂ üretimi olarak düşünülebilir. Bunlar pH’a oldukça bağımlı reaksiyonlardır, asidik ve nötr ortamda iki su molekülü (H₂O) oksijen molekülüne (O₂) ve dört protona (H⁺) oksitlenirken, hidroksil grupları (OH⁻) bazik ortamda oksitlenir, H₂O ve O₂’ye dönüştürülür. OER reaksiyonları ve 25 °C’deki denge yarı hücre potansiyelleri (E) aşağıda özetlenmiştir (Gong ve Dai, 2014).

Asit bir elektrolitte:



Bazik bir elektrolitte:



Su elektrolizi hidrojen üretimi için etkili bir yöntemdir ve bir su elektroliz hücresi (yani elektrolizör) en az üç bileşenden oluşur: HER için bir hidrojen elektrodu (katot), OER için bir oksijen elektrodu (anot) ve bir elektrottan diğerine iyonik taşıma için bir elektrolit. Katot ve anotta, sırasıyla

HER ve OER için elektro katalizörler gereklidir. Su elektrolizinin termodinamiğine göre, bir elektrokimyasal sistem için denge koşulu şu şekilde ifade edilir:

$$\Delta \bar{G} = \Delta G + nF \Delta E = 0 \quad (1.27)$$

burada $\bar{G}$ elektrokimyasal serbest enerjidir, G kimyasal serbest enerjidir, n , 1 mol ürünün dönüşümünde yer alan elektronların mol sayısıdır, F Faraday sabitidir ve ΔE iki elektrot arasında ölçülen potansiyel farkıdır. İki elektrot arasındaki ΔG ve ΔE arasındaki ilişki şu şekilde tanımlanabilir:

$$\Delta E = \frac{\Delta G}{nF} \quad (1.28)$$

Su elektrolizi için, 25 °C’de standart koşullar altında, kimyasal içermeyen enerjideki ΔG değişimi 237,18 kJ mol⁻¹’dür ve $n = 2$ ’dir; bu nedenle, hücre potansiyeli, yani hidrojen ve oksijen elektrotları arasındaki potansiyel farkı ΔE ’dir (Shen ve ark., 2016).

$$\Delta E = \frac{237,18}{2 \times 96,485} = 1,229 \text{ V} \quad (1.29)$$

Kimyasal reaksiyonun serbest enerjisi, hücrede kullanılan referans elektroda büyük ölçüde bağlıdır. Kullanılan referans elektrodu SHE ise, ΔG sabit bir voltajda $RT/F \cdot \text{pH}$ olarak pH’a doğrusal olarak bağlı olacaktır. Buna karşılık, Ag/AgCl veya standart kalomel elektrotları da elektrokimyasal reaksiyonlar için pH’a bağlılığı ΔG gösterir. Bu tür elektrotlar için elektrokimyasal reaksiyonun termodinamik itici gücünün elektrolitin pH’ına göre değiştiği anlamına gelir. Oysa sabit voltajdaki RHE için genel reaksiyonun termodinamik itici gücü elektrolitin pH’ından bağımsızdır. Literatürde belirtilen elektrotların çoğu, deneysel zorlukları azaltmak için Ag/AgCl veya standart kalomel elektrotları gibi pH’a bağlı elektrotlardır. Bu nedenle, pH’a bağlı elektrotlar referans olarak kullanıldığında ölçülen potansiyeller aşağıdaki denklemler kullanılarak RHE ölçeğine dönüştürülür (Zhao ve ark., 2017).

SHE ölçeğini RHE ölçeğine dönüştürmek için:

$$E_{RHE} = E_{SHE} + 0,059 \text{ pH} \quad (1.30)$$

SCE’de ölçülen potansiyeli RHE ölçeğine dönüştürmek için:

$$E_{RHE} = E_{SCE} + 0,059 \times pH + E_{SCE}^0 \quad (1.31)$$

Burada $E_{SCE}^0 = 0,2415 \text{ V}$ (25 °C' de)

Doymuş Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılırsa:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 \times pH + E_{(Ag/AgCl)}^0 \quad (1.32)$$

Burada $E_{(Ag/AgCl)}^0 = 0,1976 \text{ V}$ (25 °C' de)

Doymuş Hg/HgO referans elektrot olarak kullanılırsa:

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0,059 \times pH + E_{(Hg/HgO)}^0 \quad (1.33)$$

Burada $E_{(Hg/HgO)}^0 = 0,098 \text{ V}$ (25 °C' de)

OER'i etkileyen temel parametreler

OER sürecini önemli ölçüde etkileyen birçok parametre vardır, bunlar elektrokatalizörün performansına olan etkileriyle birlikte aşağıda listelenmektedir.

- i) Elektrot: Oksijen oluşum reaksiyonunun hızı ve elektrokatalizörlerin performansı; elektrotların yapısı, iletkenliği, ıslatılabilirlik derecesi ve katalizörün elektrolit ile etkileşimi gibi çalışma elektroduna bağlı faktörlerden etkilenir. Elektrolitlerin yapısına ve hareketine göre elektrotlar, düz yüzeyli elektrot ve 3D elektrot olmak üzere ikiye ayrılır. Camsı karbon (GC) elektrotlar, literatürde yaygın olarak OER için elektrokatalizörlerin aktivitesini değerlendirmek için kullanılır. Bu elektrotlar, düz yüzeyli elektrotların örnekleridir. Düz yüzeyli elektrotlar, katalizi yalnızca katalizörlerin yüzeyinde sınırlayan tek bir elektrolit penetrasyon yoluna izin verir. GC elektrotları kullanımı kolaydır ancak sınırlı bir katalizör yüklemesi sunar. GC elektrotları, katalizörleri stabilize etmek için bir bağlayıcı gerektirir. Ancak bağlayıcıların aşırı kullanımı direnci artırır ve aktif bölgeleri bloke eder. Bu nedenle araştırma artık bağlayıcı olmadan katalizör mürekkebi geliştirmeye daha fazla odaklanır ve ayrıca katalizörleri doğrudan Ni köpük, karbon kumaş (CC) ve karbon kağıt (CP) gibi 3D iletken elektrotlar üzerinde büyütmek için çalışmalar devam etmektedir (Tahir ve ark., 2017). 3D elektrotlar, katalizörlerin her tarafından elektrolitlerin difüzyonu için çok sayıda yol sağladığı için oldukça iletkenidir.

- ii) Elektrolit: Elektrolitlerin pH'ı büyük ölçüde bir OER elektrokatalizörünün performansına bağlıdır. Alkali çözelti, OER elektrokatalizi için nötr veya asidik bir çözeltiden daha elverişlidir. Son çalışmaların çoğunda elektrolit olarak alkali çözeltiler kullanılmaktadır. Günümüzde tüm pH koşullarında çalışan OER elektrokatalizörlerinin geliştirilmesi oldukça arzu edilmektedir.
- iii) Başlangıç potansiyeli: Elektrokatalizörlerin katalitik aktivitesini karşılaştırmak için sıklıkla kullanılan bir parametredir. Bu terimi tanımlamak için genel kabul görmüş bir tanım mevcut değildir (Botz ve ark., 2015). Akımda keskin bir artışın gözlemleneceği potansiyel, başlangıç potansiyeli olarak bilinir.
- iv) Aşırı potansiyel (η): OER elektrokatalizörlerinin performansını değerlendirmek için en önemli parametrelerden biri aşırı potansiyeldir. İdeal bir durumda, belirli bir reaksiyonu gerçekleştirmek için gereken uygulanan potansiyel denge potansiyeline eşit olmalıdır, ancak gerçekte, enerji bariyerini aşmak için denge potansiyelinden çok daha yüksek bir uygulanan potansiyele ihtiyaç vardır. Bu nedenle aşırı potansiyel genellikle uygulanan potansiyel ile denge koşulundaki potansiyel arasındaki potansiyel farkı olarak adlandırılır. Genellikle mV cinsinden ölçülür.

$$\eta = E - E_{eq} \quad (1.34)$$

Özellikle, 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğu elde etmek için gereken aşırı potansiyel, farklı katalizörlerin performansını değerlendirmek için yaygın olarak benimsenmektedir (%12,3 verimli bir güneş enerjili su ayırma cihazı için beklenen değer) (Yan ve ark., 2016). Düşük aşırı potansiyelle sahip yüksek kaliteli bir elektrokatalizör, OER elektrokatalizinde en kullanışlı olanıdır.

- v) Tafel eğimi (b) ve değişim akımı yoğunluğu (j_0): Tafel analizi, katalizörlerin OER katalitik aktivitesini, reaksiyon kinetiğini karşılaştırmaya yardımcı olur ve ayrıca OER mekanizmalarını bulmak için kullanılır. Tafel eğiminden, sabit durum akım yoğunluğunun anodik veya katodik aşırı potansiyele bağımlılığı su bölünmesi için elde edilebilir. Aşırı potansiyel genellikle logaritmik olarak akım yoğunluğu (j) ile ilişkilidir ve doğrusal kısmı Tafel denklemi olarak verilir:

$$\eta = a + b \log(j / j_0) \quad (1.35)$$

Burada η aşırı potansiyel, b Tafel eğimi, j akım yoğunluğu ve j_0 değişim akımı yoğunluğudur. Tafel eğimi, akımın aşırı potansiyele karşı ne kadar hızlı arttığını gösterir. Tafel denkleminde elde edilebilecek bir diğer parametre, η sıfıra eşit olduğunda değişim akımı yoğunluğudur. Malzemelerin

geri dönüşümlü potansiyeldeki içsel elektrokimyasal aktivitesini ölçer ve elektrot ile elektrolit arasındaki elektron transfer hızını gösterir. Daha yüksek değişim akımı yoğunluğu daha iyi elektrokimyasal yeteneği gösterir. Düşük Tafel eğimi ve büyük değişim akımı yoğunluğuna sahip bir malzeme en iyi OER elektrokimyasal katalizörü görevi görür (Han ve ark., 2016).

- vi) ECSA: Metal elektrokatalizörün elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı, hidrojen düşük potansiyel birikimi (H_{UPD}), CO sıyırma, düşük potansiyel birikimi (Underpotential Deposition - UPD) ve faradaik olmayan çift katmanlı kapasitans (Double Layer Capacitance - CDL) ile hesaplanabilir (McCrorry ve ark., 2013). H_{UPD} , bir metal yüzeydeki hidrojen atomlarının adsorpsiyonuna ve desorpsiyonuna dayanır. Bu yöntem genellikle Pt, Rh ve Ir gibi soy metallerin ECSA'sını belirlemek için kullanılır. CO sıyırma, ECSA'yı hesaplamak için bir metal yüzeydeki CO'nun bir tek katmanının sıyrılmasının yük transferini ölçer. Bu yöntem, prob molekülü olarak CO kullanır. Bu yöntem ayrıca Pt bazlı katalizör, Rh ve Ir'nin ECSA'sını ölçmek için de kullanılır. UPD, ECSA'yı ölçmek için prob olarak elektrolitten gelen metal iyonlarını kullanır. Pt, Au, Ag ve Ru'nun yüzey alanı, Cu, Pb, Hg ve Ag gibi prob kullanılarak ölçülür (Wei ve ark., 2019). Metal katalizörlerin ECSA' sını ölçmek için en evrensel olarak kabul gören yöntem, faradaik olmayan çift katmanlı kapasitanstır. Bu yöntemde, çeşitli tarama hızlarındaki CV, faradaik olmayan bölge içinde kaydedilir. Potansiyel penceresinin ortasında, anodik veya katodik akım veya anodik ve katodik akımların ortalaması çift katmanlı akım (i_c) olarak alınır. i_c 'nin tarama hızına karşı çizimi düz bir çizgi verecektir. Bu çizginin eğimi CDL'yi verecektir. ECSA, şu denklem kullanılarak ölçülür,

$$ECSA = \frac{CDL}{C_s} \quad (1.36)$$

burada C_s özgül kapasitanstır. Çift katmanlı kapasitans, aynı Faradaik olmayan bölgede EIS kullanılarak da ölçülmektedir. Sisteme sinüzoidal bir potansiyel uygulanır ve frekans bağımlı kompleks empedans ölçülür ve CDL elde etmek için bir Randles devresi ile donatılır.

$$C_{dl} = \left[Q_0 \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{a-1} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (1.37)$$

burada Q_0 , $F s^{-1}$ birimlerine sahip bir sabittir. R_s çözelti direncidir ve R_{ct} , herhangi bir kalıntı Faradaik işlemten kaynaklanan yük transfer direncidir (McCrorry ve ark., 2013; Wei ve ark., 2019).

Katalizör malzemesi için ECSA değeri ne kadar yüksekse, OER aktivitesi de o kadar yüksek olacaktır.

1.5. Nano Yapıların Manyetik Özellikleri

Manyetizmanın Atomik Kökeni

Hareket eden yükler manyetik alanlar üretir. Katılarda, manyetik alanlar elektronların atom çekirdekleri etrafındaki içsel spin ve yörüngesel hareketi nedeniyle üretilir. Bir çekirdeğin etrafında dönen bir elektronun manyetik momenti, kuantize açısal moment L açısından şu şekilde verilir:

$$\mu_L = -\frac{e}{2m_e} L = -\frac{e}{2m_e} \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (1.38)$$

Benzer şekilde, kuantize edilmiş spin sayısı, S , açısından içsel spinden kaynaklanan manyetik moment şu şekilde verilir:

$$\mu_s = -\frac{e}{2m_s} S = -\frac{e}{2m_s} \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (1.39)$$

Bir atomun hem yörünge hem de spin momentleri için toplam manyetik momenti şu şekilde yazılabilir:

$$\mu_{toplam} = -\frac{e\hbar}{2m_e} \frac{1}{\hbar} (L + 2S) \quad (1.40)$$

İlk Bohr yörüngesinde, spin ve yörünge hareketinden kaynaklanan manyetik moment eşittir. Bu durumda toplam manyetik moment şudur:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (1.41)$$

μ_B , Bohr manyetonu olarak adlandırılır ve manyetik momentin doğal bir birimidir (Blundell, 2003; Spaldin, 2010; Coey, 2010). Örneğin, atom başına manyetik moment μ_B , demir için 2,2, nikel için 0,6 ve kobalt için 1,7'dir. Tüm elektronların toplam manyetik momentleri birbirlerini iptal edecek şekilde yönlendirilmişse, atomun net manyetik momenti olmayacaktır. Bu, diyamanyetizmaya yol açar. Öte yandan, elektron momentlerinin iptali kısmi ise, atomda net bir manyetik moment kalacaktır. Bu tür atomlardan oluşan maddeler para-, ferro-, antiferro- veya ferrimanyetiktir.

1.5.1. Ferromanyetizma, Paramanyetizma, Diyamanyetizma ve Süperparamanyetizma

Manyetizma, bir malzemenin dış bir manyetik alana tepki verme yeteneğini ifade eder ve bu özellik, atomların elektron dizilimine ve spin etkileşimlerine bağlı olarak değişir. Malzemeler manyetik özelliklerine göre diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik olarak sınıflandırılır. Diyamanyetik malzemeler zayıf ve ters yönde manyetik alan oluştururken, paramanyetik malzemeler zayıf ancak aynı yönde bir manyetik tepki verir. Ferromanyetik malzemeler, dış manyetik alan olmadan da kalıcı manyetizma gösterebilir ve bu gruba Fe, Co ve Ni gibi elementler dahildir. Antiferromanyetik malzemelerde ise komşu atomların manyetik momentleri zıt yönlü olup birbirini yok eder; NiO, Cr ve CoO gibi bileşikler bu grupta yer alır. Ferrimanyetik malzemelerde ise zıt yönlü manyetik momentler tam olarak birbirini dengelemediğinden net bir manyetizasyon oluşur.

Ferromanyetizma

Ferromanyetizma, Curie sıcaklığı olarak bilinen bir sıcaklığın altında kendiliğinden mıknatıslanmanın varlığı nedeniyle herhangi bir dış manyetik alan olmasa bile oluşan bir manyetizma türüdür. Ferromanyetik malzemeler, manyetik alan olmasa bile büyük bir net mıknatıslanma ile sonuçlanan momentlerin paralel hizalanması gösterir. Curie sıcaklığının üzerinde, termal dalgalanmalar değişim etkileşimlerini aşar ve net bir moment oluşmaz. Kendiliğinden momentlerin varlığı, elektron spinlerinin ve manyetik momentlerin birbirine paralel olarak hizalandığını gösterir. Weiss bu olguyu, malzemenin mıknatıslanmasıyla orantılı olan bir iç moleküler alan açısından açıklar (Coey, 2010). Bu iç alanın kökeni, komşu atomlardaki elektronların elektrostatik Coulomb itmesini yansıtan değişim etkileşimi ve Pauli ilkesidir ve Heisenberg tarafından aşağıdaki Hamiltonyen denklemi biçiminde tanımlanır:

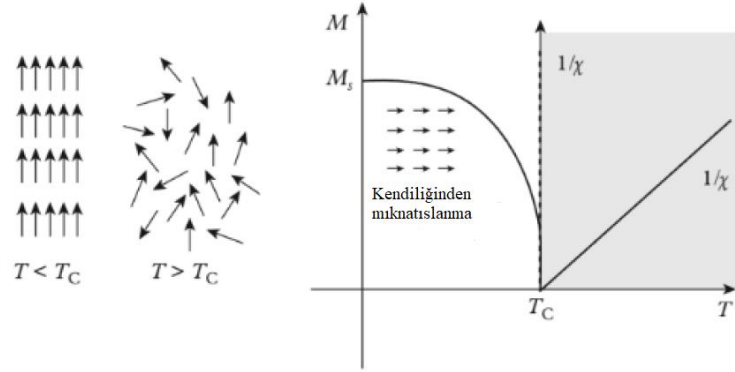
$$H = -\sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j \quad (1.42)$$

J_{ij} değişim sabitidir. Ferromanyetler için pozitif, antiferromanyetler için negatiftir. S_i yerel spin momentinin birim vektörüdür ve S_j bitişik bir atomun karşılık gelen spinidir. Ferromanyetik malzemelerin sıcaklığa bağlı duyarlılığı Curie-Weiss yasasıyla verilir:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.43)$$

Burada C , Curie sabitidir. θ , komşu manyetik momentlerin birbirleriyle etkileşime girdiği sıcaklık ve sıfırdan farklıdır. $\theta > 0$ olduğu durumlar ferromanyetik malzeme için geçerlidir ve Curie

sıcaklığı T_c 'ye karşılık gelir. Bu sıcaklıkta, malzemenin doyum mıknatıslanması sıfıra gider. $T > T_c$ için, numune etkili bir şekilde paramanyetik davranış gösterir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Ferromanyetik malzemenin Curie sıcaklığı üzerindeki paramanyetik davranışı (Krishnan, 2016)

Paramanyetizma

Paramanyetik malzemeler kalıcı manyetik momentlere sahiptir. Dışarıdan uygulanan bir alan olmadığında, momentler termal etkiler nedeniyle rastgele yönlendirilir ve net sıfır manyetik momentle sonuçlanır. Dışarıdan bir alan uygulandığında, atomik momentler uygulanan alanın yönünde yönelme eğilimindedir. Paramanyetik bir malzemede, duyarlılık $\chi = M/H$ sıcaklıkla ters orantılıdır:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.44)$$

C, Curie sabiti olarak bilinir. Eşitlik (1.43), Curie yasasıdır.

Diyamanyetizma

Diyamanyetizma, dışarıdan uygulanan bir manyetik alanın varlığında dolu elektronik kabuklara sahip bir maddede sergilenir ve bu da ona negatif bir moment verir. Diyamanyetizma, uygulanan alana antiparalel bir manyetik moment üretecek şekilde kendilerini yönlendiren elektronların yörünge hareketindeki değişikliklerden kaynaklanır. Diyamanyetik malzemelerin örnekleri, monoatomik nadir gazlar ve iyonik katılar gibi kapalı elektronik kabuklara sahip maddelerdir.

Süperparamanyetizma

Tek alanlı bir ferromanyetik NP için anizotropi enerjisi, hacimle orantılıdır. Ancak, belirli bir kritik boyutun altında, termal enerji manyetokristalin enerjiyi aşarak manyetizasyonun tersine dönmesine neden olabilir. Bu durumda, parçacıkların manyetik momentleri zamanla rastgele

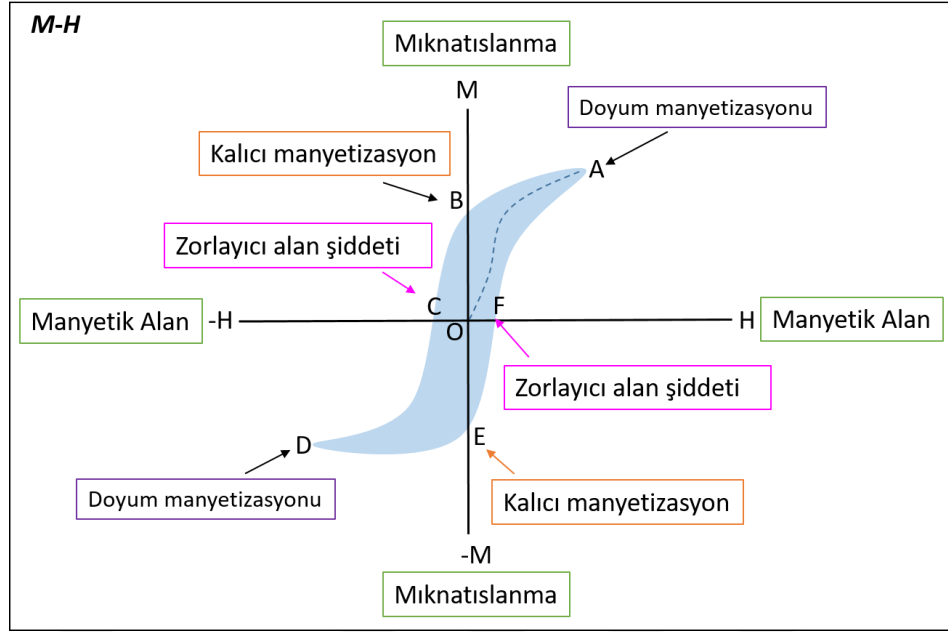
dalgalanır. Bu olguya süperparamanyetizma denir. Manyetizasyon tersine çevirme süresi gevşeme süresi olarak bilinir ve şu şekilde verilir:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{K_u V}{k_B T}\right) \quad (1.45)$$

Burada τ_0^{-1} , 1 GHz mertebesindeki deneme frekansıdır (Krishnan, 2016). Kritik bir sıcaklığın (bloklama sıcaklığı, T_B) altında, manyetik gevşeme süresinde hızlı bir azalma olur. Süperparamanyetik davranış, bloklama sıcaklığını belirlemek için sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) ölçümler gerçekleştirilerek deneysel olarak belirlenebilir. İnce parçacık numunesi, parçacıkların manyetik momentlerini rastgele yönelimlerde dondurmaya yetecek kadar düşük bir sıcaklığa herhangi bir alan uygulamadan süperparamanyetik durumundan soğutulur. Numune daha sonra tipik olarak 100 - 500 Oe olan küçük bir manyetik alanın varlığında oda sıcaklığına veya başka bir sıcaklığa arttırılır. Numune ısıtıldıkça, NP'lerin momentlerinden bazıları uygulanan alan boyunca hizalanır ve mıknatıslanmada bir artış olur. Belirli bir sıcaklıkta, termal enerji anizotropi enerji bariyerini aşmaya başlar, parçacıkların momentlerinin tekrar rastgele yönlendirilmesine ve manyetizasyonda bir düşüşe neden olur. NP'ler daha sonra aynı uygulanan alanda soğutulur. Sıcaklık azaldıkça, termal dalgalanma daha az önemli hale gelir ve parçacıklar bloke edildiklerinde uygulanan alanın yönünde hizalanırlar. Bu, doyma sıcaklığına ulaşana kadar soğuma ile manyetizasyonda bir artışa neden olur. Bloklama sıcaklığı, ZFC eğrisinin FC eğrisinden saptığı ve toplam manyetizasyonun azalan sıcaklıkla azaldığı nokta olarak tanımlanır.

Mıknatıslanma Eğrisi ve Histeresis Döngüsü

Histeresis, ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerdeki manyetizasyonun alan tepkisini tanımlar. Şekil 1.5, ferromanyetik bir malzeme için bir histeresis döngüsünün bir örneğini göstermektedir. Ferromanyetikler kendiliğinden manyetize edilebilse de, ferromanyetik bir malzemenin bir kısmı, manyetik alanlarının farklı hizalanmaları nedeniyle manyetikliğini kaybedebilir. Bir alan uygulanıp daha sonra azaltılırsa, manyetizasyon genellikle orijinal değerine geri dönmeyecektir.



Şekil 1.5. Ferromanyetik bir malzemenin histerezis eğrisi

Şekil 1.5’de gösterilen tipik histerezis döngüsünde, başlangıç mıknatıslanma eğrisini temsil eden OA geri döndürülebilirdir. AB bölgesinde, önemli ve geri döndürülemez alan duvar hareketi vardır. BC bölgesinde, alanlar döner ve uygulanan alan yönü yönünde hizalanır ve bu da tam doyum mıknatıslanmasına M_s yol açar. Uygulanan alan kaldırıldıktan sonra, mıknatıslanma sıfıra düşmez. $H = 0$ ’daki mıknatıslanma, kalıcı mıknatıslanma, M_r , olarak bilinir. Mıknatıslanmayı sıfıra indirmek için, negatif bir alan uygulanmalıdır. İkinci bölgede DE segmenti, manyetikliği gideren bir eğri olarak bilinir. $M = 0$ olan uygulanan alanın negatif değeri, malzemenin içsel zorlayıcı alansı, H_c , olarak adlandırılır. Kalıcı mıknatıslar ve kayıt ortamları için kullanılabilen manyetik olarak sert malzemeler genellikle büyük bir kalıcı mıknatıslanmaya ve yüksek zorlayıcı alanyne sahipken, manyetik olarak yumuşak malzemeler genellikle küçük bir zorlayıcı alanyne sahiptir.

Zorlayıcı alan, koersiv kuvvet olarak da bilinir. Koersiv kuvvet yumuşak manyetik malzemeler için çok daha düşük olduğundan, polaritenin sıklıkla tersine çevrileceği uygulamalarda bunları kullanmak mantıklıdır. Yumuşak manyetik malzemelerin daha düşük zorlayıcı alanı, çalışma sırasında daha düşük kayıplara neden olur, bu nedenle bu malzemeler, saniyede yüzlerce veya daha fazla kez uygulanan bir manyetik alana yanıt olarak polaritelerini değiştiren transformatör ve motor sargılarında çok fazla kullanılır.

Zorlayıcı alan değeri aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$H_c = \frac{H_c^+ - H_c^-}{2} \quad (1.46)$$

$$H_e = \frac{H_c^+ + H_c^-}{2} \quad (1.47)$$

Kalıcı mıknatıslanma:

$$M_r = \frac{M_r^+ - M_r^-}{2} \quad (1.48)$$

$$M_{pin} = \frac{M_r^+ + M_r^-}{2} \quad (1.49)$$

ile hesaplanır. Etkin manyetik anizotropi sabiti (K_{eff}) değeri aşağıda verilen denklem ile hesaplanır:

$$K_{eff} = \frac{25k_B T_B}{v} \quad (1.50)$$

Burada T_B bloklama sıcaklığı, k_B Boltzman sabiti ($1,380 \times 10^{-16}$ erg/K) ve v parçacık hacmidir. Formül birimi başına etkin manyetik moment ($\mu_{f.u}$), paramanyetik ve diyamanyetik malzemeler için uygulanan alana bağlı olan malzemelerin doğal bir manyetik özelliğidir. Aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır:

$$\mu_{f.u.} = \frac{M_w M_s}{N_A \beta} \quad (1.51)$$

ile verilir. Burada, Burada β dönüşüm faktörü ($9,27 \times 10^{-21}$ Erg/Oe), M_w NP'lerin moleküler ağırlığı, N_A Avagadro sayısı ($6,02 \times 10^{22}$ mol⁻¹) ve M_s , doyum manyetizasyonu (emu/g) olarak tanımlanmaktadır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

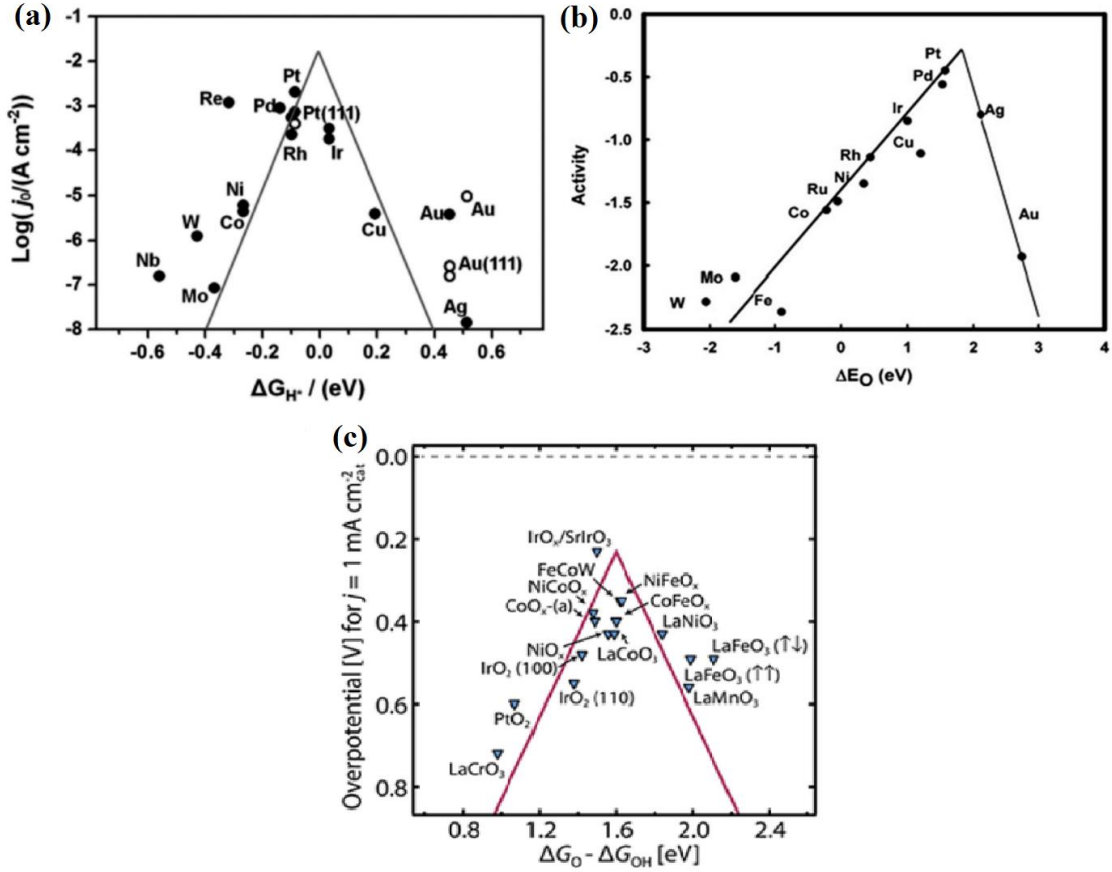
2.1. HER ve OER için Elektrokatalizörler

Günümüzde rutenyum (Ru) ve iridyum (Ir) oksitler en verimli OER elektrokatalizörleri olarak kabul edilirken, karbon bazlı platin (Pt) ORR ve HER için en iyi performans gösteren elektrokatalizör olarak kabul edilmektedir. Elektrokatalizörler arasında Pt'nin katodik yarı reaksiyon için asidik çözeltide HER için en iyisi olduğu, Ru ve Ir'un ise anodik yarı reaksiyon için asidik çözeltide OER için en iyi performans gösteren elementler olduğu bilinmektedir. Öte yandan, metal oksitler ve nanoyapılı karbon malzemeler OER için alkali çözeltide iyi performans göstermektedir. Yukarıda belirtilen metal kaynaklarına sahip bu katalizörlerin yukarıdaki bölümlerde belirtilen yavaş elektrokimyasal reaksiyonlar için aktivasyon enerjisi bariyerlerini azalttığı bilinmesine rağmen, yüksek maliyetleri ve kıtlıkları uzun vadede yenilenebilir enerji teknolojileri olarak ticari uygulanabilirliklerini zorlaştıran faktörler haline gelmektedir.

2.1.1. Soy Metaller

Bölüm 1.2'de açıklandığı gibi, HER için iki olası yol vardır: (i) Volmer-Tafel ve (ii) Volmer-Heyrowsky. Bu mekanizmaların her ikisi de hidrojen atomunun (yani H_{ads}) katalizör yüzeyinde ara bir adım olarak adsorpsiyonunu içerir ve bu nihayetinde HER kinetiği için hız belirleyici adım haline gelir. Bu bağlamda, katalizör yüzeyindeki H_{ads} 'nin bağlanma enerjisi uygun şekilde dengelenmelidir, yani daha düşük bağlanma enerjisi Volmer adımını etkilerken, güçlü bağ oluşumu moleküler hidrojenin desorpsiyon sürecini ciddi şekilde engeller. Kısaca, ideal elektro katalizörlerin hidrojen adsorpsiyon enerjileri neredeyse ($\Delta G_H = 0$) olmalıdır (Benck ve ark., 2014). Literatürde yaygın olarak tartışıldığı gibi, bu kavrama dayalı deneysel ve teorik çalışmalar HER performansı (yani değişim akımı) ile metal- H_{ads} bağ kuvvetleri arasında net bir ilişki sağlar (Şekil 2.1a) (Zeng ve Li, 2015). HER'e benzer şekilde, Sabatier ilkesine göre, katalizör yüzeyindeki ORR ara türlerinin bağlanma enerjisi uygun şekilde dengelenmelidir ve deneysel olarak ölçülen ORR performansı ile ara adsorbatların hesaplanan E_{ad} 'leri arasındaki ilişki bir volkan şeklini göstermektedir (Şekil 2.1b) (Norskov ve ark., 2004). Şekil 2.1 a ve b'den Pt'nin volkan grafiğinin en üstünde durduğu ve bu nedenle ORR ve HER kinetiğini artırmak için en son teknoloji elektro katalizör olarak kabul edildiği açıktır. Ancak, yüksek maliyet ve sınırlı bulunabilirlik, Pt bazlı katalizörlerin ticari uygulanabilirliğinin önündeki en büyük iki engeldir. Geçtiğimiz on yılda, birkaç çalışma, Pt yüklemesini azaltarak veya Pt'li alaşımlar, çekirdek kabuklar, küme içinde kümeler ve/veya yüzey dekorasyonu şeklinde diğer ucuz geçiş metalleriyle birleştirerek Pt bazlı katalizörlerin ekonomik sorunlarını hafifletmek için etkili stratejileri vurgular (Ren ve ark., 2020). Ayrıca, reaksiyonun kinetiğini iyileştirmek için çeşitli ikili ve üçlü kombinasyonlarda 3d-geçiş metalleriyle Pd, Au, Ir vb. dahil ederek Pt içermeyen NP'lerde de önemli ilerleme kaydedildi. Dahası, heterojen NP'lerin yapısal ve elektronik özellikleri de parçacık boyutunu optimize ederek ve farklı destek

malzemeleriyle birleştirerek ayarlandı (Yano ve ark., 2016). Buna karşılık, yukarıda belirtilen alternatif katalizör tasarım stratejilerinden yararlanan HER, ORR ve OER katalizörlerinde benzeri görülmemiş ilerlemeye rağmen, katalitik performans hala uygulanabilirlikten ve ölçeklenebilirlikten uzaktır.

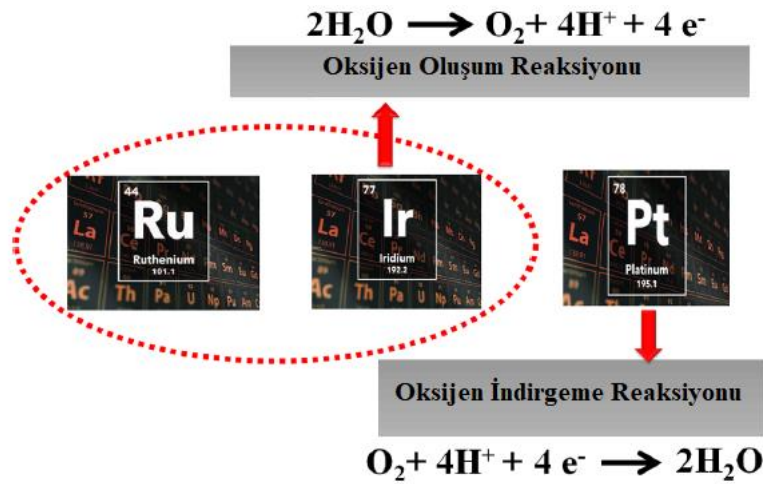


Şekil 2.1. a) Değişim akım yoğunluğu (j_0) ile metal- H_{ads} bağ kuvvetleri arasındaki ilişki. Volkan şekli, Pt'nin x ekseninin (yani ΔG_H) neredeyse ortasında durduğunu ve uygun şekilde dengelenmiş H_{ads} bağ kuvvetini gösterir. b) (111) yüzey düzleminde farklı metallerin ORR aktivitesini gösteren bir volkan eğrisi (ORR aktivitesi ve oksijen etkileşiminin enerjisi) ve (c) genel olarak kullanılan metal oksitlerin OER volkan eğrisi (Wang ve ark, 2018)

HER malzemelerinin büyük aşırı potansiyele sahip olması ve yüksek Tafel eğimine sahip olması pratik uygulamasını önünde bir engeldir. HER performansını iyileştirmek ve daha yüksek verimlilik elde etmek için daha verimli katalizörlere ihtiyaç vardır. Hidrojen üretimi için daha verimli elektro katalizörler bulmak için muazzam çabalar harcanmasına rağmen, soy metal bazlı malzemeler en verimli HER katalizörleri olmaya devam etmektedir. Özellikle Pt, Ru ve Ir yalnızca yüksek içsel elektro katalitik aktiviteye sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda üstün katalitik performans için diğer malzemelerle etkili bir şekilde birleştirilebilir. Bu nedenle, bu soy metal bazlı katalizörlerin uyarlanması, yakın gelecekte bir hidrojen ekonomisinin hızla geliştirilmesi için çok önemli kabul edilir.

OER için Soy metaller

Soy metal ve oksitleri, OER için en düşük aşırı potansiyelleri nedeniyle son derece aktif OER elektrokatalizörleri olarak tanımlanır. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi, Ir ve Ru bazlı malzemeler, Pt ve Pd ile karşılaştırıldığında OER’e karşı en uygun malzemeler olarak ortaya çıkar ($Pt < Pd < Ir < Ru$) (Vazhayil ve ark., 2021). Reier ve ark., (2012) oksitlenmiş Ru, Ir ve Pt NP’leri için OER aktivitesi ve kararlılığı hakkında karşılaştırmalı bir çalışma bildirdi. OER aktivitesinin oksitlenmiş $Ru > oksitlenmiş Ir > oksitlenmiş Pt$ sırasına göre azaldığını buldu. En iyi OER performansını Ru sergilemesine rağmen Ru’nun kararlılık sorunları pratik uygulamalarını zorlaştırmaktadır. Bu çalışmadan, desteklenen Ir NP’lerin yüksek aktivitesi ve yeterli kararlılığının, bu NP’leri OER için ortaya çıkan yeni bir katalizör haline getirdi (Reier ve ark., 2012). Ne yazık ki, bu değerli metallerin yüksek maliyeti ve az bulunması, enerji teknolojilerinin ticari uygulaması için büyük bir zorluk haline gelmektedir. Cherevko ve ark., (2016) yüksek anodik potansiyel altında RuO_2 ’nin kararsız olduğunu ve ayrıca OER sırasında bozulma olasılığı olduğunu, IrO_2 ’nin ise RuO_2 ’den daha kararlı bir OER katalizörü görevi gördüğünü gösterdi (Cherevko ve ark., 2016). Oksijen bazlı reaksiyonlar için değerli olmayan metal katalizörlerinin geliştirilmesi, elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşümü alanında önemli bir konu haline gelmektedir. Düşük maliyetli, yüksek aktiflik gösteren ve oksitleyici koşullar altında kararlılığını koruyan geçiş metali bazlı alternatif OER elektrokatalizörlerinin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu üzerine kapsamlı çalışmalar yürütülmüştür. Geçiş metali bazlı oksitler, spinel, perovskit, katmanlı yapı tipi ailesi vb. gibi karışık metal oksitler ve bunların kompozitleri, OER’e yönelik bir elektrokatalizör olarak büyük ilgi görmektedir.



Şekil 2.2. Soy metal bazlı OER/ORR elektrokatalizörleri (Vazhayil ve ark., 2021)

2.1.2. Geçiş Metalleri

OER İçin Geçiş Metalleri

Geçiş metali bazlı oksitler, düşük maliyetleri, dünyada bol miktarda bulunmaları ve yüksek korozyon dirençleri nedeniyle enerji depolama ve dönüşüm teknolojileri alanında çok fazla araştırma ilgisi kazandı. Geçiş metallerinin çeşitli oksidasyon durumları nedeniyle en iyi OER elektrokatalizörleri olarak bilinmektedir (Tahir ve ark., 2017) ve oksidasyon durumu +2/+3/+4 olan geçiş metallerinin OER için aktif bölgeler olduğu kanıtlandı. Son yıllarda OER çalışmaları esas olarak birinci sıra geçiş metali (Ni, Co, Mn ve Fe'nin) oksitlerine / karışık metal oksitlerine odaklandı ve bunlar da çok iyi OER aktivitesi gösterdi.

Kobalt tabanlı malzemeler

Kobalt oksit elektrotlar üzerinde OER'nin elektrokatalizi, $\text{Co}^{+2/+3/+4}$ ün karışık değerlik durumları nedeniyle uzun zamandır elektrokimyada büyük ilgi gören bir konu olmaktadır. Xu ve ark., (2018) ligand destekli poliol indirgeme yöntemi kullanarak oksijen boşlukları olan gözenekli bir kobalt oksit sentezledi. Bu yöntem, $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanoplakalarının iyi korunan morfolojiye sahip CoO_x 'e başarılı bir şekilde dönüştürülmesini sağlar ve aynı zamanda yüzeyde kontrol edilebilir konsantrasyonda oksijen boşluklarının etkili bir şekilde oluşturulması için bir fırsat sunar. 2D gözenekli yapıdan kaynaklanan geniş yüzey alanı ve oksijen boşlukları nedeniyle bol miktarda bulunan aktif bölgeler, 10 mA cm^{-2} 'de 306 mV kadar düşük aşırı potansiyel değerlerine ulaşarak OER performansı için son derece başarılıdır (Xu ve ark., 2018). Yeo ve Bell (2011) Au gibi pürüzlü yüzeye biriken kobalt oksit tarafından katalize edilen oksijen oluşum çalışmasını araştırdı. Artan anodik potansiyel ile bu bileşik $\text{CoO}(\text{OH})$ 'ye oksitlenir. Pt, Pd, Cu ve Co üzerine biriktirilen benzer miktarda kobalt oksit için, OER' karşı TOF değerlerinin $\text{Au} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Cu} > \text{Co}$ sırasıyla monotonik olarak azaldığı gözlemlendi. Bu çalışmanın bir diğer bulgusu, Au üzerine biriktirilen 0,4 mL kobalt oksit aktivitesinin, aynı reaksiyon koşulları altında Ir'den neredeyse üç kat daha yüksek olmasıdır. Au üzerine biriktirilen kobalt oksidin elektrokimyasal aktivitesindeki artış, Au desteği tarafından aracılık edilen kobalt oksidin artan oksidasyonu sonucu yüzey Co^{IV} popülasyonundaki artışa atfedilir (Yeo ve ark., 2011). Zhao ve ark., (2015) $254 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'e kadar büyük bir yüzey alanına ve $1,35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ gözenek hacmine sahip gözenekli bir grafen tabakasıyla sarılmış CoO NP'leri sentezledi. Sentezlenen elektro katalizör, 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 348 mV'luk düşük bir aşırı potansiyel ve 79 mV dec^{-1} 'lik düşük bir Tafel eğimi ile başarılı OER aktivitesi gösterdi. Kompozit malzeme arasındaki oldukça gözenekli yapı ve kimyasal ve elektronik bağlantı, en yüksek OER aktivitesinin nedenidir (Yufei ve ark., 2015).

Nikel tabanlı malzemeler

Nikel bazlı malzeme iyi bir OER katalizörüdür. OER'nin oluşması için daha yüksek bir potansiyele ihtiyaç duyulduğu ve bunun genellikle alkali çözeltide gerçekleştirildiği gözlemlendi. Ni

oksitlerin daha yüksek kararlılığı ve korozyon direnci, bu katalizörleri OER için iyi bir malzeme haline getirir. Tahir ve ark., (2017), iyi bir OER katalizörü olarak işlev gören NiO/Co₃O₄@NC hibrit malzemesini sentezlemiştir. Bu hibrit, güçlü NC - metal oksit ve NiO - Co₃O₄ etkileşimleri nedeniyle yüzeyde yüksek konsantrasyonda Ni⁺³ ve Co⁺³ ile optimize edilmiş bir elektronik yapıya sahiptir. Bu malzemenin benzersiz yapısı nedeniyle KOH solüsyonunda Ni köpüğünde 10 mA cm⁻²'de 200 mV'luk çok düşük aşırı potansiyel ile mükemmel OER performansına sahiptir. Ayrıca, sırasıyla IrO₂ ve RuO₂'den 6 ve 16 kat daha yüksek TOF değerine (350 mV aşırı potansiyelde) sahip olduğu bulundu. Fominykh ve ark., (2014) Fe katkılı NiO nanokristallerinin OER'deki yapısal karakterizasyonu ve elektrokimyasal performansını inceledi. Ultra küçük kristal Fe_xNi_{1-x}O NP'lerinin sentezi için, tert-bütanolde basit solvotermal yöntemi kullanıldı. 1,5-3,8 nm arasında boyuttaki kümelenmemiş nanokristaller, parçacık boyutunda bir azalmaya yol açan Fe içeriğini artırarak elde edilir. Mossbauer ve genişletilmiş X-ışını absorpsiyonu ince yapı analizinden, NiO kaya tuzu yapısına Fe (III)'ün dahil edildiği gözlemlendi. Bu malzemenin ince filmi etanolde dağıtarak hazırlandı. Fe_{0,1}Ni_{0,9}O'nun, 297 mV'luk bir aşırı potansiyel ve 37 mV dec⁻¹'lik bir Tafel eğimi ile bazik ortamda en yüksek OER aktivitesine sahip olduğu bulundu. Fominykh ve ark., (2015) tert-bütanolde bir solvotermal reaksiyon kullanarak ultra küçük boyutta NiO NP'leri üretti. Nanokristallerin boyutu 2,5 ila 5 nm arasında değişen ve elektrokimyasal oksijen üretimi için dikkate değer derecede verimli elektro katalizörler olduğu bulundu. 3,3 nm boyutundaki NP'ler, 300 mV'luk bir aşırı potansiyel ile yüksek bir OER aktivitesi gösterdi ve bu, pahalı nadir toprak iridyum oksit katalizörlerini bile geride bıraktı. Han ve ark (2015) 3D NiO/Ni sentezlemiş ve NiOx/Ni malzemesinin 10 mA cm⁻²'ye ulaşması için gereken aşırı potansiyel değeri 390 mV olarak bulundu. Bu sonuç diğer yöntemler ile üretilen NiO_x malzemelerinin aşırı potansiyel değerinden çok daha küçük potansiyel değerine sahiptir.

Bakır tabanlı malzemeler

Günümüzde bakır oksitler düşük maliyetleri nedeniyle OER için yeni ortaya çıkan elektro katalizörler olarak kabul edilir. Bakır oksitler zayıf elektriksel iletkenlik gösterir ve bu iletken bir alt tabaka kullanılarak aşılabılır. Zhang ve ark (2019) hidrotermal bir yöntem kullanarak Cu folyo üzerinde bir CuO nanoflake dizisi sentezledi. Isıl işleminden sonra, CuO nanoflake@Co₃O₄ nanotel kompozit nano dizi tabanlı elektrotlar elde edildi. Bu malzemeler OER için mükemmel katalizörler olarak işlev görmektedir. CuO/Co₃O₄ kompoziti, 1 M KOH çözeltisinde 50 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 450 mV'luk daha düşük bir aşırı potansiyelle ve 42 mV dec⁻¹'lik daha küçük bir Tafel eğimine sahiptir. Xiong ve ark (2018) CuO elektrokatalizörlerini Co ile katkılayarak katalitik aktivitesini artırdılar. Bakır köpük üzerinde Co ile katkılanmış CuO nanodizisi (Co-CuO NA/CF) hazırlamak için bir katyon değişim reaksiyonu kullanıldı. 1,0 M KOH çözeltisinde Co-CuO NA/CF, 50 mA cm⁻² ve 100 mA cm⁻² akım yoğunluklarına ulaşmak için gerekli 299 ve 330 mV'luk bir aşırı potansiyel değerleri ile daha iyi bir OER aktivitesi gösterdi (Xiong ve ark., 2018). Gao ve ark (2019)

verimli bir OER elektrokatalizörü olarak bakır köpükten ($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CuO}$ NTs/CF) yeni bir $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CuO}$ çekirdek-kabuk nanotüpleri (NT'ler) üretti. NT'lerin dizi morfolojisi ve çekirdek-kabuk hetero yapısı, kütle transferi için daha fazla alan ve çok sayıda aktif bölge sağladı. Bu, 100 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşması için gerekli 398 mV 'luk düşük bir aşırı potansiyel ve $41.07 \text{ mV dec}^{-1}$ düşük bir Tafel eğimi ile OER aktivitesinin artmasını sağladı (Gao ve ark., 2019). Huan ve ark (2017), ince bir elektrokaplama CuO nanoparçacık tabakasıyla daha da nanoyapılandırılmış, gözenekli bakır destekli, yüksek yüzey alanlı, dendritik Cu/Cu₂O/CuO malzemesi geliştirdi. Dendritik desteklerin yüzeyindeki CuO tabakası, iyi stabilite ve iletkenlik sağlayan Cu alt tabaka korozyonunu önler. $1,0 \text{ M NaOH}$ çözeltisinde 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğu için gerekli 290 mV bir aşırı potansiyel değeri ile OER'ye karşı gelişmiş aktivite gösterdi (Huan ve ark., 2017). Pawar ve ark (2017) oldukça aktif bir OER elektrokatalizörü olarak 2D-CuO nanotabakaları ürettiler. Düşük başlangıç potansiyeli (250 mV), aşırı potansiyel (350 mV) ve Tafel eğimi (59 mV dec^{-1}) bu malzemeleri OER için daha iyi katalizörler haline getirmektedir. Geliştirilmiş OER, 2D morfoloji ve termal işleminden kaynaklanan optimize edilmiş elektronik özelliklerden kaynaklanmaktadır. Xu ve ark (2016) yumuşak şablon destekli elektrokaplama yöntemi ile yüksek yüzey alanına sahip 3D-Cu₂O-Cu hibrit köpüğü üretti. Bu hibrit köpük, alkali çözeltide 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda düşük aşırı potansiyel $\sim 250 \text{ mV}$, $67,52 \text{ mV dec}^{-1}$ 'lik küçük Tafel eğimi ve 50 saatlik aktivite boyunca yüksek dayanıklılık ile yüksek OER aktivitesi gösterdi (Xu ve ark., 2016).

Demir tabanlı malzemeler

Co, Ni, Mn, vb. gibi diğer geçiş metalleriyle karşılaştırıldığında, OER için Fe bazlı elektro katalizörler kapsamlı bir şekilde incelenmedi. Xu ve ark (2020) yakın zamanda iki farklı kristal faza ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sahip yumurta sarısı yapıları Fe_2O_3 'ü sentezlemek için tek adımlı bir solvotermal yöntem tasarladı. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün (275 mV ve $73,63 \text{ mV dec}^{-1}$) aşırı potansiyeli ve Tafel eğimi, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ malzemesinden daha düşük değerde olduğu bulundu. 1 M KOH 'de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün daha yüksek OER katalitik aktivitesi, su molekülünde hidroksil grubunun adsorpsiyonunu artıran daha fazla Fe (Fe^{+3}) aktif bölgesinin varlığından kaynaklanıyordu (Xu ve ark., 2020). Samatha ve ark (2019) şablon içermeyen kolay ışık destekli çözelti kimyası yoluyla oldukça verimli OER elektro katalizörleri geliştirdi. Elektrot malzemeleri olarak $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoclew'leri sentezlendi ve bu malzemelerin katalitik aktivitesi, Ni- Fe_2O_3 oluşturmak üzere Ni ile katkılanarak arttırıldı. Bu malzemenin benzersiz morfolojisi daha aktif bölgeler sağladı ve ayrıca Fe ve Ni arasındaki sinerjik etki, Ni- Fe_2O_3 'ün içsel katalitik aktivitesini iyileştirdi. OER aktivitesi polarizasyon eğrisi kullanılarak ölçüldü. Bu malzeme, 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 277 mV 'luk daha düşük bir aşırı potansiyel ve 68 mV dec^{-1} 'lik daha düşük bir Tafel eğimi ile 1 M KOH çözeltisinde mükemmel OER aktivitesi gösterdi (Samatha ve ark., 2019).

HER İçin Geçiş Metalleri

Ni ve alaşımları/kompozitleri HER elektrot uygulamaları için en çok araştırılan malzemelerdir. Ni bir katalizör olarak elektrokimyasal aktivite açısından çelik kadar iyi olmasa da, sıcak konsantre alkali çözeltilerde korozyona karşı mükemmel bir dirence sahiptir (Obrien ve ark., 2005). Araştırmacıların HER için katot olarak nikel veya alaşımlarını kullanmakla ilgilenmelerinin nedeni budur. Ni, alkali ortamlarda Fe veya Co gibi diğer geçiş metallerinden daha karardır (Shervedani ve ark., 2008). Ancak, bu metali tek başına katot olarak kullanırken karşılaşılan en büyük sorunlar, düşük katalitik aktivitesi veya aralıklı elektrolize karşı düşük direncidir. Bu nedenle, Ni her zaman katalitik aktivitesini iyileştirmek için alaşım formunda kullanıldı. CeO₂ (Ullal ve Hedge, 2011), MoO₂, W (Wang ve ark., 2011), MoO₃ (Krstajic ve ark., 2011), Cu (Solmaz ve ark., 2009), Fe (Solmaz ve Kardaş, 2009), Ti (Kellenberger ve ark., 2007), Ru (Lacnjevak ve ark. 2013), Mo, Ti₄O₇, Cr, Pd (Marini ve ark., 2013), RuO₂ (Vazquez-Gomez ve ark., 2009), IrO₂ gibi farklı metaller veya metal oksitlerle alaşımlanmış nikel üzerinde çeşitli çalışmalar yapıldı.

İkili veya üçlü Ni-Mo malzeme elektrotları, birçok araştırma grubu tarafından incelenen en popüler alaşımlar arasındadır. Bu ikili alaşım yüksek korozyon direnci (Solmaz ve ark., 2009), düşük hidrojen aşırı voltajı, uzun vadeli kararlılık (Sanches ve ark., 2004), iyi sertlik özellikleri ve aşınmaya karşı iyi bir direnç (Zeng ve ark., 2001) sergiler. Arul Raj (1992, 1993) alkali su elektrolizi, klor-alkali hücreleri, klorat hücreleri vb. uygulamaları için HER için katot olarak çeşitli Ni bazlı alaşımları (ikili ve üçlü) inceledi. Bu amaçla, Ni'i elektrokaplama yoluyla molibden, çinko, kobalt, tungsten, demir ve krom gibi geçiş metalleriyle alaşımladılar. Bu araştırma, bu alaşımların çelik alt tabaka üzerinde HER için bir kaplama olarak elektrokimyasal aktivitesinin şu sırayla olduğunu ortaya koydu: Ni-Mo > Ni-Zn > Ni-Co > Ni-W > Ni-Fe > Ni-Cr > Ni. Tipik endüstriyel koşullarda, yumuşak çelik şerit üzerinde elektrokaplama yöntemi ile elde edilen ikili Ni-Mo katotların, geleneksel yumuşak çelik katotlarla karşılaştırıldığında katodik aşırı potansiyeli 300 mV'a düşürebileceği gösterildi. Bu katalizörler arasında, açık devre koşulları altında kararlılık, korozyona karşı direnç ve seçilen çalışma koşulları altında uzun vadeli kararlılık açısından Ni-Mo'nun en iyi elektro katalizör olduğu bulundu. Arul Raj ve Vasu (1992) ayrıca yumuşak çelik şerit üzerine bazı üçlü Ni bazlı alaşımları birlikte biriktirdi ve HER için 353 K'de 6 M KOH çözeltisinde bunların 300 mA cm⁻² akım yoğunluğuna karşı elektrokimyasal aktiviteleri karşılaştırıldı. Elektrokimyasal değerlendirme sırasında farklı katotlar için aktivite sırası: Ni-Mo-Fe > Ni-Mo-Cu > Ni-Mo-Zn > Ni-Mo-Co ~ Ni-Mo-W > Ni-Mo-Cr > Ni kaplamalı çelik olarak bulundu. Hem üçlü hem de ikili Ni bazlı alaşımlar için yumuşak çeliğe kıyasla 300 mV'luk bir katodik aşırı potansiyel azalması ölçüldü (Arul Raj ve Vasu, 1990).

2.2. Pt Tabanlı Metaller

Fosil yakıtların aşırı kullanımı, büyük ölçüde enerji ve çevre sorunlarına yol açmaktadır. Gelecek vaat eden çözümlerden biri, temiz enerji dönüşüm teknolojileri geliştirmektir (Zhang ve

ark., 2020). Bu yüzden hidrojen yakıt hücrelerinde gerekli olan enerji üretmek için fosil yakıtları yakmak yerine, dünyamızda bolca bulunan su gibi sıvılardan hidrojen ve oksijeni ayrıştırarak H_2 gazının elde edilmesinde nanoparçacıklar büyük rol oynamaktadır (Cano ve ark., 2018). Yakıt hücrelerinde ORR için kullanılan platinin maliyetinin yüksek ve düşük kararlılığa sahip olmasından dolayı yakıt hücrelerinin yaygın olarak kullanımını sınırlamaktadır (Sravani ve ark., 2020). Bu nedenle, düşük maliyetli, yüksek katalitik verimliliğine sahip ve kimyasal olarak dayanıklı soy metal olmayan katalizörler geliştirilmediği takdirde, yakıt hücrelerinin büyük ölçekli pratik uygulaması gerçekleştirilemeyecektir (Yang ve ark., 2020). Bu yüzden Pt ve Pd gibi değerli metallere oluşan nanoparçacıkların (NPLarın) katalitik etkinliklerini arttırmak, maliyeti düşürmek ve dayanıklılığını arttırmak için Cu, Ni, Co, Fe gibi metaller ile katılanan Pt NPLarının yüksek katalitik aktivite göstermektedir (Oliveira ve ark., 2020; Xia ve ark., 2015).

2.2.1. İkili Platin Tabanlı Nanomalzemeler

HER katalizi bir yüzey reaksiyonudur, bu nedenle çok sayıda açık yüzey bölgesi katalitik aktiviteyi geliştirmek için önemlidir. Sasaki ve ark (2016) atomik olarak küçük Pt parçacıklarını veya kümelerini ticari Pt/C ile karşılaştırdı. Boyuttaki küçülmenin, yüksek oranda maruz kalan yüzey ve tüm aktif malzemenin katalitik reaksiyona katılımı nedeniyle Pt aktivitesini ticari Pt/C'e göre 37 kata kadar artırabileceği sonucuna varıldı. Ancak boyuttaki küçülme, yüksek kararlılığı korumak için elektronik yapı üzerinde ince bir kontrol ile yapılmalıdır. Açıkça görüldüğü üzere, PGM'ler yukarıda tartışıldığı gibi alkali ortamda hala "kıyaslanamaz" bir HER aktivitesine sahiptir, bu nedenle araştırmacılar fiyatlarını düşürmek ve doğal sınırlamaların üstesinden gelerek aktiviteyi artırmak için geçiş metalleri ile alaşımlarının geliştirilmesine odaklandı (Wu ve ark., 2019). Örneğin Pt-Re (Re: Sm, Ho, Ce) ikili alaşım bazlı elektrokatalizörler kararlılığı artırmak için tasarlandı (Wu ve ark., 2019), benzer şekilde Pt/Fe bağlayıcı içermeyen elektrokatalizör için nikel köpük üzerine elektrodpoze edildi (Stricler ve ark., 2016).

Son on yılda, Pt'in daha iyi katalitik özellikleri, Cu ve Ni'in daha düşük maliyeti nedeniyle birçok katalitik uygulamada tercih edildi (Lu ve ark., 2017; Park ve ark., 2017; Li ve ark., 2019). Ayrıca, polimer elektrolit membran yakıt pili çalışmalarında Pt ve Cu'nun hem katot hem de anot katalizörü olarak sıklıkla kullanıldığı da görüldü. PtCu ve PtNi katalizörleri, Pt katalizöründen daha iyi katalitik performans gösterdi (Lu ve ark., 2017; Park ve ark., 2017). ORR katalizi için daha az Pt yüklemesi ve geliştirilmiş aktif yüzey bölgeleri gibi özelliklerinden dolayı nano ölçekli alaşım katalizörlerinden PtCo, PtCu ve PtNi gibi ikili alaşım nanokatalizörleri çok tercih edilmektedir. Bu katalizörler, Pt'nin yüzey kabuk katmanlarını işgal etmekte ve 3-d geçiş metallerinin Pt kabuk katmanlarının içinde bulunduğu çekirdek-kabuk yapılarını oluşturmaktadır (Noh ve ark., 2015).

Çizelge 2.1'de ikili PtCu tabanlı nanoalaşımların sentezi, yapısı ve MOR, FOR, ORR için ticari Pt/C katalizörüne göre katalitik aktiviteleri karşılaştırması verildi. Pt'nin geçiş metalleriyle alaşımlanması, yüzey aktif bölgelerin elektronik yapısını etkili bir şekilde değiştirir ve bunun

sonucunda Pt d-bant merkezinde bir düşüş meydana gelir; bu da ara adsorbatlarla etkileşimi daha da zayıflatır ve HER ve ORR kinetiğini büyük ölçüde kolaylaştırır. Daha önce bildirilen çalışmalar, bileşim ve morfoloji kontrolü yoluyla Pt bazlı alaşımların elektronik yapısını değiştirmek için etkili stratejiler gösterdi (Wu ve ark., 2019). Çeşitli öncü çalışmalar arasında, Pt_xCo alaşımları HER ve ORR için en ilgi çekici katalizörlerdir. Oezaslan ve ark (2012) yüksek yüzey alanlı karbon (HSAC) destekler üzerinde farklı bileşimlerde PtCo₃, PtCo ve Pt₃Co NP'leri hazırladı ve yapı-performans korelasyonunu gösterdi. Hazırlanan Pt_xCo alaşımları, ORR için hem alkali hem de asidik ortamda test edildi. Şaşırtıcı olmayan bir şekilde, Pt_xCo alaşımları alkali ve asidik ortamlarda farklı davranışlar sergiledi. (PtCo₃, PtCo ve Pt₃Co) NP'lerinin ECSA değerleri, alkali bir ortamda artan Co içeriğiyle azalırken, asidik ortamda arttı. Pt_xCo alaşımlarının kütle aktiviteleri farklı ortamlarda farklı eğilimler gösterdi. Asidik ortamda, Pt_xCo alaşımları PtCo < Pt₃Co < PtCo₃ eğilimini takip ederken, alkali bir ortamda eğilim sırasıyla PtCo₃ < PtCo < Pt₃Co şeklindedir; bu da Pt_xCo alaşımlarının ORR performansının bileşime büyük ölçüde bağlı olduğunu ortaya koymaktadır (Oezaslan ve ark., 2012). Aynı grup, Pt_xCu alaşımlarıyla da benzer bir çalışma yürüttü. PtCu₃, PtCu ve Pt₃Cu alaşımlarını hazırladı ve Pt_xCu alaşımlarının kütle aktivitelerinin alkali ve asidik ortamlarda zıt eğilimleri takip ettiğini buldu (Oezaslan ve ark., 2012).

Yang ve ark (2016), elektrospinning ve grafitleştirme işlemlerini birleştirerek karbon nanofiberler (PtCo/CNF'ler) içine kapsüllenmiş son derece verimli ve kararlı PtCo alaşım nanopartikülleri sentezledi. %5 ağırlıkça Pt yüklemesine sahip hazırlanmış PtCo/CNF'ler, düşük aşırı potansiyel ve 28 mVdec⁻¹'lik küçük bir Tafel eğimi ile 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde HER'i etkili bir şekilde katalize etti (Yang ve ark., 2016). Pt ile alaşımlama yalnızca Co ile sınırlı değildir. Zhang ve ark (2014) değişken Pt bileşimlerine (Pt₄Ni, Pt₃Ni, Pt₂Ni, Pt_{1,5}Ni ve PtNi) sahip karbon destekler üzerinde oktahedral Pt-Ni alaşım NP'leri hazırladı. Pt_xNi alaşımlarının çeşitli bileşimleri arasında, Pt_{1,5}Ni, ORR'de 0,9 V'da 1,96 A/mg Pt⁻¹'lik en yüksek kütle aktivitesini sergiledi (Zhang ve ark., 2014). Ek olarak, Du ve ark (2019) indirgenmiş bir grafen oksit (rGO) desteği üzerinde üretilen Pt-Ni alaşım nanoparçacıklarının alkali ortamlarda HER'e karşı mükemmel elektrokimyasal katalitik aktivite sergilediğini gösterdi (Du ve ark., 2019). Yığın bileşimini kontrol etmenin yanı sıra, termal tavlama gibi çeşitli potansiyel stratejilerin, katalizörlerin yüzeye yakın bölgesini değiştirdiğini gösterildi. Örneğin, Stamenkovic ve ark (2002) termal tavlama kullanarak Pt-M alaşım yüzeyleri üzerinde Pt ile zenginleştirilmiş bir tabakayı başarıyla oluşturdu (Stamenkovic ve ark., 2002). Pt bazlı alaşımlar, ticari Pt/C katalizörüne kıyasla ORR ve HER'e karşı gelişmiş performans sergiledi. Pt bazlı alaşımların iyileştirilmiş aktivitesi, elektronik yapıdaki değişimden, yani d-bant boşluğunun, geometrik etkinin, sterik etkinin ve ligand etkisinin artmasından kaynaklanmaktadır (Zhuang ve ark., 2018). Esas olarak, bir alaşım oluştuğunda, kafes daralması yaratır ve sonunda oksijenin ayrışmalı adsorpsiyonunu destekleyen Pt-Pt atomlar arası mesafede değişikliklere yol açar. Sonuç olarak, alaşımların ORR aktivitesini, tek başına saf Pt'e kıyasla daha iyi ayarlar.

Çizelge 2.1. PtCu tabanlı alaşım katalizörlerinin sentezi ve yapılarının literatür özeti

	Nanoalaşımların yapısı	Parçacık Boyut (nm)	Metal tuzları	Yüzey aktif maddesi, çözücü, kaplama ajanı, katkı maddeleri	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	Reaksiyon	Pt/C'e Göre Aktivitesi	Kaynak
1	3D trigonal bipiramidal PtCu alaşımı	15-95	H ₂ PtCl ₆ , CuCl ₂	PVP, KI, EG	140	1.5	ORR	2,2 kat	(Illathvalappil ve ark., 2017)
2	Hiyerarşik içbükey katmanlı üçgen PtCu alaşımı	500	H ₂ PtCl ₆ , CuCl ₂	PVP, KI, DL-karnitin, su	150	5	FOR	----	(Wu ve ark., 2018)
3	PtCu ₃ alaşımlı hekzapodlar	35	H ₂ PtCl ₆ , Cu(acac) ₂	TOPO, OAm, DMF	220	3	MOR	13,5 kat	(Gao ve ark., 2018)
4	PtCu oktahedral nano alaşımı	10,7	Cu(acac) ₂ , Pt(acac) ₂	NaI, DMF	130	16	ORR	21,3 kat	(Wang ve ark., 2018)
5	PtCu içbükey oktahedron	47	H ₂ PtCl ₆ , CuCl ₂	PVP, Gly	200	7	MOR	8 kat	(Gong ve ark., 2015)
6	Oktahedral PtCuNi nanoçerçeveler	109	H ₂ PtCl ₆ , CuCl ₂ , NiCl ₂	PVP, Gly	200	6	MOR	5,5 kat	(Zhang ve ark., 2015)
7	Dikenli PtCu oktahedral nanoçerçeveler	40	H ₂ PtCl ₆ , CuCl ₂ , Ni(NO ₃) ₂	PVP, GLy, KI, ETA, su	160	16	ORR	2,6 kat	(Wan ve ark., 2016)
8	İçi boş PtCu oktahedron	23.6	Cu(acac) ₂ , Pt(acac) ₂	Glikoz, CTAB, DMF, formaldehit	180	12	ORR	30,5 kat	(Strasser ve ark., 2010)
9	PtCu nano-oktahedralar	18	Cu(acac) ₂ , Pt(acac) ₂	Benzoik asit, DMF, CTAB	160	12	ORR	6,9 kat	(Chen ve ark., 2020)
10	PtCu Nanoteller ağı	3-9	CuCl ₂ , H ₂ PtCl ₆	SDS, AA, EG, DMF	180	8	ORR	6 kat	(Liago ve ark., 2016)

Stamenkovic ve ark (2007) kristalin Pt_3Ni (111) yüzeyinin Pt (111) ve ticari Pt NPKatalizörüne kıyasla 10 ve 90 kat daha fazla ORR aktifliğinin keşfetti. Bu sonuç, birçok araştırmacıyı morfoloji kontrolüne sahip Pt alaşımlı NP katalizörleri tasarlamaya ve hazırlamaya teşvik etti (Wu ve ark., 2010). Prensip olarak, morfoloji kontrolü, yüzey büyüme termodinamiğini ve kinetiğini değiştirerek NP sentezinde gerçekleştirilebilir. Örneğin çözücü, kaplama ajanı, indirgeyici ajanı ve sıcaklık gibi bir dizi sentez koşulu parametresinin, parçacık büyümesi sırasında morfoloji oluşumunu etkilediği bulundu. Zhang ve ark (2014) baskın (111) yüzeyli oktahedral $Pt-Ni$ alaşım NP'lerini sentezlemek için katı hal kimyası yöntemini kullandı. Wang ve ark (2019) Pd küp NP'leri üzerinde ayarlanabilir boyut ve yoğunluğa sahip Pt oktahedral adaları sentezledi. Yüksek bir biriktirme oranının daha yüksek yoğunluklu ve daha küçük ada boyutuna sahip Pt oktahedral adalarının oluşumuna yol açtığı bulundu (Wang ve ark., 2019). Bu yöntem, Pt oktahedral adalarının sentezinin 3nm kadar küçük olmasıyla gösterildi. Daha fazla aşındırma işlemi, 0,9 V'da 0,68 A/mg_{Pt} kütle aktivitesi gösteren oktahedral adalara sahip bir Pt kafesiyle sonuçlandı. Gong ve ark (2019) tohum aracılı büyüme yoluyla (111) yüzeyli ultra ince Pt_3Ni nanotellerinin hazırlandığını bildirdi. Karakterizasyonlar ortalama olarak nanotellerin 1 nm kalınlığında ve 100 nm'den uzun olduğunu gösterdi, bireysel nanoteller yaklaşık altı atom katmanından oluşuyordu. Bu Pt_3Ni nanotellerinin 0,9 V'da 0,546 A mg_{Pt}⁻¹ kütle aktivitesi vardı. Kwon ve ark (2018) dendritin çekirdeklenmesini ve kimyasal aşındırmayı hassas bir şekilde kontrol ederek dendrit gömülü çok çerçeveli, oldukça gözenekli bir $PtNi$ katalizörü sentezledi, bu da (211) ve (311) yüksek indeksli yüzeyleri ortaya çıkardı. Bu $Pt-Ni$ çok çerçeveli nanoalaşım katalizörünün ORR için 73,4 m² g_{Pt}⁻¹'lik yüksek bir ECSA ve 0,9 V'da 5,03 A/mg_{Pt}'lik olağanüstü yüksek bir kütle aktivitesine sahip olduğu bildirildi. Wang ve ark (2017) ölçeklenebilir tek kapta sentezleme ile üç boyutlu gözenekli $PtAg$ içi boş nanozincir ağları sentezledi. Benzersiz içi boş yapı, bol miktarda aktif bölge ve düşük yoğunluklu geniş bir yüzey alanı sağladı. Sonuç olarak, $Pt_{75}Ag_{25}$ katalizörünün kütle aktivitesinin 0,81 V'da 0,37 A/mg_{Pt} olduğu ortaya çıktı; bu, Pt/C 'e kıyasla 2,5 kat artış anlamına gelmektedir. Ma ve ark (2010) tohum aracılı bir yöntem kullanarak çekirdek (Au)-kabuk (Pt) yapısına sahip $Pt-Au$ NP'leri sentezledi. Pt/Au ağırlık oranı 4:2, 3:2, 2:2 ve 2:3 olarak ayarlandı. $Pt:Au = 3:2$ olan $Pt-Au$ katalizörünün kütle aktivitesi, Pt/C 'ye kıyasla 0,65 V'da yaklaşık 4,9 kat artış gösterdi. Ancak, daha yüksek potansiyelde (0,7~0,9 V), tüm $Pt-Au$ katalizörlerinin aktivitesi Pt/C 'den önemli ölçüde daha düşüktü. Bu çalışmaların çoğunda morfoloji kontrolü elde etmek için organik kaplama ajanları kullanıldı.

2.2.2. Üçlü Platin Tabanlı Nanomalzemeler

Bazı üçlü katalizörler ilginç ORR özellikleri nedeniyle tekli katalizörlerden daha fazla ilgi görmektedir. Üçlü Pt alaşımı, elektronik yapı değişimi, kafes uyumsuzluğu ve yapısal bozukluk nedeniyle oksijenli türlerin absorpsiyonu ve desorpsiyonu açısından metal elementler arasındaki sinerjiden faydalanabilir (Luo ve ark., 2012). Hwang ve ark (2011) elektrokaplama yoluyla farklı oranlarda bir dizi $Pt-Fe-Co$ katalizörü elde etti. $Pt_{85}Fe_{10}Co_5$ katalizörünün d-bant merkezi Pt ile

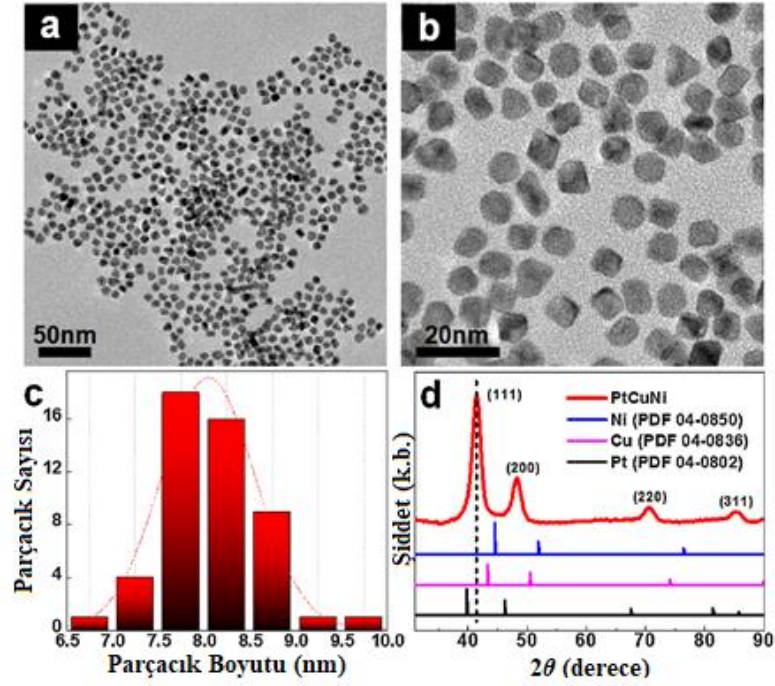
karşılaştırıldığında 0,1 eV aşağı kaydığı ortaya çıktı ve bu, $\text{Pt}_{85}\text{Fe}_{10}\text{Co}_5$ 'in Pt/C'den 3,5 kat daha yüksek kütle aktivitesine sahip en iyi performansının kanıtıdır. Li ve ark (2013) FeNi alaşımı elde etmek için elektrokaplama, ardından ultra düşük Pt yüklemeli PtFeNi alaşımı elde etmek için galvanik yer değiştirme yöntemi kullandı. Wang ve ark (2018) üç metalli PtPdCu bir alaşım sentezledi ve $39,29 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ 'lik bir ECSA elde etti. PtPdCu alaşımının özgül aktivitesinin $1,03 \text{ mA cm}^{-2}$ olduğu, Pt/C'den yaklaşık 4,7 kat daha yüksek olduğu bildirildi. Zhang ve ark (2015) 0,9 V'da $2,35 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 'lik yüksek bir kütle aktivitesi gösteren üç metalli Pt_2CuNi oktahedral NP'leri sentezledi (Çizelge 2.2). Ayrıca, 4.000 ve 10.000 potansiyel döngüsünden sonra sırasıyla % 81,3 ve % 68,1'lik bir akım değerine düşüş gözlemlendi.

Çizelge 2.2'den görüleceği gibi kullanılan metal tuzları, indirgeme ve kaplama ajanları, sıcaklık ve bekleme sürelerine göre parçacık boyutu, şekli ve katalitik aktivitesi değişmektedir. Örneğin, Li ve ark (2016) hidrotermal yaklaşım metodunu kullanarak parçacık boyutu 7-9 nm civarında üçlü PtCuNi nano alaşımlarını elde etti. Şekil 2.3'de elde edilen PtCuNi nanolaşımların (a, b) yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri, (c) parçacık boyutu dağılımı ve (d) XRD sonuçları verilmektedir. Bu parçacıklar (Çizelge 2.2'den görüldüğü gibi) platin asetilasetonat $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$, bakır asetilasetonat $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$, nikel asetilasetonat $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, PVP ve NaBr ile 180°C de 6 saat tavlansak elde edildi.

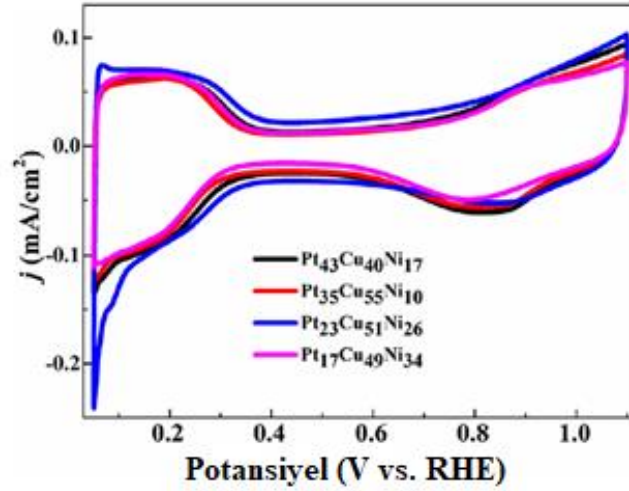
Şekil 2.3 (a) ve (b)'den görüldüğü gibi NP'ler monodispers yapıda ve ortalama parçacık boyutu $8.10 \pm 0.6 \text{ nm}$ olarak belirlendi. Şekil 2.3 (d)'de XRD sonuçları, NP'lerin kristal yapısının yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda 41.5° , 48.4° , 70.4° ve 85.3° deki kırınım tepe noktaları sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) kristalografik düzlemleri göstermektedir (Li ve ark., 2016). Aynı çalışmada farklı oranlarda PtCuNi NP'leri sentezlendi ve parçacık boyutu ortalama 7-9 nm aralığında elde edildi. Ayrıca elektrokatalitik ölçümler için elde edilen katalizörler, 50 mV s^{-1} tarama hızında $0,1 \text{ M HClO}_4$ elektrolit içinde 0 ve 1,2 V arasında (RHE' e göre) döngüsel voltametrik (CV) taramalar uygulanarak elektrokimyasal aktiviteleri kaydedildi. Şekil 2.4, farklı katalizörler için CV eğrilerinin karşılaştırmasını göstermektedir (Li ve ark., 2016). Katalizörlerin spesifik ECSA değerleri, NP'lerin boyutuyla tutarlı olarak 40 ile $60 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ arasındadır. En yüksek ECSA, $58.6 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ değeri en düşük Pt yüklemesine sahip olan $\text{Pt}_{17}\text{Cu}_{49}\text{Ni}_{34}/\text{C}$ 'den elde edildi. CV'lerden, su moleküllerindeki oksijen atomu, anodik taramada 0.75 ile 0.80 V arasında Pt yüzeyinde adsorbe olmaya başlarken, katodik taramada yüzey oksit yaklaşık 0.60 V'da tamamen indirgenebilir. PtCuNi alaşımında yüzey oksitinin indirgenmesi, saf Pt yüzeyinden daha pozitif bir potansiyelde başlar ve maksimumu 0.75 V'da görünür, bu da oksijenin alaşımdan daha yüksek potansiyellerde indirgenebileceğini gösterir.

Çizelge 2.2. Üçlü Pt tabanlı katalizörlerin literatür özeti

	Nanoalaşımların yapısı	Boyut (nm)	Metal tuzları	Yüzey aktif maddesi, çözücü, kaplama ajanı, katkı maddeleri	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	Reaksiyon	Pt/C'e Göre Aktivitesi	Kaynak
1	PtCuNi eb-NFs	101	H ₂ PtCl ₆ , CuCl ₂ , NiCl ₂	PVP, NaI, EG, Gly	200	4	MOR	10,7 kat	(Gao ve ark., 2020)
2	Oktahedral PtCuNi nanoçerçeveler	109	H ₂ PtCl ₆ , CuCl ₂ , NiCl ₂	PVP, Gly	200	6	MOR	5,5 kat	(Zhang ve ark., 2015)
3	Oktahedral Pt ₂ CuNi nanoparçacık	8,1	Cu(acac) ₂ , Pt(acac) ₂ , Ni(acac) ₂	kloroform	200	1	ORR	11 kat	(Zhang ve ark., 2015)
4	Eşkenar dörtgen dodekahedral PtCu@PtCuNi	40	Cu(acac) ₂ , Pt(acac) ₂ , Ni(acac) ₂	CTAC, OAm, HCl	270	0,5	ORR	16 kat	(Keul ve ark., 2007)
5	PtCuCo nanoçerçeveler	22,2	Cu(acac) ₂ , Pt(acac) ₂ , CoCl ₂	OAm, AA, etanol	250	0,5	ORR	16,8 kat	(Kwon ve ark., 2018)
6	PtCuNi ve PtCuNi/C	7-9	Cu(acac) ₂ , Pt(acac) ₂ , Ni(acac) ₂ , Vulcan XC-72	PVP, NaBr, 1,3 propandiol (PDO), etanol	180	6	ORR	6-10 kat	(Li ve ark., 2016)



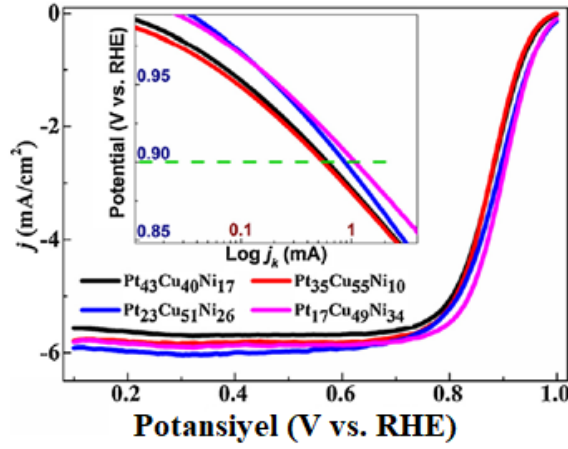
Şekil 2.3. Pt/Cu/Ni oranı 2/1/1 olacak şekilde sentezlenen PtCuNi nanoalaşımların TEM görüntüleri. (c) TEM görüntüsünden 50 tane rastgele seçilmiş parçacıkların istatistiksel boyut analizi, (d) PtCuNi NP'lerin XRD görüntüsü (Li ve ark, 2016)



Şekil 2.4. $\text{Pt}_{17}\text{Cu}_{49}\text{Ni}_{34}/\text{C}$, $\text{Pt}_{43}\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{17}/\text{C}$, $\text{Pt}_{23}\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{26}/\text{C}$ ve $\text{Pt}_{35}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ katalizörlerinin CV eğrileri (Li ve ark., 2016)

ORR'ye yönelik katalitik aktiviteler, elektrolitin oksijenle doyurulması ve LSV'lerin 10 mV s^{-1} 'lik tarama hızında kaydedilmesiyle incelendi. Şekil 2.5, oda sıcaklığında kaydedilen $\text{Pt}_{17}\text{Cu}_{49}\text{Ni}_{34}/\text{C}$, $\text{Pt}_{43}\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{17}/\text{C}$, $\text{Pt}_{23}\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{26}/\text{C}$ ve $\text{Pt}_{35}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ katalizörlerinin LSV eğrilerini göstermektedir. Difüzyon kontrol bölgesi yaklaşık $0,73 \text{ V}$ 'da durmaya başlarken, akım yaklaşık $0,82 \text{ V}$ 'da belirgin bir şekilde düşmeye başlar. Dört katalizör numunesi arasında, $\text{Pt}_{17}\text{Cu}_{49}\text{Ni}_{34}/\text{C}$ 'nin LSV

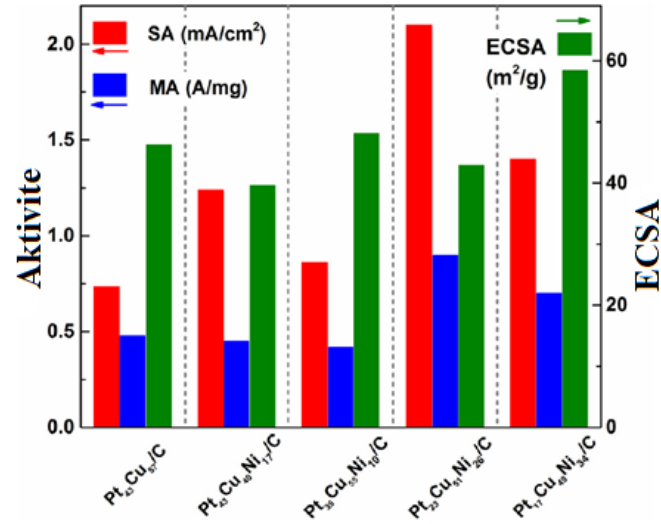
eğrisi en yüksek pozitif yarı dalga potansiyelini göstermektedir; bu değer, $\text{Pt}_{43}\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{17}/\text{C}$ katalizörüne kıyasla yaklaşık 45 mV daha fazladır.



Şekil 2.5. $\text{Pt}_{17}\text{Cu}_{49}\text{Ni}_{34}/\text{C}$, $\text{Pt}_{43}\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{17}/\text{C}$, $\text{Pt}_{23}\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{26}/\text{C}$ ve $\text{Pt}_{35}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ katalizörlerinin LSV eğrileri. İç grafik: LSV eğrilerinden hesaplanan Tafel eğrileri (Li ve ark, 2016)

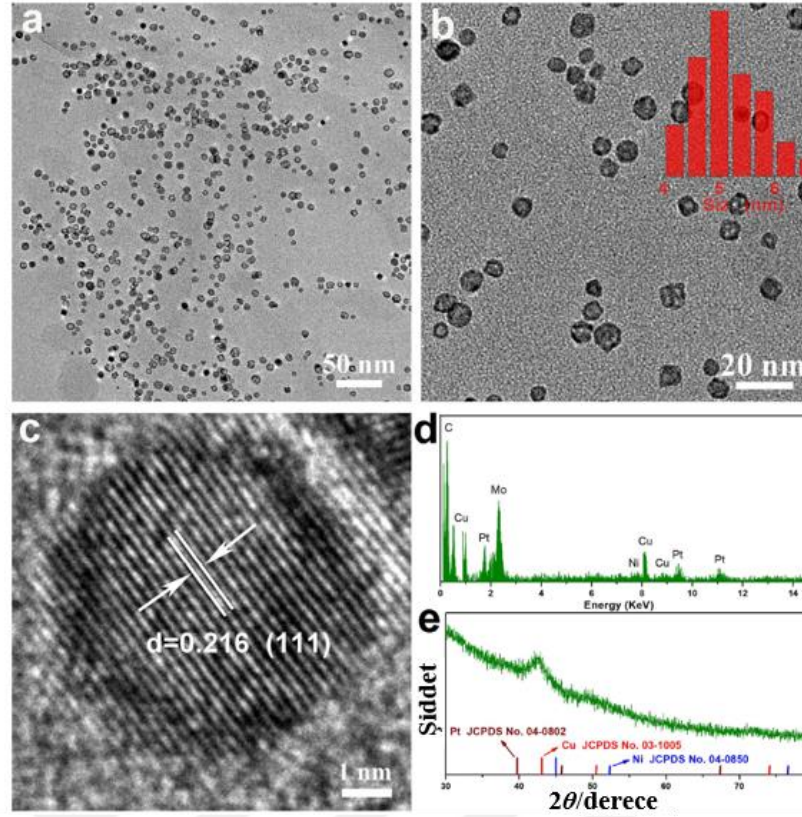
Şekil 2.6, PtCuNi/C katalizörlerinin 0.9 V'da SA ve MA ve ayrıca ECSA değerlerini göstermektedir (Li ve ark., 2019). Güvenilir ve tekrarlanabilir elektrokatalitik aktivite ölçümleri için, iyi biçimlendirilmiş bir katalizör elde etmek amacıyla farklı numunelerde yüklenen katalizör miktarının değiştiğine dikkat edilmelidir. Bu nedenle, elektrokimyasal yüzey alanı ve yüklü kütle dikkate alındığında, $\text{Pt}_{23}\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{26}/\text{C}$ tüm numuneler arasında sırasıyla 2.1 mA cm^{-2} ve $0.9 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ile en yüksek SA ve MA değerini gösterir. Bu alaşım için, $\text{Pt}/(\text{Cu} + \text{Ni})$ oranı, ikili alaşımlar için yaygın olarak yüksek ORR aktivitesine sahip oran olan yaklaşık $1/3$ 'tür (Oh ve ark, 2021). Karşılaştırma olarak, aynı sentetik protokolle bir $\text{Pt}_{43}\text{Cu}_{57}/\text{C}$ katalizörü de hazırlandı. Tüm PtCuNi/C katalizörlerinin, üçlü alaşım kullanmanın avantajını gösteren $\text{Pt}_{43}\text{Cu}_{57}/\text{C}$ katalizöründen daha gelişmiş aktiviteler gösterdiği kolayca bulunabilir. Bu muhtemelen Pt bakımından zengin yüzey yapısından ve oksijen türlerinin bağlanma enerjilerini daha fazla etkileyen yüzey elektronik yapısı üzerindeki Ni ve Cu atomları arasındaki sinerjistik etkiden kaynaklanabilir (Hodnik ve ark., 2014).

Bu sonuçlardan anlaşıyor ki farklı oranlarda üretilen malzemeler farklı katalitik aktiviteler göstermektedir ve üçlü PtCuNi katalizörleri ikili PtCu ve ticari Pt/C katalizörüne göre daha fazla katalitik aktivite göstermektedir. Ayrıca nanomalzemenin Pt'ce zengin olması daha yüksek katalitik aktivite göstereceği anlamına gelmemektedir. Pt oranına göre seçilen uygun Cu ve Ni oranlarından elde edilen nanoalaşımlar daha yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Şekil 2.6'dan da görüleceği gibi $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{Ni}$ oranı $23/51/26$ 'ya eşit olduğunda, en yüksek aktiviteler SA ile 2.1 mA cm^{-2} 'de ve MA ile $0.9 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 'de elde edildi. Ayrıca bu çalışma, Pt içeren üçlü alaşımlı NP'leri katalizör olarak kullanma fikrinin, PEMFC'deki uygulamaları için ORR'ye yönelik daha aktif ve daha ucuz katalizörler elde etmek için daha fazla araştırmayı hak ettiğini göstermektedir.



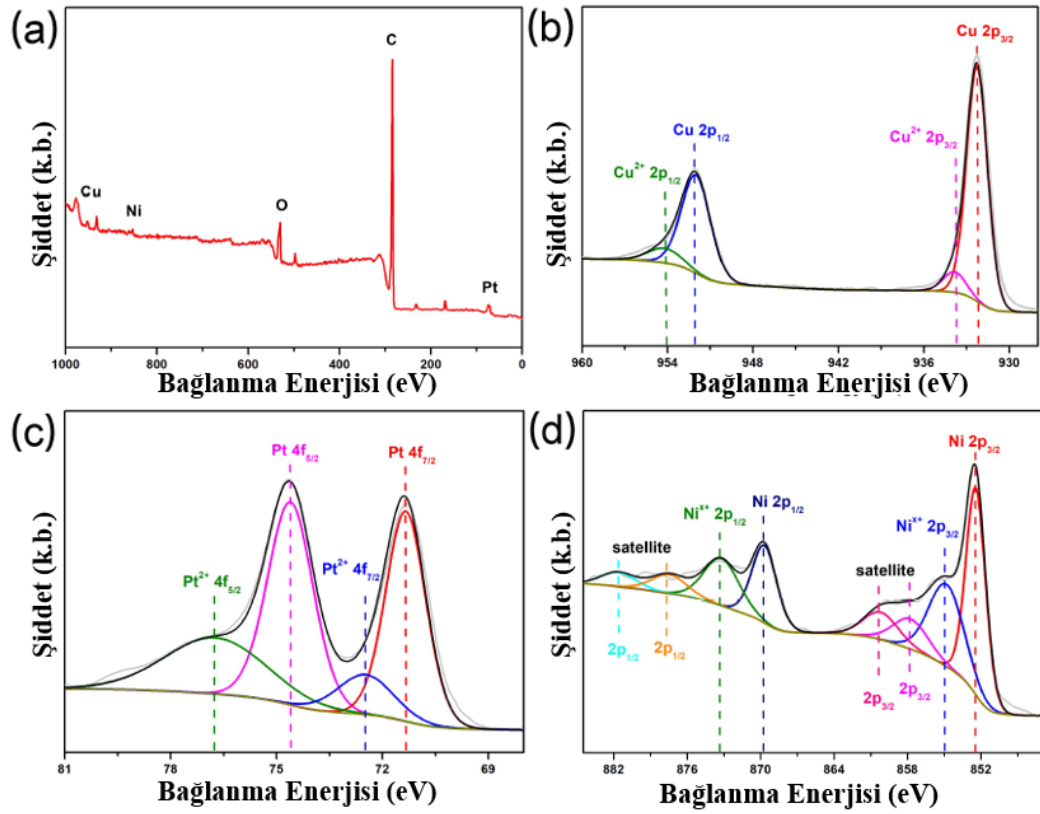
Şekil 2.6. Pt₁₇Cu₄₉Ni₃₄/C, Pt₄₃Cu₄₀Ni₁₇/C, Pt₂₃Cu₅₁Ni₂₆/C ve Pt₃₅Cu₅₅Ni₁₀/C katalizörlerinin Pt₄₃Cu₅₇/C katalizörü ile karşılaştırılmış ECSA, SA ve MA değerlerinin özeti. SA ve MA değerleri sol dikey eksen, ECSA değerleri ise sağ dikey eksen göstermektedir (Li ve ark, 2019)

Li ve ark (2021), tek kap sentez yöntemi kullanarak içi boş üçlü PtCuNi, PtCoCu ve PtCu nanopartiküllerini başarıyla sentezlemişlerdir. Bu alaşımların XRD sonuçları Şekil 2.7’de sunulmuştur. Şekil 2.7(d)’de verilen EDS spektrumu ve analizi sonucunda, üçlü alaşımın Pt:Ni:Cu oranının yaklaşık 9:4:87 olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, nanopartiküllerdeki platin oranının yaklaşık %10 seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. Şekil 2.7(e)’de gösterilen içi boş PtNiCu NP’lerinin XRD spektrumu, (111) düzlemine karşılık gelen 42,49° açısında baskın bir tepe ve (200) ile (220) düzlemlerine karşılık gelen sırasıyla 49,41° ve 72,21° açılarında iki daha zayıf tepe göstermektedir. Bu kırınım desenleri, tipik yüz merkezli kübik (fcc) kristal yapısının karakteristik özelliklerini yansıtmaktadır. Ayrıca, PtNiCu nanopartiküllerinin her bir kırınım tepe noktası, fcc Pt (JCPDS No. 04-0802), Cu (JCPDS No. 03-1005) ve saf Ni (JCPDS No. 04-0850) referanslarının tepe noktaları arasında yer almakta olup, bu elementlerin saf fazlarına ait tepe noktalarına rastlanmamıştır. Bu durum, alaşımın homojen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 2.7(a-c) içi boş PtNiCu NP’lerinin 5 nm ortalama parçacık boyutuna sahip morfolojik olarak küresel yapıda olduğunu göstermektedir.



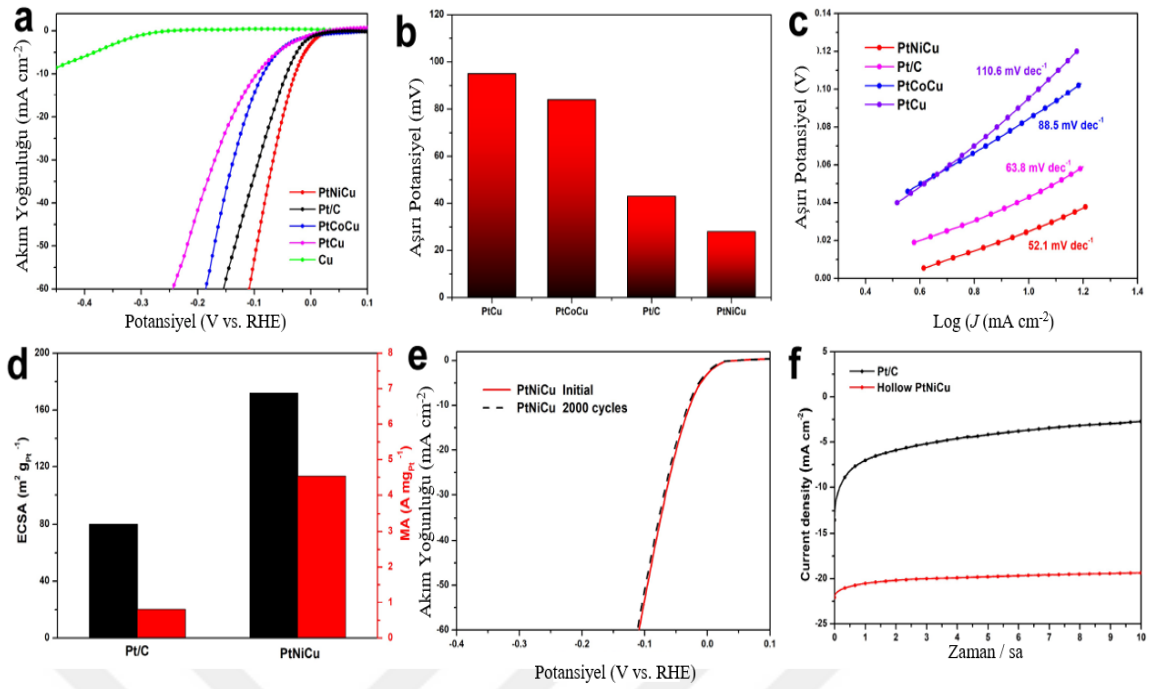
Şekil 2.7. İçi boş PtNiCu NP'lerinin a) TEM ve (b) yüksek büyütme TEM görüntüsü (içteki grafik içi boş PtNiCu NP'lerinin parçacık boyut dağılımını göstermektedir). (c) İçi boş PtNiCu NP'lerin HRTEM, (d) EDS ve (e) İçi XRD deseni (Li ve ark., 2021)

İç boş PtNiCu alaşım NP'lerin değerlik durumu, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile belirlenmiştir. Şekil 2.8(a)'da verilen XPS tarama spektrumunda Pt, Ni, Cu, O ve C elementlerine ait belirgin pikler görülmektedir. C ve O sinyalleri, az miktarda organik kalıntıya ve arka plan karbon kalibrasyonuna bağlanmıştır. Şekil 2.8(b)'de Cu 2p spektrumunda, 952,1 eV ve 932,3 eV bağlanma enerjileri Cu 2p_{1/2} ve Cu 2p_{3/2}'ye karşılık gelmekte ve Cu(0) varlığını göstermektedir. Ayrıca, 954,2 eV ve 933,8 eV pikleri Cu⁽⁺²⁾ oksidasyon durumunu işaret etmektedir. Şekil 2(c)'de Pt 4f bölgesi iki çift pikten oluşmakta; 74,5 eV ve 71,4 eV değerleri Pt 4f_{5/2} ve Pt 4f_{7/2}'ye ve Pt(0)'a, 76,3 eV ile 72,5 eV ise Pt⁽⁺²⁾ türlerine (PtO veya Pt(OH)₂) karşılık gelmektedir. Şekil 2d'de Ni 2p spektrumunda, 869,8 eV ve 852,5 eV bağlanma enerjileri Ni 2p_{1/2} ve Ni 2p_{3/2}'ye ve Ni(0)'a aittir. Ayrıca, 881,7 eV, 877,8 eV, 860,4 eV ve 857,9 eV'de gözlenen uydu pikler, Ni'nin kısmi oksidasyonunu doğrulamaktadır.



Şekil 2.8. (a) İçi boş PtNiCu NP'lerinin tüm yüzey XPS spektrumu. (b) Cu 2p, (c) Pt 4f ve (d) Ni 2p XPS spektrumları (Li ve ark., 2021)

Şekil 2.9a, içi boş PtNiCu, PtCoCu ve PtCu NP'lerinin ile katı Cu NP'lerinin, 5 mV/s tarama hızında LSV yöntemiyle belirlenen polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Karşılaştırma amacıyla, %20 ticari Pt/C katalizörü aynı koşullar altında değerlendirilmiştir. Sütun grafik (Şekil 2.9b), hazırlanmış içi boş PtNiCu NP'lerinin, ticari Pt/C, içi boş PtCoCu nanopartikülleri ve içi boş PtCu NP'lerinin 10 mA cm⁻² akım yoğunluğundaki aşırı gerilimlerinin sırasıyla RHE'ye göre 28 mV, 43 mV, 84 mV ve 95 mV'dur. Açıkça görülmektedir ki, içi boş PtNiCu nanopartikülleri, ticari Pt/C, içi boş PtCoCu ve içi boş PtCu nanopartiküllerine kıyasla en düşük aşırı gerilime sahiptir ve bu da içi boş PtNiCu nanopartiküllerinin mükemmel HER katalitik aktivitesi sergilediğini göstermektedir.



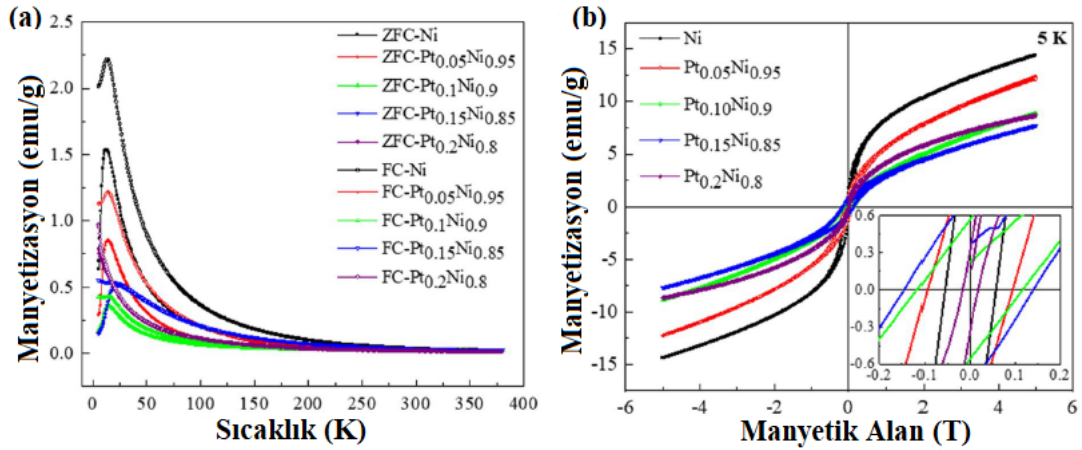
Şekil 2.9. İçi boş PtNiCu, PtCoCu, PtCu, Cu ve ticari Pt/C NP'lerinin (a) 5 mV/s tarama hızında 1.0 M KOH'da HER polarizasyon eğrileri, (b) 10.0 mA cm⁻² akım yoğunluğundaki aşırı gerilim değerleri, (c) Tafel eğrileri, (d) İçi boş PtNiCu NP'lerinin ve ticari Pt/C'nin ECSA (sol eksen) ve -70 mV (RHE'ye göre) potansiyelde kütle aktivitesi (sağ eksen), (e) İçi boş PtNiCu NP'lerinin uzun süreli döngü testi; 2000 döngü öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri, (f) N₂ ile doygun 1.0 M KOH çözeltisinde, çalışma potansiyeli 50 mV (RHE'ye göre) iken içi boş PtNiCu NP'leri ve ticari Pt/C'nin akım-zaman eğrileri (Li ve ark., 2021)

Şekil 2.9(c)'de, içi boş PtNiCu NP'lerinin Tafel eğimi 52,1 mV dec⁻¹ olarak bulunmuş olup, bu değer Pt/C (63,8 mV/dec), içi boş PtCoCu nanopartikülleri (88,5 mV/dec) ve içi boş PtCu NP'lerin (110,6 mV/dec) Tafel eğimlerinden çok daha küçüktür. Ölçüm sonuçlarından da görüldüğü üzere, içi boş PtNiCu ve PtCoCu NP'leri, PtCu NP'lerine Co veya Ni gibi geçiş metallerinin eklenmesiyle daha yüksek HER katalitik aktivitesi sergilemektedir. Ayrıca, PtNiCu NP'leri benzersiz içi boş yapısı sayesinde büyük özgül yüzey alanına sahip olup, daha fazla aktif bölge sağlamaktadır (Li ve ark., 2021). Şekil 2.9(d), içi boş PtNiCu NP'lerinin ve ticari Pt/C'nin ECSA değerlerinin sırasıyla 81 m² g_{Pt}⁻¹ ve 169 m² g_{Pt}⁻¹ olarak hesaplandığını göstermektedir. İçi boş PtNiCu NP'lerinin ECSA değeri, ticari Pt/C'nin iki katından fazladır. Bu durum, içi boş yapıya ve nispeten daha fazla aktif bölgeye sahip olmalarına bağlanabilir. Özellikle, Şekil 2.9(d)'de gösterildiği üzere, RHE'ye göre 70 mV aşırı gerilimde, içi boş PtNiCu NP'lerinin kütle aktivitesi 4,54 A mg_{Pt}⁻¹ olup, bu değer ticari Pt/C'nin (0,81 A mg_{Pt}⁻¹) 5,62 katıdır. Ayrıca, içi boş PtNiCu nanopartikülleri uzun süreli elektrokimyasal döngü testlerinde son derece kararlı performans sergilemiştir. N₂ ile doygun 1.0 M KOH çözeltisinde, 0,1 V ile -0,2 V (RHE'ye göre) potansiyelleri arasında 2000 döngü boyunca içi boş PtNiCu nanopartiküllerinin polarizasyon eğrisi neredeyse hiç değişim göstermemiştir (Şekil 2.9(e)). Şekil 2.9(f)'deki akım-zaman eğrileri, içi boş PtNiCu nanopartiküllerimizin elektrokimyasal kararlılığını daha da ortaya koymaktadır. 10 saatlik dayanıklılık testi sonrasında, içi boş PtNiCu

nanopartiküllerinde 50 mV (RHE'ye göre) potansiyelde akım yoğunluğunda neredeyse hiç değişim gözlemlenmemiştir. Buna karşılık, ticari Pt/C sisteminde aynı süre zarfında akım yoğunluğu 13,5 mA cm⁻²'den 2,8 mA cm⁻²'ye düşmüştür.

2.3. Pt tabanlı NP'lerin Uygulanan Sıcaklık ($M-T$) ve Alan ($M-H$) Altında Özellikleri

Noua ve ark (2024) Ni-zengin PtNi NP'lerin manyetik özelliklerini ayrıntılı olarak analiz etmek için, sıcaklığa bağlı manyetizasyon ($M-T$) ve uygulanan alanın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon ($M-H$) ölçümleri gerçekleştirdi (Şekil 2.10). $M-T$ eğrileri, uygulanan bir alan altında 5 ile 380 K arasında değişen sıcaklıklarla sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) ölçümler için kaydedildi (Şekil 2.10(a)). Tüm numunelerin manyetik momentinin, bloklama sıcaklığına (T_B) karşılık gelen ZFC eğrisindeki maksimum noktaya ulaşana kadar sıcaklık 320 K'den azaldıkça arttığı gözlemlendi. T_B değerleri, S₀-Ni (siyah), S₁-Pt_{0.05}Ni_{0.95} (kırmızı), S₂-Pt_{0.1}Ni_{0.9} (yeşil) ve S₃-Pt_{0.15}Ni_{0.85} (mavi) için sırasıyla 12,5 K, 13,6 K, 14,3 K ve 22,4 K olarak belirlendi. Ancak, S₄-Pt_{0.2}Ni_{0.8} NP'leri 5–320 K aralığında belirgin bir T_B geçişi göstermedi. 200 K'e kadar, baskın paramanyetik davranış gözlemlendi. Ayrıca, 200 K'nin altında bir eğriler arasında ayrışma meydana gelmektedir. Bu bölgede ferromanyetik davranış gözlemlendi ve numune yapısındaki artan Ni içeriği nedeniyle toplam mıknatıslanma arttı. 12,5 ile 22,4 K arasında gözlemlenen pikler, tipik olarak küçük parçacık boyutu (10 nm'den küçük), parçacık şekli ve PtNi NP'lerin atom oranı nedeniyle oluşan süperparamanyetik davranış sergilediği gözlemlendi.



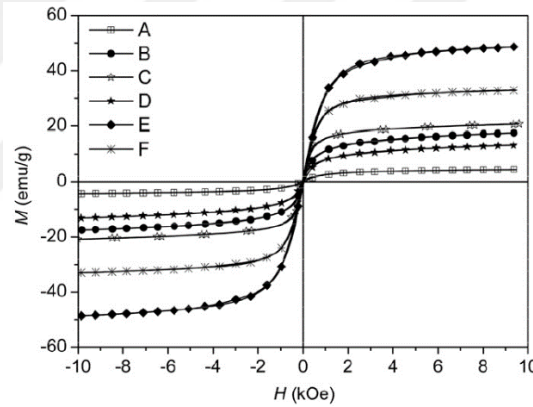
Şekil 2.10. PtNi NP'lerin (a) 500 Oe uygulanan alanda alınan $M-T$ eğrileri ve (b) 5 K'de ± 5 T arasında alınan $M-H$ eğrileri (Noua ve ark., 2024)

Aynı malzemelerin $M-H$ grafikleri incelendiğinde (Şekil 2.10(b)), mıknatıslanma, hizalanmamış paramanyetik Pt'nin varlığı ve küçük parçacık boyutlarının kullanımı nedeniyle ± 5 T'lık büyük bir manyetik alan uygulanmasına rağmen doyum manyetizasyonu doyumluğa ulaşmamaktadır. Maksimum M_s değerleri, PtNi alaşımındaki Pt oranındaki artışla azalır ve %0 ile %20 Pt için 14,43 ile 8,71 emu/g arasında değişir. Zorlayıcı alan (H_c), $M-H$ eğrilerinden hesaplanmış ve H_c değerleri S₀ ila S₃ örnekleri için 565'ten 1422 Oe'e yükselmektedir ancak S₄ örneği için 173 Oe'e düşmektedir. H_c değerini Pt konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelediklerinde S₄

örneği için 173 Oe'e düşmesi parçacık boyutunun 8,94 nm'ye düşmesine bağlanmıştır. Ayrıca, H_c değerindeki düşüş, yapıda tek alanlı parçacıkların oluşumundan kaynaklanan süperparamanyetik davranışa atfedilmektedir.

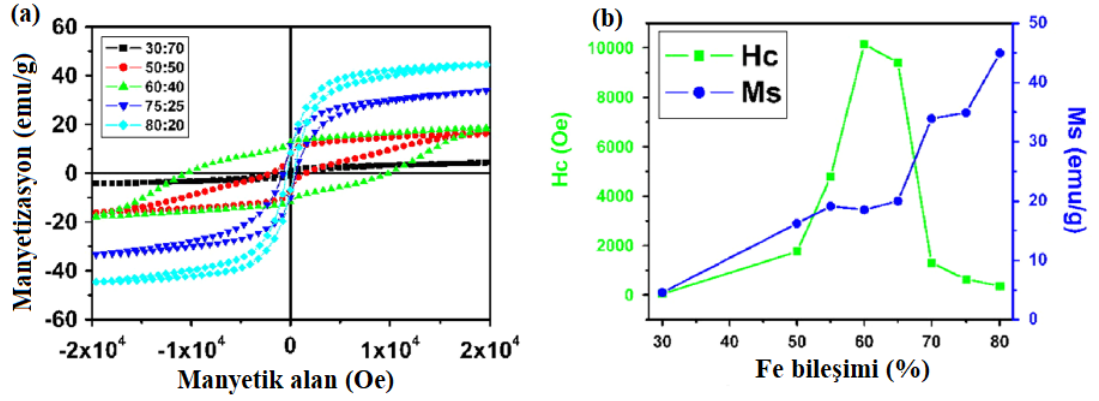
Taran ve ark (2021) üçlü Ni-Pt-Cu nanoalaşımlarının yapısal ve manyetik özellikleri üzerinde boyut, bileşim ve geometrik yapının etkilerini incelemek için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) simülasyonlarının kombinasyonlarını gerçekleştirdi. Nanoalaşımların toplam manyetik momentleri de araştırıldı ve sonuç olarak üçlü Pt-Ni-Cu nanoalaşımların toplam manyetik momentlerinin, Ni atomlarının düşük konsantrasyonuna ve Pt atomlarının zayıf manyetik özelliklerine rağmen, Pt konsantrasyonuna neredeyse doğrusal bir bağımlılık izlediği bulundu.

Ban ve ark (2011) $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ alaşım parçacıklarının $M-H$ ölçümlerini titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile 10 kOe'lik uygulanan bir manyetik alan altında oda sıcaklığında alındı (Şekil 2.11). Bilyalı öğütülmüş $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ alaşım tozlarının histerezis döngüleri, oda sıcaklığında kalıcı manyetizasyon göstermemektedir ve bu, mekanik alaşımlama ile hazırlanan $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ NP'lerinin süperparamanyetik davranışını göstermektedir. Numunelerin doyum manyetizasyonu 2 ile 50 emu/g arasında olup, ölçülen alaşım numunelerindeki nikel konsantrasyonuna bağlıdır.



Şekil 2.11. $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ NP'lerinin histerezis eğrileri (Ban ve ark., 2011)

Liu ve ark (2014) düzenli FePt_3 , FePt ve Fe_3Pt nanopartiküllerinin yapısal ve manyetik özelliklerini inceledi. Şekil 2.12 (a) ve (b), manyetizasyona karşı manyetik alan ($M-H$) döngülerini ve doyum manyetizasyonunun (M_s) ve zorlayıcı alannın (H_c) Fe bileşimine göre değişimlerini göstermektedir. $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ NP'leri yaklaşık 50 Oe'lik çok düşük bir H_c göstermektedir çünkü L_{12} FePt_3 fazı oda sıcaklığında paramanyetikdir. Fe içeriği % 60'a çıktığında, H_c maksimum değerine (10.200 Oe) ulaşır. Fe içeriği %75'e daha fazla arttığında, H_c değeri düşer. $\text{Fe}_x\text{Pt}_{100-x}$ NP'lerinin $x = 50$ ile $x = 75$ aralığında H_c değerini düzen parametresi S belirlemektedir. Yani, kimyasal düzen parametresi ne kadar yüksekse, zorlayıcı alan o kadar büyük olmaktadır. $\text{Fe}_{80}\text{Pt}_{20}$ NP'lerinin H_c 'sinin yaklaşık 360 Oe olduğu tahmin edilmektedir ve bu yumuşak manyetik fazın (L_{12} Fe_3Pt) varlığına atfedilebilir. Ek olarak, M_s değeri 4,5 emu/g'dan ($x = 30$) 44,5 emu/g'a ($x = 80$) kadar istikrarlı bir şekilde artar. Artan Fe içeriğindeki artış, Fe-Pt alaşım kafesindeki Pt atomlarının etkisine atfedilmektedir.



Şekil 2.12. (a) Farklı Fe oranına sahip PtFe alaşımları için oda sıcaklığında ölçülen $M-H$ eğrileri ve (b) FePt NP'leri için Fe içeriğine bağlı M_s ve H_c değişimi (Liu ve ark., 2014)

2.4. Pt Tabanlı Elektrokatalizörlerin Üretim Yöntemleri

Geçtiğimiz son yirmi yıl, iyi kontrol edilebilen boyut ve şekillere sahip nanomalzemelerin hazırlanmasında olağanüstü gelişmelere tanıklık etti. Nanometre boyutundaki katıların morfolojisi, kimyasal doğası ve kristal kalitesinin yanı sıra fizikokimyasal özelliklerini yöneten önemli bir faktördür. Metal NP'lerin hazırlanması için sıvı faz teknikleri çok caziptir çünkü çok yönlü ve kullanımı kolaydır. Dahası, NP'lerin kimyasal yapısının ve morfolojisinin hassas bir şekilde kontrol edilmesine izin verir (Fievet ve ark., 2018). Bununla birlikte, çözeltide NP'lerin sentezlenmesi için çeşitli yöntemler arasında sadece birkaçı ve özellikle “poliol işlemi” kolayca kontrol edilebilir. Poliol süreci, NP'lerin endüstriyel sentezi için özel bir öneme sahiptir ve genellikle sürecin birkaç adımı, mümkün olduğunca az hammadde kullanılarak ve daha az atık ürünlerin oluşumundan kaçınarak gerçekleştirilmesini gerektirir. Buna ek olarak, nihai ürünlerdeki kirlenici iyon veya molekül izleri belirli uygulamalar için son derece istenmeyen bir durum olabilir. İyi tanımlanmış organometalik komplekslerden başlayarak, organometalik yol, hafif reaksiyon koşulları nedeniyle parçacık oluşum sürecinin iyi bir şekilde kontrol edilmesini sağlar (Cormary ve ark., 2013). Dahası, metal kompleksinin doğası gereği, halojenür veya diğer iyonlar gibi hiçbir kirlenici madde eklenmez (Cormary ve ark., 2013). Bununla birlikte, organometalik komplekslerin hazırlanması zordur, maliyetlidir ve doğaları gereği ayrışma eğilimleri nedeniyle genellikle inert bir atmosferde işlenmeleri gerekir. Diğer bazı hazırlama yöntemleri, genellikle piyasada bulunan bir metal tuzu olan metal öncüsünü indirgemek için alkoller, sitrat iyonları, hidrazin, sodyum borohidrit veya gama ışını ışınlamasıyla üretilen çözünmüş elektronlar gibi orta ila güçlü indirgeyici maddelerin kullanımına dayanır. Bu indirgeyici maddeler düşük kaynama noktalı bir çözücü içinde seyreltilirse, genellikle iyi kristalleşmiş parçacıklar elde etmek zordur ve devamında termal işlemlere ihtiyaç duyulur. Solvotermal koşullar kullanılabilir ancak enerji tüketir. Ayrıca, bu indirgeme reaksiyonları çok düşük boyutta dağılım elde etmek için mikro-emülsiyon teknikleriyle ilişkili olanlar gibi belirli koşullar altında gerçekleştirilebilirken, sentezde kullanılan büyük hacimli çözücü büyük ölçekli üretimi ciddi şekilde engellemektedir (Eastoe ve ark., 2006).

Çeşitli morfolojik özelliklere sahip Pt bazlı alaşımlar, poliol, tohumlu büyüme, galvanik değiştirme, düşük potansiyel biriktirme (UPD) yöntemi, solgel, kimyasal aşındırma, ince film ve elektrokaplama gibi birçok farklı yöntemler ile hazırlanmıştır (Gao ve ark., 2020; Chan ve ark., 2020; Xia ve ark., 2019; Lia ve ark., 2016; Huang ve ark., 2019; Shi ve ark., 2020; Menshchikov ve ark., 2020; Song ve ark., 2020; Gong ve ark., 2021; Panda ve ark., 2019). Hazırlama yöntemlerini değiştirerek, farklı yapılara sahip çok sayıda PtCu bazlı alaşımlar örneğin, kübik, tripod/tetragonal nano yapı, altıgen nano çerçeve, oktahedral nano çerçeve, on iki yüzlü nano çerçeve, dendritler, nanoteller, nanoküp, nanosfer ve çekirdek-kabuk yapıları sentezlendi (Park ve ark., 2017; Xia ve ark., 2019; Lia ve ark., 2016; Huang ve ark., 2019; Shi ve ark., 2020; Menshchikov ve ark., 2020; Song ve ark., 2020; Gong ve ark., 2021). Bir nanomalzeme üretiminde çözücü, yüzey aktif maddesi, metal tuzu, indirgeyici ajan, sıcaklık ve reaksiyon kinetiğini ve bir şekilde büyüme hızını kontrol etmek için hidrotermal işlem süresi gibi çalışma koşullarını kontrol ederek yüzey enerjileri, parçacık boyutu, yapısı ve elektrokatalitik özellikleri değiştirilebilmektedir.

Modifiye edilmiş poliol metodu, nanokristallerin hızlı ve düşük sıcaklıklarda sentezlenebilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca malzeme miktarı, kimyasal ajanlar, sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek istenilen yapı, şekil ve boyutta nanomalzemeler üretilmesinde olanak sağlamaktadır. Ancak katalitik özellikler araştırılırken parçacık boyutu, yapısı, şekli, kullanılan metal tuzları, indirme ve yüzey kaplama ajanları gibi parametreler önemli olmaktadır (Oliveira ve ark., 2020; Panda ve ark., 2019).

2.4.1. Poliol Yöntemi

Poliol sentezi, yüksek kaynama noktalı, çok değerlikli alkollerde sıvı faz sentezini belirtir ve esas olarak NP'lere yöneliktir. Kimyasal olarak, poliol ailesi en basit temsilcisi olarak etilen glikol (EG) ile başlar (Dong ve ark., 2020). EG'e dayanarak, polioller iki ana molekül serisinden oluşur (Çizelge 2.3): i) dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TrEG), tetraetilen glikol (TEG), vb. gibi polietilen glikole (PEG) kadar devam eder, ikincisi 2.000'den fazla etilen grubu içerir ve 100.000 g mol⁻¹'e kadar moleküler ağırlığa sahiptir; ii) propandiol (PDO), bütandiol (BD), pentandiol (PD) vb. Ayrıca, gliserol (GLY), pentaeritritol (PE) ve karbonhidratlar kimyasal olarak poliollere aittir. Bu büyük poliol grubundan NP'lerin hazırlanmasında en çok kullanılan genellikle EG, DEG, GLY ve BD'dür.

Küçük parçacıkların sentezlenmesinde Poliol yönteminin kullanımı ilk olarak 1989 yılında Fievet, Lagier ve Figlarz tarafından rapor edildi. Poliol sentezi Co, Ni, Cu ve Pt parçacıklarıyla başladı (Fievet ve ark., 1989) ve özellikle Paris'teki Fievet grubu (Viau ve ark., 1994) ve ayrıca Chow ve ark (1995) tarafından yönlendirilen Re, Ru, Rh, Au, Sn, Co₂₀Ni₈₀, FeNi, Co_xCu_{1-x} veya FeCoNi gibi diğer metallere, intermetaliklere ve alaşımlara genişletildi. Başlangıçta, hazırlanan metal parçacıkları çoğunlukla mikron boyutundaydı ve tipik çapları 0,5 ila 5 µm idi (Viau ve ark.,

1994). Hazırlanan metal parçacıklarının yüksek kalitesi; düzgün boyut ve şekil ile düşük aglomerasyon derecesi açısından polioller sentezi dikkatleri üzerine çekti.

Genel olarak, polioller çeşitli avantajlar sağlar. Her şeyden önce, mevcut poliollerin çokluğu polioller sentezinin muazzam uyarlanabilirliğine ve esnekliğine olanak tanır. Prensipte olarak, poliollerin kaynama noktası, OH⁻ fonksiyonelliklerinin sayısı ve artan moleküler ağırlıkla artar (Çizelge 2.3). Benzer şekilde, poliollerin polaritesi ve viskozitesi de artan moleküler ağırlıkla artar. Örneğin, nispeten düşük moleküler ağırlığa (<1.000 g mol⁻¹) sahip PEG'ler viskoz ve renksiz sıvılardır, yüksek moleküler ağırlıklı PEG'ler ise mumsu, beyaz katılardır (>1.000 g mol⁻¹) (Karakoti ve ark., 2011).

Poliollerin en önemli özelliği, su eşdeğeri ancak yüksek kaynama noktalı çözücüler olarak kabul edilebilir olmalarıdır. Bu nedenle, polioller suya benzer bileşiklerin çözünürlüklerini gösterir, bu da başlangıç malzemeleri olarak basit, düşük maliyetli metal tuzlarının (örneğin, halojenürler, nitratlar, sülfatlar) kullanılmasına olanak tanır. Ayrıca, poliollerdeki ürünlerin çözünmezliği ve çökmesi NP'lerin elde edilmesi için ön koşul oldukları için suda çözünmezliklerinden de değerlendirilebilir. Oysa, polar bileşiklerin ve tuzların suda çözünürlüğü muazzam polarite tarafından yönlendirilir (yani, geçirgenlik $\epsilon_r(\text{H}_2\text{O})$: 20 °C'de 80), polioller çok daha az polaritelidir ($\epsilon_r(\text{GLY})$: 43; $\epsilon_r(\text{EG})$: 37; $\epsilon_r(\text{DEG})$: 32; hepsi 20 °C'de) (Hayness, 2012). Ancak, daha düşük polarite poliollerin şelat oluşturma özellikleriyle telafi edilir ve bu da özetle suyla karşılaştırılabilir bir çözünürlükle sonuçlanır. Poliollerin şelatlama etkisi ayrıca, polioller parçacık yüzeyine (özellikle oksitler üzerine) yapışıp koloidal dengeleyici olarak görev yaptığı için parçacık çekirdeklenmesini, parçacık büyümesini ve NP'lerin aglomerasyonunu kontrol etmek için oldukça faydalıdır. Ayrıca, poliollerin nispeten yüksek viskozitesi de bir avantajdır (özellikle suyla karşılaştırıldığında). Mükemmel koloidal dengeleyicinin yanı sıra, poliollerin yüksek kaynama noktaları, yüksek basınç veya otoklavlara gerek kalmadan 200-320 °C'lik sentez sıcaklıklarına izin verdiği için avantajlıdır (Çizelge 2.3) (Haynes, 2012). Genellikle, sentezin yüksek sıcaklığı, kristal nanomalzemelerin doğrudan sıvı fazdan elde edilmesini sağlar. Böylece, aksi takdirde kontrolsüz parçacık büyümesi ve aglomerasyonuyla sonuçlanabilecek kristalleşme için toz sinterlemeden kaçınılabilir. Öte yandan, nanomalzemelerin yüksek kristallliği, optimum malzeme özellikleri açısından önemli bir sorundur. Bu nedenle, katalizörler, floresan malzemeler, renk pigmentleri, şeffaf oksit iletkenler, yarı iletkenler, süper iletkenler, hızlı iyon iletkenleri ve diğer birçok fonksiyonel malzeme türü, özelliklerinin ve işlevlerinin tam potansiyelini geliştirmek için esasen yüksek kristallliğe ihtiyaç duyar (West, 2014).

Sentez için pratik olarak mevcut olan maksimum sıcaklık yalnızca poliollerin kaynama noktasıyla tanımlanmaz, aynı zamanda termal ayrışmalarıyla da sınırlıdır. Dehidratasyon, oksidasyon, dekarboksilasyon ve polimerizasyon gibi etkiler, kaynama noktasının yaklaşık 50 °C altında hızlanan bir ayrışmaya yol açar. Doğal olarak, termal ayrışma başlangıç malzemelerinden de etkilenir. Poliollerin diğer yararlı özellikleri şunlarla ilgilidir: i) temel metallerin doğrudan hazırlanmasına izin veren indirgeyici özellikler; ii) sentezden sonra poliollerin parçacık yüzeyinden

nispeten basit bir şekilde çıkarılması; *iii*) sürekli akış sentezi olarak ölçeklenebilirlik ve uygulama. NP sentezinin yanı sıra, polioller, örneğin standart çözücüler, su giderici maddeler, soğutucular ve ısı transfer maddeleri, plastikleştiriciler, antifriz maddeleri, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrisinde katkı maddeleri ve polimerlerin öncülleri olarak olağanüstü teknik öneme sahiptir. Dahası, polioller düşük ila orta düzeyde toksisiteye sahiptir ve yüksek oranda biyolojik olarak parçalanabilir (özellikle diğer birçok geleneksel çözücüye kıyasla). Özellikle, gliserol canlılarda yaygındır (örneğin, kandaki antifriz maddesi). Ayrıca, bazı doğal yağlar (örneğin, hint yağı, soya yağı, kanola yağı, ayçiçeği yağı) yüksek miktarda poliöl içerir (çoğunlukla EG) (Dong ve ark, 2020). GLY ve bazı PEG türevleri FDA onayına sahiptir ve gıda katkı maddesi olarak kullanılır. Yüksek kaynama noktaları ve yüksek parlama noktaları ile birlikte, polioller yeşil çözücüler olarak kabul edilebilir. Polioller, poliöl sentezi yoluyla NP'lerin endüstriyel sentezi için de oldukça önemli olan yeşil, biyoyumlu, biyolojik olarak parçalanabilir ve sürdürülebilir çözücüler olarak kabul edilebilir.

Çizelge 2.3. En yaygın olarak uygulanan poliollerin listesi (Dong ve ark., 2020)

Poliöl	Kısaltma	Kaynama Noktası (C°)
HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	Etilen Glikol (EG)	197
HO-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	Dietilen Glikol (DEG)	244
HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	Trietilen Glikol (TrEG)	291
HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	Tetraetilen Glikol (TEG)	314
HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -CH ₂ -CH ₂ -OH	Penta etilen Glikol (PEG)	>350
HO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	Propandiol (PDO)	213
HO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	Bütandiol (BDO)	235
HO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	Pentandiol (PD)	242
HO-CH ₂ -CH ₂ (OH)-CH ₂ -OH	Gliserol (GLY)	290
C(CH ₂ OH) ₄	Pentaeritritol (PE)	276 (10 ² Pa)

Metaller, poliöl yöntemi ile gerçekleştirilen ilk bileşiklerdi (Fievet ve ark., 1989; Toneguzzo ve ark., 2000). Yukarıda da bahsedildiği gibi polioller en önemli iki avantajı sunar. Basit metal tuzları, poliollerin suyla karşılaştırılabilir polaritesi ve çözünürlüğü nedeniyle başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir. Bu, örneğin uçucu ve reaktif karbonil metaller veya gelişmiş organometalik bileşiklerle karşılaştırıldığında maliyet ve pratik kullanım açısından çok daha basittir. Başka bir önemli avantaj olarak, polioller yüksek sıcaklıkta indirgeyici hale gelir. Buna göre, poliöl çözünmüş metal katyonlarını anında indirgeyerek fazla poliöl çözücünde yeterli yüzey fonksiyonelleştirmesi ve stabilizasyonu ile kolayca metal NP'ler oluşturabilir. Yani, poliöl sentezi aynı anda birkaç özelliği birleştiren tek kapta bir reaksiyon olarak düşünülebilir.

Poliöl çözeltisindeki metal katyonlarının koordinasyonu ve ardından element metallere indirgeme, teorik yaklaşımlarla da ele alındı. Örneğin, Larcher ve Patrice (2000), termodinamik

değerlendirmelere dayanarak farklı poliollerdeki metallerin indirgenebilirliğini açıkladı. Son zamanlarda Carroll ve ark (2011) ve Milek ve Zahn (2014) poliollerin metal parçacıklarının yüzeyiyle etkileşimini modellediler ve bu da indirgeme mekanizması ve ortaya çıkan metal NP'lerin şekli hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilmesini sağladı. Açık avantajların yanı sıra, metal NP'lerin poliol sentezinin iki önemli yönü nedeniyle sınırlamaları vardır: i) poliolün indirgeme gücü sınırlıdır; ii) polar olmayan metal yüzeyler genellikle polar poliol tarafından yeterince stabilize edilmez. İlk konu ile ilgili olarak, poliol sentezi, madeni para veya platin metalleri gibi karşılaştırılabilir derecede soy metallerin NP'lerini elde etmek için en uygundur (Çizelge 2.4) (Kharissova ve ark., 2013; Toneguzzo ve ark., 2000). Daha az soy metalleri hedef alarak, poliolün indirgeme gücü yüksek sıcaklıklarda ($>230\text{ }^{\circ}\text{C}$) bile sınırına ulaşır. İndirgeme hala gerçekleşse bile, poliolün hızlı termal ayrışması, yüksek kaliteli NP'lerin çekirdeklenmesini engeller ve sentezden sonra ayrılmalarını engeller. Dahası, daha az soy metaller, sıcaklık düşürüldüğünde poliol tarafından yeniden oksitlenebilir. Bu bağlamda, Co^0 ve Ni^0 iyi bilinen örneklerdir: poliollerin yüksek sıcaklıktaki ($>150\text{ }^{\circ}\text{C}$) indirgeme gücü $\text{Co}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$ 'nin Co^0/Ni^0 'a indirgenmesini desteklerken, poliollerin şelatlama etkisi ve OH gruplarının varlığı daha düşük sıcaklıkta ($<150\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\text{Co}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$ 'ye yeniden oksidasyonu zorlar (Fievet ve ark., 1989; Toneguzzo ve ark., 2000). Daha az asal metallere doğru sınırların bir genişlemesi olarak, hafif bazik koşullar (örneğin asetatların başlangıç malzemesi olarak kullanılması) poliol sentezi yoluyla Ni^0 veya Co^0 hazırlamak için kullanılabilir (Çizelge 2.4) (Toneguzzo ve ark., 2000). In^0 veya Sn^0 gibi metaller yalnızca yüksek sıcaklıklarda ($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$) veya ek, daha güçlü indirgeyici maddelerin (örn. NaBH_4) varlığında elde edilebilir (Jo ve ark., 2011). Fe-Co ve Fe-Ni alaşımlarının yanı sıra, elementel Fe, poliol indirgemesiyle elde edilen en reaktif metal olarak düşünülebilir. Burada, Joseyphus ve ark (2010) çekirdeklenmeyi desteklemek için Pt tohumlarıyla kaynayan EG'de 10-150 nm çapında Fe^0 elde etti. Ayrıca, farklı bizmut bazlı alaşımlar ve intermetalikler (örn. Bi_3Ir , Bi_2Ir , BiRh) sentezlendi. Örneğin, Boldt ve ark (2012), poliol sentezi yoluyla Bi_3Ir hazırladılar ve benzersiz bir geri dönüşümlü oksijen ara katmanını gözlemledi.

Sentez dışında boyut değişimi ve malzeme özellikleri de yoğun araştırma konusudur (Çizelge 2.4). Böylece, kataliz (örn. hidrojenasyon, $\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ oksidasyonu, fotokataliz, elektrokataliz, yakıt hücreleri) ve manyetizma (örn. manyetik kayıt, manyetik sıvılar, ilaç dağıtımı, manyetik rezonans görüntüleme) önemli konulardır (Zeera, 2013). Poliol yapımı metal NP'ler ile ilgili bu yönlerin çoğu Fievet ve ark (2013) tarafından kapsamlı bir şekilde incelendi. Uygulamayla ilgili son aktiviteler (örn. kataliz, fotokataliz, lityum iyon piller, yakıt hücreleri, termoelektrikler), ayrıca poliol ile sentezlenen metal NP'lerin belirli substratlar (örn. karbon nanotüpler, grafit, grafen, titanyum, alümina) üzerine doğrudan biriktirme için ideal olduğunu göstermektedir (Hsieh ve ark., 2013). Ekolojik olarak, büyük ölçekli proseslerde, özellikle hint yağı, geleneksel poliollere alternatif olarak bir "biyo-poliol" olarak uygulanabilir. Burada, Ni^0 nanopartikülleri, örneğin EG veya DEG'den elde edilenle aynı kalitede elde edildi (Ghosal ve ark., 2013).

Çizelge 2.4. Poliol yöntemi ile sentezlenen metal NP örnekleri (Dong ve ark., 2020)

Metal	Parçacık boyutu (nm)	Yapı	Poliol	Kaynak
Fe	1-150	Küresel	EG	(Joseyphus ve ark., 2010)
FeCo	30	Küresel	EG	(Zamanpour ve ark., 2012)
Ni	15	Küresel	Kastor yağı	(Ghosal ve ark., 2013)
Ru	2-6	Küresel	EG, PDO, BD	(Joo ve ark., 2010)
Ru	1,4-7,4	Küresel	EG, DEG, TrDEG,	(Yan ve ark., 2001)
Rh	11	Üçayak	EG	(Zettsu ve ark., 2006)
Pd	16	İkosahebra	EG	(Huang ve ark., 2014)
PdNi	9-11 (kenar uzunluğu)	Küp şeklinde	PD	(Hokenek ve ark., 2013)
PdCo	4-7	Küresel	EG	(Heise ve ark., 2014)
PdRh	3	Dendrit	EG	(Shen ve Zhao, 2013)
PdCu	3,5-5,8	Küresel	EG	(Meshesna ve ark., 2013)
PdAg	5,5	Küresel	EG	(Kim ve ark., 2010)
Pt	10-15	Dal yapıda	PDO	(Ghosh ve ark., 2011)
Pt	20-30	Çiçek yapıda	EG	(Jin ve ark., 2012)
PtFe ₃	3,3	Küresel	EG	(Xiang ve ark., 2012)
Pt ₃ Co	2,3	Küresel	EG	(vinayan ve ark., 2012)
PtNi	4-5	Küresel	EG	(Wang ve ark., 2014)
PtRh	6-11	Küresel	BD	(Park ve ark., 2012)
Cu	2	Küresel	EG	(Kwasaki ve ark., 2011)
Ag	5-150	Küresel	EG, PDO, BD, PD	(Park ve ark., 2011)
Ag	18-32	Küp yapıda	EG, DEG	(Wang ve ark., 2013)
Bi ₃ Ir	50	Küresel	EG	(Heise ve ark., 2014)
Bi ₂ Ir	50	Küresel	EG	(Boldt ve ark., 2012)

Çizelge 2.5. Poliol sentezi ile hazırlanan üçlü metal alaşımları (Fievet ve ark., 2018)

Tuzlar	Poliol	Bileşik	Ek Ajanlar	Atmosfer	T (°C)	Yapı	Parçacık Boyutu (nm)	Kaynak
FeCl ₂ ·4H ₂ O NiCl ₂ ·6H ₂ O CoCl ₂ ·6H ₂ O	EG	Fe ₁₄ Co ₄₃ Ni ₄₃ Fe ₁₃ Co ₆₇ Ni ₂₀	NaOH	Hava	K.N.	Küresel	115 ± 9 150 ± 17	(Viau ve ark., 1996)
FeCl ₂ ·4H ₂ O Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O Co(OAc) ₂ ·6H ₂ O	1,2-PD	Fe ₁₃ Co ₄₄ Ni ₄₄	EG içinde K ₂ PtCl ₄ yada AgNO ₃	Hava	K.N.	Küresel	50-200	(Toneguzzo ve ark., 1998)
HauCl ₄ ·3H ₂ O Cu(OAc) ₂ SnCl ₂	TTEG	AuCuSn ₂	PVP/ NaBH ₄	Argon	120-200	Küresel	27 ± 14	(Leonard ve ark., 2005)
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O NiCl ₂ CuCl ₂	EG	Pt ₃ Ni _{0,13} Cu _{0,42}	PVP	Argon	180	Çoklu-Nanoçubuk	-	(Liu ve ark., 2019)

Poliolden yapılmış metal NP'lerin erişilebilir boyutu, ilk başta, esas olarak mikron ve alt mikron aralığıyla sınırlıydı (yani, 0,5 ila 10 μm) (Fievet ve ark., 2013). Bu, polar poliollerin öncül olarak basit metal tuzlarını çözmek için oldukça avantajlı olmalarına rağmen polar olmayan metal yüzeylerin stabilizasyonu için daha az uygun olmalarına bağlanabilir. Genellikle, tohum kristallerinin (örneğin, Ag, Pt) kullanımı, <20 nm çapında küçük boyutlu metal parçacıkların oluşumunu destekleyebilir (Çizelge 2.4) (Fievet ve ark., 2013; Fievet ve ark., 1989; Joseyphus ve ark., 2010). Günümüzde, metal NP'lerin boyutu ve şekli muazzam bir hassasiyetle kontrol edilebilir (Çizelge 2.4). Poliöl sentezi açısından, son yıllarda Lim ve Xia (2011) tarafından şekil kontrolü konusunda önemli ilerlemeler elde edildi.

Olağanüstü bir örnek olarak, EG ve DEG'nin farklı viskozitelerini kullanarak 18-32 nm aralığındaki gümüş küplerin boyutunu hassas bir şekilde ayarlanabildi (Wang ve ark., 2013). Dahası, poliölün ve reaksiyon sıcaklığının uygun şekilde seçilmesiyle, Biacchi ve ark (2011) farklı boyut ve şekillerde Rh^0 nanoparçacıkları elde etmeyi başardı. Ancak çoğu zaman, belirli bir metal NP şeklinin hassas bir şekilde ayarlanması için ek dengeleyici maddeler (örneğin, polivinilpirolidon/PVP, oleylamin, asetat iyonları, halojenür iyonları) gerekmektedir (Heise ve ark., 2014). Çizelge 2.5, ek dengeleyici ajanlar ile poliöl sentezi kullanarak elde edilen üçlü alaşımların örneklerini göstermektedir.

2.4.2. Elektrokimyasal Biriktirme

Elektrokimyasal biriktirme, metal NP'leri hazırlamak için etkili bir prosedürdür ancak genellikle diğer kimyasal yöntemlerden daha az kullanılır. Bu yaklaşım bazen nanomalzeme boyutları ve izin verilen morfolojiler açısından bazı sınırlamalar gösterebilir ancak özellikle hızlı sentez süresi, kimyasal indirgeyicilerin veya oksidanların ve istenmeyen yan ürünlerin olmaması ile ilgili olarak birçok avantajı vardır (Cioffi ve ark., 2011). Dahası, değiştirici film doğrudan elektrot üzerine biriktirildiğinde daha iyi bir yapışma elde edilmesine izin verir (Scavetta ve ark., 2014). Elektrobiriktirme, döngüsel voltametri, potansiyel adımı ve çift darbeleri biriktirme gibi farklı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yaygın olarak uygulanır (Domiguez-Dominguez ve ark., 2008). Kesin parçacık boyutu kontrolü olasılığı, akım yoğunluğunu veya uygulanan potansiyeli ve elektroliz süresini ayarlayarak elde edilir (Rodriguez ve ark., 2000). Dahası, bir şablonla birleştirildiğinde, elektrokimyasal sentez çeşitli 3B ağlar üretme fırsatı verir, örneğin, mezogözenekli silika filmler aracılığıyla bu, soy metal nanotellerinin durumudur.

Elektrokimyasal biriktirmelerin başlıca avantajları, NP'lerin ucuz bir prosedürle ve kimyasal veya bağlayıcı maddeler olmadan kolayca ve hızlı bir şekilde bir yüzeye sabitlenmiş olarak elde edilmesidir (Hu ve Dong, 2008), bu nedenle kimyasal yöntemlerle üretilenlerden daha çevre dostudur. Dahası, aynı malzemeler çözeltide sentezlenirse nanomalzemelerin gerektiği gibi stabilize edilmesine gerek yoktur. Bu nedenle, metal NP'lerin biriktirilmesi için etkili elektrokimyasal yöntemlerin geliştirilmesine giderek artan bir ilgi gösterilmektedir (Ballarin ve ark., 2010).

Birçok çalışma, genellikle camsı bir karbon elektrot (GCE) olan iletken destek üzerindeki metal fazın çekirdeklenme ve kristal büyüme mekanizmalarını derinlemesine araştırmak için elektrokimyasal biriktirmenin ilk aşamalarına odaklandı. Au-NP'lerin biriktirilmesinin adımları önce AuCl_4 tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi, ardından ara atomlarının oluşumu ve son olarak GCE üzerinde nanokristallerin daha fazla büyümesidir. Altının genel yüzey alanı, nanokristallerin boyutu ve yoğunluğu ve yüzey dokusu, tuz konsantrasyonu ve uygulanan potansiyel veya elektroredüksiyon zamanı gibi biriktirme koşulları değiştirilerek modüle edilebilir (Finot ve ark., 1999). Au-NP'lerin elektrosentezi, yalnızca boyutu değil, aynı zamanda altın nanopartiküllerinin tercihli kristalografik yönelimlerini de kontrol etme amacıyla katkı maddelerinin varlığında da gerçekleştirilmiştir. Au-NP'ler, 100 μM konsantrasyonda sistein ve iyodür iyonları olmak üzere iki katkı maddesinin varlığında GC elektrotlarına elektrodepozisyon edildi. Sonuçlar, ilk durumda NP'lerin Au (100) ve Au (110) yüzeylerinde zenginleştiği ve nispeten büyük bir boyut (300 nm) sergilediği, ikinci durumda ise Au (111) yüzeylerinde zenginleştiği ve nispeten dar bir boyut dağılım aralığına (10-40 nm) sahip olduğu yönündeydi (El-deab ve ark., 2005).

Elektrokimyasal biriktirme teknikleri süperkapasitör elektrot malzemelerini hazırlamak için en yararlı teknikler olarak kabul edilir. Geliştirilen elektrot malzemelerinin iletken alt tabakaların yüzeyindeki mimarileri, boyutları ve şekilleri, elektrokimyasal biriktirme koşulları ayarlanarak kontrol edilebilir. Elektrokimyasal biriktirme işleminin bir diğer avantajı da yüzey aktif madde, örtücü reaktif, bağlayıcı moleküller veya diğer dispersiyon ajanları kullanılmadan yapılabilmesidir. Ayrıca, çeşitli (küçük ve büyük) substratlar kullanılabilir, önceden sentezlenmiş nanomalzemeler uygulanabilir ve elektrokimyasal biriktirmede çeşitli desenleme elektrotları üretilebilir (Aldul-Aziz ve Yang, 2008). Sonuç olarak, süperkapasitör elektrot malzemelerini sentezlemek için elektrokimyasal biriktirme teknikleri önemli ölçüde basitleştirilebilir. Elektrokimyasal biriktirme tekniğinin en yaygın biçimi elektrobiriktirme yöntemidir. Bu yöntemde, bir elektrik akımının uygulanmasıyla substrat malzemesinin yüzeyinde bir malzeme kaplaması veya filmi oluşturulur. Elektrot malzemeleri, zıt yüklü parçacıkların çekici kuvveti nedeniyle biriktirilebilir. Çoğunlukla, pozitif yüklü tuz iyonları negatif yüklü katoda doğru hareket eder ve böylece biriktirilir. Elektrokimyasal tekniklerin diğer çeşitleri arasında elektroless biriktirme ve elektroforetik biriktirme bulunur (Mahdi ve ark., 2022). Bir elektroforetik biriktirme, asılı parçacıkların boyutuna ve yüküne göre oluşan bir elektrik alanının uygulanması altında yüklü asılı parçacıkların zıt yüklü elektrotlara doğru hareketini içerir. Daha sonra, parçacıkların pıhtılaşması elektrot üzerinde malzemelerin birikmesine neden olur. Wang ve ark (2021), süper kapasitörler için MXene/indirgenmiş grafen oksitin (MXene/rGO) verimli elektroforetik birikimini bildirdi. Mahdi ve ark (2022), yüksek performanslı süper kapasitörler için manganez dioksit/rGO nanokompozitinin elektro birikimini bildirdi; bu, 0,5 A/g akım yoğunluğunda 577,9 F/g özgül kapasitans sağladı ve 25 kW/kg güç yoğunluğunda 80,3 Wh/kg enerji yoğunluğu sergiledi.

2.4.3. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal sentez, nanomalzemelerin hazırlanmasında en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Temel olarak bir çözelti reaksiyonuna dayalı yaklaşımdır. Hidrotermal sentezde, nanomalzemelerin oluşumu oda sıcaklığından çok yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilir. Hazırlanacak malzemelerin morfolojisini kontrol etmek için, reaksiyondaki ana bileşimin buhar basıncına bağlı olarak düşük basınç veya yüksek basınç koşulları kullanılabilir. Bu yaklaşım kullanılarak birçok nanomalzeme türü başarıyla sentezlendi. Hidrotermal sentez yönteminin diğerlerine göre önemli avantajları vardır. Hidrotermal sentez yöntemi, yüksek sıcaklıklarda stabil olmayan veya yüksek buhar basıncına sahip nanomalzemelerin minimum malzeme kaybıyla üretilmesini sağlar. Bu yöntemde, sentezlenecek nanomalzemelerin bileşimi sıvı faz veya çok fazlı kimyasal reaksiyonlar yoluyla hassas bir şekilde kontrol edilebilir. Hidrotermal yöntem, çözelti bazlı bir reaksiyon sürecine dayanır ve NP'ler, nanoçubuklar, nanotüpler, içi boş nanoküreler ve grafen nanotabakaları gibi çeşitli nanoyapıların sentezi için uygulanabilir. Bu yöntem, geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında NP sentezi yapabilmesi, üretim için tek adımlı bir işlem sunması, düşük enerji tüketimi sağlaması ve oksit olmayan veya hibrit malzemelerin sentezine olanak tanınması gibi avantajlarıyla öne çıkar. Ancak, en önemli dezavantajlarından biri, yüksek sıcaklıklarda nanomalzemelerin kararsız hale gelebilmesidir (Malik ve ark., 2012).

Rák ve Brenner (2019), hidrotermal koşullar altında nikel ferrit (NiFe_2O_4) nanopartiküllerinin (NP'lerin) oluşumuna ilişkin temel bir çalışma sunmaktadır. Bu çalışmada, birinci prensip hesaplamalarının sonuçları, sulu termokimyanın unsurları ve deneysel oluşum serbest enerjileri birleştirilerek bir model oluşturulmuştur. Model kullanılarak yapılan hesaplamalar, (111) yüzeyleri için negatif oluşum enerjileri ve toplu nikel ferrit oluşumu için pozitif serbest enerjiler tahmin etmektedir. Negatif yüzey enerjileri ile pozitif toplu enerjilerin birleşimi, alkali koşullar altında 300–400 K sıcaklık aralığında ve 30–150 nm boyutlarında termodinamik olarak kararlı nikel ferrit NP'lerin oluşumuna olanak tanımaktadır. Ayrıca, işleme koşullarının nikel ferrit NP'lerin kararlılığı üzerindeki etkisi de tartışılmıştır. Du ve ark (2014) ilk kez indirgeyici ve sabitleyici olarak bir tür üç bloklu Pluronic kopolimerler kullanılarak 3-6 nm aralığında parçacık boyutuna sahip Pt NP'leri kolay bir tek kap hidrotermal sentezle sentezlendi. Wang ve ark (2006) hidrotermal bir yöntem, ilk olarak karbon nanotüpler (Pt/CNT'ler) üzerinde desteklenen Pt'nin bir katalizörünü hazırlamak için kullanıldı. Pt NP'lerin ortalama boyutu 1,94 nm'den küçük olup, 140 °C'de 1,5 saatlik reaksiyon süresinde optimum reaksiyon koşullarında homojen dağılım ve dar dağılıma sahiptir.

2.4.4. Piroliz Yöntemi

Piroliz, maddenin oksijen yokluğunda yüksek bir sıcaklıkta daha küçük bileşenlere ayrıştırıldığı termokimyasal işlemlerden biridir; on yıllar önce ağır petrol hammaddelerinden değerli fraksiyonlar üretmek için kullanıldı. Son zamanlarda, bu teknik organik atıkların yararlı ve gelişmiş

uygulama ürünlerine dönüştürülmesinde uygulanması için yeniden ilgi görmektedir. Çeşitli çalışmalar, atık lastikler (Zahid ve ark., 2017), buğday samanı (Farooq ve ark., 2018), atık odun talaşı (Bernd ve ark. 2017) ve pirinç kabuğu (Dunnigan ve ark., 2018) gibi atık ürünlerden kömür, biyo-yag ve yakıt sınıfı piroliz gazı gibi değerli ürünlerin elde edilebileceğini gösterdi. Bazı durumlarda, pirolizden elde edilen biyo-yag daha fazla işlenebilir ve dizel motorlarda kullanılabilir (Kaimal ve Vijabalan, 2015). CNT'ler gibi gelişmiş uygulama malzemelerinin üretimi gösterildikten sonra piroliz tekniğinin daha da fazla uygulanması gerçekleştirildi. Stiren bütadien kauçuğu (SBR) (Alves ve ark, 2011) dahil olmak üzere karbon nanomalzeme sentezi için çeşitli atık malzeme türlerinin kullanımı gösterildi. Siyah kömür (Zhu ve ark., 2012), ön yoğunlaşma dumanları (Yao ve ark., 2017) ve son yoğunlaşma gazı (Veksa ve ark., 2017) dahil olmak üzere tüm piroliz ürünlerinin karbon bazlı nanomalzemelere dönüştürülme olasılığı bu süreci daha da ümit verici hale getirmektedir.

Bu sentez yöntemi, atık malzemelerden değerli kaynakların üretimine ilişkin büyük faydayı göstermektedir. Çoğunlukla metan veya asetilen gazının besleme olarak kullanıldığı kimyasal buhar biriktirme reaksiyonu kullanılarak CNT'lerin ticari üretiminin aksine (Michael ve ark., 2013), bu teknik hala geliştirme aşamasındadır ve genellikle iki aşamalı bir süreçtir. İlk adımda, nanomalzemeler için öncüller piroliz yoluyla üretilirken, ikinci aşamada bu öncüller genellikle nikel (Veksha ve ark., 2017), demir (Takenaka ve ark., 2004) ve kobalt (Borsodi ve ark., 2016) katalizörü üzerine biriktirilir. Dahası, bu katalizörler alüminyum oksit gibi destek malzemesi üzerine biriktirilir; amaç, katalizör parçacıklarının yeterli dağılımına izin vererek büyüme fazı sırasında birkaç nanometre boyutunda nükleasyon alanı oluşturmaktır. Birçok araştırmacı, nükleasyon alanlarının yalnızca birkaç nanometre aralığında olması gerektiğini deneysel olarak kanıtladı. Ek olarak, Acomb ve ark (2016) tarafından yürütülen bir çalışma demir bazlı katalizörün nikel, kobalt ve bakır bazlı katalizörlere kıyasla CNT büyümesi için maksimum aktivite gösterdiğini gösterdi. Bu çalışmada, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) plastik, iki aşamalı bir işlemde; piroliz ve katalitik kimyasal buhar biriktirme (CCVD) hammadde olarak kullanıldı. Demir bazlı katalizör, diğer katalizörlere kıyasla daha fazla aktivite göstermektedir, bunun başlıca nedeni demirin destek yüzeyinde en küçük parçacıkları üretmesidir, ayrıca desteğin kendisinin de önemli bir rol oynadığı bildirildi. Takenaka ve ark (2004) tarafından yürütülen bir çalışma, alümina üzerinde desteklenen demirin silika üzerinde desteklenen demire kıyasla daha fazla aktivite gösterdiğini gösterdi.

Pt NP yüklü grafen (GR) buruşuklukları, aerosol sprey pirolizi (ASP) yoluyla sulu kloroplatinik asit (H_2PtCl_6) ve grafen oksit (GO) tabakalarının kolloidal karışımından doğrudan sentezlendi (Jang ve ark., 2012). Pt/GR kompozitindeki Pt içeriğinin ve ısıtma bölgesinin sıcaklığının parçacık morfolojisi, kırınım deseni ve özgül yüzey alanı üzerindeki etkileri araştırıldı. Pt/GR'nin morfolojisi buruşuk bir kağıt yaprağının şekliydi ve kompozitin ortalama boyutu yaklaşık 1,3 μm çapındaydı. Pt içeriği %2'den %20 ağırlıkça arttıkça, daha yüksek Pt içeriğinde GR üzerinde daha fazla sayıda Pt NP gözlemlendi ve kompozitin özgül yüzey alanı da 122'den 146 m^2/g 'a çıktı. Sıcaklık 500°C'den 900°C'ye çıktıkça, sinterleme nedeniyle Pt'nin parçacık boyutunda bir artış gözlemlendi.

Pt/GR kompozitlerinin elektrokimyasal uygulaması metanol oksidasyon reaksiyonu yoluyla incelendi. 900°C’de sentezlenen %20 ağırlıkça Pt/GR, ticari %20 ağırlıkça Pt/karbon siyahı katalizöründen metanol oksidasyonunda daha yüksek performans gösterdi.

Platin (IV) iyonlarıyla adsorbe edilmiş polistiren kürelerin (PS) tek adımlı pirolizi ile monodispers içi boş karbon nanokürelere Pt nanopartikülleri yüklemek için etkili bir yöntem geliştirildi (Song ve ark., 2007). Polistiren küreler ilk olarak bir sakaroz ve setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) misel tabakasıyla sarıldı. Polistiren küreler üzerine platin (IV) iyonlarının adsorpsiyonu, CTAB’deki negatif yüklü platin tuzu ile pozitif yüklü amino grubu arasındaki elektrostatik etkileşim yoluyla gerçekleştirildi. PS-Pt (IV) öncüllerinin 600 °C’de azot atmosferinde pirolizi, sakarozun karbona ve adsorbe edilmiş platin kompleksinin metalik Pt’ye aynı anda ayrışmasıyla sonuçlandı. Bu işlem sırasında polistiren küreler çıkarıldı ve içi boş PtC küresi oluştu. Farklı platin yüklemeli içi boş karbon nanokürelerin nanokompozitleri sentezlendi ve elektrokimyasal aktiviteleri model molekül olarak metanol kullanılarak değerlendirildi. Sonuçlar, hazırlanan içi boş karbon nanoküre destekli platin katalizörlerinin yüksek elektrokimyasal aktiviteye ve metanolün oksidasyonuna karşı uzun vadeli kararlılığa sahip olduğunu gösterdi. Mevcut yöntem, doğrudan metanol yakıt hücresi için karbon destekli platin katalizörlerinin üretimi için umut vericidir.

2.4.5. Mikrodalga ve Lazer Yardımlı Yöntem

Mikrodalga dielektrik ısıtma, organik ve inorganik sentez alanlarında yeni ve gelecek vaat eden bir yöntem olarak büyük ilgi görmektedir. Mikrodalga ışınlamanın hızlı, düzgün ve enerji açısından verimli ısıtma sağladığı yaygın olarak kabul edilmektedir ve ayrıca metalik nanoyapılı malzemelerin hazırlanmasına da uygulanabilir (Blosi ve ark., 2010; Kumar ve ark., 2014). Metal kolloidlerin ve kümelerin hazırlanmasıyla ilgili birçok çalışma bildirilmesine rağmen, silika bazlı gözenekli malzemeler üzerinde desteklenen metal parçacıklarının mikrodalga destekli sentezi şimdiye kadar keşfedilmedi. Ti içeren mezogözenekli silikanın (Ti-HMS) mikrodalga ışınlaması (500 W, 2450 30 MHz) altında düzgün ve küçük metal parçacıkları biriktirmek için umut verici bir platform görevi gördüğü bulundu. Mikrodalga ışınlamı altında tek merkezli titanyum oksit grupları (Ti-HMS) içeren mezogözenekli silika desteği kullanılarak nano boyutlu ve homojen soy metal (Pt ve Au) parçacıklarını sentezlemek için kolay ve benzersiz bir metodoloji geliştirildi (Shironita ve ark., 2009). Pt metali, sulu bir H_2PtCl_6 çözeltisinde bir Ti-HMS bulamacının mikrodalga ışınlaması altında Ti-HMS üzerine başarıyla biriktirilebilir (Shironita ve ark., 2008). Mikrodalga ışınlama koşulları olmadan, biriktirme Ti-HMS desteğinde neredeyse hiç gerçekleşmedi. Bu sonuçlar, tetrahedral olarak koordine edilmiş Ti-oksit kısımlarının ve mikrodalga ışınlamanın varlığının, Pt tuzlarının biriktirilmesi için vazgeçilmez olduğunu gösterdi. CO adsorpsiyonu, XAFS ve TEM analizi ile karakterizasyon, metal parçacıklarının boyutunun hazırlama yöntemlerine bağlı olduğunu ve mikrodalga destekli metal katalizörlerde, geleneksel olarak hazırlanmış katalizörlere kıyasla daha

küçük metal parçacıklarının oluştuğunu ortaya koydu. Bu nano boyutlu metal katalizörler, nitrobenzenin hidrojenlenmesi ve CO'nun oksidasyonu gibi çeşitli reaksiyonlar için etkili katalizörlerdir.

Jaimes-Paez ve ark (2023) hızlı ve etkili bir mikrodalga yöntemi kullanılarak karbon siyahı (Vulcan XC-72R) ve aktif karbon (F400) destekli Pt NP'leri üretti. Hazırlık için, bir Pt çözeltisi ilgili karbon numunesiyle temas ettirildi ve optimize edilmiş bir ısıtma hızı kullanılarak bir mikrodalga fırında 110 °C'ye kadar ısıtıldı. TEM görüntüleri, karbon destekli Pt nanopartiküllerinin küçük bir ortalama parçacık boyutuna ve yüksek dağılıma sahip olduğunu ortaya koydu. Bu Pt bazlı elektrokatalizörler, asit ve alkali ortamlarda ORR için yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdi. Ayrıca, CO zehirlenmesine karşı mükemmel kararlılık ve direnç gösterdi. Dahası, hazırlandığı gibi elektrokatalizörler, HER için olağanüstü elektrokatalitik davranış sergiledi. Pt bazlı elektrokatalizörlerimizin ticari Pt/C örneğinden çok daha düşük yüklemelere sahip olmasına rağmen, hazırlandığı gibi elektrokatalizörlerin elektroaktif yüzey alanlarının referans elektrokatalizöre kıyasla daha yüksek olduğu bulundu.

Fonksiyonel metal NP'lerin mikrodalga destekli sentezi, geleneksel ısıtmaya kıyasla daha kısa reaksiyon süresi, önemli ölçüde azaltılmış enerji tüketimi ve daha düşük çevresel etki nedeniyle önemli ilgi görmektedir. Xin ve ark (2022) sentez sırasındaki reaksiyon dinamiklerinin ve NP büyümesi ve kristalinite oluşumu ile korelasyonunun ayrıntılı bir incelemesine dayalı olarak sıvı faz poliol reaksiyonu yoluyla Pt NP'lerin mikrodalga destekli sentezlediler. Sıcaklık ölçeği altında mikrodalga destekli hızlı ısıtmada ikiz kristal düzlemlere sahip polikristal Pt NP'ler ve mikrodalga destekli yavaş ısıtmada tek Pt kristal NP'leri elde edildi. Önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında mikrodalga destekli hızlı ısıtma ile uyarlanmış benzersiz yüzey/arayüz yapısından kaynaklanan Pt NP'lerin mükemmel katalitik aktivitesine sahip olduğu bulundu.

3. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde NP'lerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasallar, üretim yöntemi, karakterizasyon yöntemleri, elektrotların hazırlanması ve katalizörlerin karakterizasyonu detaylı bir şekilde anlatılmaktadır.

Materyal

Bu tez çalışmasında NP'lerin sentezlenmesinde ve katalizörlerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1' de verilmektedir.

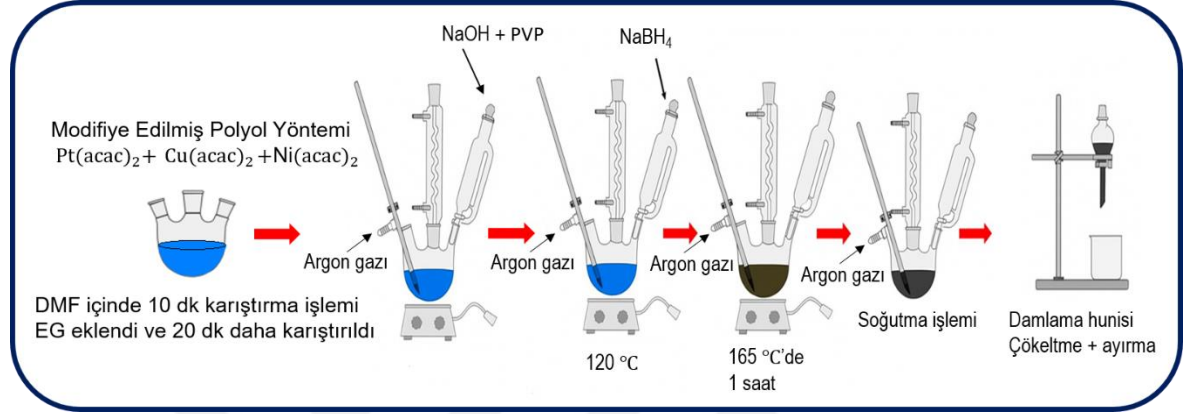
Çizelge 3.1. Pt tabanlı ikili ve üçlü NP'lerin sentezlenmesinde ve katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar

	Kısaltma	Safılık	Şirket
Platin asetilasetonat	Pt(acac) ₂	≥ % 97,0	Sigma-Aldrich
Bakır asetilasetonat	Cu(acac) ₂	≥ % 99,9	Sigma-Aldrich
Nikel asetilasetonat	Ni(acac) ₂	≥ % 95,0	Sigma-Aldrich
Etilen Glikol	EG	≥ % 99,8	ISOLAB
N,N-Dimetilformamid	DMF	≥ % 99,8	ISOLAB
Sodyum Bor Hidrür	NaBH ₄	≥ % 98,0	Sigma-Aldrich
Sodyum Hidroksit	NaOH	≥ % 98,0	ISOLAB
Polivinilpirolidin	PVP	≥ % 99,8	Sigma-Aldrich
Potasyum Klorür	KCl	≥ % 99,0	ISOLAB
Karbon Siyahı	C	≥ % 100	Thermo Scientific
Etanol	Etanol	≥ % 99,8 ultra saf	ISOLAB
Diklor Metan	Diklor Metan	≥ % 99,8, ultra saf	Sigma-Aldrich
İzopropil alkol	IPA	≥ % 99,5	ISOLAB
Argon	Ar ₂	% 99,99	Linde Gaz
Oksijen	O ₂	% 99,99	Linde Gaz

3.1. Örneklerin Poliol Yöntemi ile Hazırlanması

NP'lerin modifiye edilmiş poliol yöntemi ile sentezlenme şeması Şekil 3.1'de verilmektedir. Bu bağlamda Pt, Cu ve Ni metal tuzları üç boyutlu balon joje içine bileşiği oluşturmak için gerekli başlangıç malzemeleri hesaplanarak hassas terazi ile uygun stokiyometrik oranlarda tartılır. Önce DMF içinde 10 dk, ardından EG içinde 20 dk manyetik balık yardımıyla karıştırılır. Sistem hava ortamından izole edilerek Ar gazı altında uygun miktarda NaOH damlatılarak pH değerini 9.5-10 arasında kontrolü sağlanır. NaOH ile birlikte oksitlenmeyi engelleyen ve küçük boyutların oluşmasını sağlayan yüzey etkin maddesi olarak PVP karışıma eklenir. Sistem oda sıcaklığından X

= 120-130 °C arasında sıcaklığa ulaştığında DMF içinde çözülmüş ikinci indirgeme ajanı NaBH_4 yavaşça damlatılır. Karışım 155 °C sıcaklığı üzerinde bir Y sıcaklığında ve Z bekleme süreleri 5 nm boyuta ulaşmak için optimize edildi. Ardından sistem Ar gazı altında soğutularak ayırma hunisinden 13 ml'lik tüplere alınıp etanol ile yıkama işlemi yapılır. Yıkama işleminden sonra 5-7 kez santrifüj yapılır ve bir gece fırında 55 °C'de kuruması için bırakılır. Sentezlenen tüm malzemelerin listesi Çizelge 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Pt-Cu-Ni nanomalzemelerin poliol yöntemi ile sentez şeması

Çizelge 3.2. Sentezlenen malzemelerin listesi

No	Başlangıç	Elde Edilen (EDS)
1	$\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{50}$	$\text{Pt}_{62}\text{Ni}_{38}$
2	$\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$	$\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$
3	$\text{Pt}_{33}\text{Cu}_{33}\text{Ni}_{33}$	$\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$
4	$\text{Pt}_{50}\text{Cu}_{50}$	$\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$
5	$\text{Pt}_{50}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{25}$	$\text{Pt}_{45}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{23}$
6	P_{100}	Pt_{100}
7	$\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{50}$	$\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$
8	$\text{Pt}_{65}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{25}$	$\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37}$
9	$\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$	$\text{Pt}_{12}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{35}$
10	$\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{55}$	$\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{43}\text{Ni}_{42}$
11	$\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{60}$	$\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_{49}$
12	$\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{65}$	$\text{Pt}_{19}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_{45}$
13	$\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{70}$	$\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{65}$
14	$\text{Pt}_{20}\text{Cu}_5\text{Ni}_{75}$	$\text{Pt}_{17}\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{69}$
15	$\text{P}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{80}$	$\text{Pt}_9\text{Cu}_{39}\text{Ni}_{52}$
16	$\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{70}$	$\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$
17	$\text{Pt}_{30}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{60}$	$\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$
18	$\text{Pt}_{40}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{50}$	$\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$
19	$\text{Pt}_{50}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{40}$	$\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$
20	$\text{Pt}_{60}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{30}$	$\text{Pt}_{58}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{27}$
21	$\text{Pt}_{20}\text{Cu}_8\text{Ni}_{72}$	$\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{65}$

3.1.1. İkili PtCu, PtNi ve NiCu Malzemelerin Sentezlenmesi

Başlangıç kontrol örnekleri olan $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$, $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ ve $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ nanoalaşımlarının üretimi yapıldı. Üretim de belli miktardaki Pt, Cu ve Ni metal tuzları tartılıp önce üç boyutlu balon joje içine

eklendi. Ardından 15 mL DMF eklenerek 10 dk, sonra 65 mL EG de eklenerek 20 dk manyetik balık yardımıyla karıştırıldı. Sistem hava ortamından izole edilerek argon gazı altında uygun miktarda NaOH damlatılarak pH değerini 9.5-10 arasında kontrolü sağlandı. NaOH ile birlikte oksitlenmeyi engelleyen ve küçük boyutların oluşmasını sağlayan yüzey etkin maddesi olarak PVP damlatıldı. Ardından sistem sıcaklığı 3 °C/ dk olacak şekilde arttırıldı. Sistem oda sıcaklığından 120 °C sıcaklığa ulaştığında ulaştığında 50 ml DMF içine çözünmüş ikincil indirgeme ajanı (mol oranı yada miktarı) indirgeme ajanı NaBH₄ yavaşça sistem içine damlatıldı (10 ml/dk). Sistemin sıcaklığı 160 °C' ye ulaştığında 1 saat beklemeye bırakıldı. Ardından sistem argon gazı altında hızlıca soğutularak ayırma hunisinden 13 ml' lik tüplere alınıp etanol ve diklorometan ile yıkama işlemi yapıldı. Yıkama işleminden sonra altı kez 9000 rpm de 6 dk santrifüj yapıldı ve fırına kuruması için bırakıldı.

3.1.2. Üçlü PtCuNi Malzemelerin Sentezlenmesi

İlk seri olarak seçilen Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ nanoalaşımlarının üretimi için hedeflenen miktardaki Pt, Cu ve Ni metal tuzları tartılıp üç boyunlu balon joje içine eklendi. İlk önce 15 mL DMF içinde 10 dk karıştırılarak çözüldü, ardından 65 mL EG (toplam mol oranının 350 katı) içinde 20 dk manyetik balık yardımıyla karıştırıldı. Sistem hava ortamından izole edilerek argon gazı altında uygun miktarda NaOH (15 kat) ve PVP (5 kat) damlatıldı. Sistem oda sıcaklığından 120 °C'e ulaştığında indirgeme ajanı NaBH₄ (20 kat) yavaşça damlatıldı. Sistemin sıcaklığı 160 °C' ye ulaştığında 1 saat beklemeye bırakıldı. Ardından sistem argon gazı altında hızlıca soğutularak ayırma hunisinden 13 ml' lik tüplere alınıp etanol ve diklorometan ile yıkama işlemi yapıldı. Yıkama işleminden sonra sekiz kez 9000 rpm' de 6 dk santrifüj yapılarak ve kuruması için fırına bırakıldı.

Bu malzemelerin üretiminin ardından ayrı ayrı Pt ve Cu oranı sabit diğer serilerin (Etiket PCN-YS) sentezlenmesinde EG oranı 5 kat oranından 3 kat oranına düşürüldü. Ayrıca Y sıcaklığı 170 °C' ye ve Z bekleme süresi 90 dk olarak seçildi. Üçlü yeni seri PtCuNi nano alaşımlarının sentezine yönelik standart bir prosedürde, hedeflenen orana karşılık gelen miktarlarda Cu(acac)₂, Ni(acac)₂ ve Pt(acac)₂, 30 ml DMF ve 70 ml EG içerisinde kuvvetli manyetik karıştırma ile dağıtıldı. Daha sonra NaOH ve PVP eklenerek karışım, bir Ar gazı altında oda sıcaklığında 25 dakika karıştırıldı. Elde edilen homojen çözelti sıcaklığı 120 °C'ye ulaştığında NaBH₄ yavaşça damla damla eklendi. Siyah homojen çözelti 175 °C'de 90 dakika karışmaya bırakıldı. Reaksiyondan sonra, sıcak çözelti hızla 40 °C'nin altına soğutuldu. PtCuNi nano alaşımları, yeterli miktarda etanol/diklorometan kullanılarak sekiz kez santrifüj yapıldı. Ardından fırına 24 saat 55 °C'de kuruması için bırakıldı.

3.1.3. Karbon Destekli Üçlü PtCuNi nanoparçacıkların Sentezlenmesi

Karbon siyahı 1 mg/ml konsantrasyonda izopropil alkol içinde çözüldü. Ayrıca, hazırlanan PtCuNi nano alaşımları ayrı bir tüpte istenen %20 ağırlık yüklemesiyle etanolde çözüldü ve iki karışım 40 dakika boyunca sonikasyona tabi tutuldu. Bu iki karışım 100 ml'lik bir beherde

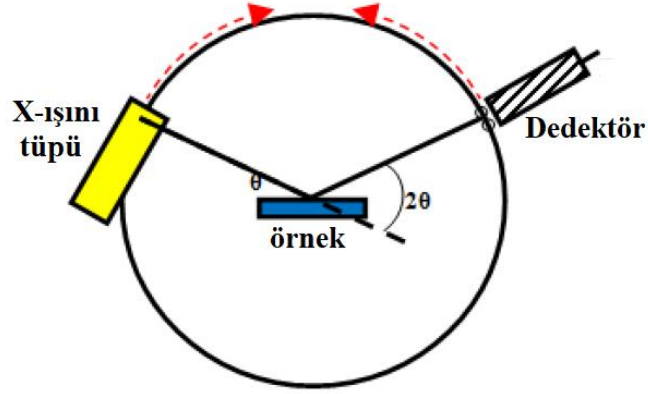
birleştirildi ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 20 saat boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra karıştırmaya 60 °C’de 4 saat devam edildi. Karışım etanol ile yıkandı ve 9000 rpm’de 6 dakika boyunca santrifüj edildi. Karbon destekli PtCuNi nano alaşımı 55 °C’lik bir fırında bir gece boyunca kurumaya bırakıldı.

3.2. Karakterizasyon Yöntemleri ve Analizleri

Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin yapısal özelliklerini incelemek amacıyla çeşitli karakterizasyon tekniklerinden yararlanıldı. Kristal yapı analizleri için X-ışını kırınımı (XRD, PANalytical Empyrean), yüzey morfolojisi ve mikro yapı incelemeleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM, FEI Quanta FEG 650) kullanıldı. Ayrıca, enerji saçılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS, FEI Quanta FEG 650) ile elementel analiz gerçekleştirildi. Üçlü PtCuNi nanoalaşımlarının morfolojisini ve boyutunu analiz etmek için 120 kV’da çalışan Hitachi HT7700 geçişli elektron mikroskobu (TEM) kullanıldı. Yüksek parlaklıklı soğuk alan emisyon tabancası (FEG), yüksek stabiliteli otomatik sapma düzelticisi ile donatılmış ve 200 kV hızlandırma voltajında çalıştırılan Hitachi HF5000 ile yüksek çözünürlüklü HRTEM görüntüleri elde edildi. Kaplama ajanı ile NP’ler arasındaki etkileşimi belirlemek amacıyla Jasco FT/IR-6700 Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopi cihazı kullanıldı. Ayrıca, malzemenin kimyasal durumlarını ve yüzey bileşimini incelemek için 1486.6 eV enerjili Thermo K-Alpha radyasyonu ile X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) uygulandı. Katalitik performans analizleri Gamry 1010E model Potansiyostat/Galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Numunelerin manyetik özellikleri ise fiziksel özellikler ölçüm sistemi (PPMS, Quantum Design DynaCool) ile belirlendi.

3.2.1. X-ışını Kırınımı (XRD) ve Rietveld Düzeltme Analizi

X-ışını kırınımı (XRD), bir numune hakkında kristalografik yapı, kristal boyut, kimyasal bileşim, stres, gerilim, d-mesafesi ve örgü parametreleri gibi bilgileri ortaya çıkarabilen bir ölçüm tekniğidir. Tipik bir X-ışını kırınımı, bir X-ışını kaynağı, bir numune tutucu ve kırınan ışınları toplamak için bir X-ışını dedektöründen oluşur. Bir katot ışın tüpü, tek renkli X-ışınları üretmek için filtrelenen ve incelenen numuneye yönlendirilen dar bir ışın üretmek için kolime edilen X-ışınları üretmek için kullanılır. X-ışınları numunenin iç kristal düzlemlerinden atomlar tarafından kırınıldığında küresel bir dalga yayılır. Farklı saçılma merkezlerinden gelen küresel dalgalar, yapıcı veya yıkıcı şekilde girişim yapar. X-ışınları numuneyi 2θ açısı aralığında tarayarak, kafesin tüm olası kırınım yönleri toz malzemenin rastgele yönelimlerinden elde edilebilir (Şekil 3.2).

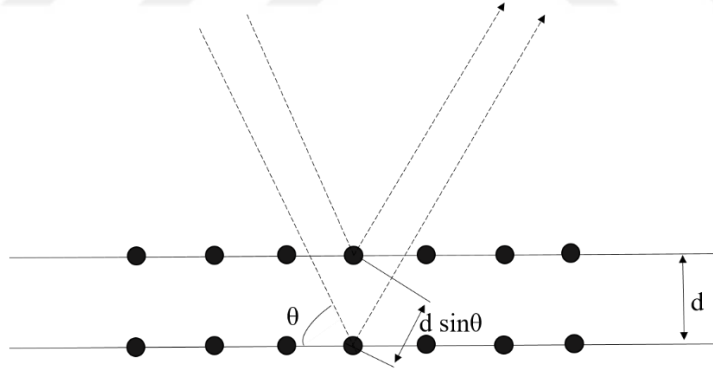


Şekil 3.2. X-ışını difraktometresinde yansıyan X-ışınlarının tespiti (Deepchand, 2021)

Belirli bir numune için X-ışınlarının kırınımı, benzersiz kristal yapıların tanımlanmasını sağlayan Bragg yasasına göre gerçekleşir (Azarof, 1974; Bernard, 1956). Bragg yasasının görsel bir gösterimi Şekil 3.3’de gösterilmektedir.

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1’de, λ , X ışınlarının dalga boyu, d düzlemler arası mesafe, n kırınım düzeni ve θ olay ışını ile kristal düzlemi arasındaki açıdır.



Şekil 3.3. Kristal düzlemlerden Bragg kırınımının d aralığı ile gösterimi

Scherrer denklemi, kırınım tepelerinin genişliğini numunedeki kristallerin boyutuyla ilişkilendirilerek kristalin boyutunu yaklaşık olarak belirlemek için kullanılır (Patterson, 1939; Scherrer, 1912). Şöyle yazılır:

$$\tau = \frac{K\lambda}{(\beta - \alpha)\cos\theta} \quad (3.2)$$

τ hesaplanan kristal boyutu, K küresel parçacıklar için yaklaşık 0,94 olan boyutsal olmayan bir şekil faktörü, β bir kırınım pikinin tam genişlikteki yarı maksimum değeri ve α enstrümantal genişleme için bir düzeltme faktörüdür. Scherrer denkleminin birkaç sınırlaması vardır. Çok kristalli bir numunede, daha büyük parçacıklardan kaynaklanan bağıl yoğunluklar sinyale hakim olur ve Scherrer denklemi daha büyük boyutlara doğru eğimli olur. Scherrer formülü çoğunlukla düzgün, monodispers tek kristal nanoparçacıklardan oluşan bir numune durumunda iyi bir tahmin verir. Bu nedenlerden dolayı, Scherrer boyutu numuneleri nitel olarak karşılaştırmak için yaklaşık bir yöntem olarak düşünülmelidir.

Bu tez çalışmasında, hazırlanan toz numunelerin karakterizasyonu için Cu-K α radyasyonu ($\lambda = 1.5418$ Å) kullanan bir PANalytical-Empyrean X-ışını difraktometresi ile 20 ile 120 arasında ölçüldü. Bragg-Brentano geometrisi kullanılarak 45 kV voltaj kullanılarak ve 40 mA tüp akımı kullanılarak gerçekleştirildi.

Rietveld Düzeltme Analizi

Rietveld düzeltme analizi, deneysel bir desen (gözlemlenen veriler) ile varsayılan kristal yapısı ve enstrümantal parametrelere (hesaplanan desen) dayalı bir model arasındaki farkı en aza indirmek için kullanıcı tarafından seçilen parametreleri iyileştirme analizidir. Bu analiz ile örgü parametresi, d-uzay grubu, kristal boyutu ve kristal yapı belirlenir.

Rietveld düzeltme analizi, tek kristal yapı hakkında bilgi (uzay grubu, örgü parametreleri ve atomik pozisyonlar), çok fazlı bir örnek hakkında bilgi ve her fazın göreceli miktarlarını, varsayımsal bir kristal yapıyı doğrulama, örgü parametrelerini belirleme, atom pozisyonlarını, kesirli doluluğu ve termal parameter belirlenebilmektedir. Ayrıca, bu analiz yöntemi ile tek ve çok metalli NP'ler arasında karşılaştırma yapılabilir. Bu tez kapsamında, Rietveld analizi FullProof_Suite programı kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), mikrometreden nanometreye kadar çeşitli biyolojik ve sentetik malzemelerin yüzey yapısını ve kimyasını incelemek için rutin olarak kullanılır. Kullanım kolaylığı, genellikle kolay numune hazırlama ve basit görüntü yorumlama, yüksek çözünürlük, yüksek alan derinliği ve mikrokimyasal ve kristalografik analiz yapma yeteneği ile birleştiğinde, taramalı elektron mikroskobu günümüzde karakterizasyon için en güçlü ve çok yönlü tekniklerden biri haline gelmektedir. SEM, nanoyapılı malzemelerin karakterizasyonu ve nanoteknolojinin geliştirilmesi için önemli bir araçtır.

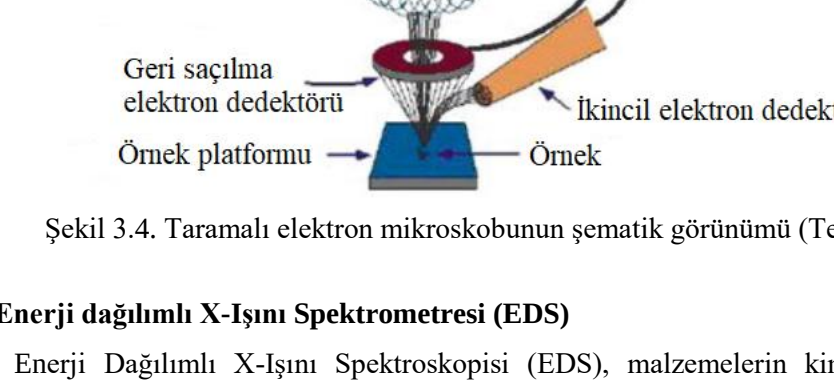
SEM görüntü oluşumunda, yüksek voltajla hızlandırılan elektronlar numune üzerine odaklanır. Bu odaklanmış elektron demeti numune yüzeyini tarar. Tarama sırasında elektron ve numune atomları arasında çeşitli girişimler meydana gelir. Bu girişimden kaynaklanan sinyaller uygun sensörler tarafından toplanır. Sinyal yükselteçlerinden geçirilen sinyaller daha sonra bir katot

Elektron ışını



Elektron

The diagram illustrates the internal components of a CRT. At the top, a red cone represents the **Elektron Tabancası** (Electron Gun), which emits an **Elektron ışını** (Electron beam). This beam passes through a green circular **Anot** (Anode). Below the anode, the beam is focused by a purple **Yoğunlaştırıcı Lens** (Focusing Lens). The beam then travels through a series of vertical lines representing the **Tarama Bobinleri** (Deflection Coils) and finally strikes the **TV Ekran** (TV Screen) at the bottom right.



Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS), malzemelerin kim

elementel analizini sağlayan analitik bir tekniktir.

69

kabuğundaki bir elektronu dışarı atarak yayar. Ardından, daha yüksek enerjili bir dış kabuk elektronu boşalan yeri doldurur ve bu süreçte enerji farkını, kaynağına özgü karakteristik bir X-ışını olarak serbest bırakır. Bu yöntem, enerji kaynağı tarafından uyarılan belirli bir numune hacminin bileşimini analiz etmeyi mümkün kılar. Spektrumdaki tepe noktalarının konumu elementi belirlerken, sinyalin yoğunluğu ise ilgili elementin konsantrasyonunu gösterir. Bu tez çalışmasında üretilen nanomalzemelerin EDS ölçümleri, EDS entegreli FEI-Quanta FEG 650 sistemi ile alındı.

3.2.4. Geçişli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçişli elektron mikroskobu (TEM), nanomalzemelerin ve dökme malzemelerin yapısını ve mikro yapısını incelemek için kullanılır. 300 nm çözünürlüğe ulaşabilen optik mikroskoplarla karşılaştırıldığında, elektron mikroskopları 2 Å kadar düşük çözünürlüklere ulaşabilir. Geçişli elektron mikroskopları, nanometre ölçekli malzemelerin boyutunu ve morfolojisini belirlemek için kullanılır. TEM ayrıca, seçili alan kırınımı yoluyla kristal kafes aralığını doğrudan belirlemek için de kullanılabilir; bu durumda, atomik aralık, numuneyle etkileşime giren elektron için kırınım ızgaraları görevi görür. Bu durumda oluşan görüntü, numunenin tek bir kristal mi yoksa farklı yönelimlere sahip çok sayıda tek kristal mi olduğuna bağlı olarak noktalar veya bir dizi halka olabilir. Halkalar veya noktalar, kristal kafesteki belirli bir atomik aralıkla ilişkilendirilebilir ve bu da kristal fazının tanımlanmasına olanak tanır (Williams ve Carter, 2009). Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu (HRTEM) ayrıca kafes düzlemlerini doğrudan görüntülemek için kullanılabilir. TEM'in ana parçaları şunlardır: (i) bir elektron akımı üreten bir elektron tabancası ve elektronları numuneye odaklayan bir kondansatör mercek sistemi, (ii) objektif mercek, hareketli bir numune tutucu ve numuneden geçen elektronları odaklayarak gerçek, oldukça büyütülmüş bir görüntü oluşturan ara ve projektör merceklerinden oluşan görüntü üreten sistem ve (iii) görüntüyü görüntülemek ve odaklamak için bir floresan ekrandan ve görüntüyü kaydetmek için bir dijital kameradan oluşan görüntü kayıt sistemi. Ek olarak, elektronların kaynaktan numuneye herhangi bir saçılmaya uğramadan ulaşabilmesi için bir vakum sistemi gereklidir (Egerton, 2005; Rose, 2016).

Bu tez çalışmasında, parçacık morfolojisini incelemek ve seçili numunelerin faz analizini gerçekleştirmek için 120 kV'da çalışan EXALENS Hitachi HT7700 geçirimli elektron mikroskobu kullanıldı. HRTEM görüntüleri, yüksek çözünürlüklü soğuk alan emisyonlu tabanca (FEG), yüksek kararlılıklı otomatik aberasyon düzeltici ile donatılmış ve 200 kV hızlandırma voltajında çalışan bir Hitachi HF5000 kullanılarak elde edildi.

3.2.5. X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS)

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), bir element analizi tekniği olup, tespit edilen elementlerin kimyasal durumu hakkında benzersiz bilgiler sunar. Bu teknik, yüzeyden yaklaşık 50-100 Å derinliğe kadar olan bir örnekleme hacmine sahiptir. Yöntem, numuneye tek renkli X-ışınları ile ışın gönderilmesiyle çalışır; bu, örnekleme hacmi içindeki elementlere ait karakteristik

fotoelektronların emisyonuyla sonuçlanır. X-ışınları, numuneye birkaç mikron derinliğe kadar nüfuz eder ve elektronları yüzeyden zorla dışarı çıkarır. Sonuç olarak, yalnızca en üstteki 100 Å derinlikteki elektronlar, XPS dedektörüne ulaşabilecek kadar enerjiye sahiptir.

XPS, tek renkli X-ışınlarına maruz bırakılan bir numuneden yayılan fotoelektronların kinetik enerjilerini ölçer. Bu yayılan elektronların enerjileri, mevcut elementlerin özelliklerini ve aynı zamanda elementlerin kimyasal bağlarını veya oksidasyon durumlarını yansıtır. Atom sayısı, yayılan elektronların miktarıyla ilişkilidir. X-ışınları birkaç mikron derinliğe kadar nüfuz edebilir, ancak sadece yüzeyin en üst birkaç nanometresinden kaçan fotoelektronlar, X-ışınlarının doğrudan iyonlaşmasıyla enerji kaybı yaşamadan dedektöre ulaşabilir.

Her bir elementin her bir yörünge seviyesi, belirli bir enerji seviyesine ve dolayısıyla elektronu atomdan çıkarmak için gereken belirli bir bağlanma enerjisine sahiptir. X ışınlarının enerjisi ($h\nu$), yayılan elektronların kinetik enerjisi (KE) ve elektronların bağlanma enerjisi (BE) aşağıdaki gibi ilişkilidir:

$$BE = h\nu - KE - \phi \quad (3.3)$$

ϕ spektrometrenin iş fonksiyonudur. Element analizi, fotoelektronların kinetik enerjisini ölçerek mümkün hale gelir. Ayrıca, elementlerin bağlanma enerjisi, bağlanma durumlarına (ve kimyasal ortamlarına) bağlı olarak biraz değiştiğinden, bir elementin bir bileşik olarak var olup olmadığı (ve ne tür olduğu) gibi bilgiler, fotoelektron tepe noktasındaki enerji kayması (kimyasal kayma) miktarından elde edilebilir. Bu tez çalışmasında üretilen nanomalzemelerin XPS ölçümleri Thermo K-Alpha X-Ray Fotoelektron Spektrometresi kullanılarak alındı.

3.2.6. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi, organik bileşiklerin nitel ve nicel analizinde kullanılarak moleküler yapı, kimyasal bağ ve moleküler çevre hakkında bilgi sağlar. Kızılötesi ışık, moleküllerin titreşim ve dönüş düzeylerini uyarır, ancak bağları kırmadan sadece titreşim genliklerini artırır. Kızılötesi soğurma, molekülün titreşim frekansı ile ışığın frekansının eşleşmesiyle gerçekleşir. FTIR spektroskopisi üç bölüme ayrılır. Yakın kızılötesi bölgesi, dalga sayısı aralığı 12800 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasındadır. Moleküllerin harmonik titreşimleri ve su, kükürt, karbondioksit gibi düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların moleküler yapıları bu bölgede incelenir. Bir organik molekül tarafından absorplanan yakın kızılötesi bölgesindeki ışınlar o molekülün vibrasyonal (titreşimsel) ve rotasyonal (dönmeye ait) enerjilerini etkiler. Orta kızılötesi bölgesi, dalga sayısı 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında olup temel titreşimlerin incelendiği bölgedir. Organik ve biyokimyasal maddelerin yapıları bu bölgede incelenir. Uzak kızılötesi bölgesi, dalga sayıları 400 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} aralığında olup metallerin, ağır atomların ve örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Metal-ametal bağları yapan inorganik bileşiklerin yapıları bu bölgede incelenir. Uzak kızılötesi bölgesindeki ışınlar sadece

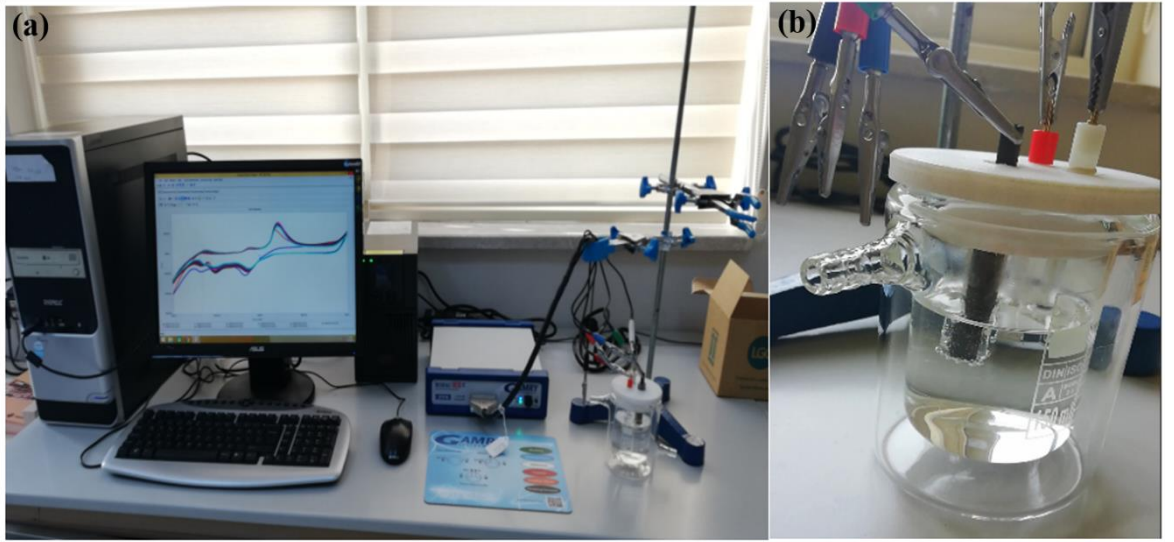
rotasyonel enerjileri etkiler. Bu tez çalışmasında yüzey kaplama maddesi (PVP) ve NP'lerin etkileşimini belirlemek için Jasco, FT/IR-6700 FTIR spektroskopisi cihazı kullanıldı.

3.3. Elektrokimyasal Ölçümler: Potantiostat/Galvonostad

3.3.1. Elektrokimyasal Hücre, Elektrotlar ve Çözeltilerin Hazırlanması

Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal ölçümler, Gamry 1010E cihazı ile oda sıcaklığında üç elektrotlu bir hücre kullanılarak yapıldı. Elektrokimyasal ölçüm sistemi ve hücrenin resmi Şekil 3.5' de gösterilmektedir. $6 \times 6 \text{ mm}^2$ platin plaka (kırmızı renk) (%99.95 saf), Ag/AgCl (beyaz renk) (3 M KCl) ve 5 mm çapında karbon çubuk (siyah renk) elektrod sırası ile karşıt, referans ve çalışma elektrotları olarak kullanıldı.

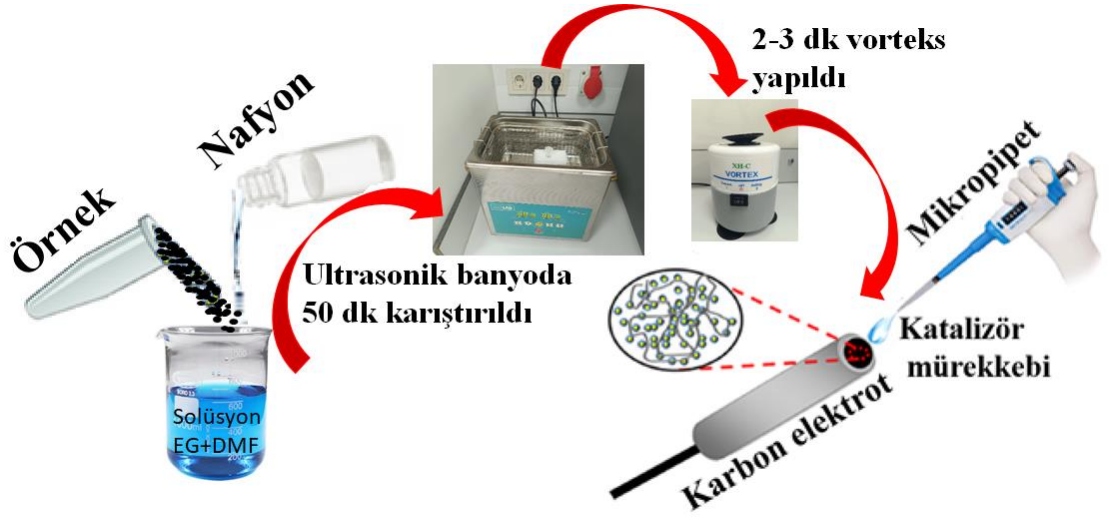


Şekil 3.5. Elektrokimyasal ölçüm sistemi

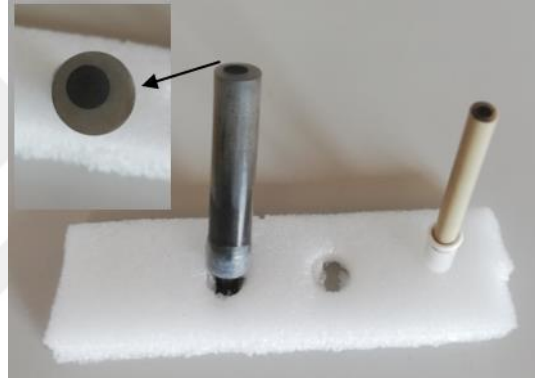
Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotlarının hazırlanması: Bunun için 3/2 oranında 3,373 g epoksi (d: $1,1 \text{ g/cm}^3$) ve 2,698 g epoksi sertleştirici (d: $1,31 \text{ g/cm}^3$) bir küçük kaptan tartılarak karıştırıldı, sonra vakum pompasında içerisinde baloncuklar kalmayacak şekilde vakumlandı. Ardından bir pipet içine karbon elektrot orta kısmında olacak şekilde bir kısıkaç yardımı ile sabitlendi. Hazırlanan epoksi karışımı karbon elektrodunun etrafını saracak şekilde eklendi. Yaklaşık 2 gün oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

Hazır olan karbon elektrotları üzerine Şekil 3.6'da gösterildiği gibi belli miktarda tartılan örnek EG, DMF ve Nafyon içinde ultrasonik banyoda yaklaşık 1 saat karışmaya bırakıldı. Ardından 2 dk vorteks işlemi yapıldı ve hazırlanan katalizör mürekkebi bir mikro pipet yardımı ile karbon elektrot yüzeyini kaplayarak şekilde damlatıldı. Daha sonra, elektrotlar yaklaşık 16 saat bir 55°C 'lik fırında kurumaya bırakıldı. Hazırlanan çalışma elektrotun resmi Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 6. Katalizör mürekkeplerinin hazırlanması (Vazhayil ve ark., 2021)



Şekil 3.7. Katalizör mürekkebi damlatılmış çalışma elektrotu

Karşıt elektrotun hazırlanması: Pt levha ($5 \times 5 \text{ mm}^2$), bakır tele preslendi ve dış kısmı epoksi ile kaplandı. Ölçümler için başka bir platin levha ile 20 mL saf su ve 20 mL Nitrik asit karışımı içerisinde bir Pt levhaya artı diğer Pt levhaya eksi uç bağlantı kabloları gelecek şekilde bağlandı ve 3V' luk potansiyel uygulandı. Pt levha yüzeylerinde baloncukların oluştuğu gözlemlendi.

Karşıt elektrotun temizlenmesi: her nanokatalizör serisi ölçümlerinden sonra Pt levha yani karşıt elektrotun oksitlerinden arındırma işlemi yapıldı. Bunun için 1:4 oranında saf su: Nitrik asit olacak şekilde bir karışım hazırlandı ve Pt levha elektrotunun sadece levha kısmı çözelti içine girecek şekilde (Çünkü epoksi yüzeyi asit içerisinde deforme olmaktadır) 5 dk bekletildi. Sonra çıkarılıp saf su ile Pt levha yüzeyi yıkandı. Ardından 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içinde Pt levha çalışma elektrotu ve karbon elektrot karşıt elektrot olacak şekilde bağlandı. 7200 s açık çevrim potansiyel eğrisi (OCP) alındı. Sonra CV ölçümü 25 mV s^{-1} tarama hızında -1,2 V ile 1,2 V potansiyel aralığında 20 döngü alındı.

Referans elektrotların hazırlanması: 20 ml 3M KCl (74,55 g/mol, 4,518 g, % 99.0)) çözeltisi hazırlandı ve referans elektrodunun çözeltisi her seri ölçüm sonrası değiştirildi. Değiştirme işlemi iki

kez içindeki çözelti değiştirilerek yapıldı. Her ölçüm sonrası da bir 15 ml'lik tüp içinde 3 M KCl çözeltisinde bekletildi.

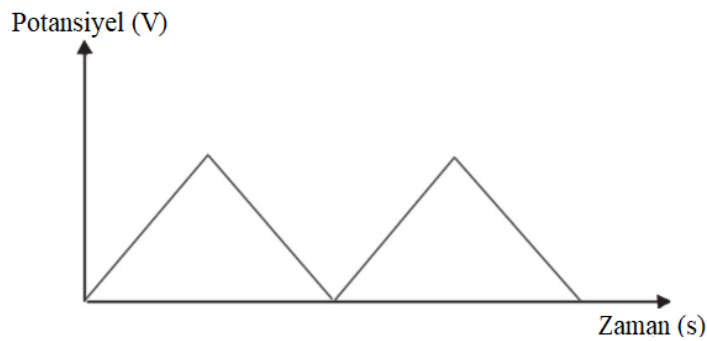
Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

0,5 M KOH çözeltisi (56,11 g/mol, % 85'lik kimyasal içinden 33,005 g ve 1000 mL ultra saf su), 1 M KOH çözeltisi (56,11 g/mol % 85'lik kimyasal içinden 66,01 g ve 1000 mL ultra saf su) ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi (98,08 g/mol, %96'lık kimyasal içinden 27,91 mL ve 1000 mL ultra saf su) kullanıldı.

3.3.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu

LSV ve CV, organik ve inorganik türlerin redoks reaksiyonlarını incelemek için en yaygın kullanılan voltammetrik tekniklerdir. Bu elektroanalitik yöntemler basit ve ucuz enstrümantasyon gerektirir ve yalnızca bir redoks sürecinin tipik elektrokimyasal miktarları hakkında değil, aynı zamanda yük transfer adımlarıyla birleştirilmiş kimyasal reaksiyonlar hakkında da bilgi sağlar. Bunun nedeni, elektrodun yüzeyini çevreleyen küçük bir çözelti tabakasında reaktif türler üretmek için bir araç olarak kullanılabilmesi ve aynı zamanda bu ürünleri içeren kimyasal reaksiyonları izlemek için kullanılabilmesidir. Dahası, ilgili tepkiler elektrot uyarımından birkaç milisaniye sonra elde edilebildiğinden, çok hızlı reaksiyonları içeren mekanizmaları incelemek için kullanılabilirler ve böylece kısa ömürlü geçici ara maddelerin bile tespit edilmesine olanak tanırırlar.

LSV ve CV teknikleri 1950'lerin başında önerildi ve o yıllarda yalnızca en basit tepkileri rasyonalize edebilen bazı teorik yaklaşımlar geliştirildi. CV, ilk olarak Kemula (Kemula ve Kublik, 1958) tarafından tanıtılan ve daha sonra anodik oksidasyonları araştırmak amacıyla katı elektrotlarda yaygın olarak uygulanan popüler bir elektrokimyasal ölçümdür (Adams, 1968). CV, döngüsel bir dalga formu potansiyelinin çalışma elektroduna uygulandığı bir potansiyodinamik elektrokimyasal ölçüm türüdür, potansiyel üçgen şeklindedir ve Şekil 3.8'de gösterildiği gibi zamanla doğrusal olarak değişir. Bu zamanla voltajdaki değişimin eğimi tarama hızı (V/s) olarak adlandırılır; başlangıç potansiyelinden son potansiyele kadar taradıktan sonra bir döngü tamamlanır. CV ölçümünün sonuçları, genellikle elektrot reaksiyonunun geri dönüşümlülüğünü tahmin etmek ve ara ürün veya yeni faz oluşumunu öngörmek için kullanılan bir akım-potansiyel eğrisinde çizilebilir (Bard ve Faulkner, 1980).

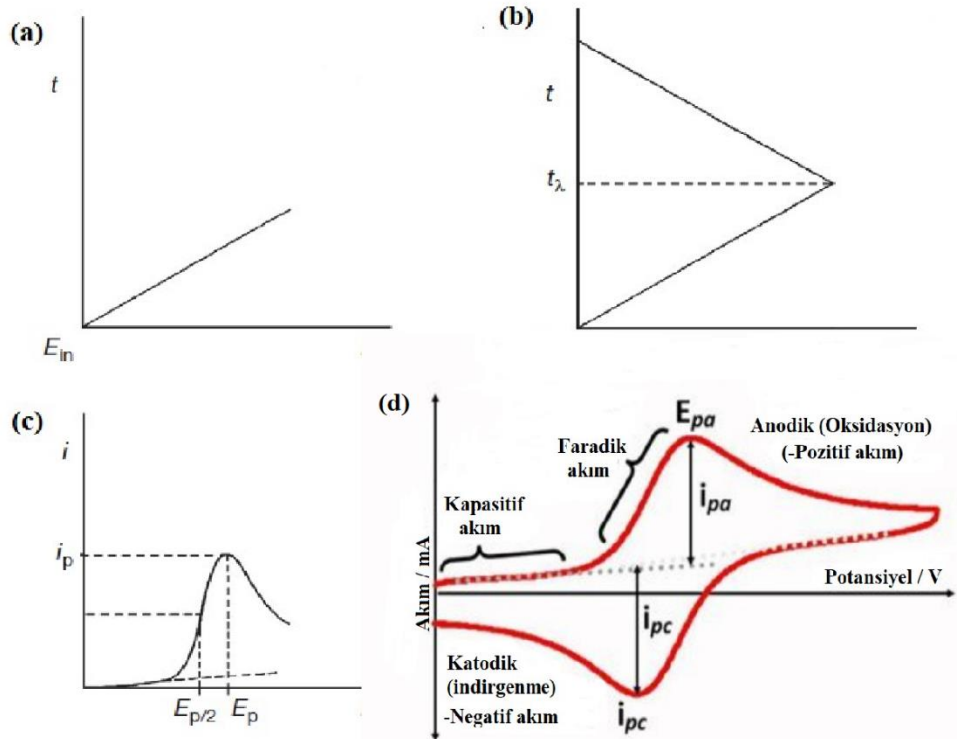


Şekil 3.8. Döngüsel voltametri potansiyel dalga formu (Ross, 2016)

LSV, elektrotlara artan doğrusal bir potansiyel uygulama ve uygulanan potansiyele karşı akımı veya akım yoğunluğunu kaydetme yöntemidir (Inaba, 2006; Bard ve Faulkner, 2000). LSV’de, küçük sabit bir 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 transferi yalnızca difüzyon yoluyla gerçekleşebilir. Çalışma elektrodu potansiyeli, Şekil 3.9(a) grafiğinde gösterildiği gibi, zamanla doğrusal olarak değişir. Elektrot reaksiyonunun gerçekleşmediği bir potansiyelden başlar ve analit indirgemesinin (daha negatif değerler) veya oksidasyonunun (daha pozitif değerler) gerçekleştiği potansiyellere doğru hareket eder. Uygulanan anlık potansiyel daha sonra Eşitlik (3.4)’deki gibi yazılabilir:

$$E_t = E_{baş} + vt \quad (3.4)$$

Burada E_t , anlık zaman t ’deki elektrot potansiyelidir, $E_{baş}$ başlangıç potansiyelidir ve v , tarama (veya süpürme) hızıdır, yani potansiyel değişiminin sabit hızının mutlak değeridir, dE/dt . İşaret, potansiyel tarama yönüne (anodik taramalar için pozitif ve katodik taramalar için negatif) bağlıdır. Akım tüm deney boyunca kaydedilir ve ortaya çıkan akım-potansiyel eğrisi (voltamogram), Şekil 3.9(c)’deki grafikte gösterilen tipik şekli gösterir ve ayrıca ana parametreleri gösterir. Bunlar şunlardır: i_p = tepe akımı, yani maksimum akım değeri; E_p = tepe potansiyeli, yani i_p ’ye karşılık gelen potansiyel; ve $E_{p/2}$ = yarı tepe potansiyeli, yani $i = i_{p/2}$ ’deki potansiyeldir.



Şekil 3.9. Doğrusal tarama (a,c) ve döngüsel (b,d) voltametri için potansiyel dalga formları ve bunlara karşılık gelen voltamogramlar (Bontempelli ve ark., 2018)

E_p , söz konusu analitin doğası hakkında bilgi sağlarken, i_p , analit konsantrasyonu, elektrokimyasal işlemde yer alan elektron sayısı ve olası eşleşmiş kimyasal reaksiyonların varlığı hakkında bilgi sağlar. Elektrot potansiyeli, yük transferinin gerçekleşmediği bir bölgede tarandığı sürece (başlangıç potansiyeli ($E_{baş}$)'den tepe şeklindeki tepkinin yükselen kısmına kadar), yalnızca küçük bir kapasitif akım kaydedilir çünkü potansiyel değişimi, elektrot yüzeyine yakın iyonların ve moleküllerin yönelimlerini değiştirmesine neden olur. Bu nedenle, elektrot-çözelti ara fazı bir kapasitör gibi davranır. Potansiyel, elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği bölgeye ulaştığında, maksimum değere ulaşılan kadar keskin bir şekilde artan bir faradik akım kaydedilir; bundan sonra faradik akım sürekli olarak azalır. Böyle bir tepe şekli, potansiyelin oluşumu için giderek daha uygun hale gelmesiyle artan elektron transfer hızı ile elektrot yüzeyinden giderek artan bir mesafede depolarizatörün kademeli olarak tükenmesiyle oluşan difüzyon tabakasının artan kalınlığı arasındaki rekabetten kaynaklanır. Elektron transferinin artan hızı, voltamogramın yükselen kısmında baskın hale gelirken, depolarizatör tükenmesi inen dalda etkili olur. Sonuç olarak, tepe akımı, bu karışık etkilerin dengelendiği bir potansiyelde kaydedilir; bu potansiyel, elektrot yüzeyindeki analit konsantrasyonunun sıfıra düşmediği noktadır.

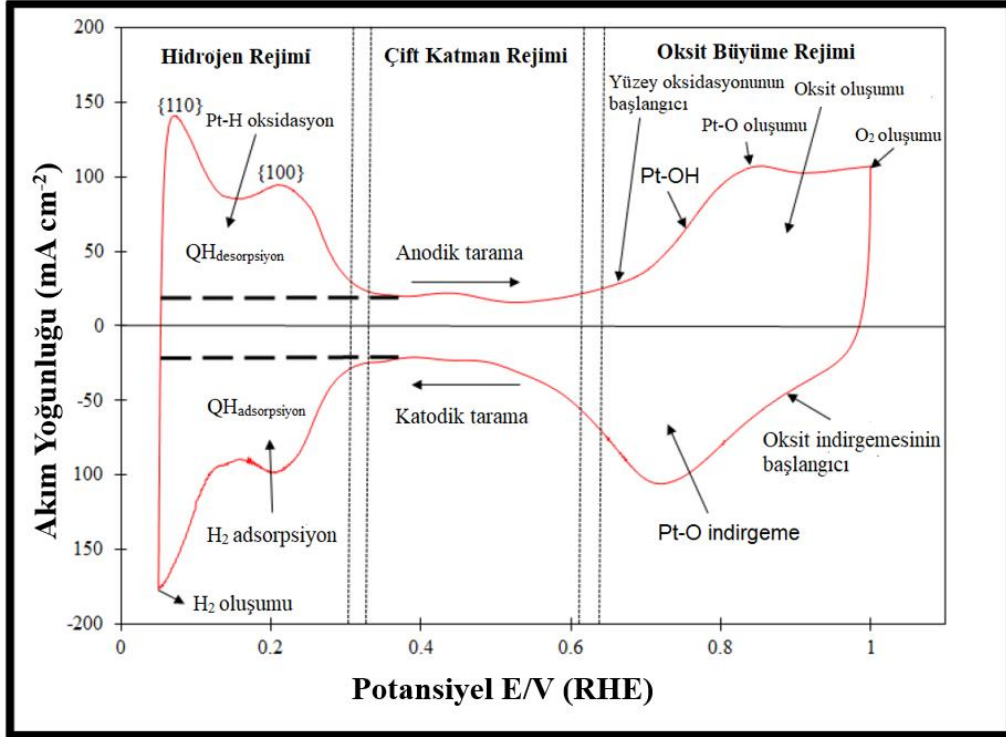
CV'deki çalışma elektroduna uygulanan voltaj dalga formu, Şekil 3.9(b) grafiğinde gösterilmektedir. t_λ 'den önce, elektrot potansiyeli LSV'deki gibi zamanla doğrusal olarak değiştirilirken, t_λ 'de potansiyel tarama yönü tersine çevrilir, böylece dalga formu iki zıt doğrusal taramanın birleşimi haline gelir. Anahtarlama potansiyeli E_λ , aslında hem ileri tarama için son potansiyel hem de geri tarama için başlangıç potansiyelidir. Sonuç olarak, ileri taramada çalışma elektroduna uygulanan potansiyel bir kez daha Eşitlik (3.4) ile tanımlanırken, geri tarama için $E_t(t_\lambda < t < 2t_\lambda)$ Eşitlik (3.5) ile verilir:

$$E_t = E_{baş} + vt_\lambda \mp v(t - t_\lambda) = E_{baş} \pm 2vt_{\lambda \mp vt} \quad (3.5)$$

Bu denklem, CV'de en yaygın olarak benimsenen simetrik üçgen dalga biçimlerine uygulanır. Bu üçgen dalga biçimi, bir voltamogramı kaydetmek için gereken süre boyunca her ikisi de kararlı olan ortakları içeren elektrokimyasal süreçleri araştırmak için benimsendiğinde, geri taramada meydana gelen elektrot reaksiyonu, elektrot yüzeyini çevreleyen çözelti tabakasında hala mevcut olan ileri taramada elektro-üretilen türleri içerir, böylece ileri reaksiyona simetrik elektrot reaksiyonu gerçekleşir. Sonuç olarak, Şekil 3.9(d)'daki alt grafikte gösterildiği gibi, başlangıç türlerinin yenilenmesi nedeniyle ileri tepe ile geri tepe ilişkilendirilir. Yukarıda benimsenen gösterimle uyumlu olarak, i_{pf} , i_{pb} , E_{pf} ve E_{pb} (f = ileri; b = geri) döngüsel voltamogramlarda tanımlanır.

CV, metal yüzeyleri karakterize etmek ve elektrolit çözeltisindeki elektrokatalizörlerin performansını araştırmak için iyi bilinen bir tekniktir. Karbon destekli elektrokatalizörler için, metal yüzey özelliklerinin detaylı incelenmesi asidik ortamda gerçekleştirilir. Şekil 3.10, argonla

temizlenmiş asidik ortamda yüksek yüzeyli bir karbon siyahı (Vulcan XC-72R) üzerinde desteklenen Pt bazlı elektrokatalizörün tipik bir CV'sini göstermektedir. CV eğrisi üç bölgeye ayrılır: (1) hidrojen rejimi, (2) çift katman rejimi ve (3) oksit büyüme rejimi.



Şekil 3.10. Ar ile doyurulmuş 0,1 M HClO₄ ortamında Pt/C katalizörünün tipik CV eğrisi (Jerkiewicz ve ark., 2004)

- (1) Hidrojen bölgesi: Bu bölge, hidrojenin elektrokatalizör yüzeyine düşük potansiyel birikimi (H_{upd} bölgesi) ile karakterize edilir; burada H_{upd} bölgesi, işlem geri dönüşümlü olduğu için yüzeyde adsorbe/desorbe edilen hidrojeni temsil eder. 0,3 V'dan daha düşük potansiyellerde (standart hidrojen elektroduna, SHE'ye kıyasla) desorpsiyon işlemi (anotsal tarama) sırasında, düşük potansiyelde biriken H_{suda} iyonları oksitlenir ve adsorbe edilen hidrojen, katalizör yüzeyinden asidik elektrolite desorbe edilir.



Elektrokatalizörlerin yapısına bağlı olarak, hidrojen desorpsiyonu farklı Pt katalizör yüzey bölgelerinde meydana gelir ve belirgin hidrojen zirveleri ile sonuçlanır. (110) yüzey bölgelerinde hidrojen güçlü bir şekilde bağlanırken, (100) yüzey bölgelerinde bağlanma zayıftır. Katot taraması sırasında, hidrojen adsorpsiyonu esas olarak (110) ve (100) yüzey bölgelerinde gerçekleşir. Bu yüzey bölgeleri, anodik tarama sırasında elde edilen zirvelere karşılık gelir. Bu nedenle, elektrolit içindeki H^+_{suda} indirgenmesi, 0,3 V'dan daha düşük potansiyellerde adsorbe edilen hidrojen atomlarını (H_{ads}) oluşturur (Zhang, 2008):



Sistemin potansiyel tarama yönü (katodik tarama), hidrojen oluşumu başlamadan önce kapatılır. Potansiyel sıfıra (ve daha negatif değerlere) yaklaştığında, hidrojen oluşumu aşağıdaki gibi gerçekleşir:



- (2) Çift katmanlı kapasitif bölge: Platin elektrotlarda çift katmanlı kapasitif bölge genellikle yaklaşık 0,4 V ile 0,6–0,7 V (RHE'ye göre) arasında gözlenir. 0,7–0,8 V civarında ise yüzey oksidasyonu başlar. 0,25 V – 0,7 V (veya 0,8 V) arasındaki akım azalması, çift katmanlı yüklenme ile ilişkilidir ve bu süreç, H_{ads} uzaklaştırılması, anyonların ve su moleküllerinin adsorpsiyonu gibi olaylardan kaynaklanır. Bunu, katalizör aktif bölgelerinde OH_{ad} türlerinin oluşumu izler. 0,7–0,8 V'un altında ise katalizör yüzeyinde anlamlı miktarda oksit veya hidroksil oluşumu beklenmez. Bununla birlikte, çift katmanlı bölgenin genişliği; akım yoğunluğu, tarama hızı (elektrot kapasitansı) ve elektrotun gerçek yüzey alanı gibi parametrelerle ilişkilidir (Bard and Faulkner, 1980).
- (3) Oksit büyüme bölgesi: Metal yüzeylerin elektrokimyasal oksidasyonu, oksijen moleküllerinin doğrudan kemisorpsiyonu veya asidik sulu ortamda suyun oksidasyonu yoluyla gerçekleşir. Bu yüzey oksitleri ve oksijen içeren ara kısımlar, elektrokatalizörlerin ORR üzerindeki işlevselliğini engeller. Metal yüzeylerdeki oksit büyümesi, reaksiyon mekanizmasını ve kinetiğini şu şekilde etkiler:
 - (a) Yüzey Yapısının Değişmesi: Oksitlerin birikmesi, yüzey yapısını değiştirerek, oksijenin yüzeyle etkileşim kapasitesini kısıtlar ve ORR'nin verimliliğini düşürür.
 - (b) Elektron Aktarımı ve Reaksiyon Hızı: Oksit katmanları, elektron transferini engelleyerek reaksiyon hızını yavaşlatır, çünkü oksijenin indirgenmesi için gerekli olan elektronlar yüzeyde etkili bir şekilde aktarılmayabilir.
 - (c) Aktif Yüzey Alanının Azalması: Yüzeyde oksitlerin oluşumu, aktif yüzey alanını azaltır ve bu da katalitik aktivitenin düşmesine neden olur.
 - (d) Reaksiyon Ara Ürünlerinin Birikmesi: Oksitler ve ara ürünler, ORR'nin ilerlemesini engelleyerek, reaksiyonun tam olarak gerçekleşmesini zorlaştırır.

Kronoamperometri

Kronoamperometri, çalışma elektroduna kare dalga biçiminde bir potansiyel uygulanarak, zamana bağlı olarak elektrot akımının ölçülmesi esasına dayanan bir tekniktir (Guy ve Walker,

2016). Ölçülen akım, analitin çözeltiden çalışma elektrodu yüzeyine difüzyonuyla değişiklik gösterir. Bu yöntem, elektrot üzerinde gerçekleşen difüzyon kontrollü süreçleri incelemek amacıyla akım-zaman bağımlılığını ölçmek için yaygın olarak kullanılır. Akım, çözeltideki analitin konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Kronoamperometri, analit veya biyoreseptörün etiketlenmesini gerektirmeyen hassas bir tekniktir ve pek çok çalışmada bağımsız olarak ya da CV gibi diğer elektrokimyasal yöntemlerle birlikte uygulanmaktadır. Bu tez çalışmasında, hazırlanan nanokatalizörlerin katalitik özelliklerini incelemek amacıyla Gamry Interface 1010E Potansiyostat/Galvanostat ölçüm sistemi kullanılmıştır.

3.4. Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS)

PPMS, malzemelerin manyetik, elektriksel ve termal özelliklerinin incelenmesinde kullanılır. Manyetik maddelere dışardan bir manyetik alan uygulandığında madde içerisinde bir mıknatıslanma oluşur. Maddenin alana karşı duyarlılığına manyetik duygunculuk denir. Ayrıca, mıknatıslanmaya sıcaklığında etkisi vardır. Sıcaklığa bağlı $M(T)$ ölçümleri alınarak kritik geçiş sıcaklıkları belirlenir. Bu kritik sıcaklık (T_c) altında ve üstünde farklı malzemeler farklı manyetik davranış sergilemektedir. Kritik sıcaklık geçişlerine bağlı olarak farklı sıcaklıklarda $M(H)$ ölçümleri alınarak malzemelerin manyetik özellikleri incelenmektedir.

PPMS DynaCool, herhangi bir sıvı kriyojene ihtiyaç duymadan Fiziksel Özellik Ölçüm Sisteminin tüm yeteneklerini sağlayan tamamen yeniden tasarlanmış bir cihazdır (Şekil 3.11). Sistem, hem süperiletken mıknatıs hem de sıcaklık kontrol sistemi için tek, iki aşamalı bir darbe tüplü kriyo soğutucu kullanır ve aynı anda daha düşük bakım maliyetleri sağlayan numune ölçümleri için verimli, düşük titreşimli bir ortam sağlar.



Şekil 3.11. Quantum Design- PPMS DynaCool-9 model PPMS ölçüm sistemi

Bu tez çalışmasında Quantum Design - PPMS DynaCool-9 model, 1,8 - 400 K sıcaklık aralığında ölçümler yapılabilen ve malzemelere ± 9 T değerine kadar manyetik alan uygulanabilen PPMS sistemi kullanıldı.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, tez kapsamında sentezlenen ikili PtNi, PtCu ve NiCu ve üçlü PtNiCu NP'lerin yapısal, morfolojik, elektrokatalitik ve manyetik ölçüm sonuçlarından elde edilen verilerin analizleri yapıldı.

- Bölüm 4.1'de ikili PtNi, PtCu ve NiCu nanomalzemelerin yapısal, morfolojik, katalitik ve manyetik özellikleri karşılaştırılarak tartışıldı. İkili PtM (M: Cu ve Ni) ve NiCu nanomalzemeler için X ve Y sıcaklığı belirlendi.
- Bölüm 4.2'de üçlü PtCuNi nanomalzemelerin yapısal, morfolojik, katalitik ve manyetik özellikleri karşılaştırılarak tartışıldı ve üçlü PtCuNi seri nanomalzemeler için en uygun X ve Y sıcaklığı belirlendi. Katalitik özellikleri bazik ortamda HER için incelendi.
- Bölüm 4.3'de farklı oranlarda yeni üçlü PtCuNi nanomalzemeler için en uygun X ve Y sıcaklığı belirlendi ve üçlü PtCuNi nanomalzemelerin yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri karşılaştırılarak tartışıldı. Katalitik özellikleri asit ve baz ortamında HER ve OER için incelendi.
- Bölüm 4.4'de karbon siyahı destekli PtCuNi/C nanomalzemelerin yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri karşılaştırılarak tartışıldı. Katalitik özellikleri asit ortamında ORR ve OER için incelendi.
- Bölüm 4.5'de karbon siyahı destekli PtCuNi/C nanomalzemelerin yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri karşılaştırılarak tartışıldı. Katalitik özellikleri asit ve baz ortamında HER için incelendi.

Sentezlenen nanomalzemelerin yapısal özellikleri için XRD, morfolojik özellikleri için TEM) ve SEM, element özellikleri için EDS, XPS ve FTIR, katalitik özellikleri için Potantiostad/Galvonostad, manyetik özellikleri için PPMS kullanıldı.

4.1. PtM (M: Cu ve Ni) Nanomalzemelerin Yapısal, Morfolojik, Katalitik ve Manyetik

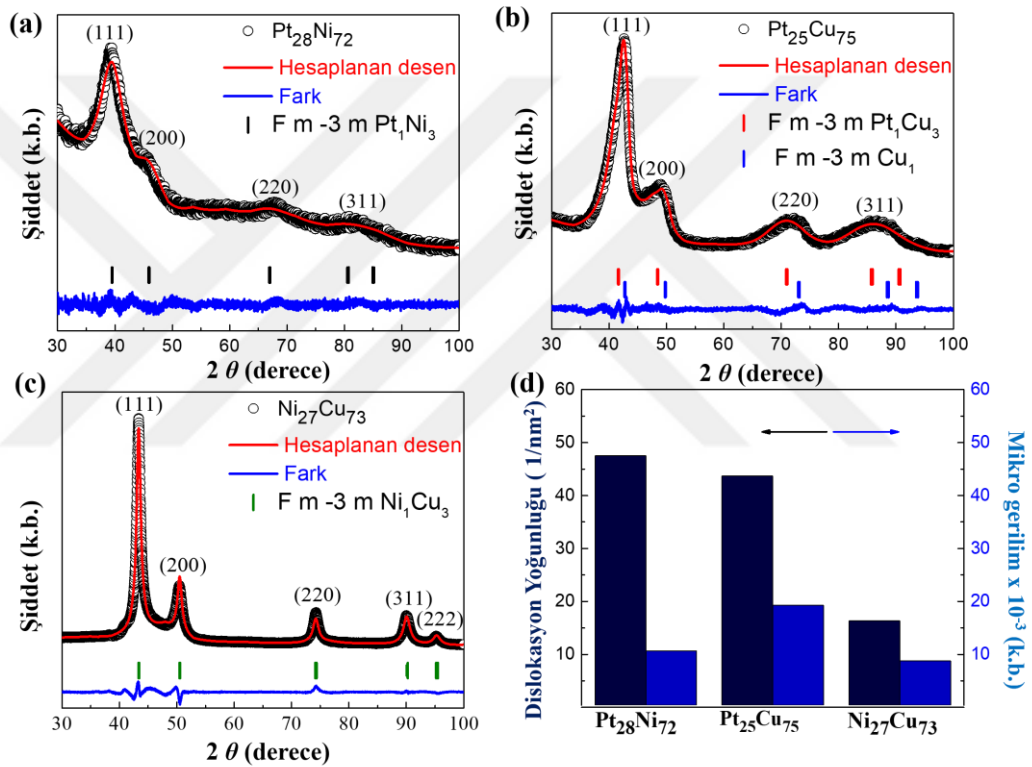
Özelliklerinin İncelenmesi

Bu bölümde, modifiye edilmiş poliol yöntemiyle sentezlenen ikili PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerin yapısal, morfolojik, katalitik ve manyetik özellikleri karşılaştırmalı olarak tartışıldı. Malzemelerin katalitik performansları ise bazik ortamda hidrojen evrim reaksiyonu (HER) açısından değerlendirilecektir.

4.1.1. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerin Yapısal Analizleri

Pt₂₈Ni₇₂, Pt₂₅Cu₇₅ ve Ni₂₇Cu₇₃ NP'lerin yapısal özellikleri, $2\theta = 30^\circ - 100^\circ$ aralığında XRD verileri ve FullProf Suite kullanılarak Rietveld düzeltme analizi kullanılarak belirlendi.

Şekil 4.1 (a-c), sırasıyla $Pt_{28}Ni_{72}$, $Pt_{25}Cu_{75}$ ve $Ni_{27}Cu_{73}$ NP'lerin deneysel verilerini (siyah daireler), hesaplanan desenlerini (kırmızı çizgi), farkını (mavi çizgi) ve Bragg konumlarını göstermektedir. Şekil 4.1 (d) ise $Pt_{28}Ni_{72}$, $Pt_{25}Cu_{75}$ ve $Ni_{27}Cu_{73}$ NP'lerin dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerilim bar grafiğini göstermektedir. Şekil 4.1 (a)'da görüldüğü gibi, $2\theta = 39,4^\circ, 45,9^\circ, 66,9^\circ$ ve $80,5^\circ$ 'deki kırınım tepeleri, yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdaki Pt_1Ni_3 NP'lerin (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu pik tepeleri saf Pt'nin pik tepelerinden daha yüksek 2θ açı değerlerine kaymaktadır. Bu, Pt atomlarının Ni atomlarıyla yer değiştirmesi üzerine kafes aralığının daralmasından kaynaklanmaktadır ve Pt_1Ni_3 NP'lerin alaşım yapılarını doğrulamaktadır (Cai ve ark., 2018).



Şekil 4.1. (a-c) XRD profilleri ve Rietveld düzeltme analizi: deneysel veriler (siyah daireler), hesaplanan desen (kırmızı çizgi), fark (mavi çizgi) ve sırasıyla $Pt_{28}Ni_{72}$, $Pt_{25}Cu_{75}$ ve $Ni_{27}Cu_{73}$ NP'lerinin Bragg konumu ve (d) $Pt_{28}Ni_{72}$, $Pt_{25}Cu_{75}$ ve $Ni_{27}Cu_{73}$ katalizörlerinin dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerilim bar grafiği

Şekil 4.1 (b), alt alaşım kümelerine ayrılmış NP'ler nedeniyle iki baskın faz sergileyen $Pt_{25}Cu_{75}$ katalizörünün XRD profilini göstermektedir. $2\theta = 42,3^\circ, 49,3^\circ, 72,3^\circ, 87,5^\circ$ ve $94,76^\circ$ 'de gözlemlenen pik tepeleri, fcc Pt_1Cu_3 ve Cu_1 fazlarının sırasıyla (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Literatürde, PtCu alaşımının en kararlı yapısının Pt_1Cu_3 olduğu bildirilmiştir (Hodnik ve ark., 2014; Song ve ark., 2020; Gong ve ark., 2021). $Cu_{73}Ni_{27}$ alaşımının (111), (200), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine karşılık gelen 2θ açıları $2\theta = 43,3^\circ, 50,5^\circ, 74,2^\circ, 89,9^\circ$ ve $95,2^\circ$ 'dir. Ahmed ve ark (2008), ikili Cu-Ni alaşımlarının (Cu_1Ni_3 , Ni_1Cu_3 ve $CuNi$)

çeşitli kristal oluşumlarının fcc yapı sergilediğini bildirdi. Şekil 4.1 (c), literatürle uyumlu olarak fcc Ni_1Cu_3 fazına sahip $\text{Cu}_{73}\text{Ni}_{27}$ alaşımının kristal oluşumunu göstermektedir. Ni ve Cu'nun atom yarıçapı Pt'den daha küçük olduğundan, Pt atomları arasına daha fazla atom yerleşebilir ve bu da benzer bir yapı ile sonuçlanır. Pt ve Ni kafesine giren daha küçük Cu atomları kafes büzülmesine ve strese neden olur.

Çizelge 4.1'de Rietveld düzeltme analiziyle elde edilen uzay grubu, d-mesafesi, örgü parametreleri ve hesaplanan kristal boyutu verilmektedir. Tüm alaşımların d-mesafesi ve örgü parametreleri bileşim oranıyla kontrol edilebilir. Saf Pt, Ni ve Cu için örgü parametreleri sırasıyla 3.923, 3.5238 ve 3.6150 Å'dur (Cao ve ark., 2014). XRD tepe kayması, PtNi ve PtCu NP'lerinde Pt içeriğinin azalmasıyla birlikte kafes parametresinin $a = b = c = 3.8091$ Å'dan $a = b = c = 3.7586$ Å'ya düştüğünü göstermektedir. Benzer bir davranış PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerinin d-mesafesi için de gözlemlendi. Kristalin birim hacim başına dislokasyon sayısı, kristal boyutunun ters karesi ($1/d^2$) ile hesaplanabilir. $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$, $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ ve $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ için dislokasyon yoğunlukları sırasıyla 377.02, 141.11 ve 16.31 $1/\text{nm}^2$ olarak hesaplandı. Şekil 4.1 (d)'de gösterildiği gibi yapıdaki artan Pt oranı nedeniyle hesaplanan dislokasyon yoğunluğu büyüklük sırası şu şekildedir; $\text{PtNi} > \text{PtCu} > \text{NiCu}$. Ayrıca büyük mikro gerilim değeri PtCuNP'leri için en büyük, PtNi NP'leri için ise en küçük değer bulundu. Literatürde, mikro gerilimin PtFe, PtCu ve PtNi'nin katalitik aktivitesi üzerindeki etkisi araştırıldı ve mikro gerilim PtFe ve PtCu için aktiviteyi negatif, PtNi için ise pozitif olarak etkilediği gözlemlendi. Pt kafesindeki PtFe ve PtCu parçacıkları için artan mikro gerilim, katalitik aktiviteyi azalttığı, PtNi parçacıkları için arttırıcı bir etkiye sahiptir (Westsson ve ark., 2019).

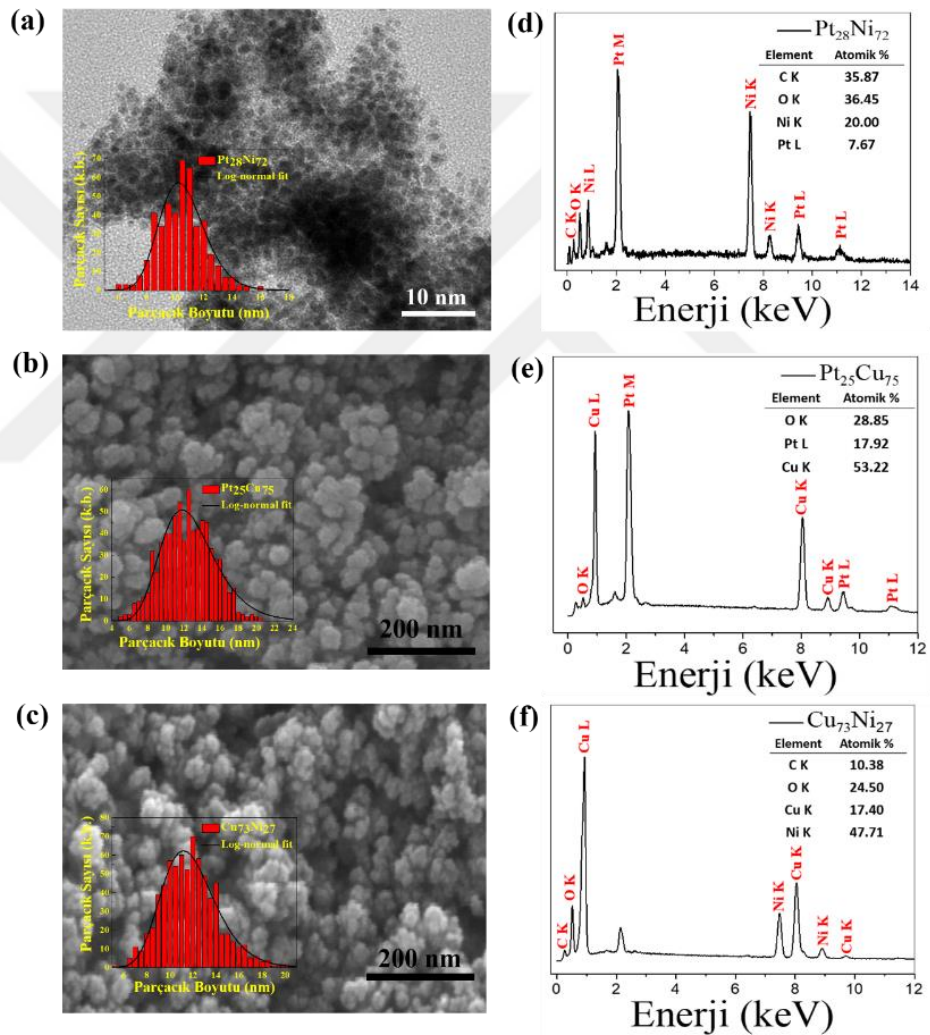
Çizelge 4.1. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerinin uzay grubu, d-mesafesi, örgü parametreleri, kristal boyutu ve ortalama parçacık boyutları

EDS analizi	Kristal oluşumu	Uzay Grubu	d-mesafesi (Å)	Örgü Parametresi (Å)	Kristal Boyutu (nm)	Parçacık Boyutu (nm)
$\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$	Pt_1Ni_3	$Fm\bar{3}m$	2,20; 1,90; 1,35; 1,15	$a=b=c=3,8091$	$1,17 \pm 0,40$	$10,46 \pm 0,03$
$\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$	Pt_1Cu_3	$Fm\bar{3}m$	2,17; 1,88; 1,33; 1,13	$a=b=c=3,7586$	$1,48 \pm 0,40$	$12,50 \pm 0,03$
	Cu	$Fm\bar{3}m$	2,12; 1,83; 1,30; 1,10	$a=b=c=3,6634$		
$\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$	Ni_1Cu_3	$Fm\bar{3}m$	2,09; 1,8; 1,2; 1,09; 1,04	$a=b=c=3,6138$	$9,61 \pm 0,68$	$11,64 \pm 0,02$

4.1.2. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerin Morfolojik Analizleri

PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerinin morfolojisi, üç nano alaşımın tümü için küresel bir yapı ortaya koyan TEM ve SEM görüntüleri kullanılarak incelendi. Bu, Şekil 4.2 (a-c)'de görüldüğü gibi, bir yüzey kaplama maddesi olarak PVP molekülünün varlığından kaynaklanmaktadır (Kaya ve ark.,

2021). Şekil 4.2 (a-c)'deki iç grafikler, yani parçacık boyutu histogramları, farklı SEM görüntülerinden yaklaşık 400-450 parçacığın analiz edilmesiyle elde edildi. Ortalama parçacık boyutu, histogramın (kırmızı çubuk) log-normal bir dağılıma fit edilmesiyle belirlendi. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerinin ortalama parçacık boyutları sırasıyla 10,46, 12,50 ve 11,64 nm olarak bulundu (Çizelge 4.1). Tüm PtNi, PtCu ve NiCu nanoalaşım bileşiklerinin stokiyometrilere EDS kullanılarak $Pt_{25}Cu_{75}$, $Pt_{28}Ni_{72}$ ve $Ni_{27}Cu_{73}$ NP'leri olarak hesaplandı (Çizelge 4.1). EDS grafiğinde gözlenen C ve O tepeleri, numune tozlarının yerleştirildiği karbon bandından ve PVP molekülünün C-O atomlarından NiCu alaşımlarının yapısında hiçbir safsızlık veya farklı faz bulunmadığını göstermektedir.

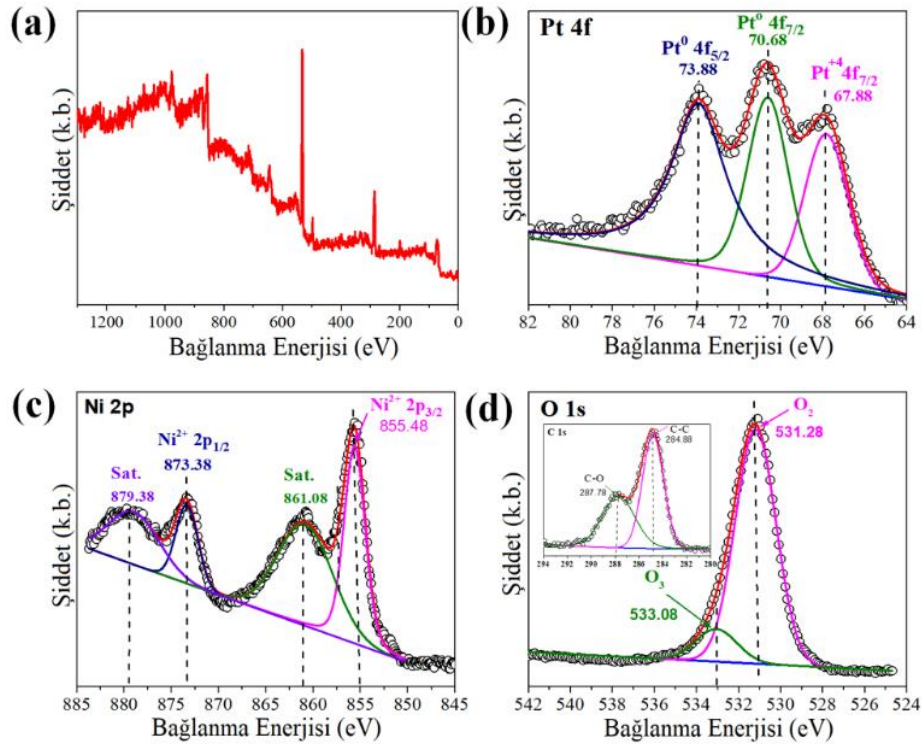


Şekil 4.2. (a) $Pt_{28}Ni_{72}$ 'nin TEM görüntüsü, (b ve c) $Pt_{25}Cu_{75}$ ve $Ni_{27}Cu_{73}$ alaşımlarının SEM görüntüleri, iç bar grafikleri ortalama parçacık boyutu dağılımının (kırmızı çubuklar) log-normal fonksiyon (siyah çizgi) ile uyumlu olduğunu gösteriyor, (d-f) EDS analizi

4.1.3. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerin Yüzey Kimyası Analizi

XPS

Şekil 4.2 (a-d), elementlerin (Pt, Ni, O ve C) varlığını doğrulayan Pt₂₈Ni₇₂'nin XPS spektrumlarını göstermektedir. Pt'nin (4f) çekirdek seviyesi spektrumu, Şekil 4.3 (b)'de gösterildiği gibi sırasıyla 67,88, 70,68 ve 73,88 eV'da iki Pt⁰ (4f_{7/2}) ve Pt⁰⁺ (4f_{5/2}) bağlanma enerjilerini gösterir (Yoo ve ark., 2020). Şekil 4.3 (c), sırasıyla 855,48 eV ve 873,38 eV bağlanma enerjilerine sahip Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2} için tepelerle metalik Ni'in karakteristiğini gösterir. Ni 2p spektrumundaki 861,08, 879,38 eV'deki diğer tepeler, Ni'in uydu tepelerine atanmıştır (Wang ve ark., 2017). Pt₂₈Ni₇₂'nin XPS spektrumlarında gözlenen karakteristik tepeler, numunelerde Pt ve Ni'in varlığını doğrular. Saf Pt ile karşılaştırıldığında, PtNi NP'lerinin Pt 4f XPS spektrumu negatif olarak kayar ve bu da Pt'nin Ni ile alaşımlanması elektronik aşamada değiştiğini gösterir. Şekil 4.3 (d), 531,28 eV ve 533,08 eV bağlanma enerjilerinde iki tepeye sahip O (1s)'nin yüksek çözünürlüklü spektrumunu göstermektedir. Şekil 4.3 (d)'deki iç grafik, sırasıyla C-C ve C-O tepelerine karşılık gelen 284,88 ve 287,78 eV'luk C 1s spektrumuna karşılık gelmektedir.



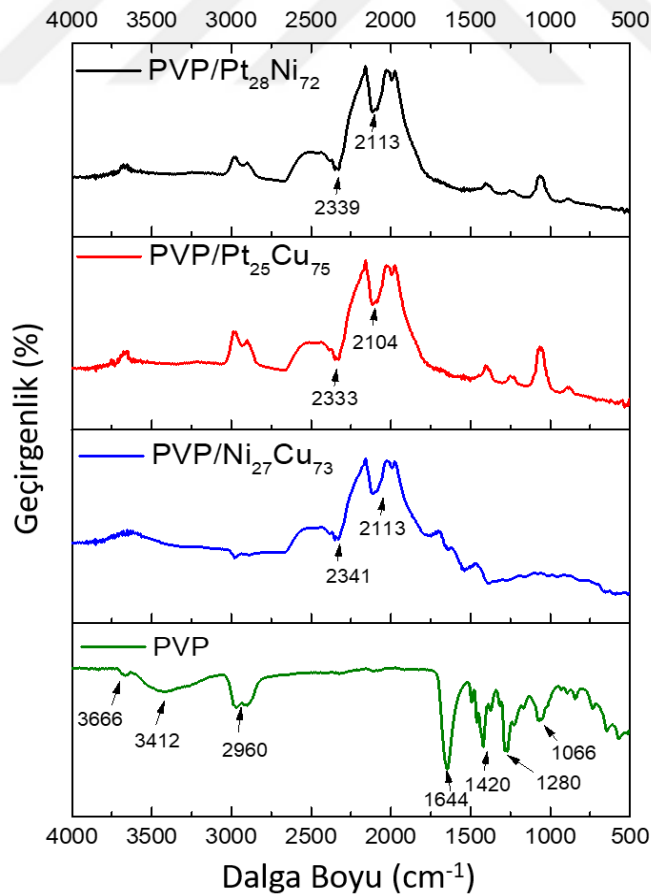
Şekil 4.3. (a) Pt₂₈Ni₇₂ NP'lerinin XPS spektrumları. (b) Pt 4f, (c) Ni 2p ve (d) O 1s ve iç grafikte C 1s spektrumu

Pt 4f_{7/2} pikinde gözlenen ~0.4 eV'lik negatif kimyasal kayma, Pt atomlarının Ni'den elektron aldığını ve böylece elektronca zenginleştiğini göstermektedir. Bu durum, PtNi alaşımında nikelin elektron verici rol oynadığını ve Pt çevresindeki kimyasal çevrenin değiştiğini kanıtlar. PtNi katalizörünüzün HER üzerindeki etkisi; metalik Pt aktif merkezler olarak çalışırken, Ni'nin Pt'ye

elektron transferi Pt'nin aktivitesini artırır, oksitlenmiş Ni ve Pt türleri ise suyun aktivasyonunu ve katalizörün stabilitesini destekler. Bu nedenle, PtNi alaşımı yüksek HER aktivitesi ve iyi stabilite potansiyeline sahip olması beklenmektedir.

FT-IR

Saf PVP ligandı ve PVP/PtNi, PVP/PtCu ve PVP/NiCu alaşımlarının kimyasal özellikleri FT-IR analizi kullanılarak incelendi. FT-IR bandları bunların relatif şiddetleri ve işaretlemeleri ile birlikte Çizelge 4.2'de verilmektedir. PVP molekülü (yeşil çizgi), PVP/Pt₂₈Ni₇₂ (siyah çizgi), Pt₂₅Cu₇₅ (kırmızı çizgi) ve Ni₂₇Cu₇₃ (mavi çizgi) NP'lerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.3'de gösterilmektedir. O-H gerilme modları 3412 cm⁻¹ ve 3666 cm⁻¹'de gözlemlendi. Pirol halkasının asimetrik $\nu(\text{CH}_2)$ ve zincirin simetrik $\nu(\text{CH}_2)$ gerilme titreşimi sırasıyla 2960 cm⁻¹ ve 2891 cm⁻¹ olarak işaretlendi (Saroj ve ark., 2013; Rahma ve ark., 2016). 1644, 1420, 1280 ve 1066 cm⁻¹'deki titreşim modları ise sırasıyla $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilmesi, C-H bükülme titreşimleri, CH₂ salınımı ve $\nu(\text{C}-\text{N})$ titreşimi ve C-C bağlanması ve CH₂ sallanmasına karşılık gelmektedir. 930, 850 ve 572 cm⁻¹'deki çoklu bantlar sırasıyla C-C bağlanması, CH₂ bükülmesi ve $\delta(\text{N}-\text{C}=\text{O})$ olarak tanımlandı. 2339 ve 2113, 2333 ve 2104 cm⁻¹ ve 2341 ve 2113 cm⁻¹'deki yeni titreşim modları, PVP'deki O bağı ile PtNi, PtCu ve NiCu bağlarına karşılık gelmektedir (Kaya ve ark., 2021).



Şekil 4.4. PVP molekülünün (yeşil çizgi) ve PVP/Pt₂₈Ni₇₂, (siyah çizgi), PVP/Pt₂₅Cu₇₅ (kırmızı çizgi) ve PVP/Ni₂₇Cu₇₃ (mavi çizgi) NP'lerinin FTIR grafikleri

FT-IR analizi, PVP molekülünün kimyasal yapısını değiştirmeden PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerine bağlandığını doğruladı (Kaya ve ark., 2021). PVP/PtNi, PVP/PtCu ve PVP/NiCu için benzer FT-IR grafikleri, PVP'nin tüm NP'ler üzerinde aynı etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. PVP molekülü ve PVP/PtNi, PVP/PtCu ve PVP/NiCu nanoalaşımlarının titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri

FT-IR bandları (cm ⁻¹)				
Saf PVP	PVP/Pt ₂₈ Ni ₇₂	PVP/Pt ₂₅ Cu ₇₅	PVP/Ni ₂₇ Cu ₇₃	Titreşim Modu
3666	-	-	-	ν (O-H) (Rahma ve ark., 2016)
3412	-	-	3384	ν (O-H) (Rahma ve ark., 2016)
2960	2940	2938	2943	ν_a (CH ₂) _{Pirol halka} (Saroj ve ark., 2013; Rahma ve ark., 2016)
2891	2845	2828	2871	ν_s (CH ₂) _{Zincir} (Saroj ve ark., 2013; Rahma ve ark., 2016)
-	2339	2333	2341	
-	2113	2104	2113	
1644	1592	1581	1645	ν (C=O) (Saroj ve ark., 2013; Rahma ve ark., 2016)
1420	1328	1348	1410	δ (C-H) (Saroj ve ark., 2013; Rahma ve ark., 2016)
1280	1134	1178	1240	ω (CH ₂), ν (C-N) (Saroj ve ark., 2013; Rahma ve ark., 2016)
1066	1123	1115	1079	C-C, ρ (CH ₂) (Saroj ve ark., 2013; Rahma ve ark., 2016)
930	937	938	959	C-C bağı (Saroj ve ark., 2013; Rahma ve ark., 2016)
850	833	835	829	CH ₂ bükölme (Saroj ve ark., 2013; Rahma ve ark., 2016)
572	570	579	600	δ (N-C=O) (Saroj ve ark., 2013; Rahma ve ark., 2016)

Titreşim modları: ν_s : simetrik gerilme, ν_{as} : asimetrik gerilme; δ : düzlem-içi açı bükölme; ω : dalgalanma (wagging); ρ : sallanma (rocking)

4.1.4. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerin Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

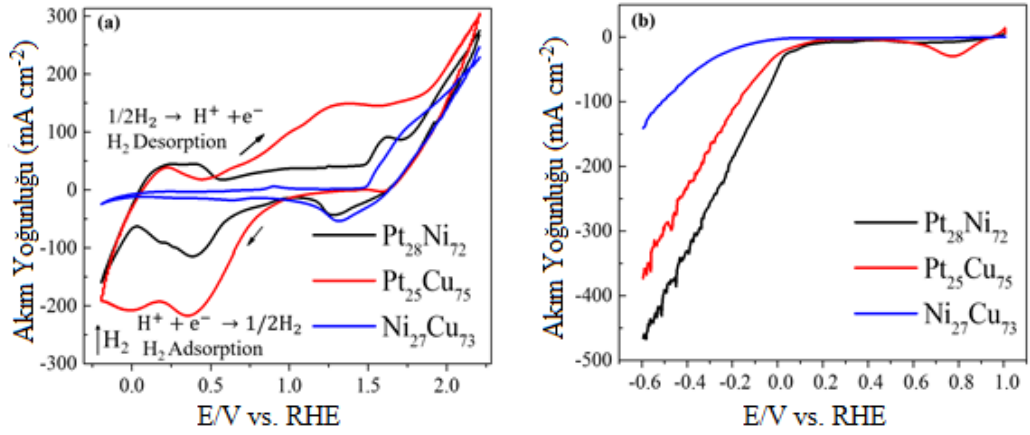
Pt₂₈Ni₇₂, Pt₂₅Cu₇₅ ve Ni₂₇Cu₇₃ NP katalizörlerinin elektrokimyasal özellikleri HER için oda sıcaklığında değerlendirildi. Şekil 4.5 (a), 1 M KOH çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen Pt₂₈Ni₇₂ (siyah), Pt₂₅Cu₇₅ (kırmızı) ve Ni₂₇Cu₇₃ (mavi) katalizörlerinin CV eğrilerini göstermektedir. 0 V ile 0,5 V (RHE'ye kıyasla) arasında belirgin hidrojen absorpsiyon ve

desorpsiyon bölgeleri gözlemlendi ve Q_H değeri bu alanın integrali alınarak hesaplandı. $Pt_{28}Ni_{72}$ ve $Pt_{25}Cu_{75}$ NP'leri sırasıyla -106,6 mC ve -175,6 mC ile büyük yük transferi sergilerken, $Ni_{27}Cu_{73}$ NP'leri -10,59 mC ile küçük yük transferi sergiledi. Pt-H oluşum bölgesi için yük, tepe voltajı, akım ve ECSA değerleri Çizelge 4.3'te özetlenmektedir. Maksimum akım yoğunluğu $Pt_{28}Ni_{72}$ için 0,35 V'da -114,5 mA cm⁻² ve $Pt_{25}Cu_{75}$ katalizörü için 0,38 V'da -217,3 mA cm⁻² olarak kaydedildi. H absorpsiyonu için yükle orantılı olan ECSA değerleri Eşitlik 1.23 kullanılarak hesaplandı. ECSA değerleri $Pt_{28}Ni_{72}$ ve $Pt_{25}Cu_{75}$ katalizörleri için sırasıyla 93,25 m² g⁻¹_{Pt} ve 168,28 m² g⁻¹_{Pt} olarak bulundu. PtCu örneği, oldukça gözenekli yapılara atfedilen PtNi'e kıyasla en yüksek ECSA ve maksimum aktif bölgeyi gösterdi (Zhang ve ark., 2018; Liu ve ark., 2013).

Şekil 4.5 (b), 1 M KOH çözeltisinde 25 mV s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen tüm katalizörlerin LSV eğrilerini göstermektedir. 10 mA cm⁻²'de maksimum aşırı potansiyel değeri $Ni_{27}Cu_{73}$ için -348,0 mV, $Pt_{25}Cu_{75}$ için -63,0 mV ve $Pt_{28}Ni_{72}$ katalizörü için -33 mV olarak bulundu. Çizelge 4.4'den görüleceği gibi $Pt_{28}Ni_{72}$ için -48,0 mV ve $Pt_{25}Cu_{75}$ için -52,3 mV olarak kaydedilen başlangıç potansiyeli değerleri birbirine yakındır. En yüksek değer $Ni_{27}Cu_{73}$ katalizörü için -223,3 mV olarak kaydedildi. $Pt_{28}Ni_{72}$, $Pt_{25}Cu_{75}$ ve $Ni_{27}Cu_{73}$ katalizörleri için -0,59 V'da akım yoğunluğu sırasıyla -461,3, -372,6 ve -140,7 mA cm⁻² olarak bulundu. Başlangıç potansiyeli ve aşırı potansiyel değerleri küçük olduğunda, elektrokimyasal işlemin verimliliği ve HER aktivitesi yüksektir (Jiang ve ark., 2019). Çizelge 4.4'de sunulan sonuçlara göre, en yüksek HER aktivitesi sırası $Pt_{28}Ni_{72} > Pt_{25}Cu_{75} > Ni_{27}Cu_{73}$ için gözlemlendi.

Çizelge 4.3. Katalizörlerin HER için yük, tepe voltajı, akım ve ECSA değerleri

Katalizör	C (mC)	V (V vs. RHE)	j (mA cm ⁻²)	ECSA (m ² g ⁻¹ of Pt)
$Pt_{28}Ni_{72}$	-106,6	0,35	-114,5	93,25
$Pt_{25}Cu_{75}$	-175,6	0,38	-217,3	165,28
$Ni_{27}Cu_{73}$	-10,59	0,60	-17,17	-

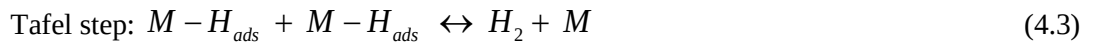
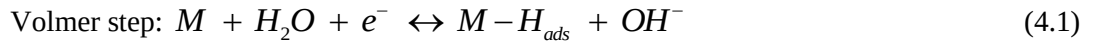


Şekil 4.5. (a) 1 M KOH elektrolitindeki Pt₂₈Ni₇₂ (siyah), Pt₂₅Cu₇₅ (kırmızı) ve Ni₂₇Cu₇₃ (mavi) alaşım katalizörlerinin CV (100 mV s⁻¹ tarama hızı) ve (b) LSV (25 mV s⁻¹ tarama hızı) eğrileri

Çizelge 4.4. Pt₂₈Ni₇₂, Pt₂₅Cu₇₅ ve Ni₂₇Cu₇₃ nanokatalizörlerinin HER performans parametreleri

Katalizör	-10 mA cm ⁻² 'de Potansiyel (mV)	-0.59 V'da Akım Yoğunluğu (mA cm ⁻²)	Başlangıç Potansiyeli (mV)
Pt ₂₈ Ni ₇₂	-33,0	-461,3	-48,0
Pt ₂₅ Cu ₇₅	-63,0	-372,6	-52,3
Ni ₂₇ Cu ₇₃	-348,0	-140,7	-223,3

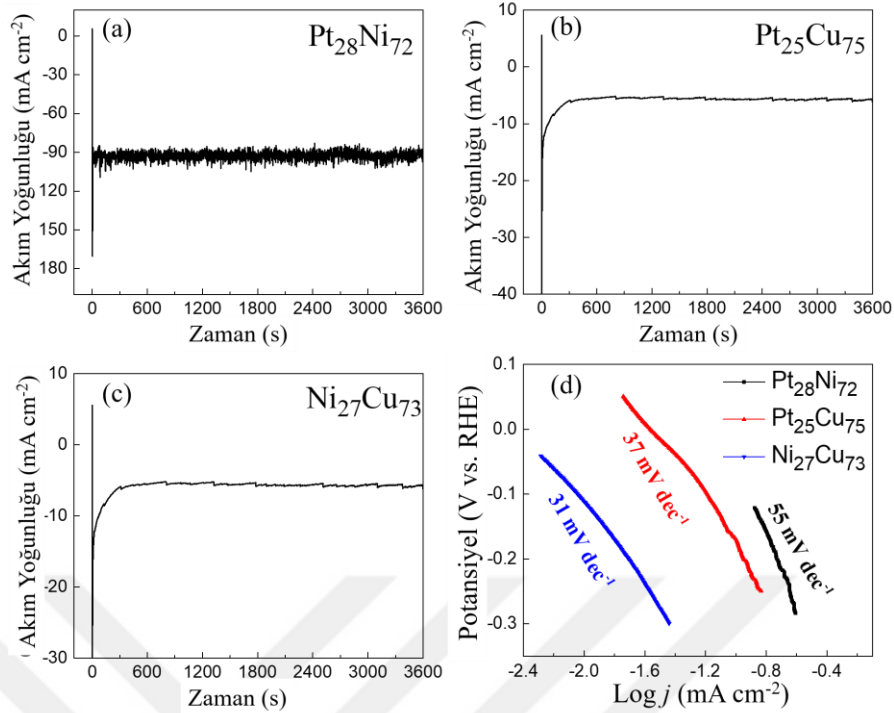
Katalitik kinetik ve reaksiyon mekanizmasını anlamak amacıyla, HER polarizasyon eğrilerinden Tafel eğimleri incelendi. Alkali ortamda aktif metal bölgeleri (M) olan HOR/HER mekanizması üç temel adımla açıklanabilir (Oshchepkov ve ark., 2018; Cong ve ark., 2018; Koper, 2011):



Burada, H_{ads} adsorbe edilmiş hidrojeni ve M, H atomlarına karşı yüksek afiniteye sahip yüzey bölgelerini temsil eder. İlk olarak, hidrojen gazı oluşumu Volmer reaksiyonu ile başlar ve H_{ads} iyonları yüzey tarafından adsorbe edilir ve ardından OH⁻ iyonları çözeltiye salınır. Bu reaksiyonu, ikinci protonun H_{ads}'e difüze olduğu ve ardından H₂ üretmek için ikinci bir elektronla reaksiyona girdiği Heyrovsky adımı izler. Son adım, iki adsorbe edilen H_{ads}'nin H₂ üretmek için yeterince yakın

olduğu Tafel reaksiyonudur. Alkali ortamlarda elektrokimyasal hidrojen üretim süreci çoğunlukla iki mekanizmayı izler, Volmer-Heyrovsky veya Volmer-Tafel mekanizmaları (Oshchepkov ve ark., 2018; Cong ve ark., 2018; Koper, 2011). Tafel eğimi, HER'nin hız sınırlayıcı adımıyla belirtilen katalizörün doğal bir özelliğidir, bu nedenle Tafel eğiminin tanımı ve açıklaması, ilgili temel adımları açıklamak için önemlidir (Cao ve ark., 2014). Şekil 4.6(d)'de görüldüğü gibi, Volmer-Tafel mekanizması Pt₂₅Cu₇₅ katalizörü (37 mV dec⁻¹) ve Ni₂₇Cu₇₃ katalizörü (31 mV dec⁻¹) için çalışır durumdadır ve reaksiyon hızı kontrol adımı Tafel işlemidir. Daha düşük eğim değeri daha hızlı reaksiyon kinetiğini gösterir (Wei ve ark., 2020). Ancak, çalışmamızda Pt₂₈Ni₇₂ katalizörünün Tafel eğiminin 55 mV dec⁻¹ olduğu bulundu; bu da elektrokimyasal desorpsiyonun hız sınırlayıcı adım olduğunu ve Volmer-Heyrovsky HER mekanizmasının çalıştığını gösterir (Cao ve ark., 2014).

Ayrıca, 93,3 mV'luk (V vs. RHE) sabit bir aşırı potansiyelde 1 M KOH çözeltisinde Pt₂₈Ni₇₂, Pt₂₅Cu₇₅ ve Ni₂₇Cu₇₃ nanokatalizörleri için kronoamperometri testleri gerçekleştirildi (Şekil 4.6(a-c)). Şekil 4.6(a-c)'de gösterildiği gibi, Pt₂₈Ni₇₂, Pt₂₅Cu₇₅ ve Ni₂₇Cu₇₃ nanokatalizörleri sırasıyla -91,79, -6,174 ve -6,24 mA cm⁻² akım yoğunluklarında 1 saat boyunca herhangi bir bozulma olmaksızın kararlı bir eğri sergiledi. Hidrojenin katalizörler üzerindeki adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, parçacık boyutu, bileşim oranı, kafes parametresi, d-mesafesi ve dislokasyon yoğunluğu gibi yapısal özelliklerine önemli ölçüde bağlıdır (Sánchez-Sánchez ve ark., 2010; Grabow ve ark., 2006). Önceki çalışmalara göre, katalizörlerin (111) düzlemi, HER işlemi için çoğunlukla tercih edilen yönelimdir (Tuo ve ark., 2021). PtNi nanoparçacıklarımız, en küçük kristal boyutu, daha büyük kafes parametresi, d-mesafesi ve dislokasyon yoğunluğu gibi yapısal özellikleriyle geliştirilmiş HER aktivitesi sergilemektedir (Du ve ark., 2015). Bu yapısal avantajlar, XPS analizlerimizde açıkça görülen metalik Pt⁰ (70.68 eV) ve Pt⁺⁴ (67.88 eV) türleri ile Ni⁺² (855.48 eV) varlığı ve Pt 4f piklerindeki negatif kimyasal kayma ile desteklenmekte olup, Ni'den Pt'ye elektron transferinin katalitik performansı artırdığını göstermektedir. Pt'ni Cu, Ni, Fe ve Co gibi geçiş metalleriyle katkılamak, kafes gerilimini değiştirebilir ve d-bant merkezini azaltabilir, bu da Pt'nin elektronik yapısını önemli ölçüde değiştirir (Kitchen ve ark., 2004). d-bant teorisine göre, katkılanmış Pt yüzeyine adsorbe edilen hidrojen atomlarının sayısı azalır ve hidrojenin Pt atomlarına olan güçlü bağlanması, Pt'nin HER aktivitesini sınırlayan bir faktördür. Bu nedenle, katkılanmış Pt malzemelerinde Pt'nin bağlanma gücünün azalması, HER reaksiyonunu kolaylaştırır (Cao ve ark., 2014; Jiang ve ark., 2019; Shen ve ark., 1995; Koper ve Bouwman, 2010). Ayrıca, Ni ve Cu'nun sinerjik etkileri de önemli rol oynar; çünkü bu elementlerin varlığı, Pt yüzeyinde adsorbe olan hidrojen ara maddelerinin moleküler hidrojene dönüşümünü kolaylaştırır.



Şekil 4.6. (a-c) 93,3 mV'da 1 M KOH çözeltisinde $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$, $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ ve $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ nanokatalizörlerinin kronoamperometri testi ve (d) Tafel eğimleri

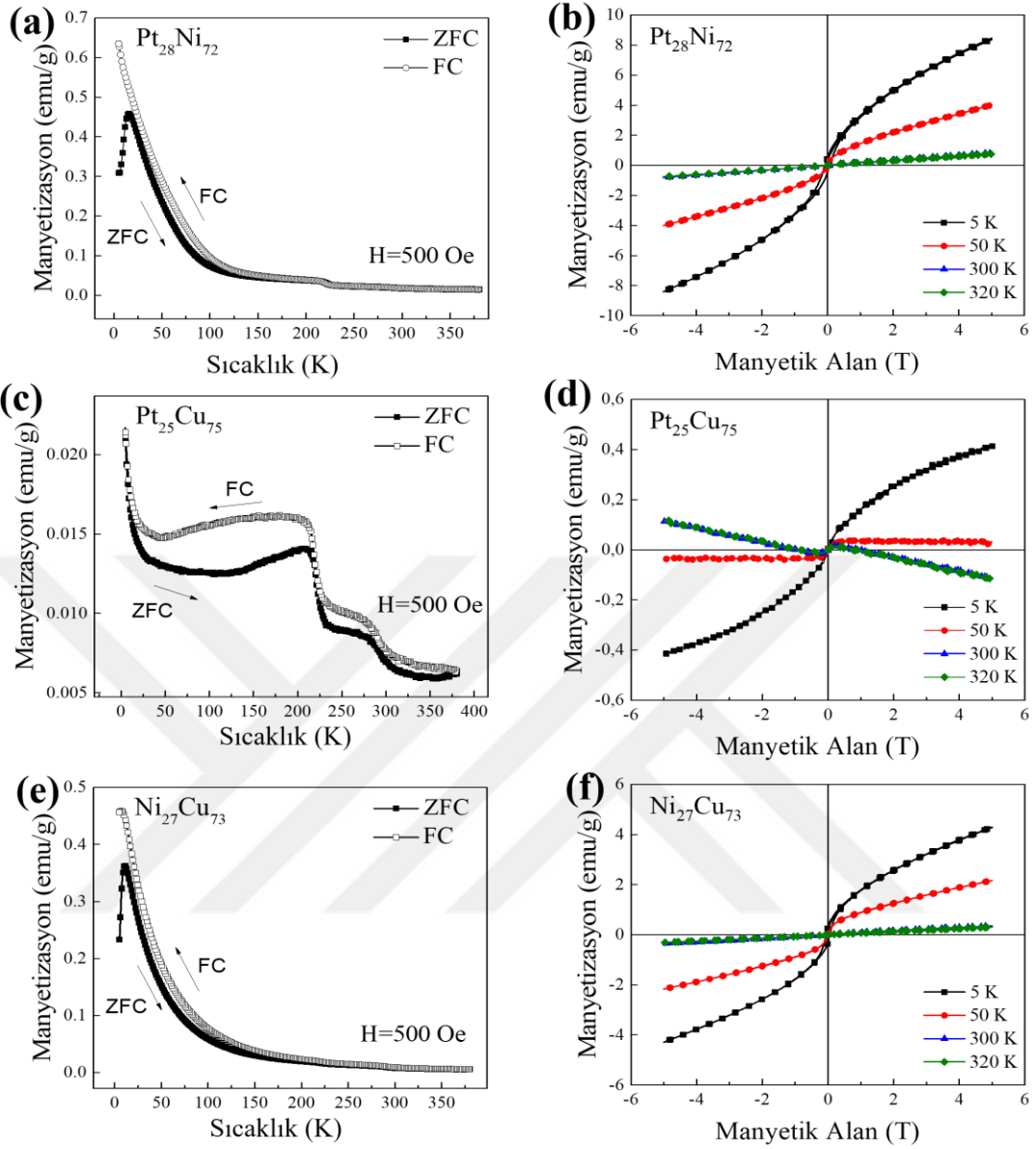
Su ayrıştırma mekanizmasına göre, H_2O moleküllerinin adsorpsiyonu genellikle Ni (veya Cu) atomları üzerinde gerçekleşirken, hidrojen adsorpsiyonu Pt atomları ve PtNi (veya PtCu) nanoyapılarında meydana gelir. Sonuç olarak, PtCu ve PtNi ikili katalizörleri, Ni ve Cu atomlarının su ayrışmasını başlatması ile Pt atomlarının hidrojen ara ürünlerini adsorplayarak H_2 'ye dönüşümünü sağlaması sayesinde, hidrojen evrimi reaksiyonunda (HER) önemli sinerjik etkiler gösterir. Çizelge 4.5, literatürde çeşitli PtNi ve PtCu elektrokatalizörlerinin alkali ortamlarda HER için morfoloji, parçacık boyutu, başlangıç potansiyeli (mV), 10 mA cm^{-2} 'de aşırı potansiyel (mV) ve Tafel eğim (mV dec^{-1}) değerlerini özetlemektedir. Çizelge 4.5'den görüldüğü gibi, morfolojik özellikler katalitik özelliklerin (başlangıç potansiyeli, aşırı potansiyel, Tafel eğimi) belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Bu katalitik özellikler, katalitik performansı artırdığı gözlemlenen küçük kristal ve parçacık boyutuna, büyük bir dislokasyon yoğunluğuna ve küçük bir mikro gerilim değerine bağlıdır (Fan ve ark., 2022; Efechari, 2017). Çalışmamızdaki 10 mA cm^{-2} 'deki aşırı potansiyel değerleri Çizelge 4.5'deki diğer nanoyapılarla karşılaştırıldığında büyüklük sıralaması şu şekildedir; $\text{PtNi/C} < \text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72} < \text{Pt/C} < \text{D-PtNi} < \text{PtNi-NDs} < \text{Pt}_{3,21} \text{ Ni/C} < \text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75} < \text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$. Çizelge 4.5'deki başlangıç potansiyeli değerleri ile karşılaştırıldığında ise sıralama $\text{PtNi-NDs} < \text{Pt/C} < \text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72} < \text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75} < \text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ gibidir. PtNi alaşımının Tafel eğimi Çizelge 4.5'deki diğer katalizörler ile çok yakındır ve sıralama $\text{Pt/C NDs} > \text{Pt}_3\text{Ni NDs} > \text{Pt/C} > \text{PtNi/C} > \text{D-PtNi} \geq \text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72} > \text{PtNi/rGO} > \text{PtNi}_{13}\text{-NDs} > \text{Pt}_{3,21} \text{ Ni/C}$ şeklindedir.

Çizelge 4.5. Alkali ortamda HER için PtNi ve PtCu elektrokatalizörlerin katalitik performansı (Baldan Işık ve ark., 2023)

Örnek	Morfoloji	Parçacık Boyutu [nm]	Başlangıç Potansiyeli [mV]	10 mA cm ⁻² ' de Aşırı Potansiyel [mV]	Tafel Eğimi [mV dec ⁻¹]	Çözelti (KOH)	Kaynak
Pt ₂₈ Ni ₇₂	Kübik Küresel-(fcc)	10,46	-48,0	-33,0	55	1,0 M	Bu çalışma
Pt ₂₅ Cu ₇₅	Kübik Küresel-(fcc)	12,50	-52,3	-63,0	37	1,0 M	Bu çalışma
Ni ₂₇ Cu ₇₃	Kübik Küresel-(fcc)	11,64	-223,3	-348,0	31	1,0 M	Bu çalışma
D-PtNi	Düzensiz ve düzenli nanopartiküller, kübik	5,2	N/A	39,7	55	1,0 M	(Chen ve ark., 2020)
O-PtNi	(fcc)	8,3	N/A	53,0	56	1,0 M	
Pt _{3,21} Ni/C	Ultrathin Nanoteller-kübik (fcc)	9	14,6	51,5	34,5	0,1 M	(Du ve ark., 2019)
PtNi/C	Octahedral nanokristal	20	N/A	31	60	0,1 M	(Kavian ve ark., 2016)
PtNi/rGO	Kübik Küresel-(fcc)	26,3	N/A	-78	53	1,0 M	(Du ve ark., 2019)
Pt ₁ Cu _{3,27} NF/C	Nanoçerçeve-kübik	30	N/A	76	18,27	1,0 M	(Fu ve ark., 2022)
PtNi-NDs	Nanodentritler	26,3	-16	45	52	0,5 M	(Huang ve ark., 2018)
PtNi ₃ NDs	Nanodentritler	26,3	-17	49	43	0,5 M	
Pt ₃ Ni NDs	Nanodentritler	26,3	-17	54	63	0,5 M	
PtCu NPHs	Dodekahedral Nanoçerçeveler (fcc)	17,68	-21	66	55	0,5 M	(Zhang ve ark., 2018)
Pt ₁ Cu _{3,27} NF/C	Nanoçerçeve-kübik	30	N/A	76	18,27	1,0 M	(Fu ve ark., 2022)
Pt/C	Ticari	N/A	N/A	63,1	56	1,0 M	(Chen ve ark., 2020)
Pt/C	Ticari	N/A	-20	37	64	0,5 M	(Zhang ve ark., 2018)
Pt/C NDs	Nanodentritler	26,3	-27	63	66	0,5 M	(Huang ve ark., 2018)

4.1.5. Sıcaklık ve Manyetik Alana Bağlı Miknatıslanma Analiz Sonuçları

PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerinin manyetik özellikleri, sıcaklığın ($M-T$) ve ± 5 T'de uygulanan alanın bir fonksiyonu ($M-H$) olan manyetik ölçümleri alınarak belirlendi. Şekil 4.7(a, c ve e), sırasıyla Pt₂₈Ni₇₂, Pt₂₅Cu₇₅ ve Ni₂₇Cu₇₃ için 500 Oe alan uygulanarak 5-385 K sıcaklık aralığında ZFC (dolu kare) ve FC (içi boş kare) $M-T$ eğrilerini göstermektedir. ZFC eğrisinde gözlemlenen maksimum sıcaklık, tek alanlı parçacıklar için bloklama sıcaklığı (T_B) olarak kabul edilir. T_B 'nin altında, numune ferromanyetik davranış sergiler ve bu sıcaklığın üzerinde süperparamanyetik ve paramanyetik sinyaller baskındır (Du ve ark., 2015). Örnekdeki süperparamanyetizma ve paramanyetizmanın kökeni, dağılımda sırasıyla küçük ve büyük parçacıkların varlığından kaynaklanmaktadır. 500 Oe uygulanan alana sahip PtNi ve NiCu NP'leri için, ZFC eğrisi önce artan sıcaklıkla artar ve sırasıyla yaklaşık 16 K ve 12 K'de maksimuma ulaşır. ZFC eğrisinde 16 K ve 12 K'deki keskin maksimum, sırasıyla PtNi ve NiCu NP'lerinin açık bir bloklama davranışına işaret eder. Ek olarak, manyetizasyon 250 K'ye doğru azalır ve bu noktadan sonra, Pt₂₈Ni₇₂'nin manyetizasyonu sıfır manyetik moment civarında oda sıcaklığına kadar doymuştur. Ancak, FC manyetizasyonu PtNi, PtCu ve NiCu NP'leri için 5 K'e kadar azalan sıcaklıkla artar. Örnekler, ZFC ve FC eğrilerinin çatallaştığı termo-manyetik geri döndürülemezlik noktaları gösterir. $M-T$ grafiklerindeki ZFC ve FC eğrilerinden görüldüğü gibi, 500 Oe'de Pt₂₈Ni₇₂ ve Ni₂₇Cu₇₃ NP'leri yüksek sıcaklıklarda (150-300 K) süperparamanyetik ve paramanyetik davranış sergiler ve ~150 K'nin altında paramanyetikten ferromanyetiğe geçiş gözlemlendi. Dahası, T_B parçacık boyutuna, şekline ve atom oranına bağlı olarak değişir (Du ve ark., 2015). Sıcaklığın T_B 'den yüksek olduğu bölgede ZFC eğrisi ile FC eğrisi arasındaki iyi örtüşme, NP'lerin dar bir parçacık boyutu dağılımını gösterir; bu, Pt₂₈Ni₇₂'nin 10.46 ± 0.03 nm ve Ni₂₇Cu₇₃'ün 11.64 ± 0.02 nm olarak küçük parçacık boyutları tarafından onaylanır (Ban ve ark., 2018; Kaya ve ark., 2019). PtCu NP'leri, hem Cu hem de PtCu oluşumlarının diyamanyetik sinyali nedeniyle yüksek sıcaklıklarda diyamanyetik davranış gözlenmiştir. Dahası, ~200 K ve ~265 K'de iki geçiş sıcaklığı gözlemlendi; bu, süperdiyamanyetizma veya gelişmiş diyamanyetizmaya atfedilebilir (Raju ve ark., 2017).



Şekil 4.7. $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{72}$, $\text{Pt}_{25}\text{Cu}_{75}$ ve $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{73}$ katalizörlerinin manyetik özellikleri. (a, c ve d) 500 Oe'de ZFC ve FC koşulları için $M-T$ eğrileri ve (b, e ve f) 5 K (siyah), 50 K (kırmızı), 300 K (mavi) ve 320 K'de (yeşil) $M-H$ eğrileri

Şekil 4.7 (b, d ve f), tüm numuneler için farklı sıcaklıklarda (siyah renkte 5 K, kırmızı renkte 50 K, mavi renkte 300 K ve yeşil renkte 320 K) uygulanan alanın (± 5 T) bir fonksiyonu olarak mıknatıslanma eğrilerini göstermektedir. PtNi NP'leri için, zorlayıcı alan değeri 5 K'de gözlemlendi, ancak daha yüksek sıcaklıklarda (50 K, 300 K ve 320 K) kaybolmaktadır. En yüksek H_c değeri, numunelerdeki maksimum ferromanyetik Ni konsantrasyonuna atfedilen PtNi NP'leri için 671 Oe olarak bulundu. Şekil 4.7 (b, d ve f), sırasıyla 5 K (siyah), 50 K (kırmızı), 300 K (mavi) ve 320 K (yeşil) sıcaklıklarında PtNi , PtCu ve NiCu NP'leri için histerezis döngülerini göstermektedir. Maksimum manyetik moment, yumuşak ferromanyetik ve paramanyetik sinyalin bir kombinasyonu ile 5 K'de PtNi NP'leri için gözlemlendi (Şekil 4.7(b)). Artan sıcaklıkla ferromanyetik katkı azalırken

ve paramanyetik katkı artmaktadır, bu da 50 K, 300 K ve 320 K’de güçlü paramanyetik davranışa yol açar. PtCu NP’leri için paramanyetik sinyal 5 K’de gözlemlendi. Ancak artan sıcaklıkla birlikte, yapıdaki %75 Cu katkısı nedeniyle diyamanyetik bir sinyal ortaya çıkmaktadır. Pt₂₈Ni₇₂, Pt₂₅Cu₇₅ ve Ni₂₇Cu₇₃ için tüm histeresis döngülerini tüm sıcaklıklar için incelendi ve tüm nicelikler Çizelge 4.6’da özetlendi. En büyük zorlayıcı alan, H_c , 5 K’de Pt₂₈Ni₇₂ ve Ni₂₇Cu₇₃ NP’leri için 672 Oe ve 518 Oe olarak bulundu, ancak Pt₂₅Cu₇₅ için bu değer 131 Oe’dir. H_c değerleri, 320 K’de 20 Oe gösteren Pt₂₅Cu₇₅ NP’leri hariç, artan sıcaklıkla azaldı. Histeresis döngüsü tam doygunluğa ulaşmasa da, yapıdaki Ni içeriğinden dolayı Pt₂₈Ni₇₂ ve Ni₂₇Cu₇₃ için 5 K’de maksimum doyum mıknatıslanmasının (M_s) 8,46 emu/g ve 4,29 emu/g olduğu bulundu. 5 K için, doyum mıknatıslanma oranının kalıcı mıknatıslanmaya oranı (M_r/M_s) 0,06, 0,013 ve 0,069 olarak hesaplandı ve bu da sırasıyla Pt₂₈Ni₇₂, Pt₂₅Cu₇₅ ve Ni₂₇Cu₇₃ için yumuşak manyetik malzeme özelliklerini önerdi. Formül birimi başına etkili manyetik moment ($\mu_{f.u.}$), paramanyetik ve diyamanyetik malzemeler için uygulanan alana bağlı olan malzemelerin doğal bir manyetik özelliğidir. Maksimum $\mu_{f.u.}$ ’nun 5 K’de Pt₂₈Ni₇₂ NP’leri için değeri 0,147 μ_B olarak hesaplandı ve bu değer önceki çalışmada Pt₂₄Ni₇₆ NP’leri için 0,30 μ_B olarak elde edildi (Kaya, 2021). $\mu_{f.u.}$ değerindeki azalma, NP sentezi için kullanılan PVP molekülünün artan miktarından veya parçacık boyutundan kaynaklanabilir. Etkin anizotropi sabiti, K_{eff} , T_B ve parçacık hacmine (V) bağlı süperparamanyetik teori ile açıklanmaktadır (Binns, 2014). En küçük parçacık boyutuna sahip olmaları nedeniyle, Pt₂₈Ni₇₂ NP’leri için K_{eff} ’in maksimum değeri $0,922 \times 10^5$ erg/cm³ olarak hesaplandı.

Genel olarak, üretim maliyetlerini düşürürken aktiviteyi ve stabiliteyi artıran verimli katalizörler geliştirmek büyük endüstriyel öneme sahiptir. Katalitik ve manyetik sonuçlar, kristal boyutu, parçacık boyutu, d-mesafesi, dislokasyon yoğunluğu ve NP’lerin mikro yapısı gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Bu çalışmada, PtNi NP’leri en düşük başlangıç potansiyeli, aşırı potansiyel ve en büyük akım yoğunluğu ile en iyi katalitik ve ayrıca en küçük zorlayıcı alan ve daha büyük doyum mıknatıslanması ile en iyi manyetik özellikleri sergiledi. Küçük kristal ve parçacık boyutunun artan HER aktivitesine katkıda bulunabileceği iyi bilinmektedir (Efektari, 2017). Artan HER aktivitesinin bir başka nedeni de yapıdaki en yüksek dislokasyon yoğunluğu ve en küçük mikro gerilim değeridir (Liu ve ark., 2022). Hidrojen atomlarının adsorpsiyon/desorpsiyon süreçleri, bir Pt atomunun bir Ni atomuyla yer değiştirmesi üzerine kafes büzülmesi ve dislokasyon nedeniyle oldukça aktiftir (Sahoo ve ark., 2014). Burada, PtNi NP’leri için 0,81 emu/g değerinde bir doyum manyetizasyonu göstermiş, paramanyetik davranış sergilemiş ve oda sıcaklığında herhangi bir zorlayıcı alan gözlenmemiştir. Bu özellikler, MRI kontrast maddeleri ve ilaç dağıtım uygulamaları açısından önem taşımaktadır (Cai ve ark., 2016; Wei ve ark., 2020). Öte yandan, PtNi NP’lerinin yeniden kullanılabilirliği, katalizörü alkali ortamdan ayırmak için güçlü bir mıknatıs uygulanarak mümkündür.

Çizelge 4.6. Pt₂₈Ni₇₂, Pt₂₅Cu₇₅ ve Ni₂₇Cu₇₃ alaşımlarının manyetik parametreleri

	Sıcaklık (K)	Pt ₂₈ Ni ₇₂	Pt ₂₅ Cu ₇₅	Ni ₂₇ Cu ₇₃
T_B (K)		16	-	12
H_c (Oe)	5	672	131	518
	50	160	89	15
	300	21	295	29
	320	-	-	20
M_s (emu/g)	5	8,46	0,41	4,29
	50	3,95	0,0029	2,17
	300	0,81	-0,113	0,36
	320	0,76	-0,118	0,30
M_r (emu/g)	5	0,48	0,006	0,29
	50	0,002	-	0,005
M_r/M_s	5	0,06	0,013	0,069
μ_{f.u} (μ_B)	5	0,147	0,007	0,206
K_{eff} × 10⁵ (erg/cm³)		0,922	-	0,502

4.2. Üçlü PtCuNi Nanomalzemelerin Yapısal, Morfolojik, Katalitik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Bu bölümde, modifiye edilmiş poliol yöntemi ile üretilen üçlü, Üçlü Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'lerinin yapısal, morfolojik, katalitik ve manyetik özellikleri karşılaştırılarak tartışıldı.

4.2.1. Yapısal Analizleri

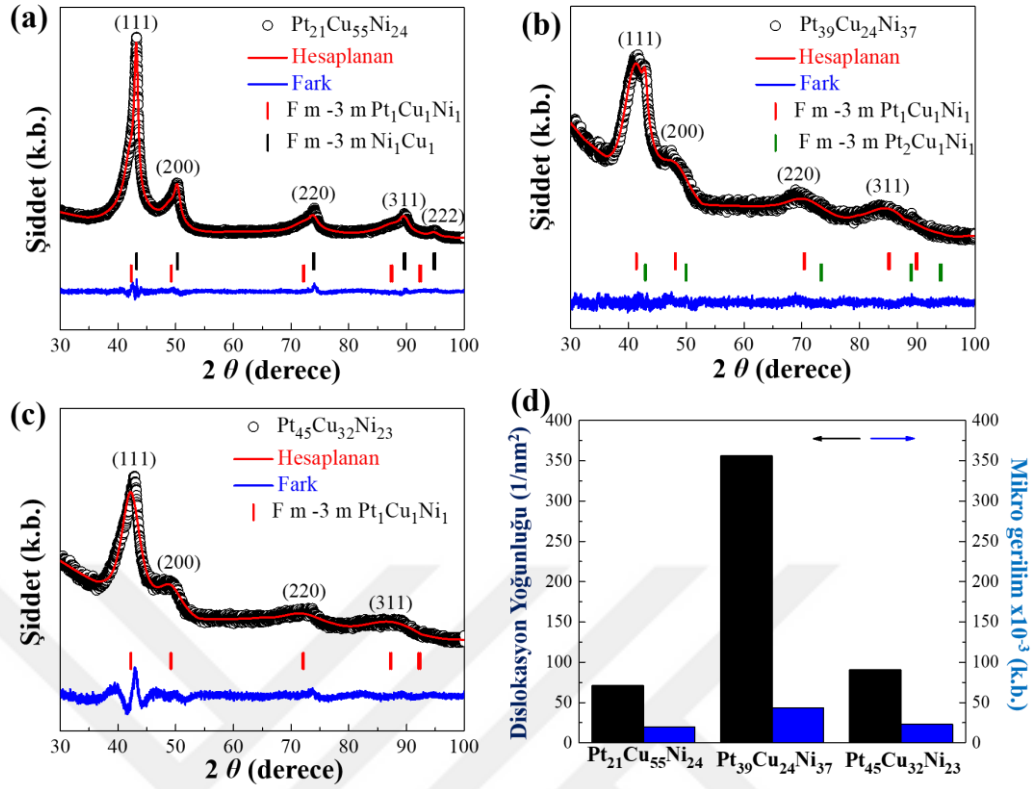
Üçlü Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'lerinin yapısal özellikleri, $2\theta = 30^\circ$ - 100° arasındaki XRD verileriyle belirlendi. Şekil 4.8(a-c), sırasıyla Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'leri için deneysel kırınım tepelerini (siyah daireler), hesaplanan desen (kırmızı çizgi), fark eğrisi (mavi çizgi) ve Bragg konumlarını (kırmızı, siyah ve yeşil çizgiler) gösteren XRD ve Rietveld düzeltme analizini göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.8(d), Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'ler için dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerilim değerlerinin özeti bar grafiği ile verilmektedir. Rietveld düzeltme analizi tüm üçlü PtCuNi NP'lerinin $Fm\bar{3}m$ uzay grubuna sahip fcc yapı sergilediğini ortaya koymaktadır. Şekil 4.8(a), Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄ alaışımının Pt₁Cu₁Ni₁ ve Ni₁Cu₁ iki faza sahip bir yapı sergilediğini göstermektedir. Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄ alaışımının Pt₁Cu₁Ni₁ fazı (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelen 42,2°, 50,4°, 74,1° ve 89,9°'de dört kırınım tepesine sahiptir. Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ise üçlü Pt₁Cu₁Ni₁ ve Pt₂Cu₁Ni₁ olmak üzere iki faza sahip bir alaşım yapısı sergiledi. Şekil 4.8(b)'de gösterildiği gibi, 42,8°'deki kırınım tepe noktası Pt₂Cu₁Ni₁ fazının (111) düzlemini göstermektedir, diğer 41,3°, 48,1°, 70,3° ve 84,9°'deki kırınım tepe noktaları ise Pt₂Cu₁Ni₁ fazının (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelir. Şekil 4.8(c)'de karakteristik kırınım tepe noktaları Pt₁Cu₁Ni₁ tek fazına sahip Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'leri için 42,8° ve 49,2°'de (111) ve (200) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Tüm örneklerin yapısında saf Pt, Cu veya Ni'in kırınım tepe noktaları gözlemlenmedi.

Çizelge 4.7’de verilen NP’lerin kristal oluşumu, uzay grubu, örgü parametreleri, d-mesafesi, kristal boyutu ve parçacık boyutları Rietveld düzeltme analizi ve NP’lerin bileşimi EDS analizi uygulanarak hesaplandı. Bileşim oranı, tüm NP’lerin örgü ve d-mesafesi parametrelerini değiştirebilir. Saf kübik Pt, Cu ve Ni’in örgü parametreleri literatürde sırasıyla 3,9230, 3,6150 ve 3,5238 Å olarak bildirildi (Cao ve ark., 2014). $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$ NP için kafes parametresi 3,6465 ve 3,6967 Å, $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ kafes parametresi 3,6513 ve 3,7812 Å ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ NP’lerinin kafes parametresi 3,6942 Å bulundu. Bu sonuçlar, Pt’nin Cu ve Ni ile alaşımlanmasının daha düşük bir 2θ açısına doğru bir kaymaya yol açtığını göstermektedir. $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$ NP’lerinin kafes parametresi, yapıda daha fazla bakır (%55) bulunması nedeniyle saf bakır NP’lerine daha yakındır. Saf Pt’nin $d_{(111)}$ -uzay değeri 2,26 Å’dur (Nguyen ve ark., 2012). Üçlü PtCuNi alaşımlarında $Pt_1Cu_1Ni_1$ fazının $d_{(111)}$ -uzay değerleri karşılaştırıldığında, 2,18 Å’luk en büyük $d_{(111)}$ -uzay değeri $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ için gözlemlendi.

Ayrıca, NP’lerin kristal boyutunu XRD piklerinden hesaplandı. Çizelge 4.7’den görüldüğü gibi, en küçük kristal boyut $1,75 \pm 0,36$ nm ile $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ için bulundu. Şekil 4.7(d)’deki kristal yapının birim hacmindeki dislokasyon yoğunluğu da şu formülle hesaplandı ($1/d^2$; d kristal boyutudur). $1/d^2$ değerleri $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$, $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ nanokatalizörleri için sırasıyla 71,00, 356,16 ve 90,81 nm⁻² olarak hesaplandı.

Çizelge 4.7. $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$, $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ NP’lerinin bileşimi, kristal oluşumu, uzay grubu, örgü parametreleri, d-mesafesi, kristal boyutu ve ortalama parçacık boyutları

EDS Analizi	Kristal Oluşumu	Uzay Grubu	Örgü parametresi (Å)	d-mesafesi (Å)	Kristal Boyutu (nm)	Parçacık Boyutu (nm)
Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄	Pt ₁ Cu ₁ Ni ₁	$Fm\bar{3}m$	$a=b=c=3,6465$	2,10; 1,82; 1,29; 1,10	3,62±0,38	3,98±0,018
	Ni ₁ Cu ₁	$Fm\bar{3}m$	$a=b=c=3,6967$	2,13; 1,84; 1,30; 1,11		
Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇	Pt ₁ Cu ₁ Ni ₁	$Fm\bar{3}m$	$a=b=c=3,6513$	2,18; 1,89; 1,33; 1,14	1,75 ± 0,36	2,42±0,004
	Pt ₂ Cu ₁ Ni ₁	$Fm\bar{3}m$	$a=b=c=3,7812$	2,10		
Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃	Pt ₁ Cu ₁ Ni ₁	$Fm\bar{3}m$	$a=b=c=3,6942$	2,13; 1,85; 1,31; 1,11	3,04±0,24	3,19±0,005



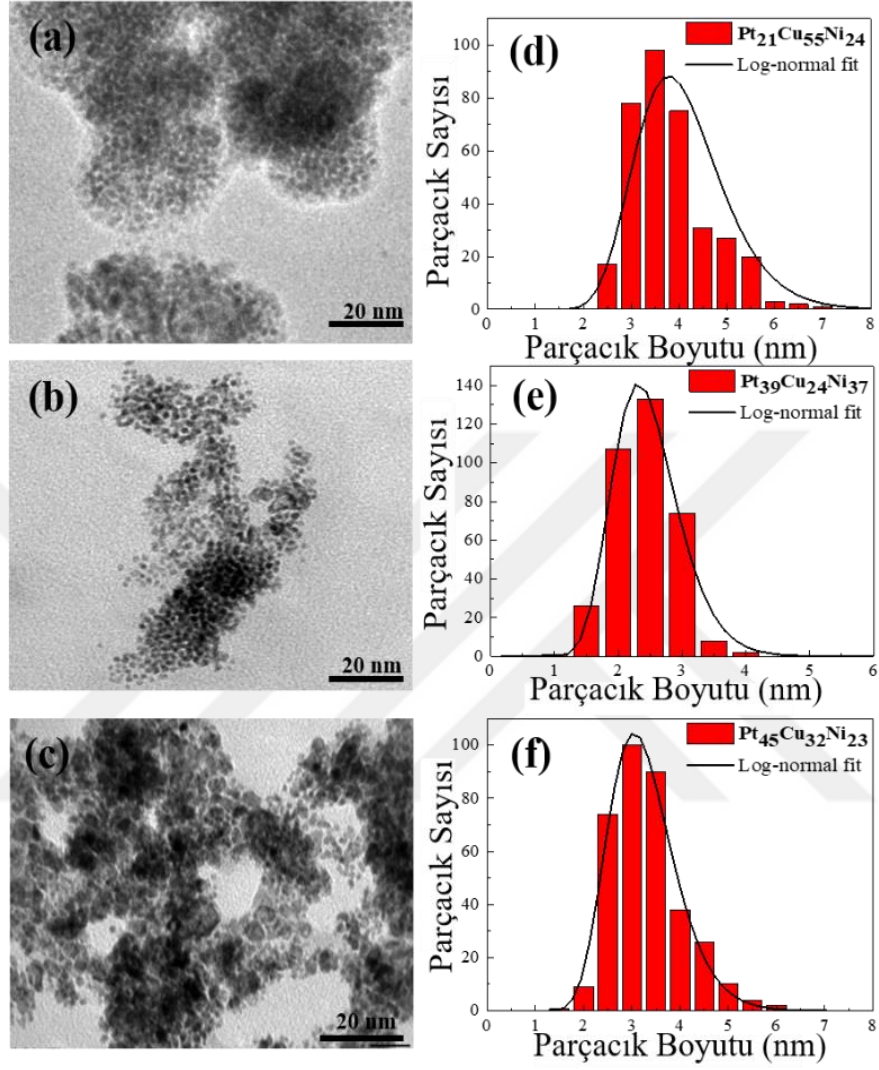
Şekil 4.8. (a-c) Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'lerinin XRD kırınım desenleri ve Rietveld düzeltme analizi (d) dislokasyon yoğunluğu ve mikrogerilim sütun grafiği

Mikro gerilim, yaygın olarak yerel örgü gerilmesi olarak adlandırılır ve yapısal kusurlar nedeniyle atomların ideal konumlarından sapmasıyla oluşur (Chattot ve ark., 2017; Qin ve ark., 2008; Mocherla ve ark., 2017). Mikro gerilim kristal boyutuna bağlıdır, yani kristal boyutundaki bir düşüşle artar. Mikro gerilim değerleri Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ nanokatalizörleri için sırasıyla $19,92 \times 10^{-3}$, $43,21 \times 10^{-3}$ ve $23,08 \times 10^{-3}$ a.u. olarak hesaplandı.

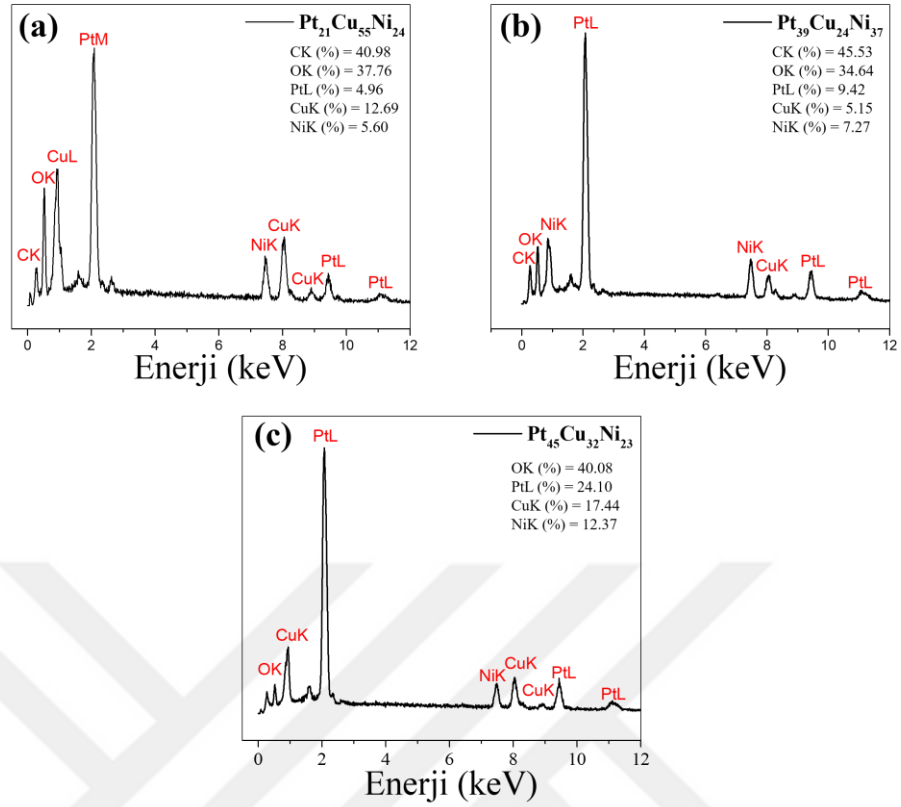
4.2.2. Morfolojik Analizleri

Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'lerinin morfolojik özellikleri, Şekil 4.9 (a-c)'de gösterildiği gibi TEM kullanılarak araştırıldı. Şekil 4.9 (a-c)'de görüldüğü gibi, tüm üçlü PtCuNi NP'leri, yüzey kaplama maddesi olarak kullanılan PVP'nin varlığına atfedilen küresel bir yapı sergiledi (Kaya, 2021). Dahası, Şekil 4.9 (d-f), farklı 3-5 görüntüden yaklaşık 350 parçacığın sayılmasına dayanarak belirlenen ortalama parçacık boyutlarının dağılımlarını göstermektedir. Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ nanokatalizörleri için ortalama parçacık boyutları sırasıyla 3,98 nm, 2,42 nm ve 3,19 nm olarak hesaplandı (Çizelge 4.7). Şekil 4.10 (a-c), Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'lerinin EDS spektrumlarını göstermektedir. Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'lerinin stokiometrisi EDS analizi ile belirlendi ve Çizelge 4.7'de özetlendi. EDS grafiğindeki C ve O tepelerinin çoğunlukla numunelerin altındaki karbon bandından

ve PVP'nin C=O bağından kaynaklandığı görülmektedir. EDS ve XRD analizleri üçlü PtCuNi NP'lerinin yapısında safsızlıkların bulunmadığını gösterdi.



Şekil 4.9. (a-c) Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'lerinin TEM görüntüleri ve (d-f) ortalama parçacık boyutu dağılımları



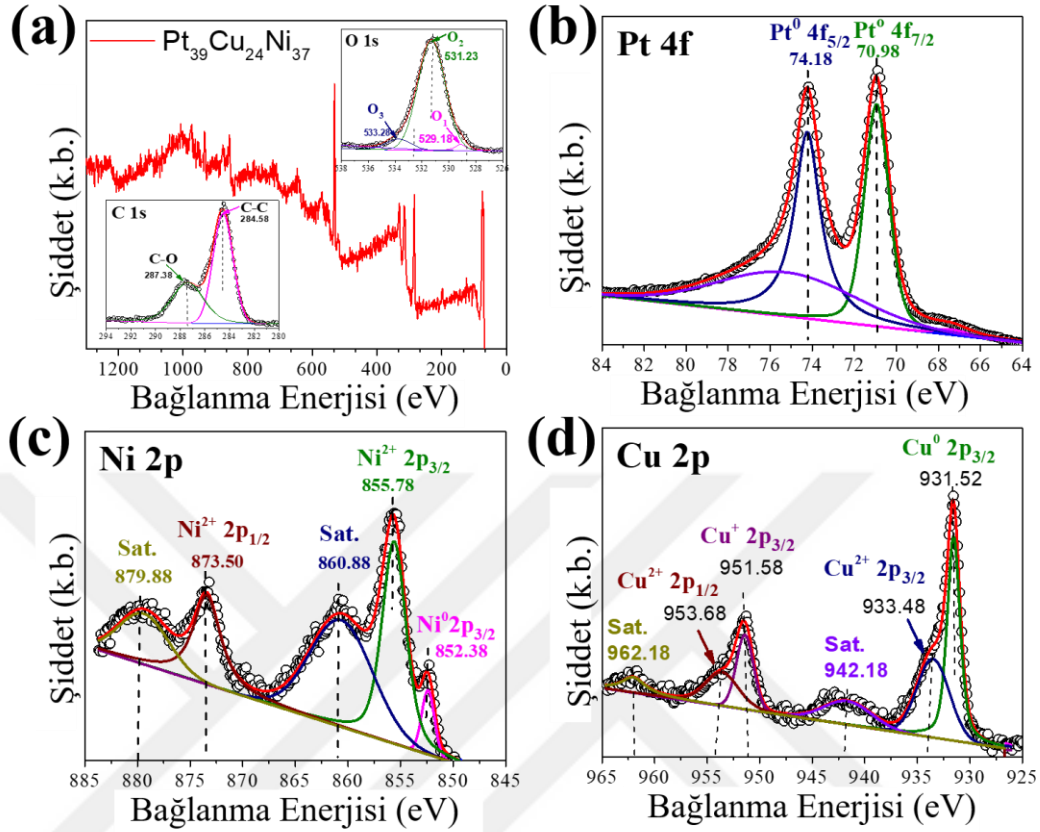
Şekil 4.10. (a-c) $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$, $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ NP'lerinin EDS spektrumları

4.2.3. Yüzey Kimyası Analizleri

XPS

XPS spektrumları 70-1400 eV enerji aralığında kaydedildi. $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$ NP'lerinin kimyasal yapısını araştırmak için XPSPEAK41 yazılımı kullanıldı. Şekil 4.11 (a), C 1s, O 1s, Pt 4f, Ni 2p ve Cu 2p ile ilgili tepe noktalarını gösteren tipik XPS araştırmasını göstermektedir. Şekil 4.11 (a)'daki iç grafikler, karbonun (C 1s) 284,58 eV'da C-C bölgesinde ve 287,38 eV'da C-O bölgesinde ve oksijenin (O 1s) 531,23 eV civarında bölgedeki varlığını göstermektedir (Ranganathan ve ark., 2016; Shulga ve ark., 2014). Pt atomları, PtCuNi NP'lerinin yüzeyinde Pt varlığını doğrulayan 70,98 eV'da ($Pt^0 4f_{7/2}$) ve 74,18 eV'da ($Pt^0 4f_{5/2}$) ana $Pt^0 4f$ çekirdek seviyesi tepeleri sergiler (Li ve ark., 2016). XPS spektrumları, Pt^0 'ın ana tür olduğunu ve Pt'nin verimli bir şekilde indirgendiğini doğrulamaktadır. Bu, Pt atomlarının sıfır değerliğe tamamen indirgendiğini ve Pt'nin ortamda tamamen indirgendiğini gösterir (Li ve ark., 2016). Şekil 4.11 (c)'de, Ni 2p spektrumu, Ni atomlarının daha karmaşık durumlarla var olduğunu göstermektedir. Ni atomlarının çoğunluğu 855,78 eV'da $Ni^{2+} 2p_{3/2}$ ve 873,50 eV'da $Ni^{2+} 2p_{1/2}$ olarak bulunur ve 860,88 eV ve 879,88 eV'daki iki güçlü uydu tepe noktası, Ni atomlarının çoğunluğunun NiO ve NiOx gibi oksitlenmiş durumlarda bulunduğunu göstermektedir (Lei ve ark., 2015; Shen ve ark., 2011; Liu ve ark., 2016; Qin ve ark., 2017). Şekil 4.11 (d)'deki Cu XPS spektrumu, $Cu^0 2p_{3/2}$, $Cu^+ 2p_{3/2}$, $Cu^{+2} 2p_{3/2}$ ve Cu^{+2}

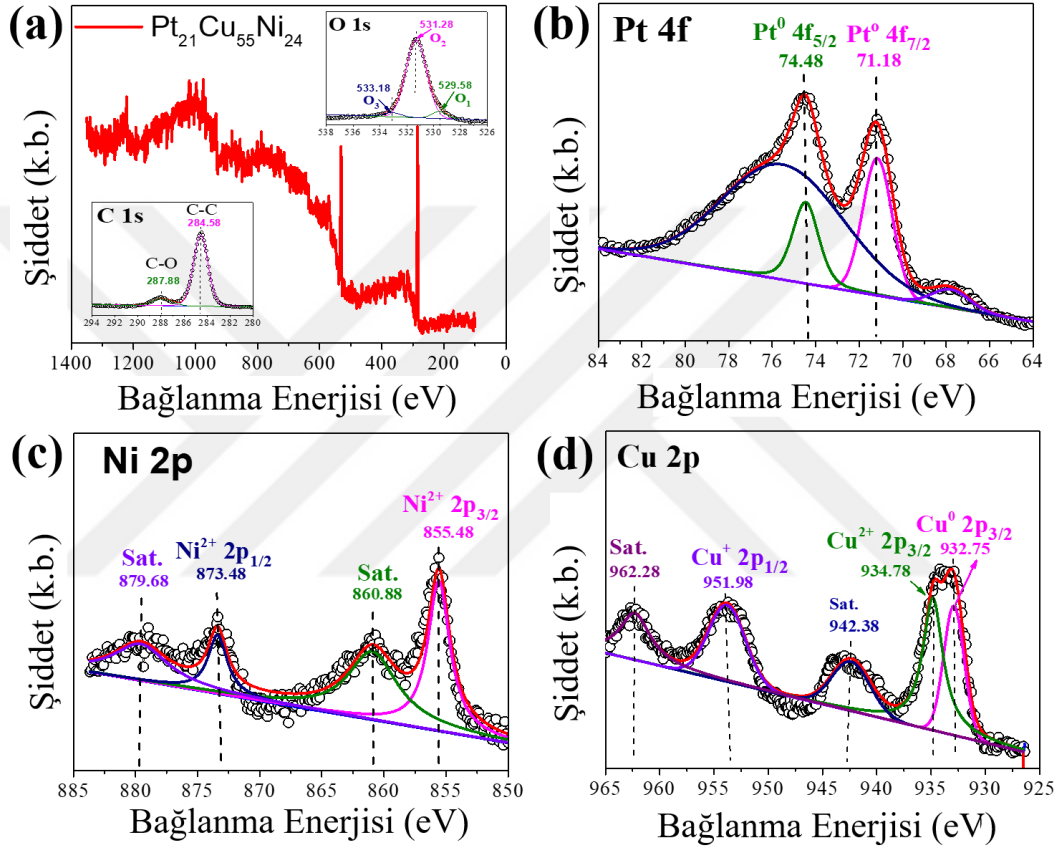
$2p_{1/2}$ sırasıyla 931,52 eV, 951,48 eV, 933,48 eV ve 953,68 eV enerjilerinde atanan farklı bağlanma enerjilerinde maksimumları göstermektedir.



Şekil 4.11. (a) $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ NP'lerinin yüzeyindeki tüm bölge XPS spektrumu (iç grafiklerde karbon ve oksijen bölgeleri gösterilmiştir), (b) Pt, (c) Ni ve (d) Cu bölgelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.

Şekil 4.12 (a-d)'de C 1s, O 1s, Pt 4f, Ni 2p ve Cu 2p'nin gözlemlendiği $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$ katalizörünün tüm spektrumları verilmektedir. Şekil 4.12 (a)'daki iç grafikler, C-O (287,88 eV) ve C-C (284,58 eV) olarak işaretlenen iki durumun bulunduğu C1s spektrumudur. Şekil 4.12 (a), O1s'deki (sağ üst), O1 (529,58 eV), O₂ (531,28 eV) ve O₃ (533,18 eV) olarak işaretlendi. Şekil 4.12 (b), 71,18 eV'da $Pt^0 4f_{7/2}$ tepeleri ve 74,48 eV'da $Pt^0 4f_{5/2}$ tepeleri atanan iki durumdan oluşan Pt spektrumunu gösterir. Şekil 4.12 (c)'de $Ni^{2+} 2p_{3/2}$ çekirdek seviyesi tepe noktasının ayrışmasına bağlı olarak 852,38 eV'luk bağlanma enerjisine sahip Ni^0 durumu gözlemlendi (Cheng ve ark., 2017). Ek olarak, 855,48 eV ve 873,48 eV'daki piklerin bağlanma enerjileri sırasıyla $Ni^{+2} 2p_{3/2}$ ve $Ni^{+2} 2p_{1/2}$ 'e karşılık gelmektedir. Şekil 4.12 (d)'de Cu 2p spektrumunda 932,75 eV civarındaki bağlanma enerjisi Cu^0 türlerini, 934,78 eV civarındaki pik ise Cu^{+2} türlerini göstermektedir; bu da yüzeyde hem metalik bakır hem de oksitlenmiş bakır türlerinin bulunduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, yaklaşık 942 eV civarında gözlemlenen uydusu, Cu^{+2} türlerinin varlığını desteklemektedir. Ni ve Cu'nun oksitlenmiş durumları (ör. Ni^{+2} , Cu^{+2}), katalizör yüzeyinde suyun adsorpsiyonu ve parçalanması (volmer adımı) gibi ara basamaklarda rol oynayan aktif merkezleri değiştirebilir. Bu, özellikle bazik ortamda su

dissosiyasyonu için avantaj sağlar, çünkü oksitlenmiş türler genelde su molekülleriyle daha güçlü etkileşerek proton kaynaklı adımları kolaylaştırabilir. Bunun yanında, oksitlenmiş Cu ve Ni türleri, Pt yüzeyinde hidrojen adsorpsiyonunun çok güçlü olmasını hafifleterek (optimal bir bağlanma gücü oluşturarak) hidrojen desorpsiyonunu hızlandırabilir. Bu da HER için daha düşük aşırı potansiyelle daha iyi aktivite anlamına gelir. Yani, oksitlenmiş Ni ve Cu türlerinin varlığı, hem su aktivasyonunu kolaylaştırarak hem de Pt'nin bağlanma enerjilerini ayarlayarak PtCuNi katalizörünün HER performansını iyileştirebilir.



Şekil 4.12. (a-d) Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄ alaşımının XPS spektrumları

FTIR

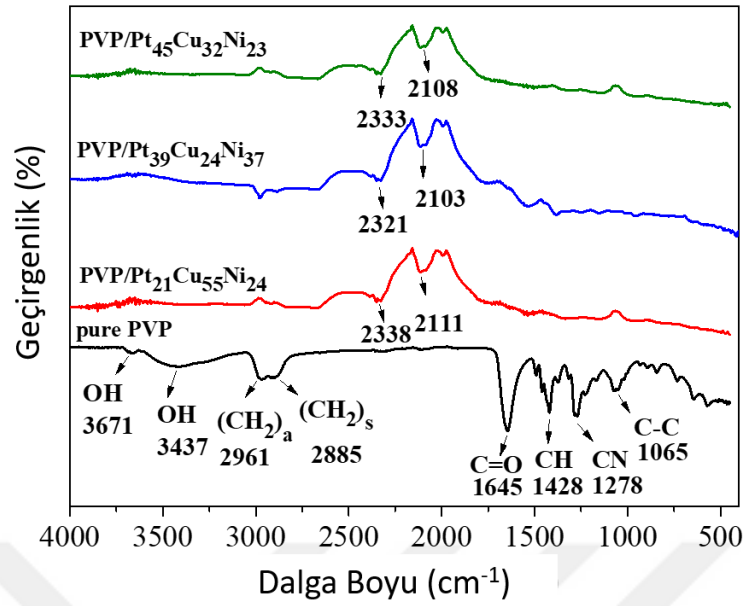
Bu çalışmada, PVP ve PtCuNi NP'leri arasındaki elektronik etkileşimlerin doğasını araştırmak için FTIR spektroskopisi kullanıldı. Saf PVP molekülünün (siyah çizgi) ve PVP kaplı Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'lerinin 400 ile 4000 cm⁻¹ arasındaki kimyasal yapısı Şekil 4.13'de gösterilmektedir ve tespit edilen FT-IR titreşim modları Çizelge 4.8'de özetlenmektedir. Saf PVP'nin FT-IR spektrumunda, O-H gerilme bağlarına karşılık gelen 3437 cm⁻¹ ve 3671 cm⁻¹'de pikler gözlemlendi. Zincirin pirol halkasının simetrik $\nu(\text{CH}_2)$ ve asimetrik $\nu(\text{CH}_2)$ değerleri sırasıyla 2858 cm⁻¹ ve 2961 cm⁻¹ olarak belirlendi (Rahma ve ark., 2016; Saroj ve ark., 2013).

1645 cm^{-1} 'de bulunan titreşim bandı, pirolidon grubunda $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilmesi olarak atfedilebilir (Safo ve ark., 2019). PVP kaplı $\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$, $\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37}$ ve $\text{Pt}_{45}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{23}$ NP'leri için 1645 cm^{-1} 'den 1632, 1637 ve 1626 cm^{-1} 'e $\text{C}=\text{O}$ gerilmesinin kayması, PtCuNi NP'leri ve PVP arasında moleküller arası hidrojen bağı oluşumunu doğrulamaktadır (Safo ve ark., 2019; Dhumale ve ark., 2012). C–H gerilme modları 1428 cm^{-1} bandında ve 1278 ve 1065 cm^{-1} 'deki tepe noktaları ise sırasıyla pirolidon yapısından kaynaklanan CH_2 salınımı ve $\nu(\text{C}-\text{N})$ titreşimi olarak belirlenmektedir.

Çizelge 4.8. PVP ve PVP/ $\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$, PVP/ $\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37}$ ve PVP/ $\text{Pt}_{45}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{23}$ nanoalaşımlarının titreşim dalga sayıları ve işaretlemeleri

FT-IR pikleri (cm^{-1})				
PVP	$\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$	$\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37}$	$\text{Pt}_{45}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{23}$	Titreşim Modu
3671	-	-	-	$\nu(\text{O}-\text{H})$ (Rahma ve ark., 2016)
3437	-	-	3384	$\nu(\text{O}-\text{H})$ (Rahma ve ark., 2016)
2961	2939	2948	2938	$\nu_a(\text{CH}_2)_{\text{Pirol halka}}$ (Rahma ve ark., 2016)
2885	2883	2893	2890	$\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{Zincir}}$ (Rahma ve ark., 2016)
-	2338	2321	2333	
-	2111	2103	2108	
1645	1632	1637	1626	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (Rahma ve ark., 2016; Saroj ve ark., 2013; Dhumale ve ark., 2012)
1428	1390	1390	1346	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (Rahma ve ark., 2016; Saroj ve ark., 2013)
1278	1280	1248	1270	$\omega(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ (Rahma ve ark., 2016; Saroj ve ark., 2013; Safo ve ark., 2019)
1065	1059	1070	1057	C–C, $\rho(\text{CH}_2)$ (Rahma ve ark., 2016; Saroj ve ark., 2013)
930	915	932	940	C–C bağı (Rahma ve ark., 2016; Saroj ve ark., 2013)
850	872	831	842	CH_2 bükülme (Rahma ve ark., 2016; Saroj ve ark., 2013, Safo ve ark., 2019)
572	570	578	588	$\delta(\text{N}-\text{C}=\text{O})$ (Rahma ve ark., 2016; Saroj ve ark., 2013)

Titreşim modları: ν_s : simetrik gerilme, ν_{as} : asimetrik gerilme; δ : düzlem-içi açılı bükülme; ω : dalgalanma (wagging); ρ : sallanma (rocking)



Şekil 4.13. PVP molekülü (siyah çizgi) ve PVP/Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄ (kırmızı çizgi), PVP/Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ (mavi çizgi) ve PVP/Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ (yeşil çizgi) NP'lerine ait FT-IR grafikleri

930 cm⁻¹, 850 cm⁻¹ ve 572 cm⁻¹'deki çoklu bantlar sırasıyla C-C bağı, CH₂ bükülmesi ve δ(N-C=O)'ne karşılık gelir. 2338 cm⁻¹ ve 2111 cm⁻¹, 2321 cm⁻¹ ve 2103 cm⁻¹ ve 2333 cm⁻¹ ve 2108 cm⁻¹'de yeni titreşim bandları PVP'deki O bağı ile PtCuNi arasında bağ oluşumunu göstermektedir (Kaya ve ark., 2021; Kaya, 2021). FT-IR sonuçları, PVP moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirmeden PtCuNi NP'lerine bağlandığını doğrulamaktadır (Kaya, 2021).

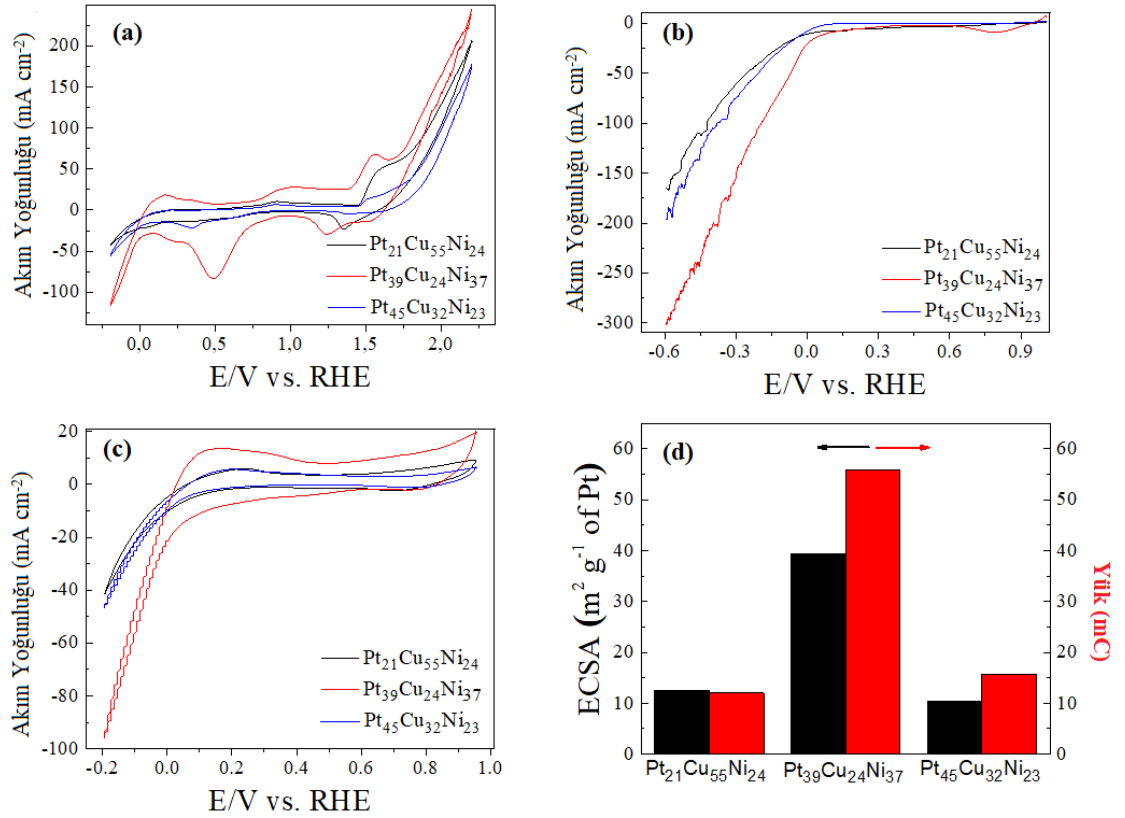
4.2.4. Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Üçlü Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ nanokatalizörlerinin elektrokimyasal özellikleri, oda sıcaklığında HER aktiviteleri için incelendi. Şekil 4.14 (a), Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄ (siyah), Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ (kırmızı) ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ (mavi) katalizörleri için 1 M KOH'de 100 mV s⁻¹ tarama hızında -0,2 ile -2,2 V (RHE'ye karşı) arasında kaydedilen CV eğrilerini göstermektedir. Şekil 14 (a)'da görüldüğü gibi, her katalizörün CV eğrisi, ~0,5 V'da (RHE'ye karşı) hidrojen adsorpsiyonu, ~0,15 V'da (RHE'ye karşı) hidrojen desorpsiyonu, ~1,6 V'da (RHE'ye karşı) oksit oluşumu ve ~1,3 V'da(RHE'ye karşı) oksit indirgemesi dahil olmak üzere belirgin tipik Pt benzeri CV eğrisini göstermektedir (Wu ve ark., 2020). Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ (kırmızı) katalizörünün, Pt ile zenginleştirilmiş yüzeylerin önemli bir rol oynadığı en yüksek hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikler sergilediği açıkça görülebilir. Bu gelişmeyi doğrulamak için, hidrojen adsorpsiyon alanının integrali alınarak hesaplanan yük, Q_H, değeri kullanılarak tüm katalizörler için ECSA değerleri hesaplandı. Çizelge 4.9, Pt-H oluşum bölgesi için katalizörlerin voltaj, akım, hesaplanan yük ve ECSA değerlerini özetlemektedir. Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ katalizörü için 0,49 V'da maksimum akım yoğunluğu -83,34 mA cm⁻² olarak kaydedildi. Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ katalizörleri için Pt-H oluşum bölgesi için gözlenen

pikler sırasıyla 0,33 V'da -14,2 mA cm⁻² ve 0,34 V'da -21,15 mA cm⁻² olarak kaydedildi. En büyük yük değeri Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ katalizörü için -55,76 mC olarak hesaplandı (Şekil 4.14 (d)) ve Çizelge 4.9). Yük değerlerinin Pt kütlelerine normalize edilerek hesaplanan ECSA değerleri Şekil 4.14 (d) her katalizör için belirlendi ve Çizelge 4.9'da özetlendi. En yüksek ECSA değerinin, küresel PtNiCu NP'lerinin ECSA değerine (35 m² g⁻¹ Pt) kıyasla biraz daha iyi performans sağlayan ancak ticari olarak temin edilebilen Pt/C katalizöründen (65 m² g⁻¹ Pt) daha küçük değere sahip olan Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ için 39,45 m² g⁻¹ olarak hesaplandı (Wu ve ark., 2020).

Çizelge 4.9. Hidrojen adsorpsiyon bölgesi için katalizörlerin potansiyel, akım, hesaplanan yük ve ECSA değerleri

Katalizör	V (V vs. RHE)	I (mA cm ⁻²)	C (mC)	ECSA (m ² g ⁻¹ of Pt)
Pt ₂₁ Cu ₅₅ Ni ₂₄	0,33	-14,2	-12,04	12,6
Pt ₃₉ Cu ₂₄ Ni ₃₇	0,49	-83,34	-55,76	39,45
Pt ₄₅ Cu ₃₂ Ni ₂₃	0,34	-21,65	-15,67	10,34



Şekil 4.14. 1 M KOH çözeltisi içinde Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ katalizörlerinin (a) -0,2 ile 2,2 V potansiyel aralığında CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s⁻¹) ve (b) LSV (tarama hızı: 25 mV s⁻¹) eğrileri, (c) -0,2 V ile 1,0 V potansiyel aralığında CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s⁻¹) ve (d) hesaplan ECSA ve yük değerlerinin bar grafiği

Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ katalizörlerinin HER performansı, oda sıcaklığında 1 M KOH elektrolitte 25 mV s⁻¹ tarama hızına sahip LSV eğrileriyle değerlendirildi (Şekil 4.14 (b)). LSV eğrileri, literatürde bildirildiği gibi, tüm örneklerin 1 M KOH'de 1 M H₂SO₄'e

kıyasla daha yavaş HER aktivitesi gösterdiğini ortaya koymaktadır (Shen ve ark., 2016). Bu, alkali ortamda HER'in yavaş kinetiğinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.10, tüm katalizörler için HER aktivite bölgesi için başlangıç potansiyelini, -0,59 V'da kaydedilen akım yoğunluklarını ve 10 mA cm⁻² akım yoğunluğundaki voltaj değerlerini özetlemektedir. Tüm katalizörler için başlangıç potansiyeli, yapıdaki Pt içeriğinin %21'den %45'e artmasının bir fonksiyonu olarak 133, 30,3, 95 mV (RHE'ye kıyasla) olarak kaydedildi. Karşılaştırıldığında, tüm katalizörler aynı akım yoğunluklarına ulaşmak için daha küçük potansiyellere ihtiyaç duymaktadır. Bu çalışmada, potansiyeller Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇, Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ ve Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, katalizörleri için 10 mA cm⁻² akım yoğunluğunda sırasıyla -71,3 mV, -207,33 mV ve -257,8 mV olarak kaydedildi. Çizelge 4.10'dan, en düşük başlangıç potansiyeli değeri Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ katalizörü için 30,3 mV olarak belirlendi. Ayrıca, -0,59 V'daki akım yoğunluğunun Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇, Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ ve Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄ katalizörleri için sırasıyla -300,9 mA cm⁻², -196,4 mA cm⁻² ve -165,0 mA cm⁻² olduğu bulundu. Bu nedenle, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ katalizörü HER aktivitesi için düşük başlangıç potansiyeli ve aşırı potansiyel değerleri sergilemektedir (Jiang ve ark., 2019). Çizelge 4.10'daki özetlenen sonuçlara göre, aynı potansiyelde HER aktivitesi için en yüksek akım yoğunlukları sırasıyla Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ > Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ > Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄ şeklindedir.

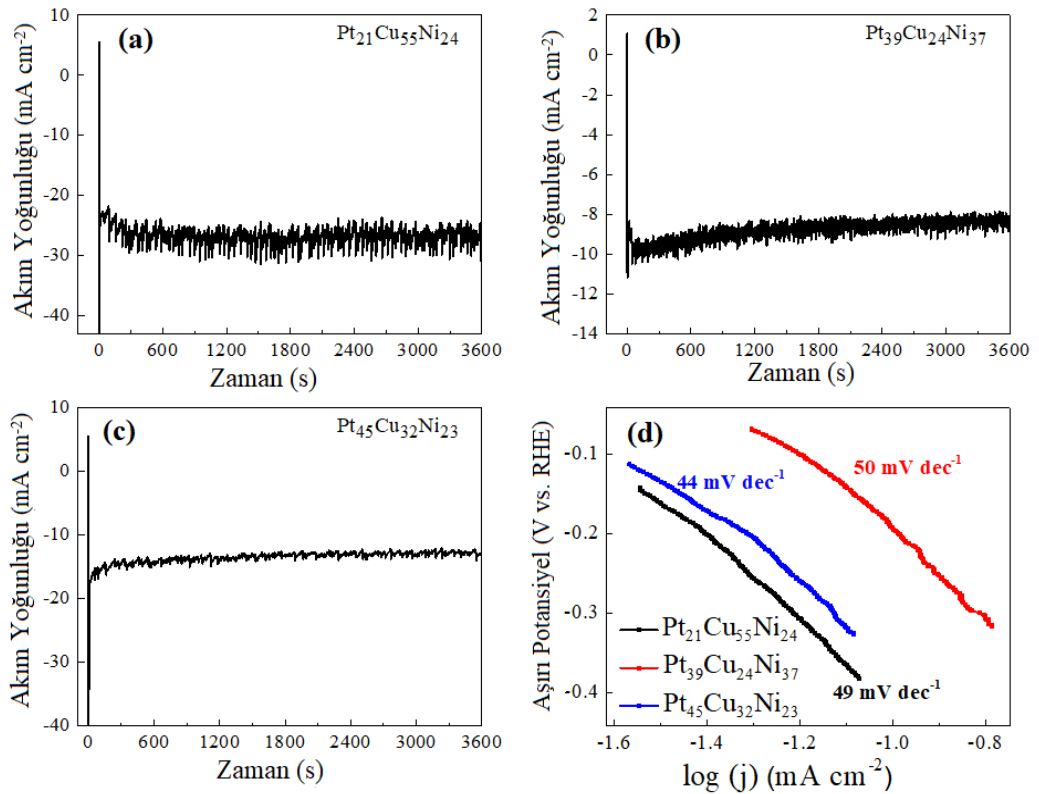
Çizelge 4.10. Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ katalizörlerinin HER için katalitik performansları

Katalizör	Başlangıç Potansiyeli (mV)	-10 mA cm ⁻² 'de Aşırı Potansiyel (mV)	-0,59 V'da Akım Yoğunluğu (mA cm ⁻²)
Pt ₂₁ Cu ₅₅ Ni ₂₄	133	-257,8	-165
Pt ₃₉ Cu ₂₄ Ni ₃₇	30,3	-71,3	-300,9
Pt ₄₅ Cu ₃₂ Ni ₂₃	95	-207,33	-196,4

Elde edilen bulgular, üçlü katalizörlerde artan PtNi oranının HER aktivitesini artırdığını göstermektedir; bu olgu, yapısal özellikler ile ilişkili mikro gerilim değerleri ile doğrulanır (Westsson ve ark., 2019; Grabow ve ark., 2006). Shen ve ark (2016) daha yüksek bir PtNi içeriği ile karakterize edilen PtCuNi alaşımının yüksek bir ECSA değeri sergilediğini gözlemlemişti. Bu çalışmada, en yüksek PtNi içeriğine sahip olan Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ alaşımı, üstün yapısal özellikler (dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerilim değerleri) ve katalitik özellikler (başlangıç potansiyeli, aşırı potansiyel ve ECSA değerleri) göstermektedir. Üçlü PtCuNi'nin artan HER aktivitesi iki faktöre dayanır; ilk olarak, Pt'nin Cu ve Ni atomlarıyla katılanması, Pt'nin elektronik yapısını önemli ölçüde değiştirebilir ve Fermi seviyelerine göre Pt'nin d-bant merkezlerinin kaymasına yol açabilir (Kirchin ve ark., 2004). Katılanmış Pt yüzeyindeki adsorbe edilen hidrojen atomu, d-bant teorisine göre azalmaktadır. Hidrojenin Pt atomlarına yoğun bir şekilde bağlanması Pt'nin HER etkinliğini kısıtladığından, Pt'nin katılanmış Pt yüzeyindeki adsorbe edilmiş hidrojen atomunun azalan bağlanma yeteneği HER aşamasını kolaylaştırır (Cao ve ark., 2014; Shen ve ark., 1995; Jiang ve ark.,

2019; Hammer ve Norskov, 1995; Koper ve Bouwman, 2010). Ayrıca, Ni ve Cu'nın sinerjik etkileri de önemli bir rol oynayabilir. Pt, elektronik yapıları nedeniyle hidrojeni adsorbe etme eğilimindeyken, Pt yüzeylerine adsorbe edilen hidrojen kolayca moleküler hidrojene dönüşür. Yine de, Pt su ayrışmasında yeterince aktif değildir. Tersine, Ni ve Cu, hidrojen araçlarını moleküler hidrojene dönüştürmede düşük performans gösterir. Bu nedenle, üçlü PtCuNi katalizörleri, Ni ve Cu atomlarının su ayrışmasını başlattığı ve Pt atomlarının oluşan hidrojen araçlarının adsorpsiyonunu ve H₂'ye dönüşümünü sağladığı HER katalizinde önemli sinerjik etkiler göstermektedir (Cao ve ark., 2014; Shen ve ark., 1995; Chen ve ark., 2020; Zhou ve ark., 2016).

Alkali ortamda HER işleminin iki mekanizmayı kapsadığı yaygın olarak kabul edilmektedir: Volmer-Tafel mekanizmaları (daha düşük aşırı potansiyellerde) veya Volmer-Heyrovsky mekanizmaları (daha yüksek aşırı potansiyellerde) (Zhou ve ark., 2016; Jiang ve ark., 2019). Tafel eğimleri, katalitik kinetiğini ve reaksiyon mekanizmasını daha fazla incelemek amacıyla akımın potansiyel yoğunluklarına karşı logaritmasının çizilmesiyle bulunur (Jiang ve ark., 2018; Huang ve ark., 2018). HER mekanizmasını anlamak için katalizörler üzerinde Tafel ölçümleri gerçekleştirildi (bkz. Şekil 6(d)).



Şekil 4.15. (a-c) 93,3 mV potansiyelde 1 M KOH çözeltisinde Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ katalizörlerinin kronoamperometri ölçümleri ve (d) Tafel eğimleri

Daha düşük eğim değeri daha hızlı reaksiyon kinetiğini gösterir (Chen ve ark., 2020). Şekil 6(d), tüm Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ katalizörlerinin sırasıyla 49, 50 ve 42 mV dec⁻¹ eğimle Volmer-Tafel mekanizmasını izlediğini göstermektedir.

Benzer şekilde, Shen ve ark (2016) Pt/C, Pt₁₃Cu₇₃Ni₁₄/CNF@CF ve Pt₄₂Cu₅₇Ni₁/CNF@CF katalizörleri için sırasıyla 48, 54 ve 51 mV'luk eğimler gözlemledi. Ayrıca, kronamperometri ölçümleri ile 93,3 mV sabit bir potansiyelde (V vs. RHE) 1 M KOH çözeltisinde Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ katalizörlerinin dayanıklılığı araştırıldı (Şekil 4.14 (a-c)). Şekil 4.15 (a-c)'de gösterildiği gibi, Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ nanokatalizörleri sırasıyla -26,9 mA cm⁻², -8,78 mA cm⁻² ve -14,08 mA cm⁻² akım yoğunluklarında 1 saat boyunca herhangi bir bozulma olmaksızın kararlı kaldı.

Çizelge 4.11'de çeşitli üçlü ve ticari Pt/C katalizörleri için alkali bir çözeltideki HER için yapısal özellikler, parçacık boyutu, 10 mA cm⁻²'de aşırı potansiyel (mV), başlangıç potansiyeli (mV) ve Tafel eğimi (mV dec⁻¹) değerleri sunulmaktadır. Nanomalzemelerin morfolojik özellikleri ile katalitik etkinlikleri arasında fark edilebilir bir korelasyon vardır. Geliştirilmiş katalitik performans, büyük dislokasyon yoğunluğu, küçük kristal boyutu, parçacık boyutu ve NP'lerin mikro yapısı ile ilişkilidir (Fan ve ark., 2022; Efektari, 2017). Çizelge 4.11'de gösterildiği gibi, üçlü PtCuNi NP'lerimizin aşırı potansiyel değerleri, diğer üçlü NP'ler ve ticari Pt/C katalizörleriyle karşılaştırıldığında, azalan sırada şu eğilimi göstermektedir: Pt/C < Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ < Pt₉Cu₄Ni₈₇ < Pt₇Co₁₁Cu₈₂ < Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ < Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄.

Başlangıç potansiyeli değerlerinde de benzer bir eğilim gözlenmekte olup, en küçük değerler şu şekilde düzenlenmiştir: Pt/C < Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ < Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ < Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄. Ayrıca, Tafel eğimleri değerlendirildi ve sırasıyla Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ < Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄ < Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ < Pt/C < Pt₉Cu₄Ni₈₇ < Pt₁₃Cu₇₃Ni₁₄/CNF@CF < Pt₇Co₁₁Cu₈₂ sırasını izlediği bulundu. Bu bulgular toplu olarak Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ katalizörünün üstün katalitik performans sergilediğini doğrulamaktadır.

Katalizörlerin manyetik özellikleri ile katalitik aktiviteleri arasındaki ilişki birkaç yıldır araştırma konusu olmuştur (Selwood, 1945; Richardson, 1978; Ge ve ark., 2021; Jarju ve ark., 2022). Selwood (1946) geçiş grubu elementlerinin en önemli katalitik aktiviteyi sergilediğini ileri sürdü. Ayrıca, Richardson (1978) neredeyse tüm manyetik katalizörlerin 1d, 2d ve 3d metallerine ait olduğunu doğruladı. Bu malzemelerin paramanyetik özelliği, bunların redoks indirgemelerinde elektron alışverişinde bulunmalarını ve kemisorpsiyon bağları oluşturmalarını sağlar (Richardson 1978). OER (Ge ve ark., 2021; Jarju ve ark., 2022), ORR ve HER (Navas ve ark., 2010) gibi katalitik proseslerde yaygın olarak kullanılan manyetik bileşikler genellikle Co, Fe ve Ni gibi elementleri içerir. Fe, Co ve Ni, iyi bilinen manyetik özelliklere sahip ferromanyetik metallerdir ve alaşımlarının çoğu ferromanyetizma sergiler. Önceki çalışmalar, baskın ferromanyetik etkileşimlere sahip katalizörlerin daha etkili olma eğiliminde olduğunu göstermiştir (Biz ve ark., 2022). Çalışmamızda, katalizörler yüksek sıcaklık bölgesinde (225-350 K) Ni katkısı nedeniyle ferromanyetik özellikler ve düşük sıcaklık bölgesinde (0-75 K) Pt katkısı nedeniyle paramanyetik özellikler sergilemektedir. Sonuçlarımız, yüksek Ni içeriğine sahip Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ olumlu manyetik ve katalitik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.11. Alkali ortamda HER için ticari Pt/C ve Pt-Cu-Ni nanokatalizörlerinin HER aktivite karşılaştırması

Katalizör	Yapı	Parçacık Boyutu [nm]	10 mA cm ⁻² 'de Aşırı Potansiyel [mV]	Başlangıç Potansiyeli [mV]	Tafel Eğimi [mV dec ⁻¹]	Çözelti (KOH)	Kaynak
Pt ₂₁ Cu ₅₅ Ni ₂₄	Kübik Küresel - (fcc)	3,98	257,8	133	49	1.0 M	Bu çalışma
Pt ₃₉ Cu ₂₄ Ni ₃₇	Kübik Küresel - (fcc)	2,42	71,3	30,3	42	1.0 M	Bu çalışma
Pt ₄₅ Cu ₃₂ Ni ₂₃	Kübik Küresel - (fcc)	3,19	207,3	95	50	1.0 M	Bu çalışma
Pt ₉ Cu ₄ Ni ₈₇	Kübik Küresel - (fcc)	5,00	70,0	N/A	52,1	1.0 M	(Li ve ark., 2021)
Pt ₁₃ Cu ₇₃ Ni ₁₄ /CNF@CF	Kübik Küresel - (fcc)	N/A	N/A	N/A	54	1.0 M	(Shen ve ark., 2016)
Pt ₇ Co ₁₁ Cu ₈₂	Kübik Küresel - (fcc)	5,00	84,0	N/A	88,5	1.0 M	(Li ve ark., 2021)
Pt/C	Ticari	N/A	63,1	N/A	56	1.0 M	(Chen ve ark., 2020)
Pt/C	Ticari	N/A	43,0	N/A	63,8	0.5 M	(Li ve ark., 2021)
Pt/C	Ticari	N/A	N/A	20	64	0.5 M	(Zhang ve ark., 2018)

Ek olarak, katalitik ve manyetik özelliklerin ortalama parçacık boyutu, kristal boyutu, d-mesafesi, mikro yapı ve NP'lerin dislokasyon yoğunluğuna bağlı olduğu bilinmektedir. Çok sayıda çalışmada, gerilmenin nanomalzemelerin yapısı ve manyetik doğası üzerindeki etkisini bildirilmiştir (Mocherla ve ark., 2017). Manyetik malzemelerde gözlenen mikro gerilim genellikle manyetik momentteki bir artışla ilişkilidir (Chattot ve ark., 2017; Navas ve ark., 2010; Corredor ve ark., 2013; White ve ark., 2013). Dahası, katalizörler yapıdaki en büyük dislokasyon yoğunluğu, daha küçük kristal boyutu, parçacık boyutu ve mikro gerilim ile artırılmış HER aktivitesi sağlar (Effectari, 2017). Westsson ve ark (2019) mikro gerilimin PtNi, PtCu ve PtFe NP'lerinin katalitik performansı üzerindeki etkisini incelemiş ve Pt kafesteki PtCu ve PtFe alaşımları için artan gerilimin katalitik performansı azalttığını, buna karşın PtNi NP'leri için artırıcı bir etkiye sahip olduğunu gözlemlemiştir. Bu çalışmada, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ NP'leri en iyi katalitik performansı gösterdi; bu, en yüksek akım yoğunluğu, en düşük başlangıç potansiyeli ve aşırı potansiyel ile birlikte, daha büyük doyum mıknatıslanması ve en küçük zorlayıcı alan gibi manyetik özelliklerde de açıkça gözlemlendi. Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ NP'leri 2,42 emu/g doyum mıknatıslanması ve 300 K'de neredeyse hiç zorlayıcı alan olmadan paramanyetik davranış sergiledi, bu ilaç dağıtımı ve MRI kontrast maddelerindeki uygulamalar için önemli bir özelliktir (Chen ve ark., 2020 ; Cai ve ark., 2016).

4.2.5. Sıcaklık ve Manyetik Alana Bağlı Mıknatıslanma Analiz Sonuçları

Üçlü PtCuNi NP'lerinin manyetik özelliklerini incelemek için manyetik momentin sıcaklığa (*M-T*) ve uygulanan alana (*M-H*) karşı manyetik ölçümleri alındı. Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'lerinin mıknatıslanma eğrilerini, ZFC (dolu kare) ve FC (içi boş kare) koşulları için 500 Oe alan uygulanarak 5 ile 385 K arasında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildi (Şekil 4.16 (a, c ve e)). Tüm numunelerin *M-T* eğrileri, yüksek sıcaklıklarda zayıf mıknatıslanma ve 50 K'nin altındaki sıcaklıklarda yapıda ferromanyetik sinyalin göstergesi olan ani bir artış gösterdi. *M-T* eğrilerinden, tüm NP'lerin yüksek sıcaklıklarda zayıf mıknatıslanma (0,02 emu/g'nin altında) ve 50 K'nin üzerinde güçlü paramanyetik katkı sergilediği açıktır. Şekil 4.16 (c)'den görüldüğü gibi Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ katalizörü için ZFC ve FC koşulları altındaki mıknatıslanma eğrileri tüm sıcaklık aralıklarında birbirleriyle örtüştü ve bloklama sıcaklığı (*T_B*) gözlenmedi. Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ numuneleri, FC eğrileri için 385 K'den itibaren azalan sıcaklıkta sırasıyla yaklaşık 214 K ve 275 K civarında iki küçük artış ve çatallanma gösterdi. Benzer davranış Raju ve ark (2017) tarafından Cu NP'leri için rapor edildi, burada da yaklaşık 100 K'de küçük bir mıknatıslanma artışı ve benzer bir mıknatıslanma aralığında 40 K'nin altında büyük bir artış ölçüldü. Cu kümelerinin, kendi karakteristik manyetik özellikleri ve 40 K'nin altında ferromanyetizmaya geçişleri ile 'süper atomlar', 'süper spinler' veya 'moleküler spinler' gibi davranabileceğini öne sürdüler (Raju ve ark., 2017). Ancak, bu ferromanyetik geçişin, maksimum 7×10^{-4} emu/g'de çok küçük manyetik moment nedeniyle olası değildir. Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'leri için ~214 K ve ~275 K'deki sıcaklık dalgalanmaları, Cu katkısı nedeniyle yapıdaki manyetik spinlerin potansiyel bariyerini aşabildiği ve

yönleri tersine çevirebildiği termal dalgalanma ile açıklanabilir. Yapıdaki bu ani manyetik spin hizalanması, 'süper spinler' gibi, manyetizasyonu artırır. Ancak, manyetik momentin sıcaklıkla azaldığı iyi bilinmektedir, çünkü sıcaklık arttıkça manyetik alanlar kinetik enerji kazanarak manyetik alanların yönelimini değiştirir.

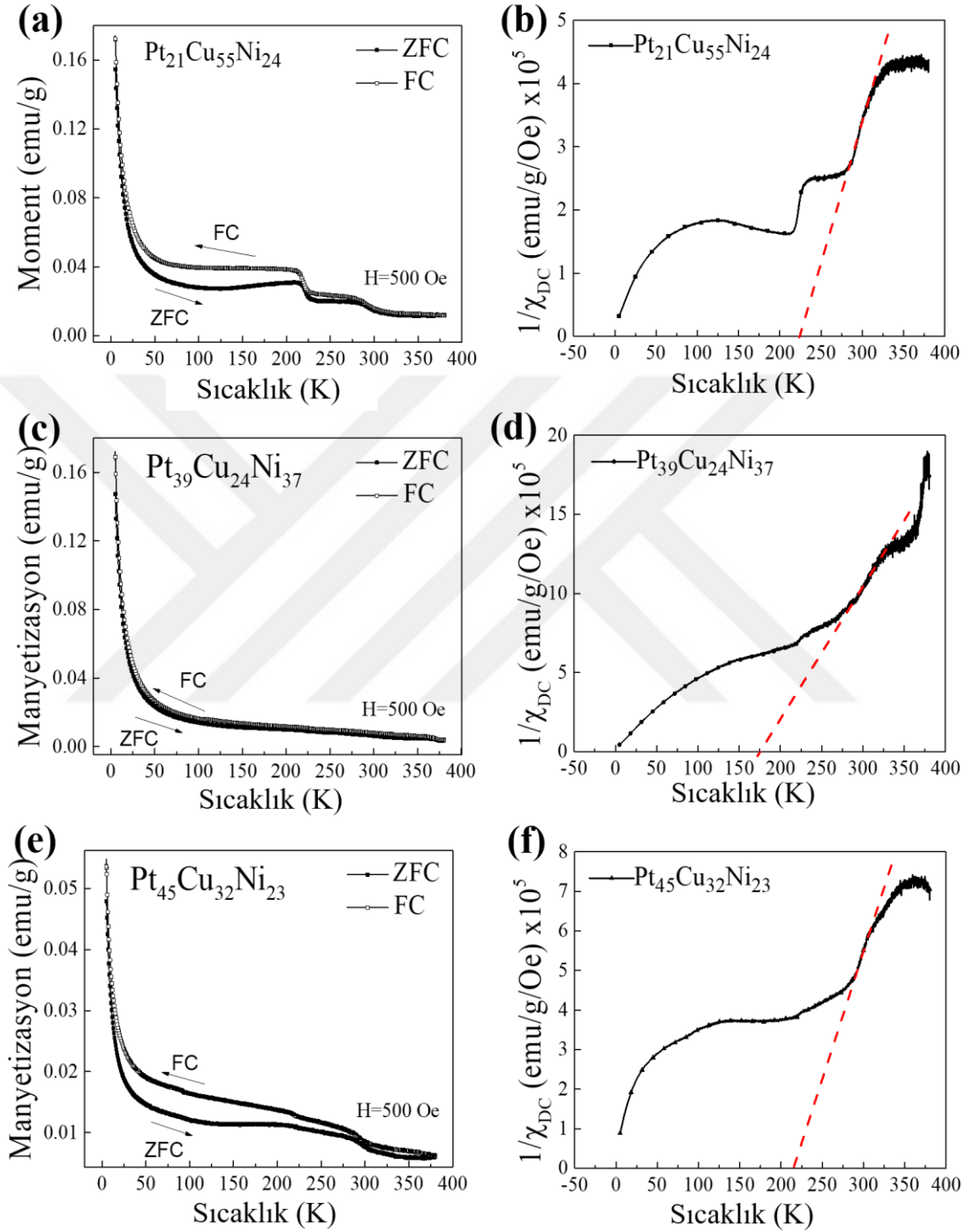
Gözlemlenen sıcaklık dalgalanmalarının nedenini daha iyi anlamak için, manyetik moment (M) ve uygulanan alan (H) ile orantılı olan manyetik malzemelerin önemli bir parametresi olan DC manyetik duyarlılığı (χ), $\chi=M/H$ formülüne göre hesaplandı. Numunedeki manyetik sinyali doğrulamak için ters DC manyetik duyarlılığı ($1/\chi_{DC}$) ile sıcaklık eğrileri analiz edildi. Şekil 4.16 (b, d ve f), sırasıyla $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$, $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ NP'leri için $1/\chi_{DC}$ ile T eğrilerini göstermektedir. Bu eğriler, Curie-Weiss yasası " $1/\chi_{DC} = (T - \theta) / C$ " ile uyumludur, burada C , Curie sabiti ve θ , Curie-Weiss sıcaklığıdır. θ değerleri eğrinin bir kısmına fit edilerek belirlendi. Şekil 4.16 (b, d ve f)'de görüldüğü gibi, ferromanyetik özellik Ni katkısı nedeniyle yüksek sıcaklık bölgesinde (175-350 K) baskındır.

Çizelge 4.12. $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$ (Cu katkılı ve Cu katkısız), $Pt_{39}Cu_{24}Ni_{37}$ ve $Pt_{45}Cu_{32}Ni_{23}$ NP'lerinin histerezis eğrileri ve manyetik parametreleri

	Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄			Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇	Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃
	Sıcaklık (K)	Cu katkılı	Cu katkısız		
H_c (Oe)	5	67,4	66,82	109,6	109,1
	50	89,8	82,5	-	265,9
	300	-	-	-	31,8
	320	-	-	-	30,0
M_r (emu/g)	5	0,030	0,026	0,031	0,015
M_s (emu/g)	5	2,02	2,23		
	50	0,66	0,92	2,43	1,72
	300	-0,16	0,11	0,95	0,48
	320	-0,18	0,06	0,002	0,04
M_r/M_s	5	0,015	0,011	-0,012	0,02
$\mu_{f.u}$ (μ_B)	5	0,052	0,057	0,013	0,009
	50	0,008	0,024	0,045	0,019

Uygulanan alanın (± 5 T) bir fonksiyonu olarak mıknatıslanma eğrileri, tüm örnekler için 5 K (siyah), 50 K (kırmızı), 300 K (mavi) ve 320 K (yeşil) sıcaklıklarında Şekil 4.17 (a-d)'de gösterilmektedir. Şekil 4.17 (a) ve (b) sırasıyla $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$ için diyamanyetik katkı çıkarılmamış ve çıkarılmış $M-H$ grafiklerini göstermektedir. ± 5 T'ye kadar dış bir alan uygulanmasına rağmen, PtCuNi NP'lerinin manyetik momenti doygunluğa ulaşmadı; bu da tüm örnekler için 5 K'de güçlü paramanyetik davranışın baskın olduğunu gösterir. Sıcaklık arttıkça, diyamanyetik katkı nedeniyle paramanyetik sinyal azalmaktadır. Sonuç olarak, %55 Cu katkısı nedeniyle $Pt_{21}Cu_{55}Ni_{24}$ numunesi için 300 K ve 320 K'de negatif bir manyetik moment gözlemlendi. Dahası, yapıdaki %37 Ni içeriği

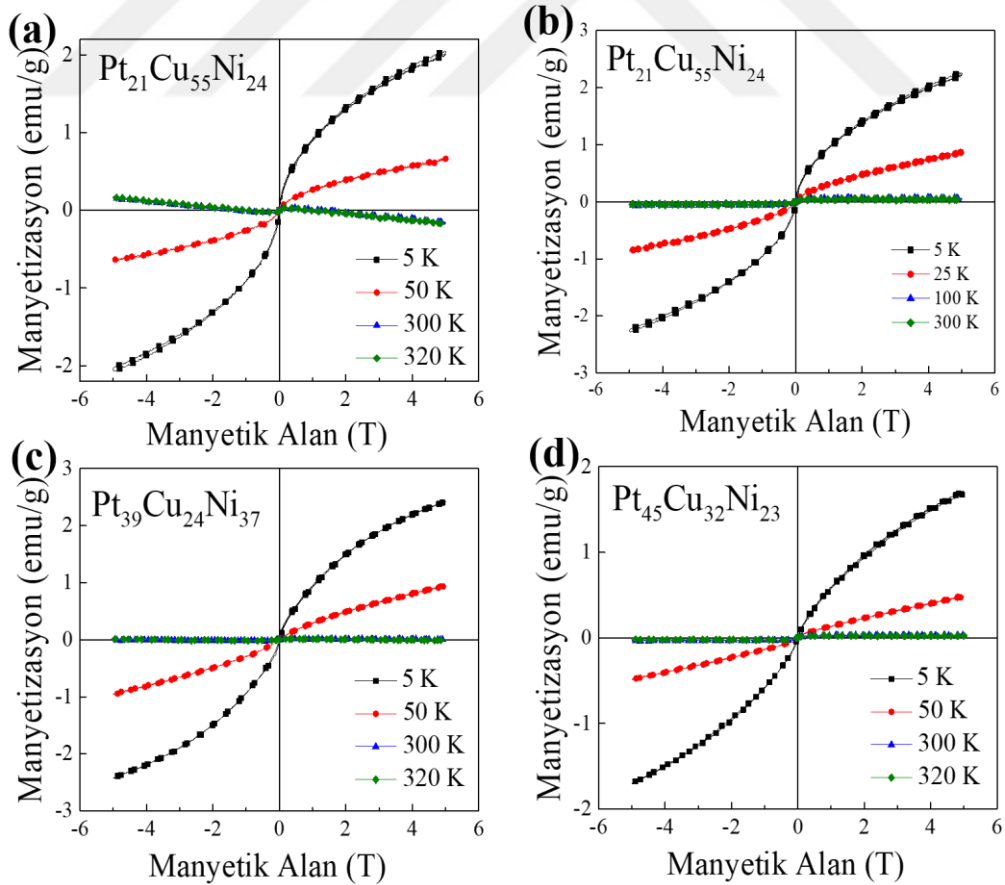
nedeniyle $\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37}$ numunesi için 5 K’de zorlayıcı alan, H_c , gözlenmektedir. Ancak, zorlayıcı alan 50 K, 300 K ve 320 K sıcaklıklarında ortadan kalktı ve numunelerin manyetizasyonu azaldı.



Şekil 4.16. $\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$, $\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37}$ ve $\text{Pt}_{45}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{23}$ alaşımlarının (a, c ve e) $M - T$ eğrileri, (b, d ve f) $1/\chi - T$ grafikleri

Çizelge 4.12, farklı sıcaklıklarda $\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$, $\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37}$ ve $\text{Pt}_{45}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{23}$ NP’leri için histerezis eğrilerinin analizini özetlemektedir. En büyük zorlayıcı alan değerleri, H_c , $\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37}$ ve $\text{Pt}_{45}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{23}$ NP’leri için sırasıyla 5 K’de 109,6 Oe ve 109,1 Oe olarak bulundu ve H_c , yapıda %55

Cu oranı nedeniyle $\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$ için 67,4 Oe'e düşmektedir. Şekil 4.17 (a-c)'den görüldüğü gibi, $\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$, $\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37}$ ve $\text{Pt}_{45}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{23}$ NP'lerinin manyetik moment değerleri, yapıdaki artan Ni içeriğiyle birlikte arttı. Önceki araştırmalarda, mikro gerilim değerlerindeki artışın manyetik moment değerlerindeki artışa karşılık geldiği fark edilebilir bir eğilim kaydedildi (Navas ve ark., 2010; Corredor ve ark., 2013). Bu bulgularla tutarlı olarak, $\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37} > \text{Pt}_{45}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{23} > \text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$ NP'lerinin sırasıyla giderek daha yüksek manyetik moment değerleri sergilemektedir. Histerezis eğrisi tam doygunluğa ulaşmadı, ancak maksimum doyum mıknatıslanmasının değerleri, M_s , NP'lerdeki Ni içeriğine bağlı olarak sırasıyla $\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$, $\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37}$ ve $\text{Pt}_{45}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{23}$ NP'leri için 5 K'de 2,02, 2,42 ve 1,72 emu/g olarak kaydedildi. Doyum manyetizasyonunun kalıcı manyetizasyona oranı (M_r/M_s), 5 K'de sırasıyla 0,015 emu/g, 0,013 emu/g ve 0,009 emu/g olarak hesaplandı ve bu, tüm numuneler için yumuşak manyetik malzeme özelliği olduğunu gösterdi. Paramanyetik ve diyamanyetik malzemeler için uygulanan alanın bir karakteristiği olan formül birimi başına etkin manyetik moment ($\mu_{f,u}$) hesaplandı. Maksimum $\mu_{f,u}$, $\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$ NP'leri için 5 K'de 0,052 μB olarak bulundu. Bu değerler oldukça düşüktür, bunun nedeni yapıdaki manyetik sinyalleri engelleyen diyamanyetik Cu ve PVP molekülleridir. Sonuç olarak, $M-H$ ve $M-T$ eğrileri, üç malzemenin de düşük sıcaklıklarda paramanyetik özellikler gösterdiğini ve artan sıcaklığın paramanyetik sinyali düşürdüğünü ve diyamanyetik katkıyı artırdığını göstermektedir.



Şekil 4.17. (a) $\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$ (Cu katkılı), (b) $\text{Pt}_{21}\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{24}$ (Cu katkısız) (c) $\text{Pt}_{39}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{37}$ ve (d) $\text{Pt}_{45}\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{23}$ alaşımlarının $M - H$ eğrileri

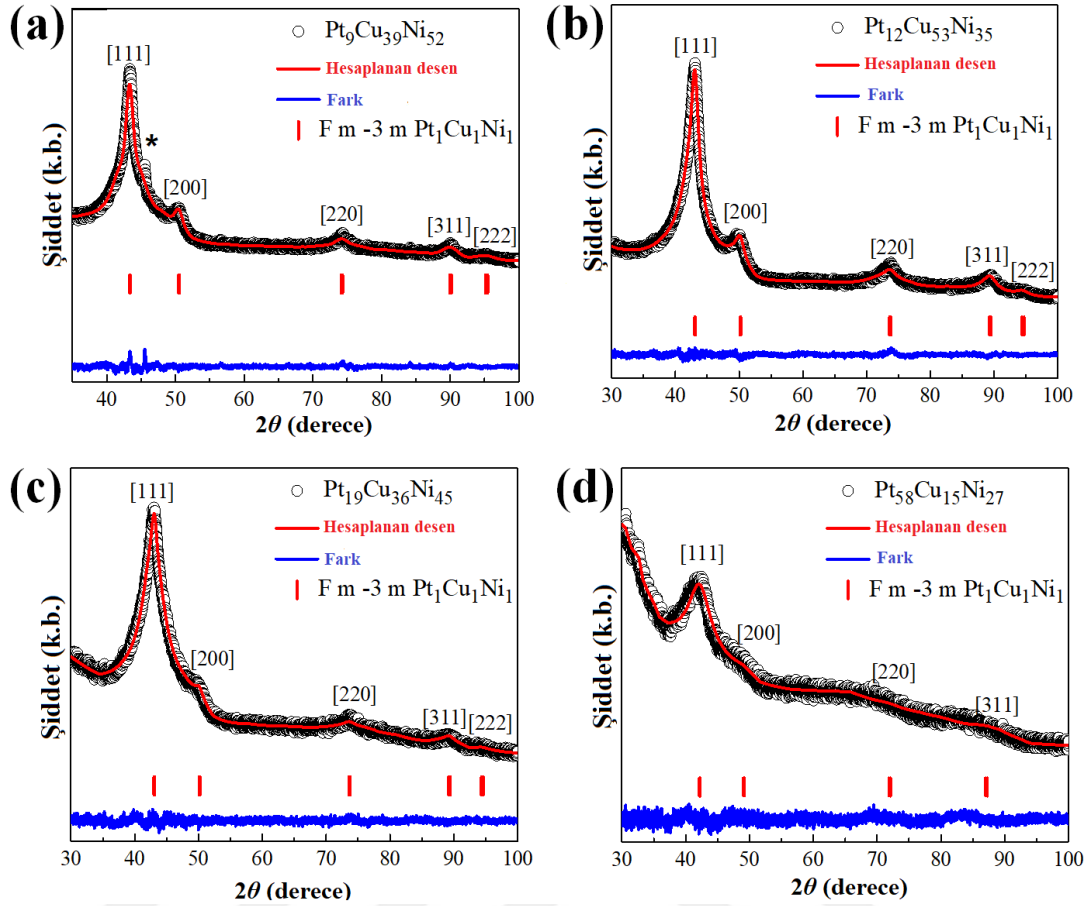
4.3. Farklı Oranlarda Sentezlenen Üçlü PtCuNi Nanomalzemelerin Asit ve Baz Ortamında HER ve OER için Katalitik Aktiviteleri ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Bu bölümde, modifiye edilmiş poliol yöntemi ile farklı oranlarda üretilen PtCuNi NP'lerin yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri karşılaştırılarak tartışıldı. Burada katalitik özellikler hem asidik hem de bazik ortamda HER ve OER için karşılaştırılarak incelendi.

4.3.1. Yapısal Analizleri

Üçlü Pt₉Cu₃₉Ni₅₂, Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅, Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ ve Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ nanoalaşımlarının XRD kırınım desenleri ve Rietveld düzeltme analizi $2\theta = 30^\circ$ - 100° aralığında incelendi. Şekil 4.18 (a-d)'de Pt₉Cu₃₉Ni₅₂, Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅, Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ ve Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ nanoalaşımlarının sırasıyla deneysel veriler (siyah daireler), en iyi uyum (kırmızı çizgi), fark (mavi çizgi) ve Bragg yansımalarını (kırmızı çubuk) göstermektedir. Hazırlanan tüm üçlü nanoalaşımların Rietveld düzeltme analizi, $Fm\bar{3}m$ bir uzay grubu ile fcc yapı ile ilişkili karakteristik pik noktalarını işaret etmektedir. Pt₉Cu₃₉Ni₅₂ nanoalaşımı hariç, diğer tüm üçlü PtCuNi nanoalaşımları fcc yapısında tek bir fcc-Pt₁Cu₁Ni₁ fazı sergiledi. Şekil 4.18 (a)'daki Pt₉Cu₃₉Ni₅₂ numunesi $Fm\bar{3}m$ simetri grubuna sahiptir ve XRD deseninde '*' ile işaretlenen pik, $45,13^\circ$ 'de Ni fazının özelliklerini göstermektedir (Miao ve ark., 2023; Wu ve ark., 2020). Şekil 4.18 (b)'de gösterildiği gibi, üçlü Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅ nanoalaşımları için $2\theta = 42,88^\circ, 49,94^\circ, 73,31^\circ, 88,86^\circ$ ve $93,97^\circ$ 'deki beş kırınım pikleri, tek Pt₁Cu₁Ni₁ fcc fazının (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ NP'leride $Fm\bar{3}m$ bir uzay grubuna sahip tek Pt₁Cu₁Ni₁ fcc fazı sergilemektedir. Pik noktaları standart metalik Pt, Cu ve Ni pikleri arasında yer aldığı ve bu metallerin diğer fazlarına karşılık gelen ek piklerin gözlenmediği göz önüne alındığında, üç metalin bir alaşım oluşturduğu sonucuna varılabilir. Şekil 4.18 (d)'den de anlaşılabilir gibi, nanoalaşımdaki Pt'nin daha yüksek kütle oranı, daha büyük pik genişliği ve daha düşük pik şiddeti ve parçacık boyutunun diğer üçlü nanoalaşımların parçacık boyutuna kıyasla daha küçük olduğunu göstermektedir.

Rietveld analizi ile belirlenen nanoalaşımların bileşimi, kristal oluşumu, simetri grubu, d-mesafesi, örgü parametreleri ve Pt₉Cu₃₉Ni₅₂, Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅, Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ ve Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ nanoalaşımlarının TEM görüntülerinden elde edilen ortalama parçacık boyutları Çizelge 4.13'de verilmektedir. Saf Cu, Pt ve Ni için örgü parametreleri sırasıyla 3,6150 Å, 3,3923 Å, 3,4 ve 3,5238 Å'dur (Mahmoud ve ark., 2018). XRD piklerinde gözlenen daha küçük açılara doğru kayma, alaşımdaki Pt içeriğinin yüzdesine bağlı olarak $a=b=c = 3,6150 \text{ Å}$ 'dan $a=b=c = 3,717 \text{ Å}$ 'a artan bir kafes genişlemesine işaret etmektedir. PtCuNi nanoalaşımlarının d-mesafesinde de benzer bir eğilim gözlemlendi. Çizelge 4.13'de gösterildiği gibi, en düşük kristal ve parçacık boyutlarının sırasıyla Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ nanoalaşımı için $1,59 \pm 0,39 \text{ nm}$ ve $3,62 \pm 0,01 \text{ nm}$ olduğu bulundu.



Şekil 4.18. (a-d) $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımlarının XRD grafikleri

Çizelge 4.13. Rietveld düzeltme analizi ile tanımlanan kristal yapı parametreleri ve ortalama parçacık boyutları

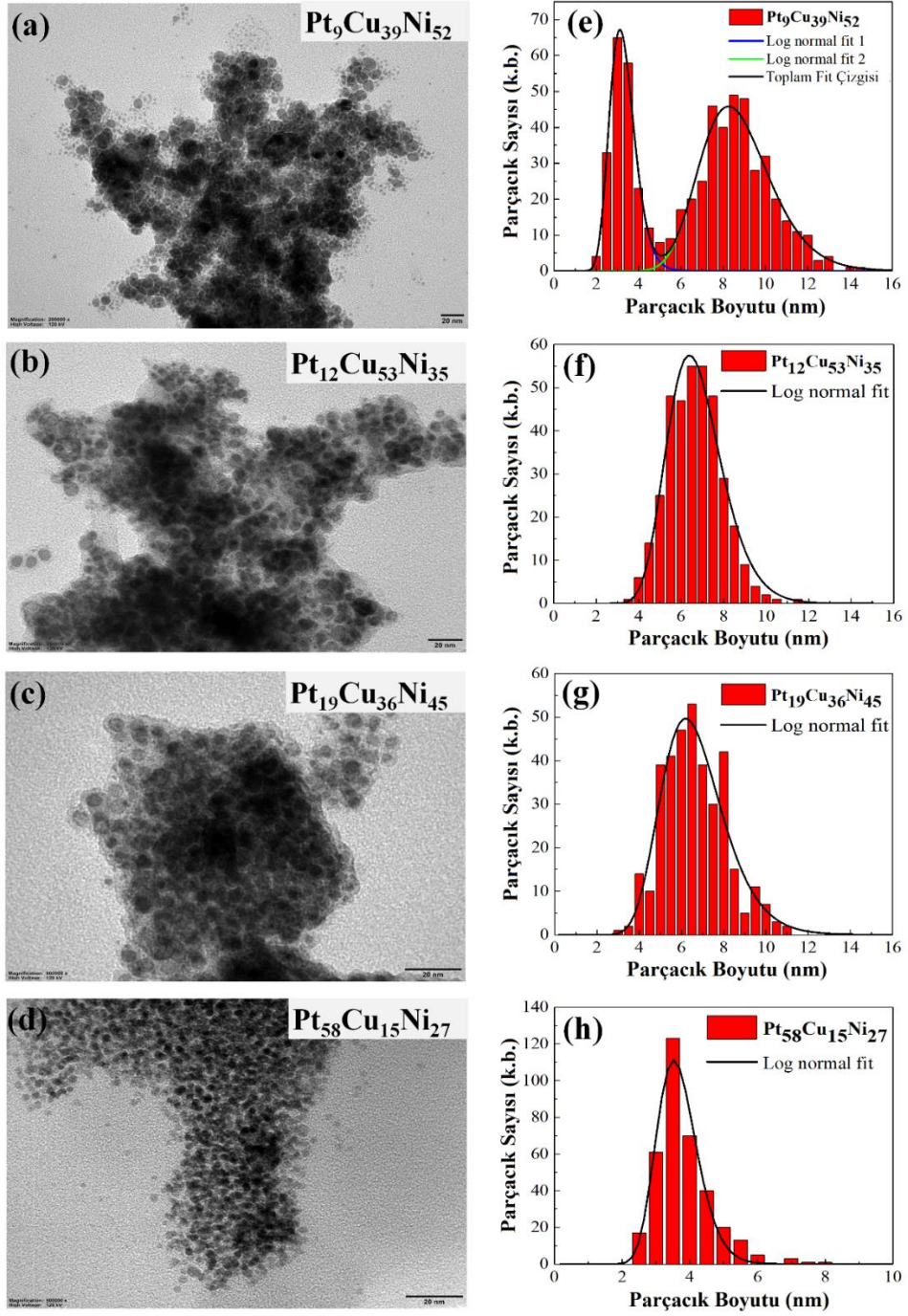
EDS	Kristal Oluşumu	Uzay Grubu	<i>d</i> -mesafesi (Å)	Örgü parametresi (Å)	Kristal Boyutu (nm)	Parçacık Boyutu (nm)
$Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$	$Pt_1Cu_1Ni_1$ Ni	$Fm\bar{3}m$	2,08; 1,81; 1,29; 1,09; 1,04	$a=b=c=3,6150$	$3,51\pm0,90$	$8,58\pm0,04$ $3,23\pm0,02$
$Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$	$Pt_1Cu_1Ni_1$	$Fm\bar{3}m$	2,10; 1,82; 1,29; 1,10; 1,05	$a=b=c=3,6494$	$2,68\pm0,84$	$6,64\pm0,01$
$Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$	$Pt_1Cu_1Ni_1$	$Fm\bar{3}m$	2,11; 1,82; 1,29; 1,10; 1,05	$a=b=c=3,6488$	$1,70\pm0,54$	$6,53\pm0,02$
$Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$	$Pt_1Cu_1Ni_1$	$Fm\bar{3}m$	2,14; 1,86; 1,31; 1,12	$a=b=c=3,7117$	$1,59\pm0,39$	$3,62\pm0,01$

4.3.2. Morfolojik Analizleri

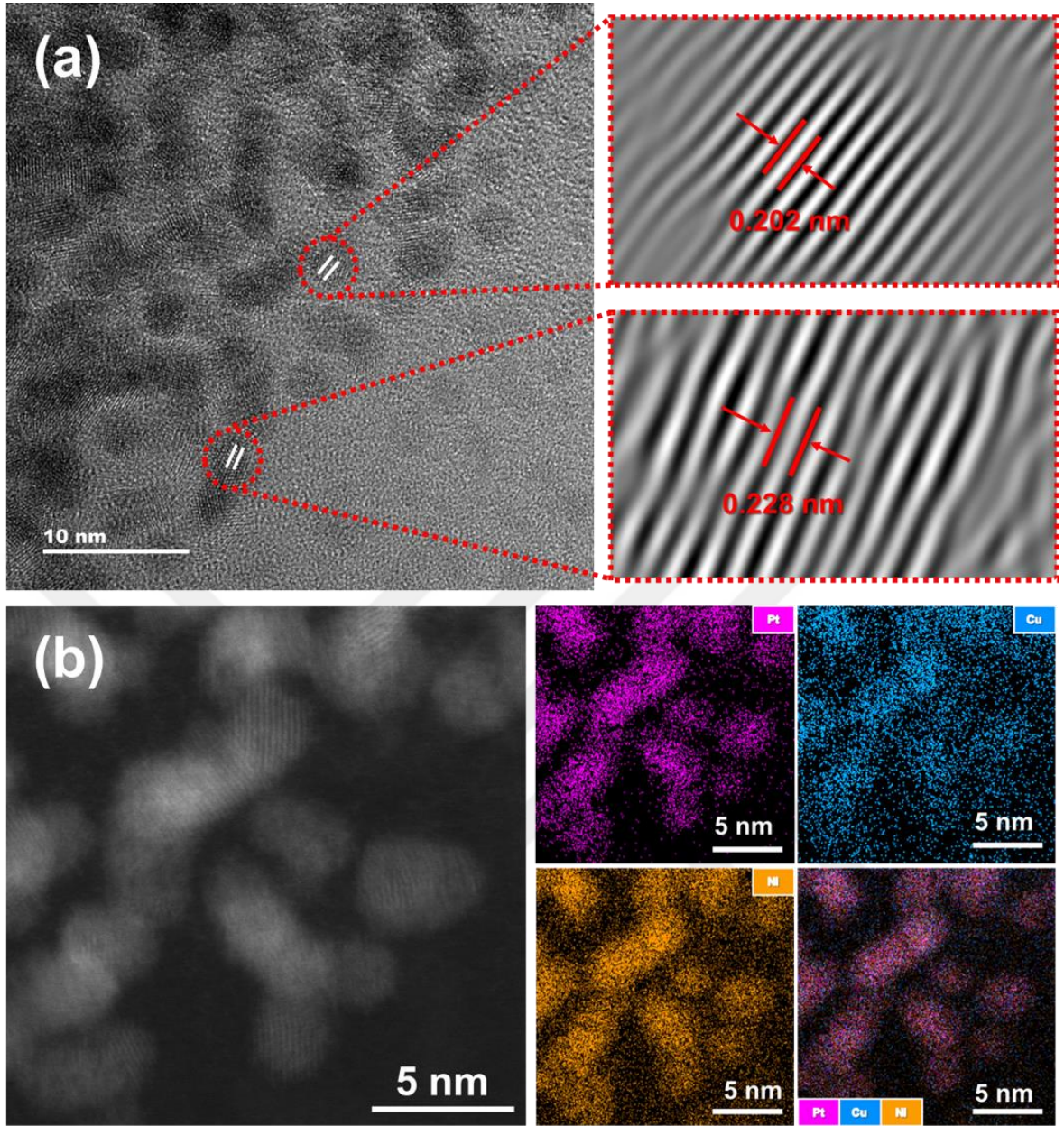
$Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ NP'lerinin morfolojisi TEM ve SEM kullanılarak karakterize edildi (Şekil 4.19 (a-d) ve Şekil 4.22 (a-d)). Ayrıca kaydedilen TEM görüntüleri ilişkili parçacık boyutu histogramlarıyla birlikte Şekil 4.19 (e-h)'da gösterilmektedir. TEM görüntülerinde (Şekil 4.19 (a-d)), tüm NP'ler, yüzey kaplama maddesi olarak kullanılan PVP'nin varlığına bağlı olarak bulutlu arka planlarda küresel bir şekil sergilemektedir (Kaya, 2021). Dahası, ilişkili farklı TEM görüntülerinden yaklaşık 350 ayrı parçacığın analiz edilmesiyle oluşturulan Şekil 4.19 (e-h)'deki parçacık boyutu histogramları, nanoalaşımların parçacık boyutu

dağılımı için beklenen bir Gauss tipi eğriye sahip olduğunu, ancak $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$ 'nin iki farklı eğri gösterdiğini göstermektedir. $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımları için hesaplanan ortalama parçacık boyutları sırasıyla 6,64 nm, 6,53 nm ve 3,62 nm olarak bulundu (Çizelge 4.13). Şekil 4.19 (e), log-normal fonksiyonu (siyah çizgi: toplam uyum pik çizgisi) kullanarak iki farklı pik noktası (uyum 1: Ni (mavi) ve uyum 2: PtCuNi (yeşil)) için fit edilerek elde edilen boyut dağılımı histogramını göstermektedir. Ni ve PtCuNi NP'lerinin ortalama parçacık boyutları sırasıyla 8,58 nm ve 3,23 nm olarak hesaplandı. PtCuNi nano alaşımlarının atomik yüzdelerinin stokiyometrik hesaplamaları EDS verileri kullanılarak gerçekleştirildi (Çizelge 4.13). Farklı bölgelerden elde edilen $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımlarının EDS spektrumları Şekil 4.20 (e-h)'de gösterilmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.13'de sunulduğu gibi, EDS analizi ile alaşımların stokiyometrilere $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ olarak belirlendi.

Üçlü PtCuNi nanoalaşımının iki ayrı bölgesini incelemek için yüksek çözünürlüklü (HR) TEM gerçekleştirildi (Şekil 4.20 (a)). Bu bölgelerdeki ölçülen kafes aralıkları sırasıyla 0,228 nm ve 0,202 nm idi ve bu da Pt, Ni ve Cu'nun fcc fazlarının (111) kristal düzlemine karşılık gelir ve XRD analiziyle uyumludur (Ling ve ark., 2023). Nanoalaşımların element dağılımı, yüksek açılı halka karanlık alan taramalı transmisyon elektron mikroskobu (HAADF-STEM) ile birleştirilen enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) yöntemi kullanılarak daha ayrıntılı olarak incelendi. Şekil 4.20'de gösterildiği gibi, Pt, Cu ve Ni nanoalaşım boyunca düzgün bir şekilde dağılmaktadır ve bu da homojen bir alaşım yapısının oluşumunu doğrulamaktadır. HR-TEM analizinde yaklaşık 0.202 nm d-aralığı, Pt(111) düzlemiyle uyumlu olarak gözlenmiş ve katalizörde iyi kristallenmiş bir Pt fazının varlığını desteklemiştir. Buna ek olarak, 0.238 nm civarında belirlenen d-aralığı, Cu(111) düzlemine karşılık gelmekte olup PtCu alaşım yapısının oluştuğunu göstermektedir. Bu d-aralığı değerleri, elde edilen PtCuNi nanoalaşımının yüksek derecede kristal bir yapıya sahip olduğunu ve farklı metal fazlarının başarılı şekilde bir araya getirildiğini ortaya koymaktadır.

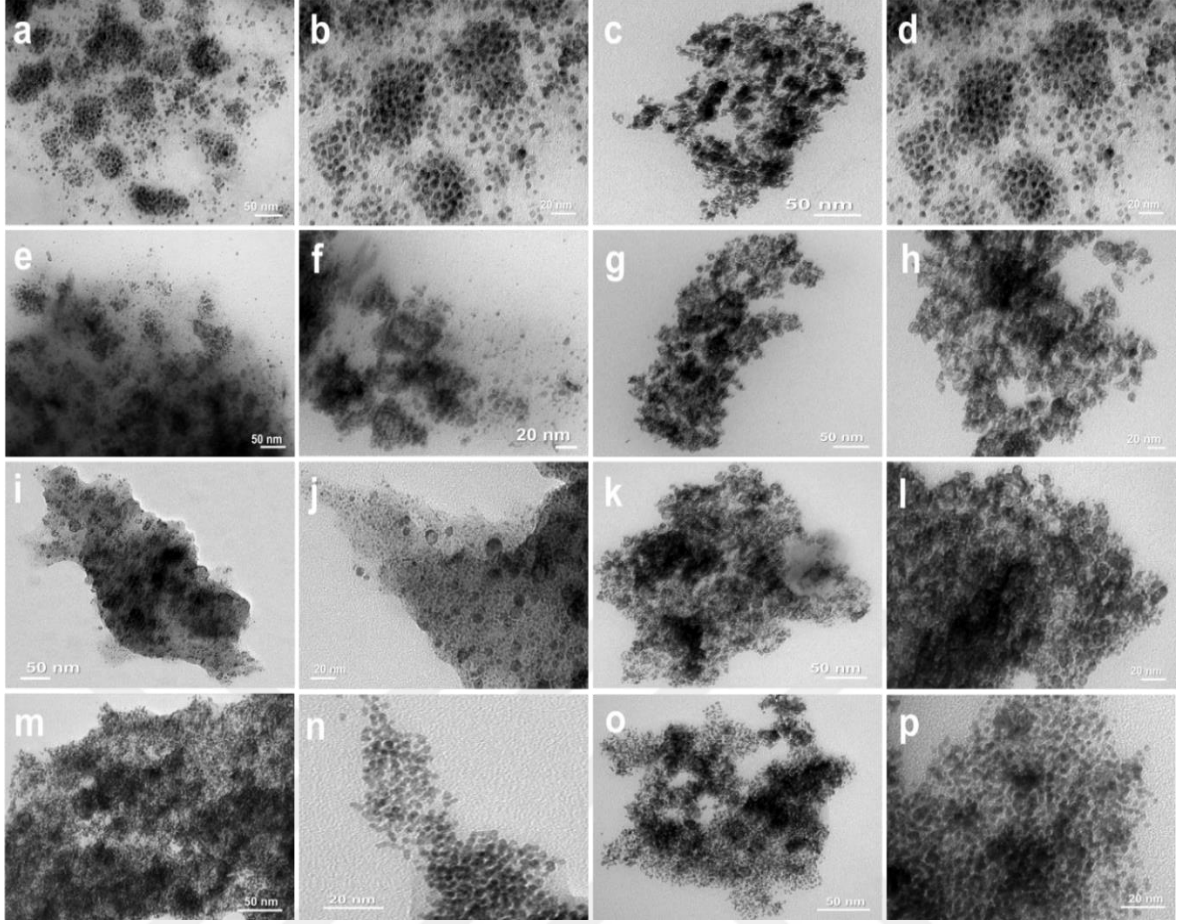


Şekil 4.19. (a-d) $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımlarının TEM görüntüleri. (e-h) ortalama parçacık boyutu analizi



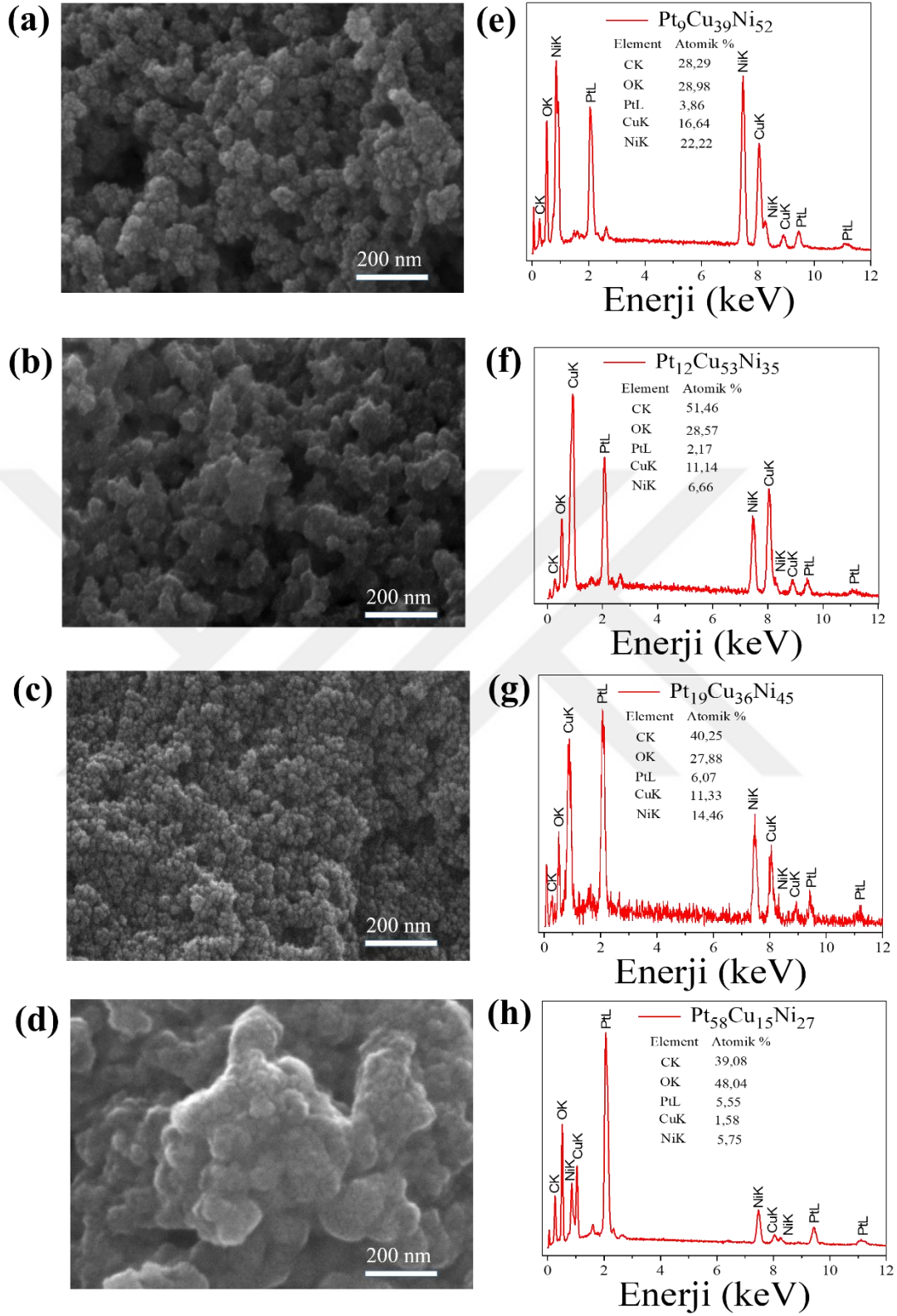
Şekil 4.20. (a) Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ nanoalaşımının seçilen bölgesinin HR-TEM ve IFFT görüntüleri, (b) HAADF-STEM ve element haritalama

Sentezlenen nanokatalizörlerin kimyasal kararlılığını değerlendirmek için, hem alkali hem de asidik ortamlarda katalitik aktivite testlerinden sonra TEM analizi kullanılarak morfolojik değişimleri incelendi. Şekil 4.21'deki TEM analizi, Pt₉Cu₃₉Ni₅₂ ve Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ nanokatalizörlerinin hem alkali hem de asidik ortama maruz kaldıktan sonra morfolojilerini ve kararlılıklarını korurken, Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅ ve Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅'in parçacık boyutunda ve yüzey ayrışmasında değişiklikler sergilediğini ortaya koydu.



Şekil 4.21. (a-b) KOH ortamında $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, (c-d) H_2SO_4 ortamında $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, (e-f) KOH ortamında $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ (g-h) H_2SO_4 ortamında $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, (i-j) KOH ortamında $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$, (k-l) H_2SO_4 ortamında $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$, (m-n) KOH ortamında $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$, (o-p) H_2SO_4 ortamında $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ 'nin farklı büyütme ölçeklerindeki TEM görüntüleri

Şekil 4.22 (e-h), $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ NP'lerinin EDS spektrumlarını göstermektedir. $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ NP'lerinin stokiyometrisi EDS analizi ile belirlendi ve Çizelge 4.13'de özetlenmektedir. EDS grafiğinde görülen C ve O zirvelerinin ağırlıklı olarak numunelerin altındaki karbon bandı ile PVP'nin C=O bağından kaynaklanmaktadır. EDS ve XRD analizleri, üçlü PtCuNi NP'lerinin yapısında herhangi bir safsızlık bulunmadığını ortaya koymaktadır.



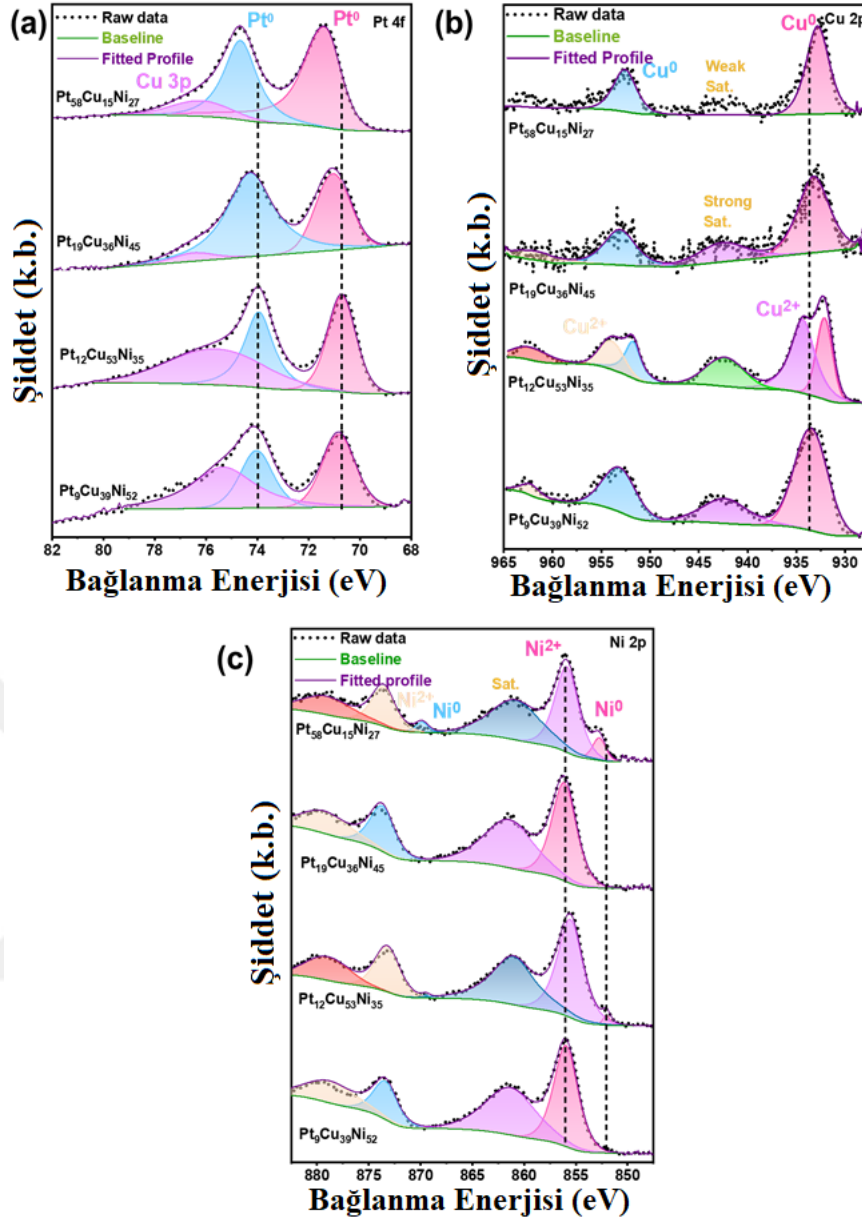
Şekil 4.22. $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımlarının (a-d) 400.000 büyütmede alınan SEM görüntüleri ve (e-h) EDS sonuçları

4.3.3. Yüzey Kimyası Analizi

XPS analizi, PtCuNi nano alaşımlarının kimyasal bileşimini açıklamak için kullanıldı. Şekil 4.23’de, Pt 4f, Cu 2p ve Ni 2p bölgelerinin spektrumları gösterilmektedir. Pt 4f çekirdek seviyelerinin (Şekil 4.23 (a)) yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları, spin-orbit eşleşme yapısı $4f_{7/2} - 4f_{5/2}$ ’nin belirgin etkisiyle esas olarak çift tepe deseni sergiler. Pt 4f tepelerinin sentezlenen PtCuNi nanoalaşımlarının farklı bileşimlerine göre analiz edilmesi üzerine, Pt 4f tepelerinin nano alaşımlarda artan Pt oranıyla daha yüksek bağlanma enerjisine kaydığı gözlemlendi. Özellikle, $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımı saf metalik Pt’den ($4f_{7/2}$: 70,90 eV) yaklaşık 0,45 eV daha yüksek olan en önemli bir kayma gösterdi (Ling ve ark., 2023; Zhang ve ark., 2015). Metal çekirdek seviyesinin bağlanma enerjisindeki bu kayma, Fermi seviyesine göre d-bant merkezine karşılık gelen bir kaymayı gösterir (Tang ve ark., 2018). Daha yüksek bağlanma enerjilerine doğru gözlenen kayma, özellikle bakırdan ve nikelten platine elektron transferini içeren yük transferi fenomenine atfedilir (Miao ve ark., 2023). Bu kayma, Pt bazlı katalizörlerin elektro-katalitik performansını artırma potansiyeline sahiptir. Ancak, PtCuNi nanoalaşımlarında, spektrumlar Cu 3p sinyaliyle (76,5 eV) örtüşmeye atfedilen belirgin bir tepe ortaya koymaktadır (Castagna ve ark., 2020). Özellikle, Cu 3p sinyallerinin maksimum etkisi $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ nanoalaşımı için 4f bölgesinde gözlemlenirken, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımları büyük olasılıkla düşük Cu oranları nedeniyle Cu 3p sinyallerinin önemli bir katkısını göstermedi.

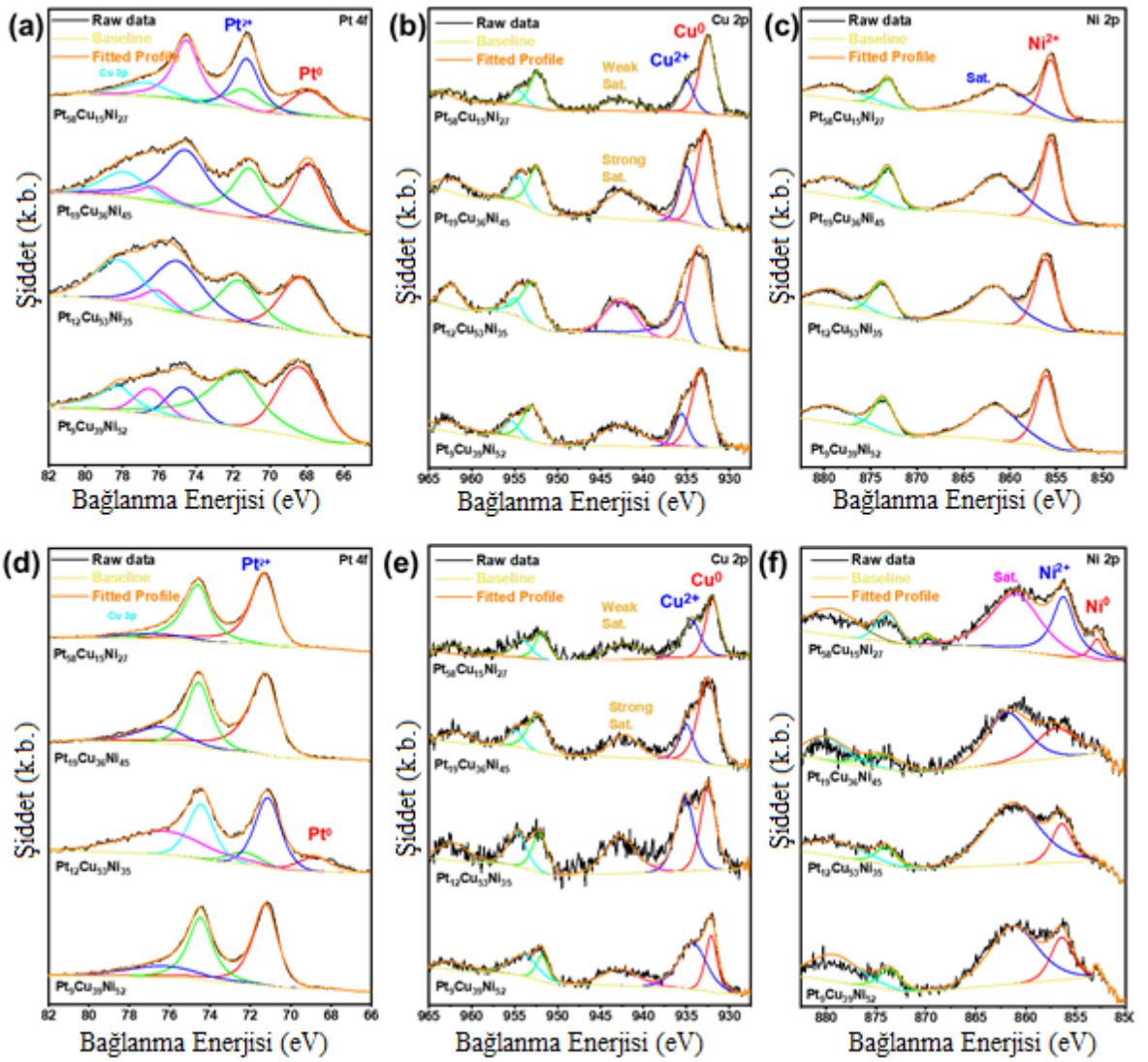
Elektron transfer dinamiklerini kapsamlı bir şekilde açıklamak için, Cu ve Ni metalleri için XPS spektrumlarının ayrıntılı bir incelemesini gerçekleştirdi (Şekil 4.23 (b ve c)). $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımlarının Cu 2p çekirdek seviyesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları, metalik Cu’ı gösteren yaklaşık 933,0 eV’luk bir bağlanma enerjisinde merkezlenmiş tek bir tepeye ayrıştırıldı (Zhang ve ark., 2021). Bunun tersine, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ nanoalaşımı Cu 2p sinyali, sırasıyla Cu^0 ve Cu^{+2} ’ye karşılık gelen 932,1 ve 934,5 eV merkezli iki tepeye ayrıştırıldı. Dahası, Cu’dan Pt’e yük transferi, Şekil 4.23 (b)’de gösterildiği gibi, tepelerin daha düşük bağlanma enerjilerine doğru belirgin bir şekilde kaydığının gözlemlendiği Cu 2p spektrumu tarafından daha da doğrulandı.

Şekil 4.23 (c)’deki tüm nanoalaşımların yüksek çözünürlüklü Ni 2p çekirdek spektrumlarını incelediğinde, beklendiği gibi ana tepe yaklaşık 856,0 eV’da Ni^{+2} olarak tanımlandı ve 860,0 eV’da belirgin bir uydu eşlik etti. Özellikle, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$, sırasıyla sadece 852,0 ve 852,5 eV’da merkezlenen tepeler gözlemlendi ve bu da Ni^0 ’ın varlığını gösterdi (Shen ve ark., 2019). Dikkat çekici bir şekilde, Ni 2p spektrumlarında bağlanma enerjilerinde önemli bir kayma gözlenmedi. Bu gözlem, nanoalaşımlarda daha düşük bolluğuna rağmen, Cu’ın Ni’den daha güçlü bir Pt’e elektron vericisi olarak hizmet ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.23. Pt-Cu-Ni nanokatalizörlerinin (a) Pt 4f, (b) Cu 2p ve (c) Ni 2p bölgelerinin XPS spektrumları

Kimyasal bileşim özelliklerini değerlendirmek ve kararlılıklarını değerlendirmek için hem bazik hem de asidik ortamlarda katalitik aktivite testlerinden sonra nanokatalizörler üzerinde XPS analizi yapıldı. Şekil 4.24’de gösterilen XPS spektrumları, elementlerin oksidasyon durumlarının alkali ortamda kararlı kaldığını göstermektedir (Şekil 4.24 (a-c)). Ancak asidik ortamda, yüksek çözünürlüklü spektrumlar özellikle Pt ve Ni için belirgin oksidatif kaymalar ortaya koymaktadır (Şekil 4.24 (e-f)).



Şekil 4.24. Pt–Cu–Ni NP’lerinin XPS Spektrumları: (a–c) KOH ölçümleri sonrası, (d–f) H₂SO₄ ölçümleri sonrası yüksek çözünürlüklü Pt, Cu ve Ni bölgeleri

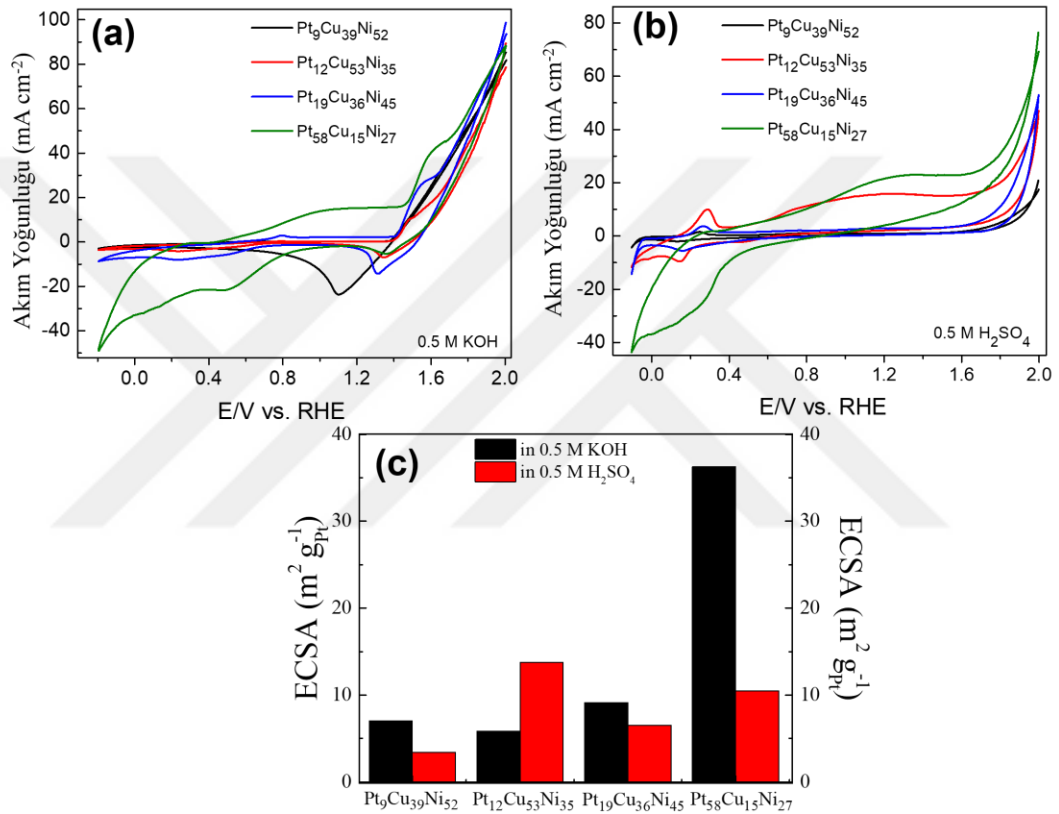
4.3.4. Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Üçlü PtCuNi nanokatalizörlerinin hem bazik hem de asidik ortamlarda HER aktivitesi

Üçlü PtCuNi katalizörlerinin HER için elektrokimyasal performansı, başlangıçta Şekil 4.25 (a ve b)’de gösterilen CV eğrilerinin, 0,5 M KOH ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde oda sıcaklığında 50 mV s⁻¹ tarama hızında incelenmesiyle araştırıldı. 0,5 M KOH çözeltisinde (Şekil 4.25 (a)), Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ nanoalaşımının CV eğrisi, 0,01 ile 0,8 V (RHE’ye karşı) arasında bir hidrojen desorpsiyonu/adsorpsiyonu rejimi sergiledi ve bu da Pt atomlarının parçacık yüzeyindeki kritik rolünü düşündürdü. 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde (Şekil 4.25 (b)), tüm üçlü PtCuNi katalizörleri için CV eğrileri, 0,05 ila 0,6 V (RHE’ye karşı) aralığında geniş bir akım tepe noktası gösterdi; bu, 0,5 M KOH çözeltisindeki voltametrik sonuçlarla tutarlıdır. Hem bazik hem de asidik ortamlarda farklı Pt oranlarına sahip nanoalaşımların CV eğrileri karşılaştırıldığında, PtCuNi nanoalaşımında artan bir Pt oranıyla hidrojen desorpsiyon/adsorpsiyon rejiminde daha geniş bir akım tepe noktasının

gözlemlendiği açıktır. 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M KOH elektrolit çözeltileri için hidrojen adsorpsiyon alanına dayalı hesaplanan ECSA değerleri, Şekil 4.25 (c)'de verilmektedir. Parçacık boyutu azaldıkça, ECSA değeri artar (Holby ve ark., 2009; Loukrakpam ve ark., 2011; Oezaslan ve ark., 2012) ve bu nedenle en küçük parçacık boyutuna sahip Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörü asidik ortamda en yüksek ECSA değerine sahiptir.

Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörü 0,5 M KOH çözeltisinde 36,25 m² g_{Pt}⁻¹ ile en yüksek ECSA değerini gösterirken, Pt₁₂Cu₃₆Ni₃₅ katalizörü 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 13,74 m² g_{Pt}⁻¹ ile en yüksek ECSA değerine sahiptir.



Şekil 4.25. (a ve b) 0,5 M KOH ve 0,5 M H₂SO₄'de oda sıcaklığında 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen üçlü PtCuNi nanoparçacıklarının CV eğrileri ve (c) bazik ve asidik ortamlarda ECSA değerleri

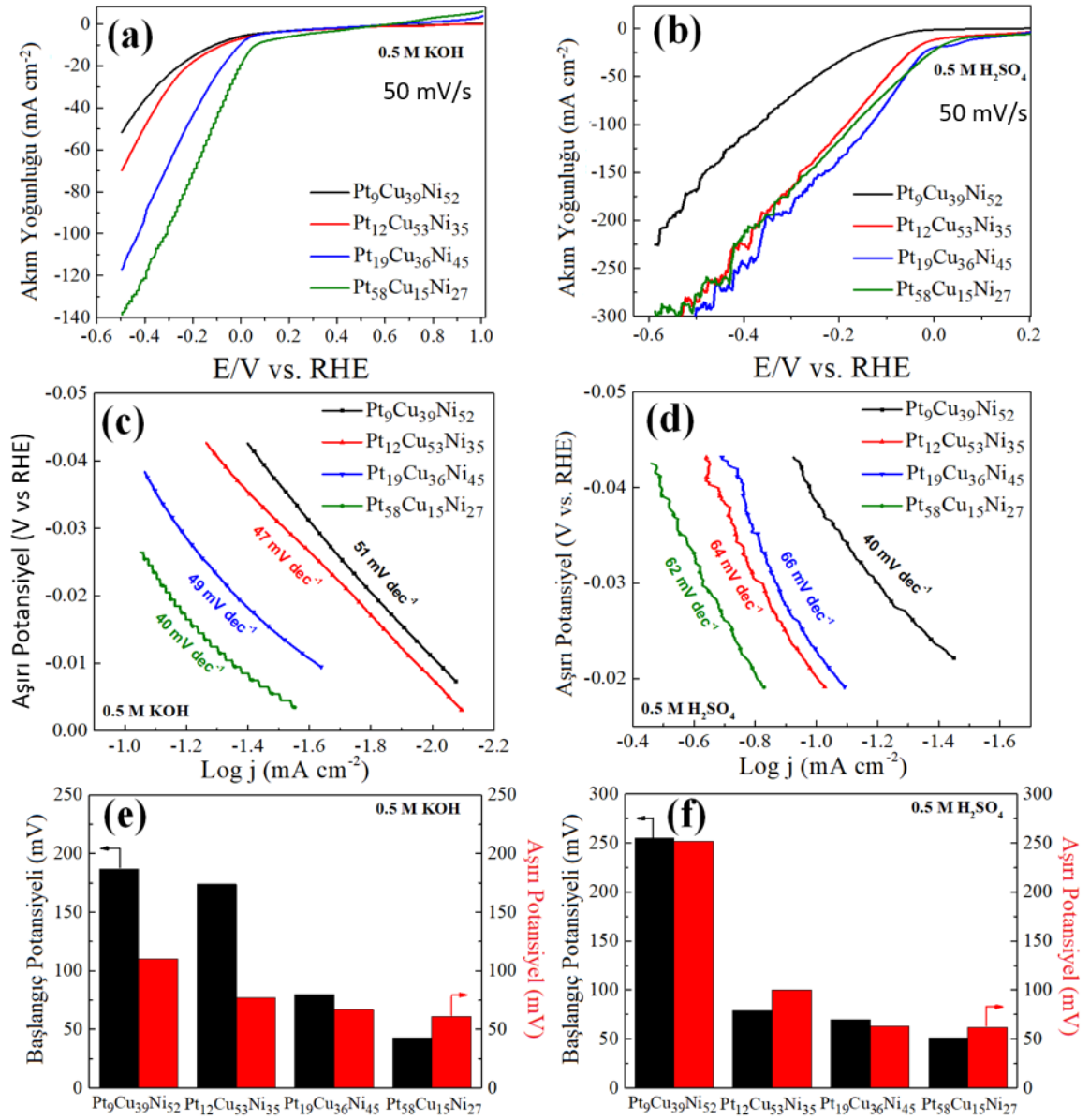
MA ve SA değerleri, sırasıyla akımın elektrot üzerindeki Pt kütlesi ve Pt'nin ECSA değeri ile normalize edilmesiyle hesaplandı. 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M KOH ortamında üçlü PtCuNi katalizörleri için MA ve SA değerleri Çizelge 4.14'de verilmektedir. Çizelge 4.14'e göre, 0,5 M KOH ve H₂SO₄ çözeltilerinde Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ katalizörü en yüksek MA ve SA değerlerine sahiptir. %58 ağırlıkça Pt yüklemesine sahip Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörü, 0,5 M KOH ortamında 1,16 mA cm⁻²'lik en düşük özgül aktivite gösterdi. Ticari Pt/C'nin SA değerleri, 0,5 M KOH ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 0,5 ve 2,07 mA cm⁻² olarak bulunmuştur (Kundu ve ark., 2018). Tüm üçlü PtCuNi katalizörleri ticari Pt/C katalizöründen daha iyi özgül aktivite göstermektedir.

Çizelge 4.14. 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M KOH ortamlarında üçlü PtCuNi katalizörleri için MA ve SA değerleri

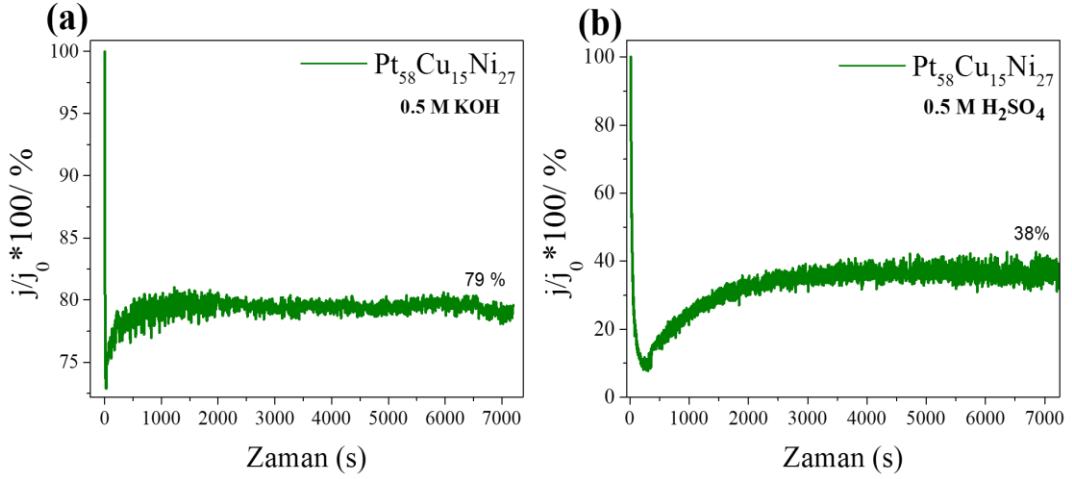
Katalizör	0.5 M H ₂ SO ₄		0.5 M KOH	
	MA @ -0,05 V (mA g _{Pt} ⁻¹)	SA @ -0,05 V (mA cm ⁻²)	MA @ -0,05 V (mA g _{Pt} ⁻¹)	SA @ -0,05 V (mA cm ⁻²)
Pt ₉ Cu ₃₉ Ni ₅₂	0,11	3,31	0,31	4,48
Pt ₁₂ Cu ₅₃ Ni ₃₅	0,60	4,36	0,33	5,67
Pt ₁₉ Cu ₃₆ Ni ₄₅	0,70	10,66	0,38	4,20
Pt ₅₈ Cu ₁₅ Ni ₂₇	0,47	4,49	0,42	1,16

Şekil 4.26 (a ve b), üçlü PtCuNi nanoalaşımlarının HER bölgesi için sırasıyla 0,5 M KOH ve 0,5 M H₂SO₄ elektrolit çözeltilerindeki LSV eğrilerini göstermektedir. Tüm numuneler için başlangıç potansiyeli ve 10 mA cm⁻²'deki aşırı potansiyel (η) değerleri LSV eğrilerinden belirlendi ve sırasıyla 0,5 M KOH ve 0,5 M H₂SO₄ ortamındaki aktivitelemlerin nicel olarak karşılaştırılmasını sağlamak için Şekil 4.26 (e ve f)'de özetlendi. Tüm durumlarda, Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ nanoalaşımı test edilen tüm katalizörler arasında en üstün HER aktivitesini gösterdi. Özellikle, Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ nanoalaşımının 10 mA cm⁻²'deki aşırı potansiyel (η) ve başlangıç potansiyel değerleri sırasıyla 0,5 M KOH'de 61 mV ve 43 mV ve 0,5 M H₂SO₄ içinde 62 mV ve 51 mV olarak bulundu. Tüm üçlü PtCuNi katalizörlerinin 10 mA cm⁻²'deki aşırı potansiyel ve başlangıç potansiyel değerleri karşılaştırıldığında, hem bazik hem de asidik ortamlarda daha düşük potansiyellere ihtiyaç duydukları, şu sırayı takip ettikleri gözlemlendi: Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ < Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ < Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅ < Pt₉Cu₃₉Ni₅₂. Ayrıca, sırasıyla 0,5 M KOH'de 10 mA cm⁻²'ye ulaşmak için 61 mV, 67 mV ve 77 mV gerektiren Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇, Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ ve Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅ katalizörleri, karbon siyahı destekli Pt/C (46 mV) katalizörüne yakın potansiyel değerleri sergiledi (Kundu ve ark., 2018; Đurović ve ark., 2021). Daha düşük bir η 'nin daha yüksek kinetik verimliliği gösterdiği iyi bilinmektedir. LSV eğrilerinin karşılaştırmalı analizi (Şekil 4.26 (a ve b)), tüm katalizörlerin 0,5 M H₂SO₄ içinde 0,5 M KOH'e kıyasla daha yüksek HER aktivitesi gösterdiğini ortaya koydu; bu, alkali ortamda HER'in daha yavaş kinetiğine atfedilmektedir. HER aktivitesi, su ayrışmasında güçlü Pt-H bağıyla bloke edilebilir (Shen ve ark., 2016). Cu ve Ni atomlarının Pt ile katkılanması, Fermi seviyelerine ilişkin Pt'nin d-bant merkezini düşürerek Pt'nin elektronik yapısını önemli ölçüde değiştirir (Yao ve ark., 2020). Böylece, d-bant merkezinin aşağı kayması nedeniyle hidrojen adsorpsiyon reaksiyonu Pt bölgelerinde daha kolay hale gelir. Pt hidrojeni adsorplama eğilimindeyken, su ayrışmasında sınırlı aktivite göstermektedir. Öte yandan, Cu ve Ni su ayrışmasını başlatır ve Pt için elektron vericisi olarak hizmet eder, bu da XPS sonuçları tarafından doğrulanmaktadır. Cu ve Ni, HO-H bağlarını kırmada önemli bir rol oynamalarına rağmen, H₂ gazı üretimi için daha az verimlidirler (Cao ve ark., 2014; Subbaraman ve ark., 2011; Li ve ark., 2019; Wang ve ark., 2016; Li ve ark., 2021). Ölçümlere göre, üçlü PtCuNi katalizörleri, Pt/C katalizörüne kıyasla üstün HER katalitik aktivitesi gösterdi.

HER kinetiğini araştırmak için, hem bazik hem de asidik ortamlarda alınan LSV eğrilerinden Tafel eğimleri hesaplandı (Şekil 4.26 (c ve d)). Bazik koşullarda, HER, Volmer-Tafel mekanizmaları veya Volmer-Heyrovsky mekanizmaları kombinasyonları şeklinde gerçekleşir (Lupi ve ark., 2009; Oshchepkov ve ark., 2018; Cong ve ark., 2018; Koper ve ark., 2011). $\text{Pt}_{58}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{27}$, $\text{Pt}_{19}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_{45}$, $\text{Pt}_{12}\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{35}$ ve $\text{Pt}_9\text{Cu}_{39}\text{Ni}_{52}$ katalizörleri için Tafel eğimlerinin, 0,5 M KOH çözeltisinde sırasıyla 40, 49, 47 ve 51 mV dec^{-1} olarak belirlendi. Bu değerler, Pt/C'nin (63,8 mV dec^{-1}) (Li ve ark., 2021) değerlerinden belirgin şekilde daha düşüktür ve $\text{Pt}_{58}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{27}$, $\text{Pt}_{19}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_{45}$, $\text{Pt}_{12}\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{35}$ ve $\text{Pt}_9\text{Cu}_{39}\text{Ni}_{52}$ katalizörlerinin Volmer-Tafel mekanizmasını takip ettiğini ortaya koymaktadır (Şekil 4.26 (c)). Ayrıca, 0,5 M H_2SO_4 koşullarında (Şekil 4.26 (d)), $\text{Pt}_9\text{Cu}_{39}\text{Ni}_{52}$ katalizörü 40 mV dec^{-1} 'lik en küçük Tafel eğimi sergilerken, $\text{Pt}_{12}\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{35}$, $\text{Pt}_{19}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_{45}$ ve $\text{Pt}_{58}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{27}$ katalizörleri sırasıyla 64, 66 ve 62 mV dec^{-1} 'lik Tafel eğimleri sergiledi. Asidik çözeltideki tüm üçlü katalizörler Volmer-Tafel mekanizmasını izler. Özellikle, $\text{Pt}_9\text{Cu}_{39}\text{Ni}_{52}$ katalizörü asidik ortamda 40 mV dec^{-1} ve alkali ortamda 51 mV dec^{-1} 'lik en küçük Tafel eğimini sergiledi. Alkali ve asidik ortamlar arasındaki Tafel eğimlerindeki değişimler hız sınırlayıcı adımda farklılıklara atfedilebilir (Zou ve ark., 2014; Shen ve ark., 2016). Ek olarak, $\text{Pt}_{58}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{27}$ nanokatalizörünün hem alkali hem de asidik çözeltilerdeki dayanıklılığı, Şekil 4.27'de gösterildiği gibi, -0,3 V'luk sabit bir voltajda (RHE'ye karşı) kronamperometri ölçümleri gerçekleştirilerek araştırıldı. $\text{Pt}_{58}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{27}$ nanokatalizörü, 0,5 M KOH ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltilerinde 1000 saniyelik bir test süresinden sonra sırasıyla %79 ve %38'lik başlangıç akım yoğunluğunu korumuştur (Şekil 4.27 (a ve b)). Li ve ark (2021) PtNiCu ve ticari Pt/C katalizörlerinin kararlılıklarını 50 mV s^{-1} 'de (RHE'ye karşı) N_2 ile doymuş 1,0 M KOH ortamında test ettiklerinde sırasıyla %84 ve %20 olarak kaydettiler. Bu sonuçlara göre $\text{Pt}_{58}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{27}$ katalizörü ticari Pt/C'den daha iyi kararlılık göstermektedir.



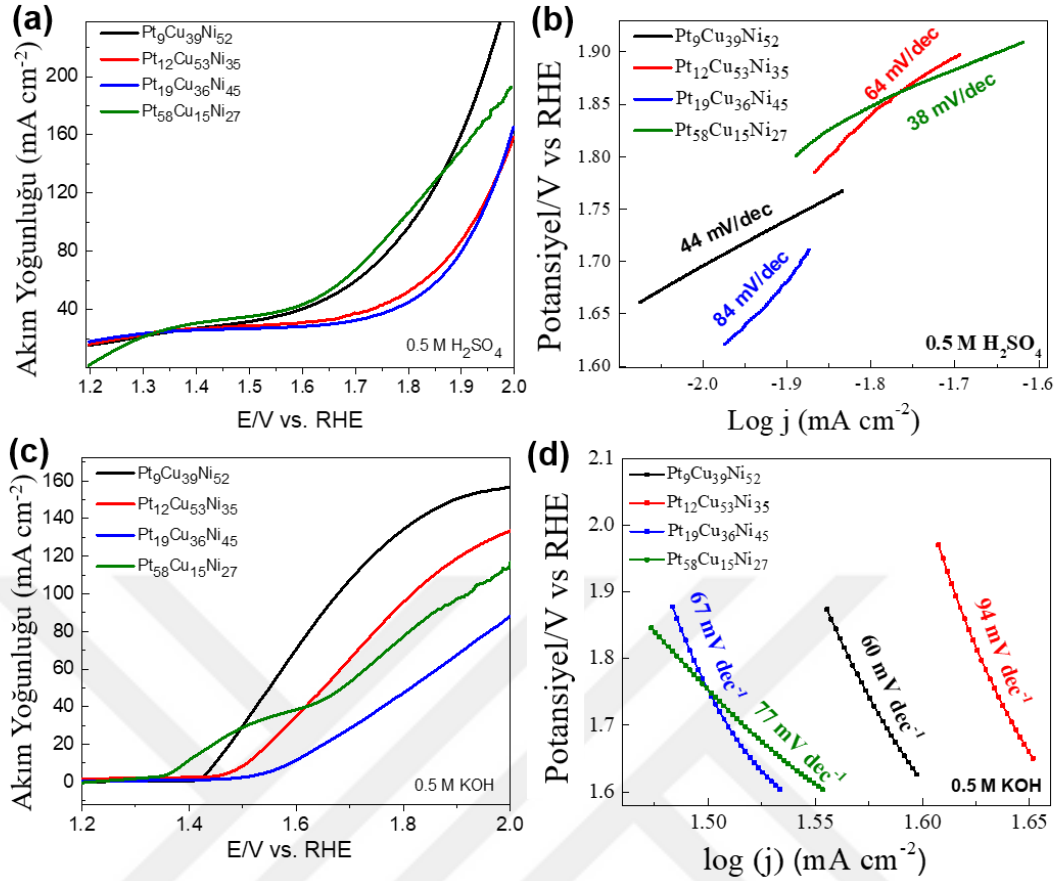
Şekil 4.26. Tüm üçlü PtCuNi nanoalaşımlarının HER aktivitelerini araştırmak amacıyla oda sıcaklığında 0,5 M KOH ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen (a ve c) LSV eğrileri, (b ve d) Tafel eğimleri ve (e ve f) başlangıç potansiyel ve 10 mA cm⁻²'deki aşırı potansiyel değerleri



Şekil 4.27. (a,b) -0,3 mV sabit potansiyelde 0,5 M KOH ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörünün kronoamperometri ölçümleri

Üçlü PtCuNi nanokatalizörlerinin hem bazik hem de asidik ortamlarda OER aktivitesi

Üçlü PtCuNi elektrokatalizörlerinin performanslarını değerlendirmek için hem 0,5 M H₂SO₄ hem de 0,5 M KOH ortamında OER aktiviteleri karşılaştırıldı. Şekil 4.26 (a ve b), 0,5 M KOH ve 0,5 M H₂SO₄ ortamında 0,9 ve 1,8 V potansiyel aralığında (RHE'ye karşı) Pt-O oluşum reaksiyonu göstermektedir. Üçlü PtCuNi katalizörlerinin CV eğrileri (Şekil 4.25 (a ve b)), HER sonuçlarına paralel olarak Pt oranından etkilenen alaşım yüzeyinde meydana gelen çeşitli elektrokimyasal süreçleri yansıtan hafif değişiklikler göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.25 (a ve b)'de gözlemlendiği gibi, Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörü, Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅, Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅ ve Pt₉Cu₃₉Ni₅₂ nanokatalizörlerine kıyasla daha büyük tepe alanları sergiledi; bu durum muhtemelen yapı içindeki Pt içeriği ve parçacık boyutundaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır (Do ve ark., 2015). OER bölgesi için ECSA değerleri (m² g_{Pt}⁻¹), Çizelge 4.15'de özetlenen tüm alaşım katalizörleri için hesaplandı. Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅ katalizörü asidik ortamda 13,74 m² g_{Pt}⁻¹ ile en yüksek ECSA değerini sergilerken, Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörü alkali ortamda 36,25 m² g_{Pt}⁻¹ ile en yüksek ECSA değerine sahiptir. 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M KOH çözeltilerindeki üçlü PtCuNi nanoalaşımlarının OER bölgesi için LSV eğrileri sırasıyla Şekil 4.28 (a ve c)'de gösterilmektedir. Çizelge 4.15, 0,5 M KOH ve 0,5 M H₂SO₄ ortamındaki üçlü PtCuNi katalizörlerinin başlangıç potansiyeli (mV), 50 mA cm⁻² akım yoğunluğunda aşırı potansiyel (η) ve ECSA (m² g_{Pt}⁻¹) değerleri ile OER performans ölçümlerini özetlemektedir. Şekil 4.26 (a ve c) ve Çizelge 4.15'den görüldüğü gibi, Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörü hem asidik hem de bazik elektrolit çözeltilerinde düşük bir başlangıç potansiyeli sağlar. η değeri sırasıyla 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M KOH'de 1,36-1,54 V ve 1,44-1,56 V arasındadır. Öte yandan, Pt₉Cu₃₉Ni₅₂ katalizörü de 0,5 M H₂SO₄'de 1,42 V'luk düşük başlangıç potansiyeli sergilemiştir. 0,5 M H₂SO₄ ortamında OER için Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörü 1,36 V başlangıç potansiyel değeri ile ticari olarak temin edilebilen RuO₂ ve IrO₂ katalizörleri ile benzer başlangıç potansiyel (sırasıyla 1,35 V ve 1,30 V) sonucu sergiledi (González-Huerta ve ark., 2014).



Şekil 4.28. (a ve c) OER için oda koşullarında 50 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen üçlü PtCuNi katalizörlerinin LSV eğrileri, (b ve d) LSV eğrilerinden hesaplanan Tafel eğimleri

LSV eğrilerinden hesaplanan Tafel eğimleri, sırasıyla bazik ve asidik ortamlarda Şekil 4.28 (b ve d)'de özetlendi. Pt₉Cu₃₉Ni₅₂'nin bazik ve asidik ortamlardaki Tafel eğimleri sırasıyla 60 ve 44 mV dec⁻¹'dir. Bu bulgular, üçlü PtCuNi alaşım katalizörlerinin olumlu OER aktivitesini vurgulayarak, yapıya Ni dahil etmenin önemini vurgular. Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörü, asidik ortamda 38 mV dec⁻¹ ile en düşük Tafel eğimini gösterdi. Ticari Pt/C katalizörünün Tafel eğimi asidik ortamda 193,3 mV dec⁻¹ (Zhu ve ark., 2020) ve alkali ortamda 130,2 mV dec⁻¹'dir (Wang ve ark., 2016). Bu sonuçlar ile karşılaştırıldığında daha düşük Tafel eğimlerine sahip üçlü PtCuNi alaşım katalizörleri iyi OER aktivitesi göstermektedir. 0,5 M H₂SO₄'de RuO₂ ve IrO₂'nin Tafel eğimi, OER için sırasıyla 90 ve 85 mV dec⁻¹ olarak belirlenmiştir (González-Huerta ve ark., 2014).

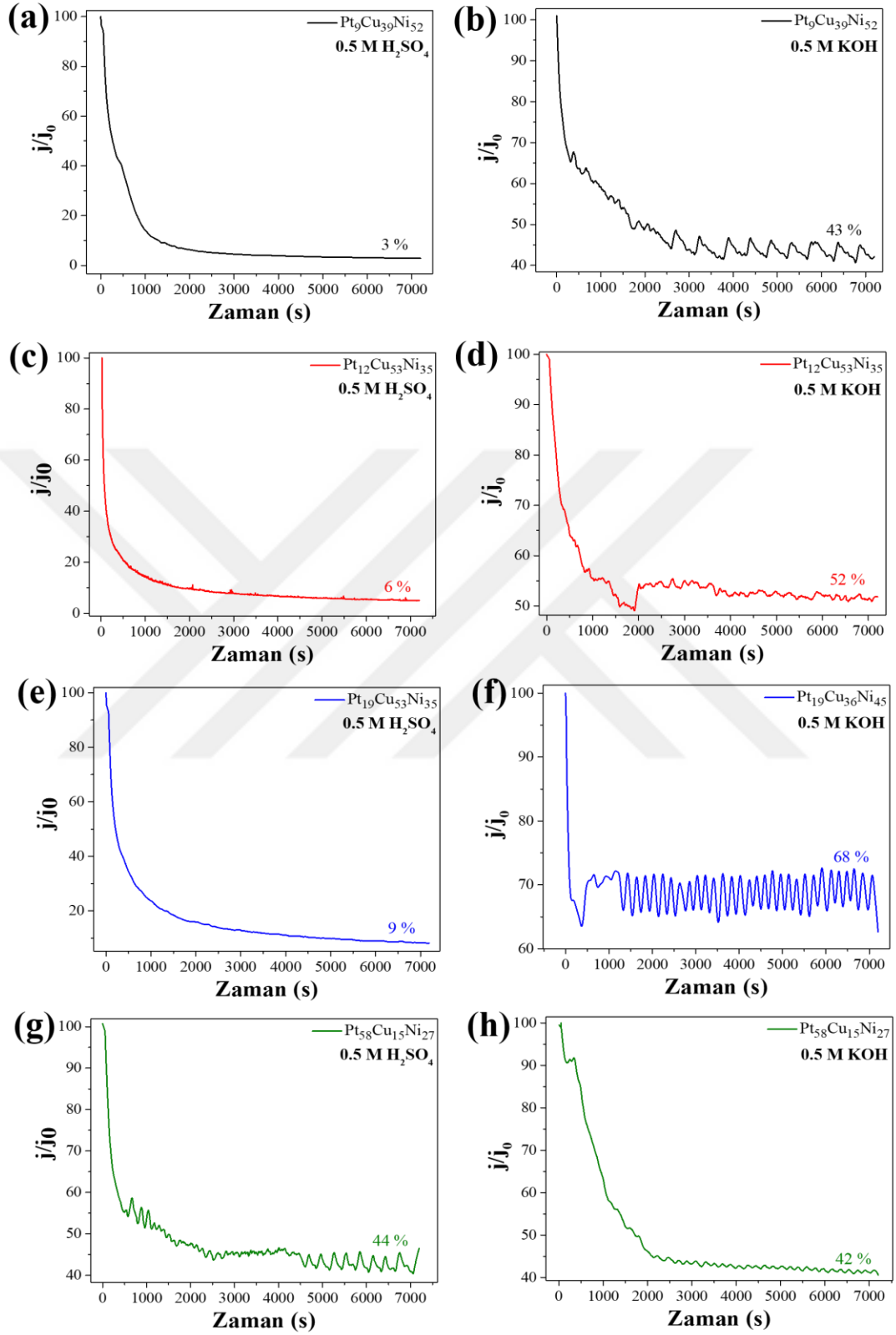
Tüm PtCuNi katalizörlerinin kronoamperometri testi, Şekil 4.29 (a-h) gösterildiği gibi 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M KOH ortamında sabit 1,65 V potansiyelde (RHE'ye karşı) OER aktivitesini değerlendirmek için gerçekleştirildi. Şekil 4.29 (a-h), zamana göre başlangıç akım yoğunluğuna normalize edilmiş akım yoğunluğunun yüzdesini göstermektedir. Sonuçlar, Pt₉Cu₃₉Ni₅₂, Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅, Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ ve Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörlerinin 0,5 M KOH çözeltisinde 2000 saniyelik bir test süresinden sonra sırasıyla %43, %52, %68 ve %42 başlangıç akım yoğunluğunu koruduğunu göstermektedir. Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörü 1000 saniye boyunca 0,5 M H₂SO₄'de test edildikten sonra

başlangıç akım yoğunluğunun %44'ünü korurken, Pt₉Cu₃₉Ni₅₂, Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅ ve Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ katalizörleri 0,5 M H₂SO₄'de iyi kararlılık sonuçları göstermedi.

Çizelge 4.15. Asidik ve alkali ortamda üçlü PtCuNi katalizörlerinin OER performansının özeti

Katalizör	0.5 M H ₂ SO ₄			0.5 M KOH		
	Başlangıç Potansiyeli (V)	50 mA cm ⁻² 'de η (V)	ECSA (m ² g _{Pt} ⁻¹)	Başlangıç Potansiyeli (V)	50 mA cm ⁻² 'de η (V)	ECSA (m ² g _{Pt} ⁻¹)
Pt ₉ Cu ₃₉ Ni ₅₂	1,42	1,66	3,41	1,51	1,50	7,01
Pt ₁₂ Cu ₅₃ Ni ₃₅	1,46	1,78	13,74	1,57	1,56	5,84
Pt ₁₉ Cu ₃₆ Ni ₄₅	1,54	1,82	6,54	1,52	1,44	9,11
Pt ₅₈ Cu ₁₅ Ni ₂₇	1,36	1,63	10,48	1,53	1,47	36,25

Çizelge 4.16, HER için bazik ve asidik ortamlarda üçlü PtCuNi nanokatalizörlerinin yapısal özellikleri, parçacık boyutları, başlangıç potansiyelleri (mV), 10 mA cm⁻²'deki potansiyeller ve Tafel eğimi hakkında kapsamlı verileri, literatürden ve çalışmamızdan elde edilen karşılaştırmalı sonuçlarla birlikte sunmaktadır. Özellikle, üçlü PtCuNi nanoalaşımlarının çoğunluğu, yapısal homojenliklerini ve kararlılıklarını vurgulayan fcc bir yapı sergilemektedir. Morfolojik özellikler, aşırı potansiyel, başlangıç potansiyeli ve Tafel eğimi gibi temel parametreleri etkileyerek nanokatalizörlerin katalitik etkinliğini önemli ölçüde etkiler. Özellikle, daha büyük örgü parametreleriyle birleştirilmiş daha küçük kristal ve parçacık boyutları HER aktivitesini artırma eğilimindedir (Eftekhar, 2017). Bazik ortamda farklı üçlü PtCuNi katalizörleri arasında aşırı potansiyel değerlerinin karşılaştırılması, Çizelge 4.16'da özetlendi ve en düşük aşırı potansiyel değerleri sırası: Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ < Pt/C < Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ < Pt₉Cu₄Ni₈₇ < Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅ < Pt₉Cu₃₉Ni₅₂ şeklindedir. Ayrıca, asidik ortamda en düşük aşırı potansiyel değerleri Pt/C < PtNiCu-açık < PtNiCu-koyu < Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ < Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ < Pt₁₃Cu₇₃Ni₁₄/CNF@CF < Pt₁₂Cu₅₃Ni₃₅ < Pt₉Cu₃₉Ni₅₂'dir. H₂SO₄'de Tafel eğimlerini değerlendirdiğimizde, sonuçlar Çizelge 4.16'dan katalizörler arasında şu sırayla yakın bir karşılaştırma göstermektedir: PtNiCu-açık < PtNiCu-koyu < Pt₇₅Cu₁₇Ni₈ < Pt/C < Pt₁₃Cu₇₃Ni₁₄/CNF@CF < Pt₉Cu₃₉Ni₅₂ < Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ < Pt₁₉Cu₃₆Ni₄₅ < Pt₉Cu₄Ni₈₇. 0,5 M KOH'de 40 mV dec⁻¹'lik en düşük Tafel eğimi, üstün katalitik performansını gösteren Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörü için elde edildi. 3,62 nm'lik dikkate değer derecede küçük parçacık boyutuyla karakterize edilen bu katalizör, HER bölgesi için bazik ortamda olağanüstü bir verimlilik göstermektedir. OER için, Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ katalizörü, minimal aşırı potansiyel değeriyle kanıtlandığı gibi, ticari Pt/C katalizörüne kıyasla bazik koşullarda ümit verici bir performans sergilemektedir. Ticari Pt/C katalizörüne kıyasla, Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇'nin üstün katalitik aktivitesi, geliştirilmiş kimyasal kararlılığına ve bileşiminin sinerjik etkilerine atfedilebilir.



Şekil 4.29. Tüm üçlü PtCuNi katalizörlerinin 0,5 M H_2SO_4 (a, c, e ve g) ve 0,5 M KOH (b, d, f, h) çözeltilerinde sabit bir 1,65 V potansiyelde kronoamperometri testleri

Çizelge 4.16. Bazik ve asidik ortamlarda Pt/C ve PtCuNi elektrokatalizörlerin HER aktivite karşılaştırması

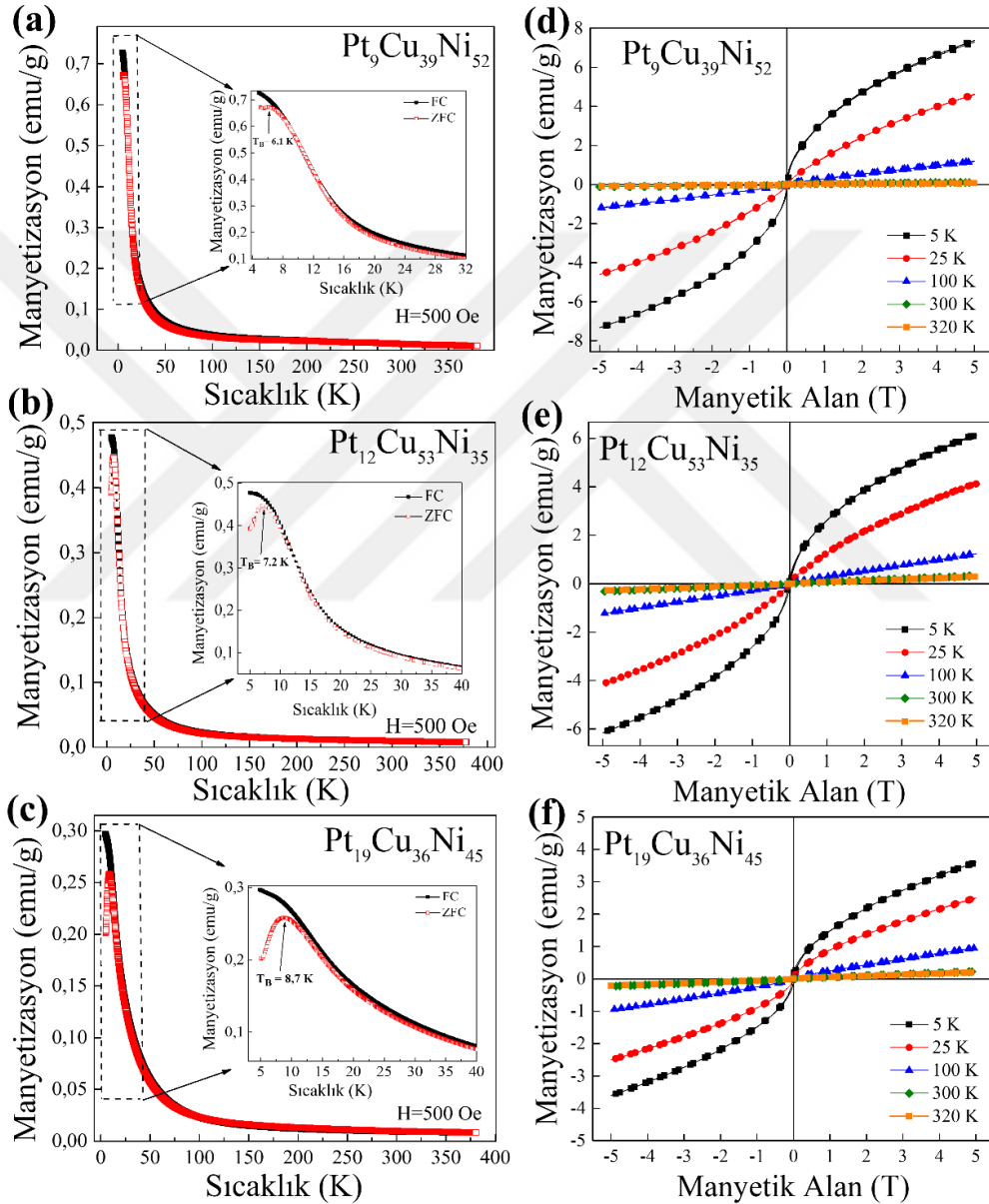
HER aktivitesi							
Katalizör	Yapı	Parçacık Boyutu [nm]	KOH/ H ₂ SO ₄ içinde Başlangıç Pot. [mV]	10 mA cm ⁻² de Aşırı Potansiyel in KOH/ H ₂ SO ₄ [mV]	KOH/H ₂ SO ₄ içinde Tafel Eğimi [mV dec ⁻¹]	Ortam (KOH/H ₂ SO ₄)	Kaynak
Pt ₉ Cu ₃₉ Ni ₅₂	Kübik Küresel-(fcc)	8,58	182/255	110/252	51/40	0,5 M KOH/H ₂ SO ₄	Bu Çalışma
Pt ₁₂ Cu ₅₃ Ni ₃₅	Kübik Küresel-(fcc)	6,64	188/79	77/100	47/64	0,5 M KOH/H ₂ SO ₄	Bu Çalışma
Pt ₁₉ Cu ₃₆ Ni ₄₅	Kübik Küresel-(fcc)	6,53	80/70	67/63	49/66	0,5 M KOH/H ₂ SO ₄	Bu Çalışma
Pt ₅₈ Cu ₁₅ Ni ₂₇	Kübik Küresel-(fcc)	3,62	43/51	61/62	40/62	0,5 M KOH/H ₂ SO ₄	Bu Çalışma
Pt ₉ Cu ₄ Ni ₈₇	Kübik Küresel-(fcc)	5,00	N/A	70	52,1	1,0 M KOH	(Li ve ark., 2021)
Pt ₁₃ Cu ₇₃ Ni ₁₄ /CN F@CF	Kübik Küresel-(fcc)	N/A	N/A	N/A / 70	54/38	1,0 M KOH/H ₂ SO ₄	(Shen ve ark., 2016)
Pt ₇₅ Cu ₁₇ Ni ₈	Kübik Küresel-(fcc)	5,00	N/A	N/A	28	0,5 M H ₂ SO ₄	(Cao ve ark., 2014)
PtNiCu-koyu	Kübik Küresel-(fcc)	~ 30	N/A	51	27,3	0,5 M H ₂ SO ₄	(Wei ve ark., 2020)
PtNiCu-açık	Kübik Küresel-(fcc)	~ 30	N/A	39	24,1	0,5 M H ₂ SO ₄	(Wei ve ark., 2020)
Pt/C	Ticari	N/A	N/A	63,1	56	1,0 M KOH	(Chen ve ark., 2020)
Pt/C	Ticari	N/A	20/ N/A	N/A /37	64/31	0,5 M KOH/H ₂ SO ₄	(Zhang ve ark., 2018)
Pt/C	Ticari	N/A	N/A	N/A /87	48/31	1,0 M KOH/H ₂ SO ₄	(Shen ve ark., 2016)

4.3.5. Sıcaklık ve Manyetik Alana Bağlı Mıknatıslanma Analiz Sonuçları

Farklı Ni oranlarına sahip üçlü PtCuNi NP'lerinin manyetik özelliklerini incelemek için $M-T$ ve $M-H$ ölçümleri alındı. $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ NP'lerinin sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri, ZFC (dolu kare) ve FC (içi boş kare) koşulları için 500 Oe alan uygulayarak 5 ile 385 K arasında Şekil 4.30 (a-c)'de gösterilmektedir. Şekil 4.30'dan görülebileceği gibi $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ NP'lerinin ZFC eğrisi önce artan sıcaklıkla artar ve sırasıyla yaklaşık 6,1 K, 7,2 K ve 8,1 K'de maksimuma ulaşan açık bir bloklama davranışı gösterir. Ayrıca, bu numuneler için manyetizasyon 150 K'ye doğru azalır ve bu noktadan sonra manyetizasyon sıfır manyetik moment civarında oda sıcaklığına kadar doymuş durumdadır. FC manyetizasyonu ise 5 K'e kadar azalan sıcaklıkla artar. $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ NP'leri için yüksek sıcaklıklarda (150-300 K) süperparamanyetik ve paramanyetik davranış ve ~150 K'nin altında paramanyetikten ferromanyetiğe geçiş gözlemlendi. Örneklerdeki süperparamanyetizma ve paramanyetizmanın kökeni, dağılımda küçük ve büyük parçacıkların varlığından kaynaklanmaktadır.

$Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ NP'lerinin uygulanan alana (± 5 T) karşı manyetizasyon eğrileri Şekil 4.30 (d-f)'de 5 K (siyah), 25 K (kırmızı), 100 K (mavi), 300 K (yeşil) ve 320 K (turuncu) sıcaklıklarında gösterilmektedir. ± 5 T'ye kadar dış bir alan altında üçlü PtCuNi NP'lerin manyetik momenti doygunluğa ulaşmadı; bu da tüm örneklerin 5 K'de güçlü bir paramanyetik davranışın baskın olduğunu gösterir. Sıcaklık arttıkça, diyamanyetik katkı nedeniyle paramanyetik sinyal azaldı. Çizelge 4.17, farklı sıcaklıklarda $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ NP'leri için histerezis eğrilerinin analizini özetlemektedir. 5 K'de en büyük zorlayıcı alan $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ için 208,2 Oe olarak bulundu. Ek olarak, Şekil 4.30 (d-f)'den görüldüğü gibi, en yüksek manyetizasyon $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$ için gözlemlendi. Histerezis eğrileri tam doygunluğa ulaşmadı, ancak maksimum doyum mıknatıslanmasının değerleri, M_s , sırasıyla $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ NP'leri için 5 K'de 7,46, 6,30, 3,62 ve 1,46 emu/g olarak kaydedildi. Doyum manyetizasyonunun kalıcı manyetizasyona oranı (M_r/M_s), 5 K'de $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ NP'leri için sırasıyla 0,018 emu/g, 0,028 emu/g, 0,031 emu/g ve 0,009 emu/g olarak hesaplandı ve bu değerler tüm numunelerin yumuşak manyetik malzeme özelliği taşıdığını göstermektedir. En yüksek $\mu_{f.u.}$ değeri $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$ için 5 K'de 0,19 μB olarak bulundu. Bu değerlerin küçük olması yapıdaki manyetik sinyalleri engelleyen diyamanyetik olan Cu ve PVP molekülleri olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, $M-H$ ve $M-T$ eğrileri, üç malzemenin de düşük sıcaklıklarda süperparamanyetik ve paramanyetik özellikler gösterdiğini ve artan sıcaklığın paramanyetik sinyali azalttığı ve diyamanyetik katkıyı artırdığını göstermektedir. Şekil 4.31 (a), $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ NP'lerinin $M-T$ grafiğinde FC eğrileri 285 K'den itibaren azalan sıcaklıkta hafif bir artış ve çatallanma gösterdi ve T_B sıcaklığı gözlemlenmedi. Ayrıca $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ için $M-T$ eğrisinde yaklaşık 200 K civarında ZFC ve FC eğrileri arasında bir ayrışma gözlemlendi. Bu ayrışma daha bölüm 4.2'de açıklandığı gibi Cu katkısı nedeniyle yapıdaki manyetik spinlerin potansiyel bariyerini aşabildiği ve

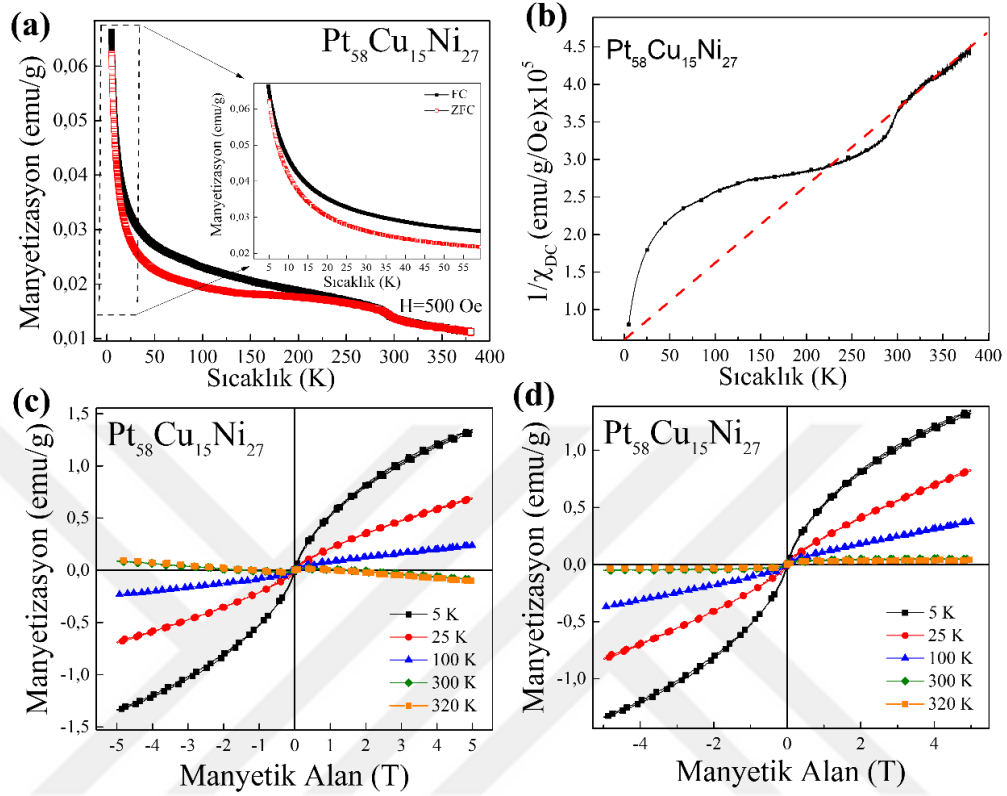
yönleri tersine çevirebildiği termal dalgalanma ile açıklanabilir. Gözlemlenen sıcaklık dalgalanmasının nedenini daha iyi anlamak ve numunedeki manyetik sinyali doğrulamak için ters DC manyetik duyarlılığı ($1/\chi_{DC}$) ile sıcaklık eğrisi analiz edildi. Şekil 4.31 (b), $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ NP'leri için $1/\chi_{DC}$ karşı T eğrisini göstermektedir. Bu eğriler, Curie-Weiss yasası " $1/\chi_{DC} = (T - \theta) / C$ " ile uyumludur, burada C , Curie sabiti ve θ , Curie-Weiss sıcaklığıdır. θ değeri eğrinin bir kısmına fit edilerek belirlendi. θ değeri $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ için sıfır K olarak belirlendi. Bu değer paramanyetik davranışı gösterir (Akyol ve ark., 2013; Akyol ve ark., 2015; Ekicibil, 2012).



Şekil 4.30. $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ NP'lerinin (a-c) $M-T$ ve (d-f) $M-H$ manyetizasyon eğrileri

Ayrıca Şekil 4.31 (c) ve (d) sırasıyla $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ numunesi için diyamanyetik katkının çıkarılmadığı ve çıkarıldığı $M-H$ eğrilerini göstermektedir. Şekil 4.31 (c)'de görüldüğü gibi 300 K ve 320 K'de negatif bir manyetik moment gözlemlendi. Bu daha az Ni içeriği nedeniyle yüksek sıcaklıklarda

mıknatıslanmanın azalması ile Cu'nın diyamanyetik davranışının baskın olması olarak yorumlanabilir. Bu nedenle diyamanyetik katkı tüm sıcaklıklardaki eğrilerden çıkarıldı ve histerezis eğrilerinin analiz sonuçları çizelge 4.17'de özetlendi.



Şekil 4.31. $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ NP'lerinin (a) $M-T$, (b) $1/\chi_{DC}-T$, (c) Cu katkılı ve (d) Cu katkısız $M-H$ manyetizasyon eğrileri

Çizelge 4.17. $Pt-Cu-Ni$ NP'lerinin histerezis eğrileri analiz özeti

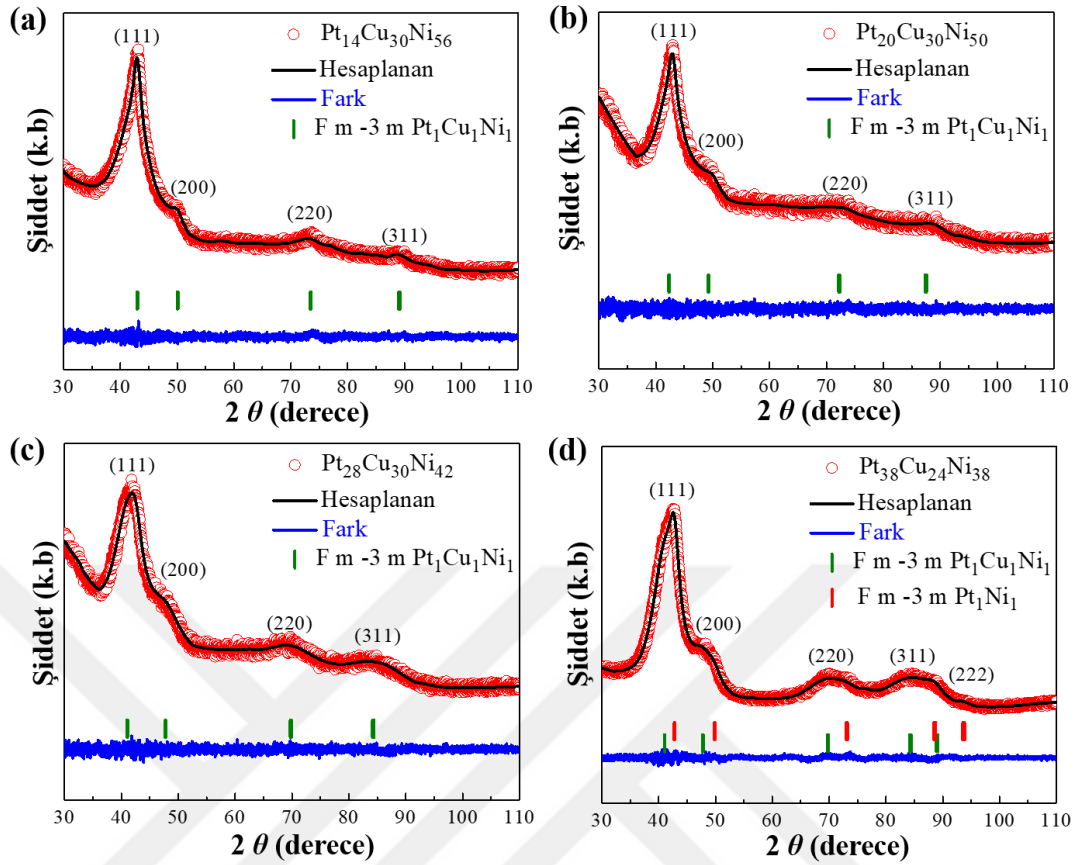
		$Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$				
	Sıcaklık (K)	$Pt_{9}Cu_{39}Ni_{52}$	$Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$	$Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$	Cu katkılı	Cu katkısız
	T_B	6,1	7,2	8,7	-	-
H_c (Oe)	5	65,7	208,2	67,5	74,2	74,2
	25	16,1	17,8	2,2	247,8	228,0
	100	50,0	68,1	64,6	316,3	299,9
	300	33,0	48,1	72,9	314,7	276,6
	320	219,5	-	69,1	194,5	183,0
M_r (emu/g)	5	0,14	0,18	0,07	0,01	0,2
M_s (emu/g)	5	7,46	6,30	3,62	1,46	1,35
	25	4,73	4,20	2,55	0,70	0,82
	100	1,34	1,25	1,03	0,26	0,37
	300	0,13	0,33	0,24	-0,09	0,07
	320	0,08	0,28	0,20	-0,10	
M_r/M_s	5	0,018	0,028	0,031	0,006	0,012
$\mu_{f.u}$ (μ_B)	5	0,19	0,16	0,09	0,04	0,04

4.4. Karbon Siyahı Destekli Üçlü PtCuNi Nanomalzemelerin Asit Ortamında ORR ve OER için Katalitik Aktiviteleri ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Bu bölümde, karbon siyahı destekli olarak farklı oranlarda sentezlenen üçlü PtCuNi/C malzemelerin yapısal, morfolojik, kimyasal yüzey özellikleri ile asit ortamında katalitik ve manyetik özelliklerine ilişkin analizler detaylı bir biçimde sunulacaktır.

4.4.1. NP'lerin Yapısal Analizleri

Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀, Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂ ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈ nanoalaşımlarının Rietveld düzeltme analiziyle birlikte X-ışını kırınımı (XRD) desenleri, Şekil 4.32 (a-d)'de $2\theta = 30^\circ$ - 110° aralığında gösterilmektedir. Rietveld düzeltme analiziyle birleştirilen XRD desenleri, Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀ ve Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂ nanoalaşımlarının $Fm\bar{3}m$ uzay grubuna sahip tek bir Pt₁Cu₁Ni₁ fazı sergilediğini, Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈ numunesinin ise önceki bulgularla tutarlı olarak ek bir Pt₁Ni₁ fazı sergilediğini ortaya koymaktadır (Baldan Işık ve ark., 2024). Tüm üçlü numuneler, $Fm\bar{3}m$ uzay grubuna sahip fcc yapıya karşılık gelen Bragg yansımalarını göstermektedir. $42,89^\circ$ 'deki XRD pik noktası, Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆ örneğindeki Cu ve Ni'nin tepe noktalarına daha yakın olan (111) düzlemine karşılık gelir (Baldan Işık ve ark., 2024). Ancak, nanoalaşımdaki Pt içeriği arttıkça, bu pik noktası $40,9^\circ$ 'ye doğru kayarak, Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂ örneği için $39,03^\circ$ 'deki saf Pt'nin (111) pik noktasına yaklaşır (Jiang ve Rong, 2010). Bu kayma, Rietveld düzeltme analizi ile doğrulandığı gibi, tek bir PtCuNi fazının oluşumunu da doğrulamaktadır. $49,90^\circ$, $72,67^\circ$ ve $88,62^\circ$ 'deki kırınım pikleri, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀ numunesindeki Pt₁Cu₁Ni₁ fazının (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Buna karşılık, Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈ numunesi, Şekil 4.33 (d)'de gösterildiği gibi iki ayrı faz sergiler. (111), (200) ve (311) düzlemleri her iki faz için ayrı pik noktaları gösterirken, (222) düzlemi yalnızca PtNi fazına karşılık gelir. Rietveld düzeltme analiziyle hesaplanan parametreler Çizelge 4.18'de özetlenmektedir. Ni, Cu ve Pt için örgü sabitleri sırasıyla $a_{Ni} = 3.5238 \text{ Å}$, $a_{Cu} = 3.6150 \text{ Å}$, and $a_{Pt} = 3.9230 \text{ Å}$ 'dur (Cao ve ark., 2014). Çizelge 4.18'den görüldüğü gibi, Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀, Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂ ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈ NP'leri için örgü sabitleri sırasıyla 3.6456 Å , 3.6471 Å , 3.6834 Å , 3.6623 Å ve 3.8116 Å olarak belirlendi. PtCuNi alaşımlarının kırınım pikleri saf Pt'ne göre sağa ve saf Cu ve Ni'e göre sola kayma göstermektedir; bu da alaşımların Ni ve Cu'dan daha büyük, ancak Pt'den daha küçük örgü sabitlerine sahip bir birim hücre oluşturduğunu göstermektedir. Pt₁Cu₁Ni₁ fazı için d(111)-aralık değerlerinin tüm numunelerde $2,11 \text{ Å}$ olduğu bulundu. Ayrıca, kırınım pik noktalarının yarı maksimumdaki tam genişliğine (FWHM) dayalı Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristal boyutları, Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀, Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂ ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈ için sırasıyla $1,47 \text{ nm}$, $1,52 \text{ nm}$, $1,95 \text{ nm}$ ve $1,57 \text{ nm}$ 'dir.



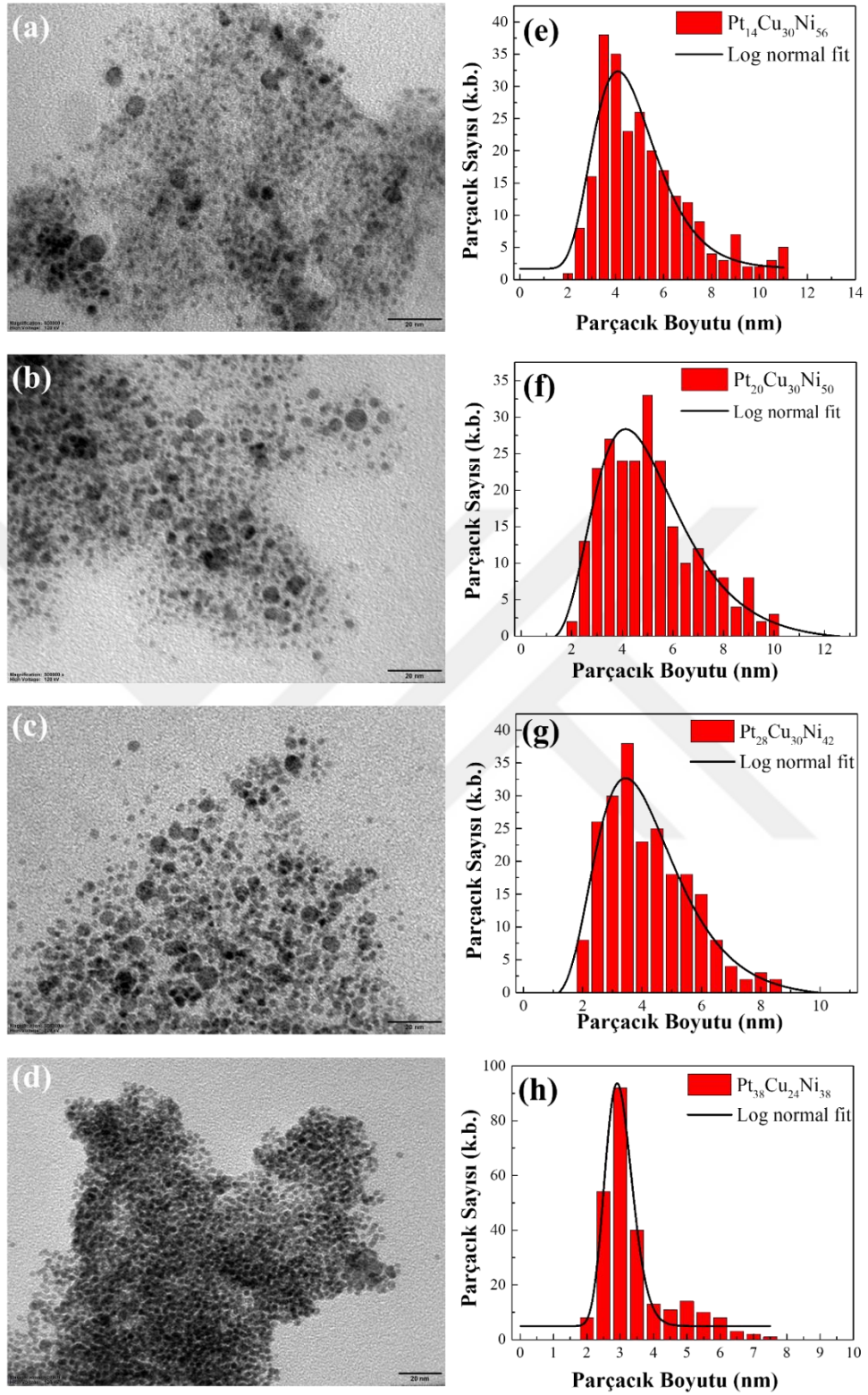
Şekil 4.32. (a) $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, (b) $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, (c) $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve (d) $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ NP'lerinin XRD spektrumları

Çizelge 4.18. Pt-Cu-Ni nanoalaşımlarının kristal yapı parametreleri ve ortalama parçacık boyutları

EDS	Kristal Oluşumu	Uzay Grubu	d -mesafesi (Å)	Örgü parametresi (Å)	Kristal Boyutu (nm)	Parçacık Boyutu (nm)
$Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$	$Pt_1Cu_1Ni_1$	$Fm\bar{3}m$	2,11; 1,82; 1,29; 1,10; 1,05	$a=b=c=3,6456$	$1,47\pm0,11$	$4,51\pm0,13$
$Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$	$Pt_1Cu_1Ni_1$	$Fm\bar{3}m$	2,11; 1,82; 1,29; 1,10; 1,05	$a=b=c=3,6471$	$1,52\pm0,27$	$4,84\pm0,14$
$Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$	$Pt_1Cu_1Ni_1$	$Fm\bar{3}m$	2,13; 1,84; 1,30; 1,11; 1,06	$a=b=c=3,6834$	$1,95\pm0,61$	$3,98\pm0,11$
$Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$	$Pt_1Cu_1Ni_1$	$Fm\bar{3}m$	2,11; 1,81; 1,29; 1,10; 1,06	$a=b=c=3,6623$	$1,57\pm0,27$	$2,96\pm0,03$
	Pt_1Ni_1	$Fm\bar{3}m$	2,20; 1,90; 1,35; 1,15; 1,10	$a=b=c=3,8116$		

4.4.2. $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ NP'lerinin Morfolojik Analizleri

$Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ NP'lerinin morfolojisi TEM görüntüleri kullanılarak karakterize edildi ve kaydedilen TEM görüntüleri ilişkili parçacık boyutu histogramlarıyla birlikte Şekil 4.33'te gösterilmektedir. TEM görüntülerinde (Şekil 4.33 (a-d)), tüm NP'ler küresel bir yapı sergilemiştir.

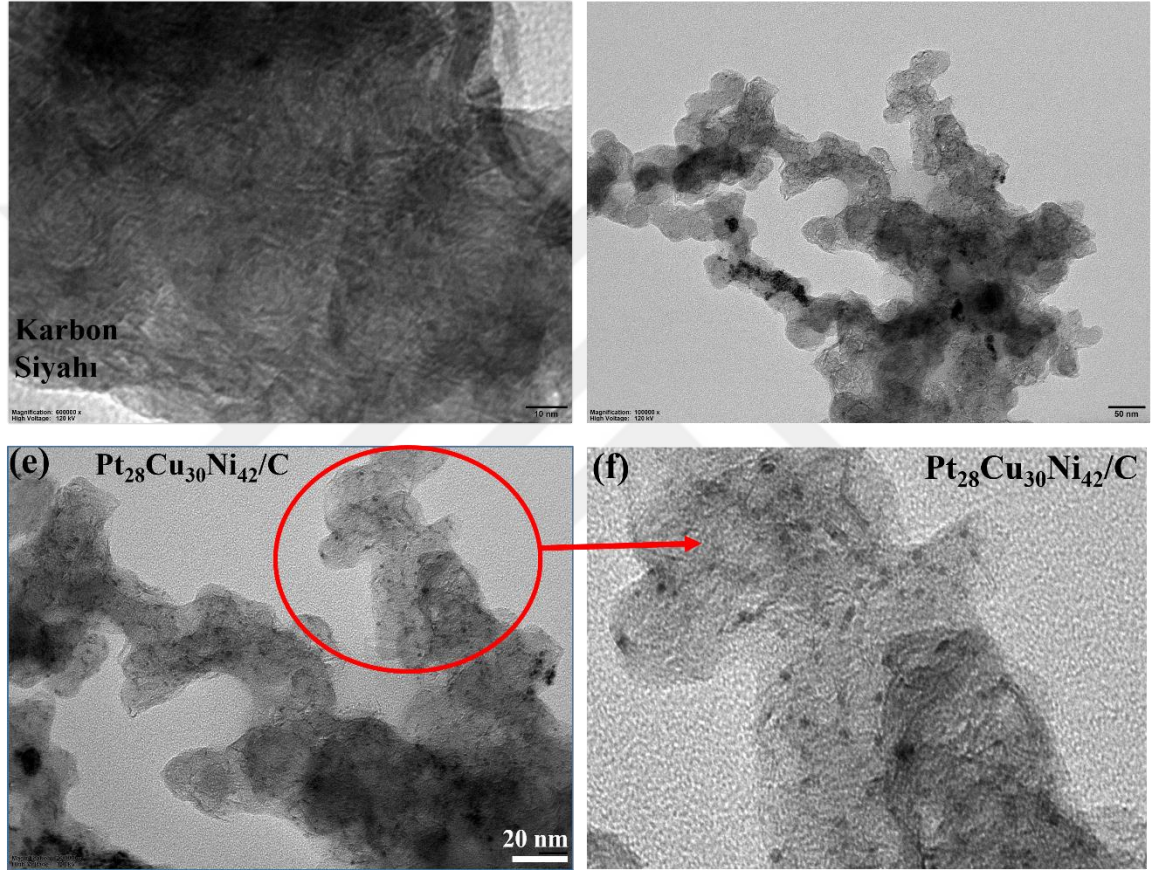


Şekil 4.33. $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ NP'lerinin (a-d) TEM görüntüleri ve (e-h) parçacık boyutu dağılım analizi

Ayrıca, farklı TEM görüntülerinden yaklaşık 200-250 ayrı parçacığın analiz edilmesiyle oluşturulan Şekil 4.33 (e-h)'deki parçacık boyutu histogramları, nanoalaşımların parçacık boyutu dağılımı için

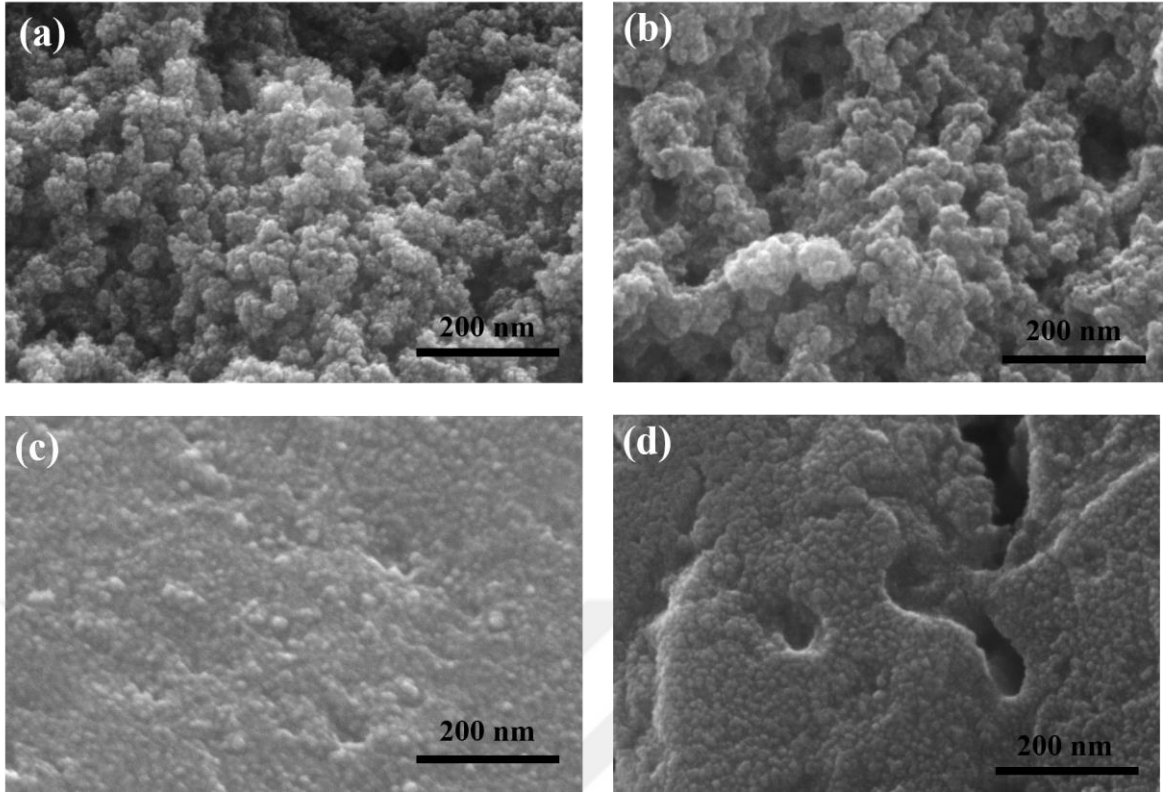
beklenen bir Gauss tipi eğriye sahip olduğunu göstermektedir. $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ nanoalaşımları için hesaplanan ortalama parçacık boyutları sırasıyla 4,51 nm, 4,84 nm, 3,98 nm ve 2,96 nm olarak belirlendi (Çizelge 4.18).

Şekil 4.34’de (a) karbon siyahı, (b) karbon siyahı destekli $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}/C$ nanomalzemesinin 50 nm ve (c) 20 nm’de TEM görüntüleri, (d) 20 nm’de TEM görüntüsünden alınan bir kesit gösterilmektedir. Şekil 4.34’de görülebildiği gibi karbon siyahı üzerine NP’ler homojen bir şekilde dağılmıştır.

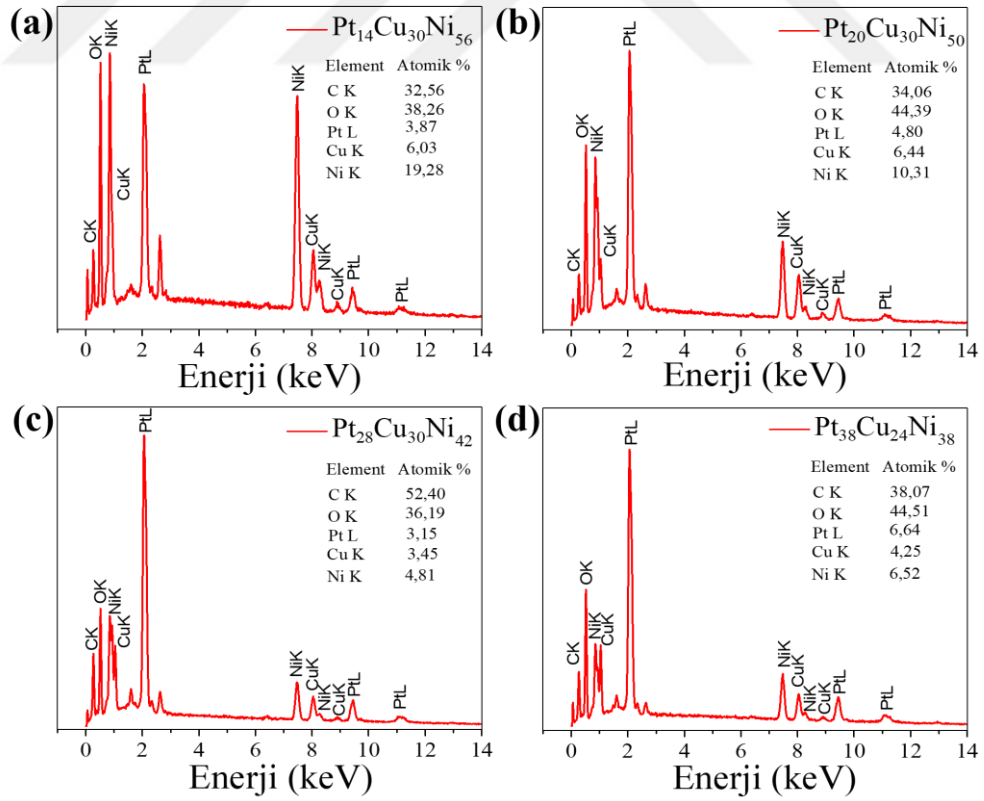


Şekil 4.34. (a) Karbon siyahı, (b) $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}/C$ nanomalzemesinin 50 nm, (c) 20 nm’de TEM görüntüleri ve (d) 20 nm’de TEM görüntüsünden alınan bir kesit

$Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ NP’lerinin SEM görüntüleri Şekil 4.35’de gösterilmektedir. PtCuNi nano alaşımlarının atomik yüzdelерinin stokiyometrik hesaplamaları EDS verileri kullanılarak gerçekleştirildi (Çizelge 4.18). Çeşitli bölgelerden elde edilen $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ nanoalaşımlarının EDS spektrumları Şekil 4.36 (a-d)’de gösterilmektedir. Çizelge 4.18’de sunulduğu gibi, nanoalaşımların stokiyometrilere $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ olarak belirlendi.



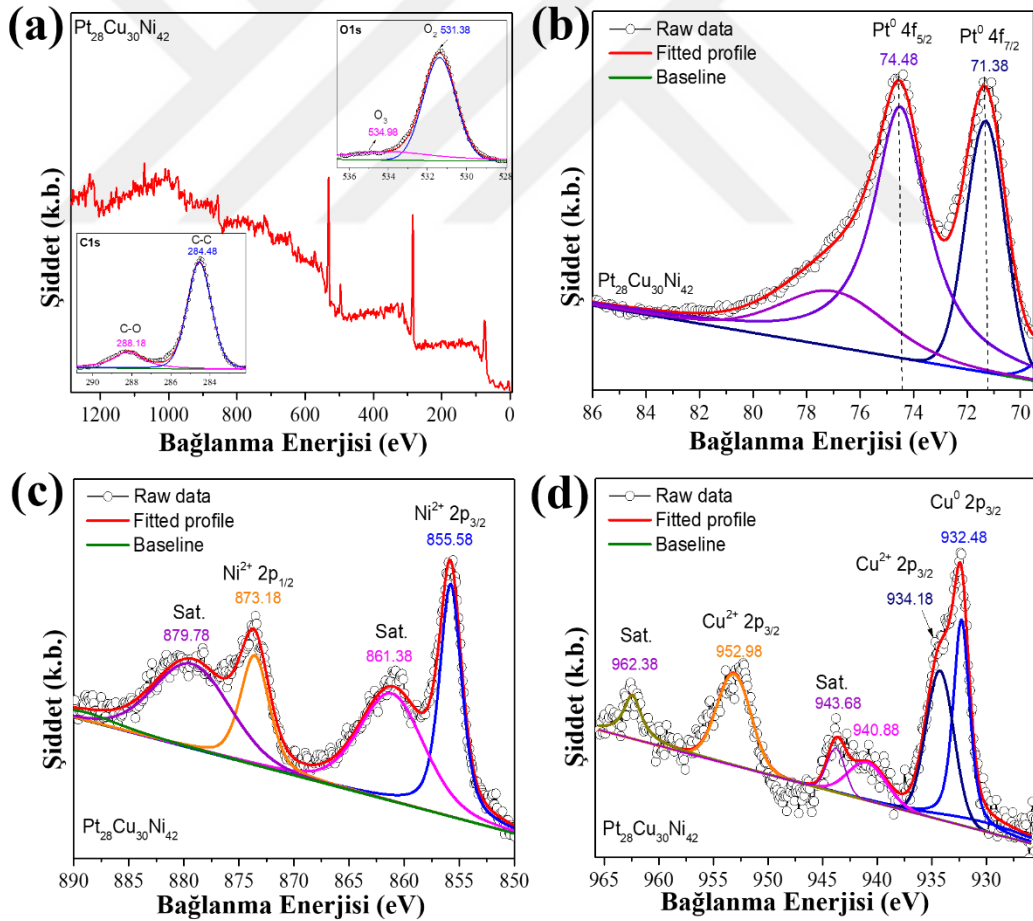
Şekil 4.35. (a) $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, (b) $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, (c) $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve (d) $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ NP'lerinin SEM görüntüleri



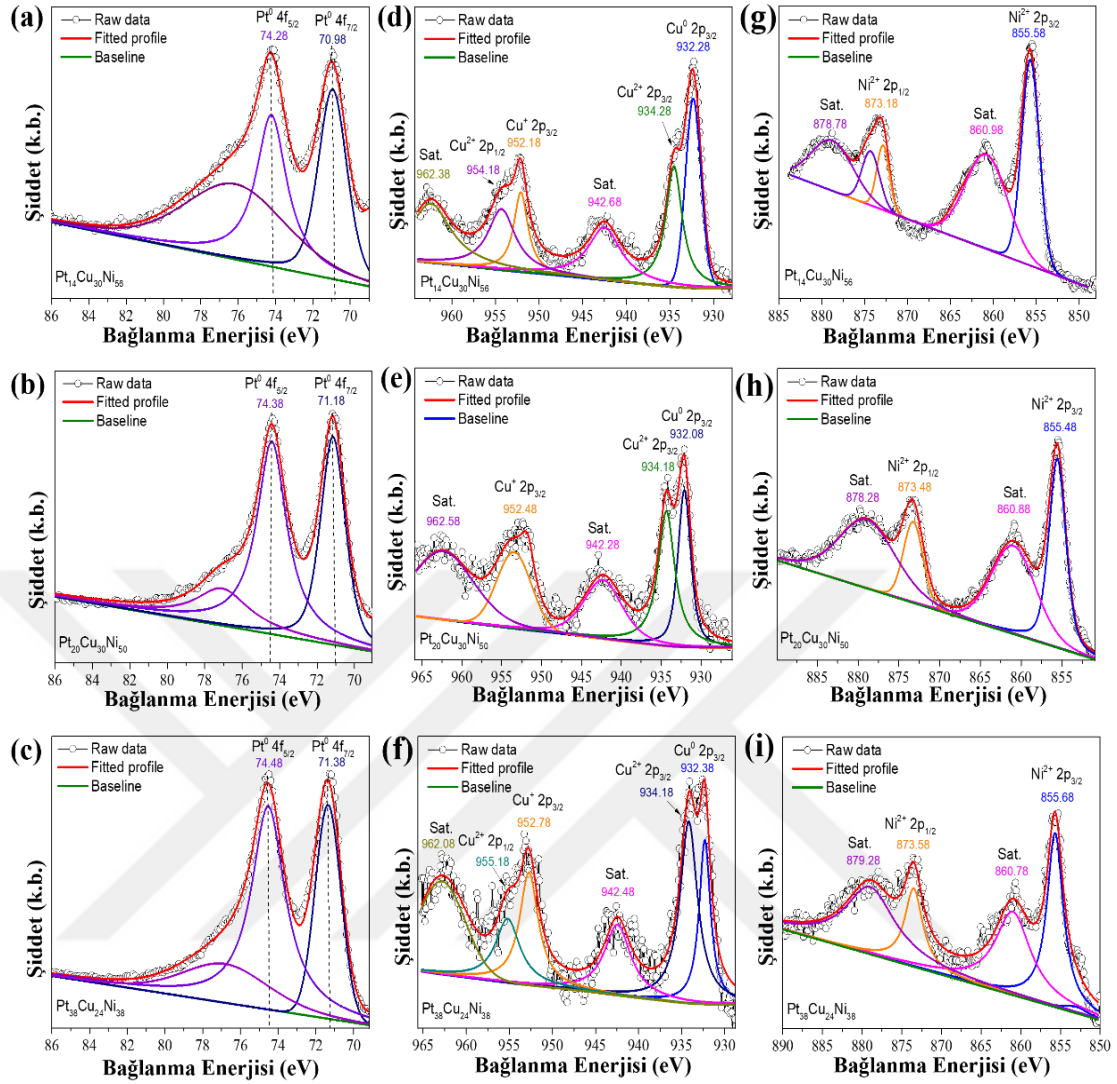
Şekil 4.36. (a) $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, (b) $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, (c) $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve (d) $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ NP'lerinin EDS spektrumları

4.4.3. Yüzey Kimyası Analizi

XPS karakterizasyonu, PtCuNi nanoalaşımlarının kimyasal durumu ve elektronik yapısını araştırmak için kullanıldı. Şekil 4.37 (a-d), Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂ nanoalaşımının yerleşik spektrumların O 1s ve C 1s bölgelerini, Pt 4f, Ni 2p ve Cu 2p bölgelerini göstermektedir. Şekil 4.37 (a)'dan görülebileceği gibi 284,48 eV ve 531,38 eV'deki zirveler, yüzey kaplama ajanının C-C bağlarını ve katalizördeki yüzey oksijen adsorpsiyonunu göstermektedir. Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀ ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈ NP'lerinin XPS spektrumları Şekil 4.38 (a-c) Pt 4f, (d-f) Cu 2p ve (g-i) Ni 2p bölgelerini göstermektedir. Tüm örneklerde Pt 4f orbitalleri, sırasıyla 4f_{7/2} ve 4f_{5/2} durumlarına karşılık gelen 71,38 eV ve 74,48 eV'de iki belirgin zirve göstermektedir. Tüm Pt 4f_{7/2} zirveleri karşılaştırıldığında, Pt içeriği azaldıkça, metalik Pt (70,90 eV) ile karşılaştırıldığında yaklaşık 0,40 eV'lik bir kayma olduğu gözlemlendi (Gao ve ark., 2018). Pt-Cu-Ni alaşımlarındaki Pt 4f_{7/2} zirvelerindeki bu bağlanma enerjisi kayması, d-bant merkezi pozisyonundaki değişikliklere ve bu elementlerin alaşım oluşumu sırasında Cu ve Ni atomlarıyla etkileşimi nedeniyle Pt'nin elektronik konfigürasyonundaki değişikliklere bağlanabilir (Niu ve ark., 2019).



Şekil 4.37. Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂ NP'lerinin (a) tüm yüzey spektrumu ve iç spektrumlar O 1s ve C1s, (b) Pt 4f, (c) Ni 2p ve (d) Cu 2p bölgelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları



Şekil 4.38. Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀ ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈ nanoalaşımları için (a-c) Pt 4f, (d-f) Cu 2p (g-i) Ni 2p bölgelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

Elektron transfer mekanizmalarını daha derinlemesine incelemek için, Cu ve Ni'nin XPS spektrumları da analiz edildi, bunlar Şekil 4.37 (c ve d) ve Şekil 38 (d-i)'de gösterilmektedir. Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂ nanoalaşımının Ni 2p spektrumu, 855,58 eV'daki baskın Ni⁺² 2p_{3/2} zirvesi ve 861,38 eV'daki bir uydu zirvesi göstermektedir (Şekil 4.37 (c)) , bu özellik Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀ ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈ nanoalaşımlarına benzemektedir, oysa saf metalik nikelin Ni 2p_{3/2} zirvesinin karakteristik bağlanma enerjisi genellikle 852,6–853,0 eV civarındadır (Mahala ve ark., 2019). Ayrıca, Ni⁺² 2p_{1/2} zirvesi 873,18 eV'da ve bir uydu zirvesi 879,78 eV'da gözlemlendi. Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂ nanoalaşımının Cu 2p spektrumu, Cu⁰ 2p_{3/2}'nin 932,48 eV ve Cu⁺² 2p_{3/2}'nin 934,18 eV, Cu⁰ 2p_{3/2}'nin 952,98 eV'daki özelliklerini göstermektedir, bu da saf Cu (932,8 eV) ile karşılaştırıldığında farklıdır (Niu ve ark., 2019). Aynı durum Şekil 4.38 (d-f)'de Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀ ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈ nanoalaşımlarının Cu 2p spektrumlarında da gösterilir ve Cu 2p zirvelerinin bağlanma enerjilerindeki kayma, Cu'dan Pt'ye elektron transferinin gerçekleştiğini daha da doğrulamaktadır. Bu uydu

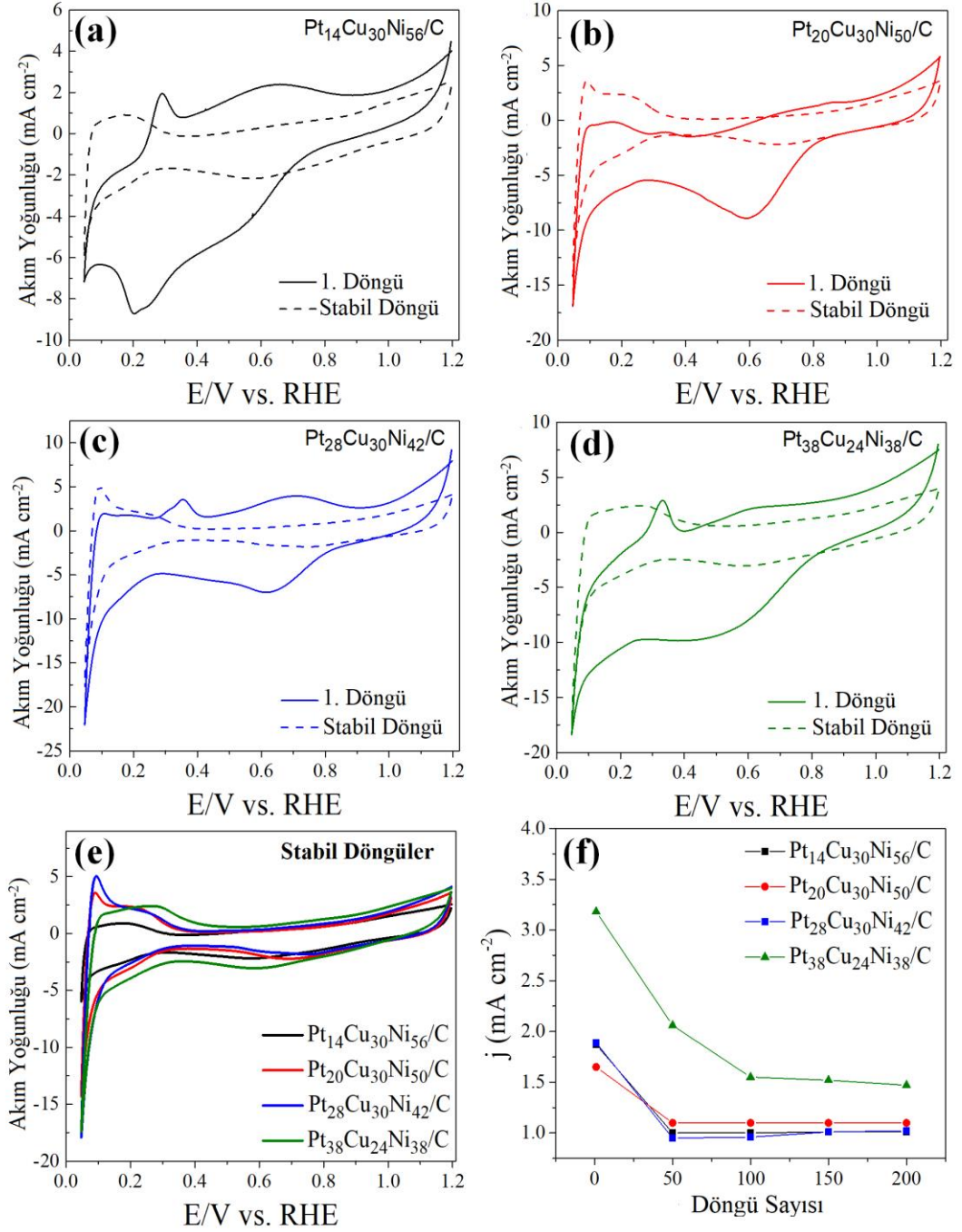
özellikleri, metal iyonu ile çevresindeki ligantlar arasındaki yük transfer etkilerinden kaynaklanır. Pt $4f_{7/2}$ ve $Ni^{+2} 2p_{3/2}$ zirvelerindeki pozitif kaymalar ve $Cu^0 2p_{3/2}$ zirvesindeki negatif kayma, Pt, Ni ve Cu arasında güçlü bir etkileşim olduğunu ve Cu bölgelerinden elektron transferini gösterdiğini onaylamaktadır (Zhang ve ark., 2023).

4.4.4. Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

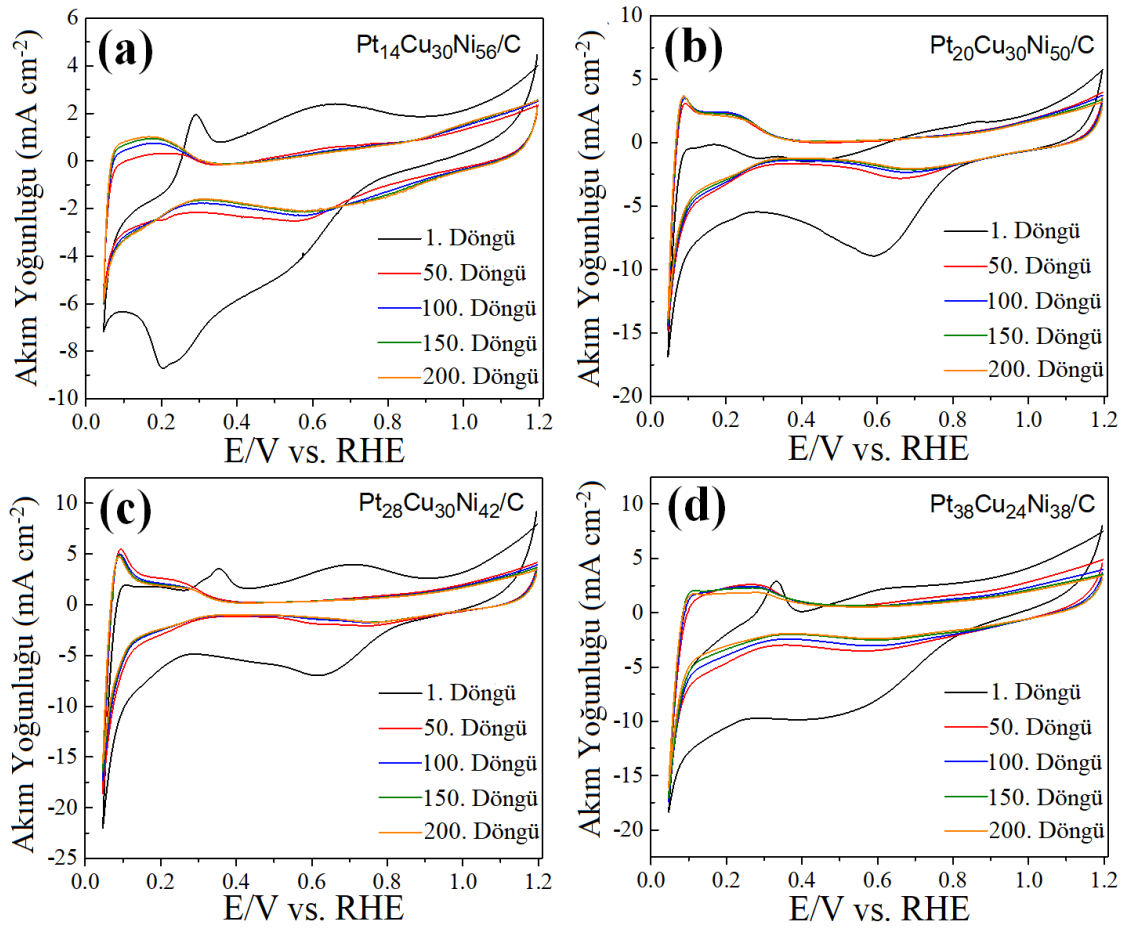
ORR performansı

Üçlü PtCuNi/C katalizörlerinin ORR aktivitelerini değerlendirmek amacıyla oda sıcaklığında elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirildi. Şekil 4.39 (a-d), 0,05 ile 1,2 V potansiyel aralığında O_2 ile doymuş 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen ilk ve kararlı CV eğrilerini göstermektedir. CV eğrileri incelendiğinde, farklı yüzey reaksiyonlarına karşılık gelen belirgin elektrokimyasal tepeler gözlemlenmiştir. Bunlar, 0 ile 0,4 V arasında Pt kristal yüzeyindeki hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon reaksiyonlarını içerir. İleri tarama sırasında, 0,4 ile 0,85 V arasındaki tepeler, karbon destek yüzeyindeki oksijenli gruplar tarafından oluşturulan çift tabakanın yüklenmesine atfedilmektedir. Pt metalinin oksidasyonu sırasında Pt oksitler 0,9 V'da oluşmaya başlar ve katot taraması sırasında 0,65 V'da Pt-O için bir indirgemesi gerçekleşir (Chaparro ve ark., 2009; Do ve ark., 2013; Shao ve ark., 2007; Takahashi ve Kocha, 2010). ECSA değerleri, tüm üçlü PtCuNi/C katalizörleri için 0,05 ile 0,4 V potansiyel aralığında hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon zirvelerine karşılık gelen yüklerin integrali alınarak belirlendi (Li ve ark., 2016; Paulus ve ark., 2001). $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}/C$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}/C$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}/C$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}/C$ için özgül ECSA değerleri sırasıyla $29,83 \text{ m}^2 \text{ g}_{Pt}^{-1}$, $24,98 \text{ m}^2 \text{ g}_{Pt}^{-1}$, $19,58 \text{ m}^2 \text{ g}_{Pt}^{-1}$ ve $22,38 \text{ m}^2 \text{ g}_{Pt}^{-1}$ olarak bulundu; bunlar ticari Pt/C katalizörünün ($15,0 \text{ m}^2/\text{g}_{Pt}$) değerinden daha yüksektir (Novikova ve ark., 2018). Cu katkılı Pt katalizörleri, yüksek potansiyel altında nanoalaşımın yeniden yüzey yapılandırılmasını indükleyebilir ve bunun sonucunda Pt açısından zengin bir yüzey oluşabilir. İlk on döngü sırasında, CV eğrileri Cu'a özgü bir profilden Pt'e özgü bir profile doğru önemli ölçüde değişmektedir. Şekil 4.39 (a-e)'de ilk ve stabil CV eğrilerini karşılaştırarak, katalizörler üzerindeki Pt atomlarının yüzey zenginleşmesi çıkarılabilir, çünkü başlangıç eğrisi saf Pt'ninkine benzer hidrojen ve oksijen adsorpsiyon/desorpsiyon tepeleri gösterir. Bununla birlikte, saf Pt CV profilinden sapmalar, başlangıç yüzeyinde oksit türlerinin varlığı nedeniyle oksijen adsorpsiyonu/desorpsiyonu için yüksek aşırı potansiyele veya yüzeyde CuO_x 'in indirgenmesinden kaynaklanan daha düşük katot dublet potansiyeline atfedilebilir (Li ve ark., 2016). Üçlü PtCuNi/C katalizörlerinin elektrokimyasal performansını değerlendirmek için CV eğrileri, 200 döngü boyunca 0,05 ile 1,2 V (RHE'ye karşı) potansiyel aralığında O_2 ile doymuş 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedildi. Şekil 4.39 (f), 0,9 V'da tüm numunelerin döngü sayısı ile akım yoğunlukları arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Şekil 4.40 (a-d), $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}/C$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}/C$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}/C$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}/C$ katalizörlerinin 1, 50, 100, 150 ve 200. CV döngülerinin eğrilerini göstermektedir. Şekil 4.39 (f) ve Şekil 4.40 (a-d)'de görüldüğü gibi, CV eğrileri 50. döngüden sonra 1 mA cm^{-2} civarında üst üste gelmeye başlar ve 200.

döngüye kadar stabil kalmaktadır. CV profillerinden, anodik tarama sırasında sudan gelen oksijenin yaklaşık 0,6-0,8 V'da Pt yüzeyine adsorbe olmaya başladığı, katodik tarama sırasında ise yüzey oksitlerinin 0,4 ile 0,6 V arasında azaldığı gözlemlenmiştir.



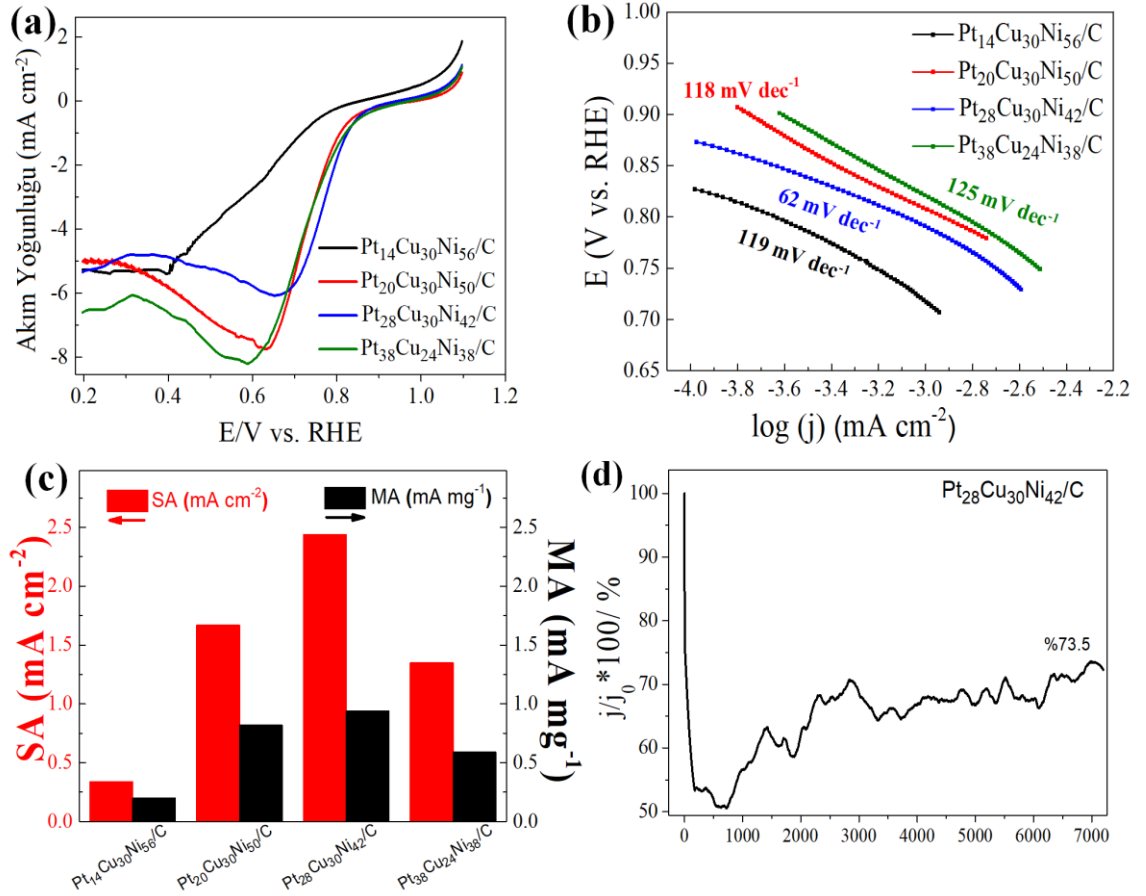
Şekil 4.39. (a) Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C, (b) Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀/C, (c) Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂/C ve (d) Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈/C katalizörleri için ilk ve stabil CV eğrileri, (e) tüm katalizörlerin üst üste çizilmiş stabil CV eğrileri ve (f) döngü sayısına göre akım yoğunlukları grafiği



Şekil 4.40. (a) $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}/\text{C}$, (b) $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}/\text{C}$, (c) $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}/\text{C}$ ve (d) $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}/\text{C}$ NP'lerinin kaydedilen 1., 50., 100., 150. ve 200. CV döngüleri

Tüm örneklerin ORR aktivitesini değerlendirmek için LSV eğrileri, Şekil 4.40 (a)'da gösterildiği gibi, oda sıcaklığında O_2 ile doymuş 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında 0,2 ile 1,1 V (RHE'ye karşı) arasında kaydedildi. ORR aktivitesi, %20, %28 ve %38 Pt yüklü örnekler için yaklaşık 0,85 V'da başlamaktadır. %38 Pt yüklü örnek için gözlemlenen maksimum akım yoğunluğu $8,2 \text{ mA cm}^{-2}$ olarak kaydedildi. LSV verilerinden hesaplanan Tafel eğimleri Şekil 4.41 (b)'de sunulmaktadır. Düşük potansiyel bölgesinde ($E = 0,92$ ile $0,70 \text{ V vs. RHE}$), ORR için hesaplanan Tafel eğimleri $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}/\text{C}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}/\text{C}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}/\text{C}$ için sırasıyla 119 mV dec^{-1} , 118 mV dec^{-1} , 62 mV dec^{-1} ve 125 mV dec^{-1} 'dir. Karbon destekli ticari %20 Pt yüklü katalizörün Tafel eğimi, oda sıcaklığında 0,1 M HClO_4 'de 80 mV dec^{-1} olarak belirlendi (Coleman ve ark., 2015). Karbon destekli %20 $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ yüklü katalizör, muhtemelen Cu ve Ni'in Pt ile alaşımlanmasının sinerjik etkisinden dolayı ticari %20 Pt/C katalizöründen daha iyi bir Tafel eğimi göstermiştir. Şekil 4.40 (c), 0,85 V'da MA ve SA değerlerini göstermektedir. $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}/\text{C}$ katalizörü, ticari Pt/C katalizörüne ($0,123 \text{ mA mg}^{-1}$ ve $0,196 \text{ mA cm}^{-2}$) kıyasla sırasıyla $0,94 \text{ mA mg}^{-1}$ ve $2,44 \text{ mA cm}^{-2}$ ile daha iyi MA ve SA değerleri göstermiştir (Wang ve ark., 2016). Tüm numuneler için kronoamperometri testleri, O_2 ile doymuş 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde sabit 0,3 V potansiyelde

(RHE'ye karşı) gerçekleştirildi. Şekil 4.40 (d)'de gösterilen $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}/\text{C}$ katalizörü için kronoamperometri sonucu, 2500 saniyelik bir test süresinden sonra başlangıç akım yoğunluğunun %73,5'ini koruduğunu göstermektedir.

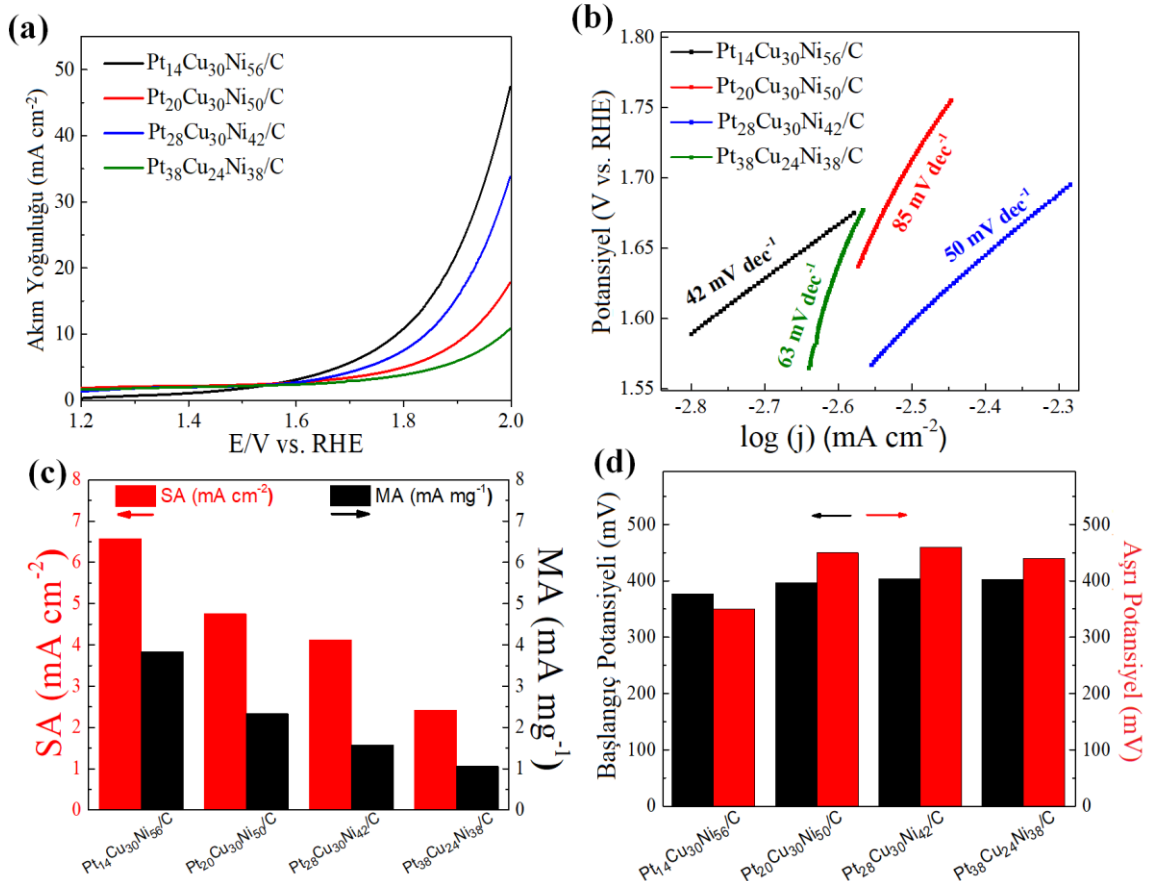


Şekil 4.41. Oda sıcaklığında O_2 ile doymuş 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilen ORR performans testleri. $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}/\text{C}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}/\text{C}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}/\text{C}$ katalizörlerinin (a) LSV eğrisi, (b) Tafel eğimi, (c) MA ve SA değerleri ve (d) $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}/\text{C}$ katalizörü için kronoamperometri testi

OER Performansı

Tüm numunelerin OER aktivitesini değerlendirmek için, LSV eğrileri oda sıcaklığında 0,5 M H_2SO_4 'de 50 mV s^{-1} tarama hızında 1,2 ile 2,0 V (RHE'ye karşı) potansiyel aralığında kaydedildi (Şekil 4.42(a)). OER aktivitesi için başlangıç potansiyelleri $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}/\text{C}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}/\text{C}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}/\text{C}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}/\text{C}$ katalizörleri için sırasıyla 1,65 V, 1,70 V, 1,75 V ve 1,80 V olarak belirlenmiştir. OER reaksiyon yolu aşağıda gösterilmektedir (Chen ve ark., 2020);





Şekil 4.42. Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀/C, Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂/C ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈/C katalizörlerinin (a) LSV eğrileri, (b) Tafel eğimleri, (c) MA ve SA ve (d) başlangıç ve aşırı potansiyel sütun grafikleri

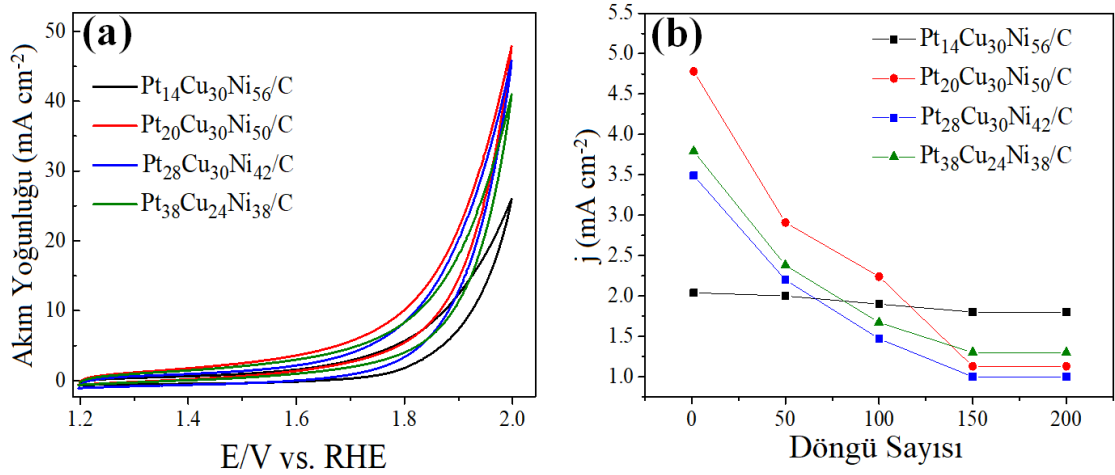
Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C katalizörü, Cu ve Ni'in %86'lık birleşik katkısı nedeniyle en düşük aktivasyon potansiyelini sergilemiştir. Yukarıdaki reaksiyon yolunda gösterildiği gibi, alaşımdaki Cu ve Ni atomları, OER işlemi sırasında H₂O ve OH⁻ türlerini adsorbe etmede kritik bir rol oynar. Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀/C, Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂/C ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈/C katalizörleri için Tafel eğimleri LSV eğrilerinden hesaplandı ve Şekil 4.42 (b)'de gösterilmektedir. Bu katalizörler için Tafel eğimleri sırasıyla 42, 85, 50 ve 50 mV dec⁻¹ olarak bulundu; bunların hepsi 193,3 mV dec⁻¹ eğim gösteren ticari Pt/C katalizöründen önemli ölçüde daha düşük eğimlerdir (Zhu ve ark., 2020). Ek olarak, tüm numunelerin Tafel eğimi değerleri 0,5 M H₂SO₄'de ticari RuO₂ katalizöründen (83,8 mV dec⁻¹) daha küçüktür (Xue ve ark., 2023). Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C katalizörü için LSV aktivasyon potansiyeli ile Tafel eğimi arasındaki uyum, Cu ve Ni'in OER sürecine faydalı katkısını doğrulamaktadır.

Hesaplanan SA ve MA değerleri Şekil 4.42 (c)'de gösterilmektedir. En yüksek MA ve SA değerleri Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C katalizörü için sırasıyla 3,84 mA mg⁻¹ ve 6,56 mA cm⁻² olarak hesaplandı. Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈/C katalizörü ise 2,41 mA cm⁻² SA ve 1,06 mA mg⁻¹ MA ile en düşük değerleri göstermiştir. 200 döngü CV ölçümleri 0,5 M H₂SO₄'de 50 mV s⁻¹ tarama hızında 1,2 ile 2,0 V (RHE'ye karşı) potansiyel aralığında kaydedildi. OER sürecindeki dört numune için 10 mA cm⁻² akım yoğunluğına ulaşmak için gereken başlangıç potansiyel ve aşırı potansiyel değerleri Çizelge 4.19'da listelenmektedir. Şekil 4.42 (d), 25 °C'de OER'nin teorik potansiyel değeri olan 1,23 V'a (RHE'ye karşı) göre hesaplanan 10 mA cm⁻²'deki başlangıç potansiyeli (mV) ve aşırı potansiyel (mV) η'nin bar grafiklerini göstermektedir. Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C katalizörü en düşük başlangıç potansiyel (377 mV) ve aşırı potansiyel (350 mV) değerleri sergilemiştir. Asidik bir ortamda 10 mA cm⁻²'e ulaşmak için gereken aşırı potansiyeller karşılaştırıldığında, dört numune şu sırayı izler: Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C < Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀/C < Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂/C < Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈/C. Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C katalizörü ayrıca 350 mV aşırı potansiyel değeri ile ticari RuO₂ katalizörü (308 mV) (Sun ve ark., 2022) ve ticari RuO₂/C katalizörü (~280 mV) (Yao ve ark., 2022) ile rekabet eden bir OER aktivitesine sahiptir.

Çizelge 4.19. Pt-Cu-Ni/C katalizörlerinin 0,5 M H₂SO₄'de OER aktivitesi

Katalizör	Başlangıç Potansiyeli (mV)	10 mA cm ⁻² 'de η (mV)	10 mA cm ⁻² 'de E _{OER} (V)	Tafel Eğimi (mV dec ⁻¹)
Pt ₁₄ Cu ₃₀ Ni ₅₆ /C	377	350	1,58	42
Pt ₂₀ Cu ₃₀ Ni ₅₀ /C	396	450	1,68	85
Pt ₂₈ Cu ₃₀ Ni ₄₂ /C	404	460	1,69	63
Pt ₃₈ Cu ₂₄ Ni ₃₈ /C	402	440	1,67	50

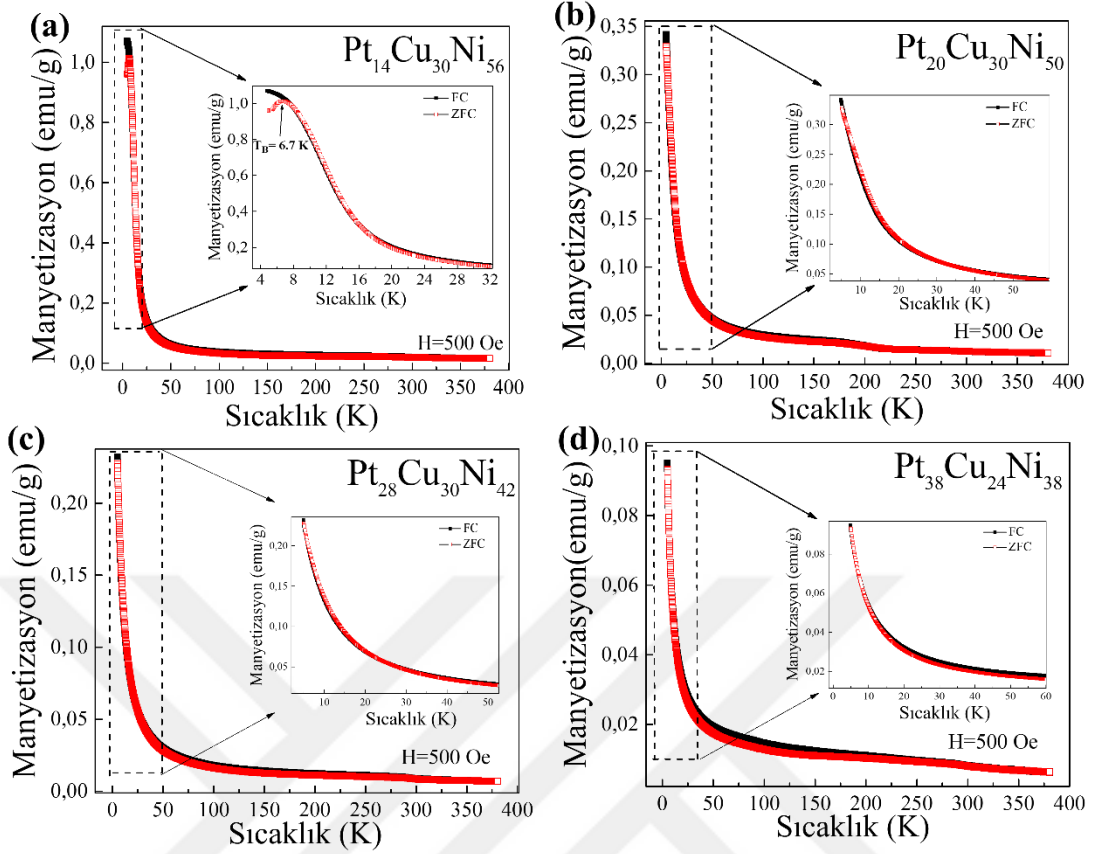
Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀/C, Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂/C ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈/C katalizörlerinin ilk CV döngüleri Şekil 4.43'de gösterilmektedir. Kararlılığı değerlendirmek için, 1,55 V'da (RHE'ye karşı) Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀/C, Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂/C ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈/C katalizörleri için 200 döngü CV ölçümü alındı ve Şekil 4.43 (b)'de 1., 50., 100., 150. ve 200. CV döngülerine karşılık akım yoğunluğu grafikleri gösterilmektedir. Şekil 4.43 (b)'de gösterildiği gibi, Pt₂₀Cu₃₀Ni₅₀/C, Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂/C ve Pt₃₈Cu₂₄Ni₃₈/C katalizörlerinin CV eğrileri 150. döngüden sonra örtüşmeye başlar. Ancak, Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C katalizörü, minimum aktivite kaybıyla en iyi OER aktivitesini gösterir. NP'lerin boyutunun ve şeklinin OER aktivitesi üzerinde önemli etkileri olduğu gösterilmiştir (Saddeler ve ark., 2021; Abbott ve ark., 2016; Manjunatha ve ark., 2020). Bu çalışmada, küresel-kübik yapıda en küçük kristal boyutuna sahip Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C katalizörü en iyi OER aktivitesi gösterdi.



Şekil 4.43. (a) $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}/\text{C}$ (siyah), $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}/\text{C}$ (kırmızı), $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}/\text{C}$ (mavi) ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}/\text{C}$ (yeşil) için CV eğrileri ve (b) Döngü sayısına göre 1,55 V'da kaydedilen akım yoğunluğu değerleri (katalizörlerin zaman içindeki kararlılığı)

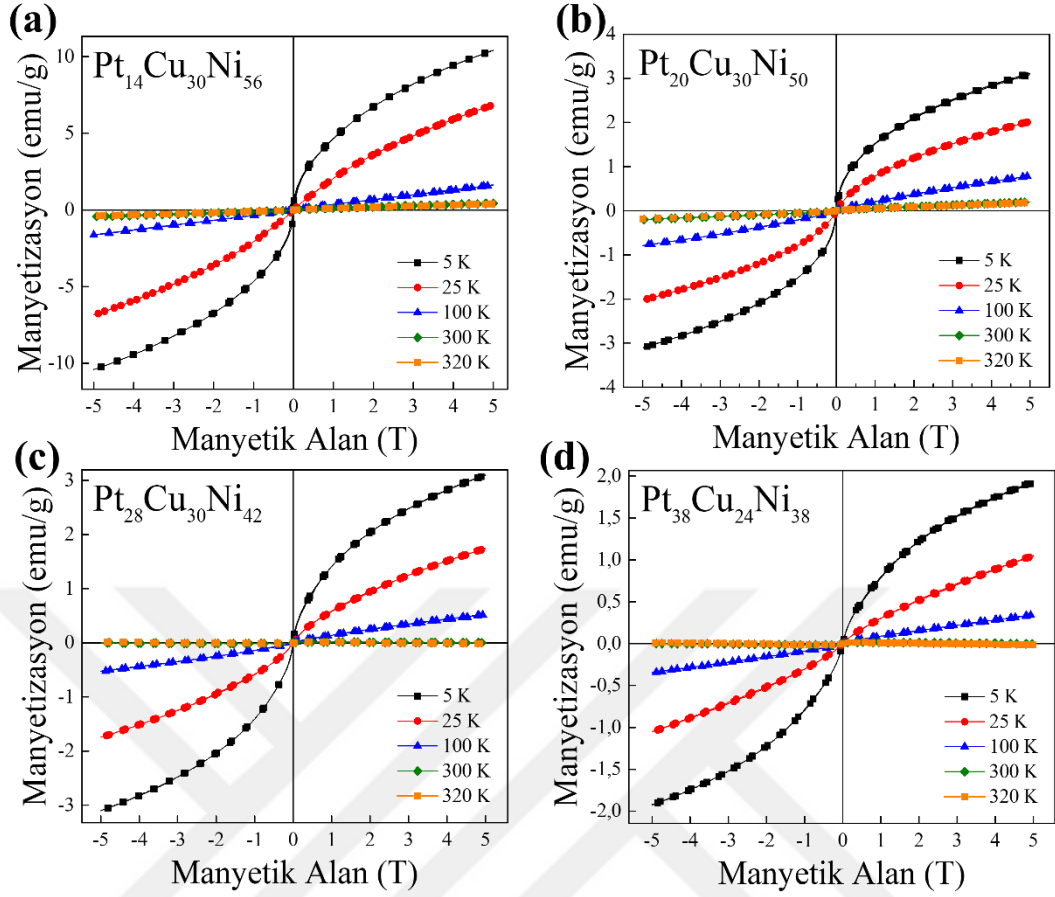
4.4.5. Sıcaklık ve Manyetik Alana Bağlı Mıknatıslanma Analiz Sonuçları

$\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ numunelerinin manyetik özelliklerini incelemek için sıcaklık ve alana bağlı manyetizasyon ölçümleri alındı. M - T grafikleri Şekil 4.44 (a-d)'da gösterilmektedir. Şekil 4.44'deki iç grafikler bloklama sıcaklığının daha net görülmesi için sıcaklık aralığı daraltılarak eklendi. T_B sıcaklığı sadece $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$ için 6,7 K olarak bulundu. Diğer $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ malzemelerde bloklama sıcaklığı gözlenmedi. Şekil 4.44 (a-d)'dan görülebileği gibi tüm numunelerin FC ve ZFC eğrilerinde ayrışma ve çatallanma gözlenmedi. Ayrıca, bu numuneler için manyetizasyon 100 K'ye doğru azalır ve bu noktadan sonra manyetizasyon sıfır manyetik moment civarında oda sıcaklığına kadar doymuş durumdadır. FC manyetizasyonu ise 5 K'e kadar azalan sıcaklıkla artar. $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ malzemeleri için yüksek sıcaklıklarda (150-300 K) süperparamanyetik ve paramanyetik davranış ve ~150 K'nin altında paramanyetikten ferromanyetiğe geçiş gözlemlendi. Malzemelerin süperparamanyetik ve paramanyetik özellik göstermesi, parçacık dağılımlarında küçük ve büyük parçacıkların varlığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bu sonuçları Şekil 4.45'den de görüldüğü gibi malzemelerin M - H grafikleri de doğrulamaktadır. $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ numunelerinin kaydedilen M - H grafikleri Şekil 4.45 (a-d)'de gösterilmektedir. ± 5 T'ye kadar uygulanan dış bir alan altında tüm numunelerin manyetik momenti doyumluğa ulaşmadı; bu da tüm örneklerin 5 K'de güçlü bir paramanyetik davranış sergilediğini gösterir. Sıcaklık arttıkça, diyamanyetik katkı nedeniyle paramanyetik sinyal azalmaktadır. Çizelge 4.20, farklı sıcaklıklarda $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ malzemeleri için histerezis eğrilerinin analizini özetlemektedir. 5 K'de en büyük H_c değeri, $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$ için 153,6 Oe olarak bulundu. Ayrıca, Şekil 4.45 (d)'den görüldüğü gibi, en yüksek Ni içeriği nedeniyle en yüksek manyetizasyon $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$ numunesi için gözlemlendi.



Şekil 4.44. (a) $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, (b) $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, (c) $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve (d) $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ NP'lerinin M - T eğrileri

Tüm numunelerin histerezis eğrileri tam doygunluğa ulaşmadı, ancak maksimum M_s değerleri sırasıyla $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ NP'leri için 5 K'de 10,45, 3,15, 3,13 ve 1,94 emu/g olarak kaydedildi. 5 K'de $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ numuneleri için M_r/M_s oranı sırasıyla 0,018 emu/g, 0,035 emu/g, 0,028 emu/g, 0,031 ve 0,006 emu/g olarak hesaplandı. Bu sonuçlar $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ malzemelerinin yumuşak manyetik malzeme özelliği taşıdığını göstermektedir. En yüksek $\mu_{f.u.}$ değeri 5 K'de $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$ için 0,12 μ_B olarak bulundu. Sonuç olarak, M - H ve M - T eğrileri, $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ malzemelerinin düşük sıcaklıklarda süperparamanyetik ve paramanyetik özellikler gösterdiğini ve artan sıcaklığın paramanyetik sinyali azalttığı ve diyamanyetik katkıyı artırdığını göstermektedir.



Şekil 4.45. (a) $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, (b) $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, (c) $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve (d) $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ NP'lerinin M - H eğrileri

Çizelge 4.20. $\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$ ve $\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$ numunelerinin histerezis eğrilerinin analiz özeti

Sıcaklık (K)		$\text{Pt}_{14}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{56}$	$\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{50}$	$\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{42}$	$\text{Pt}_{38}\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{38}$
T_B		6,7	-	-	-
H_c (Oe)	5	153,6	52,2	26,9	30,2
	25	31,1	22,3	61,9	53,0
	100	121,7	47,8	241,9	135,3
	300	152,7	41,0	243,7	163,5
	320	207,5	62,0	184,1	140,0
M_r (emu/g)	5	0,361	0,042	0,014	0,006
M_s (emu/g)	5	10,45	3,15	3,13	1,94
	25	6,95	2,01	1,74	1,05
	100	1,79	0,76	0,55	0,36
	300	0,47	0,25	0,03	-0,005
	320	0,47	0,19	0,02	-0,006
M_r/M_s	5	0,035	0,028	0,031	0,006
$\mu_{f.u}$ (μ_B)	5	0,12	0,08	0,08	0,05

4.5. Karbon Siyahı Destekli Üçlü PtCuNi Nanomalzemelerin Asit ve Baz ortamında HER Aktiviteleri ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

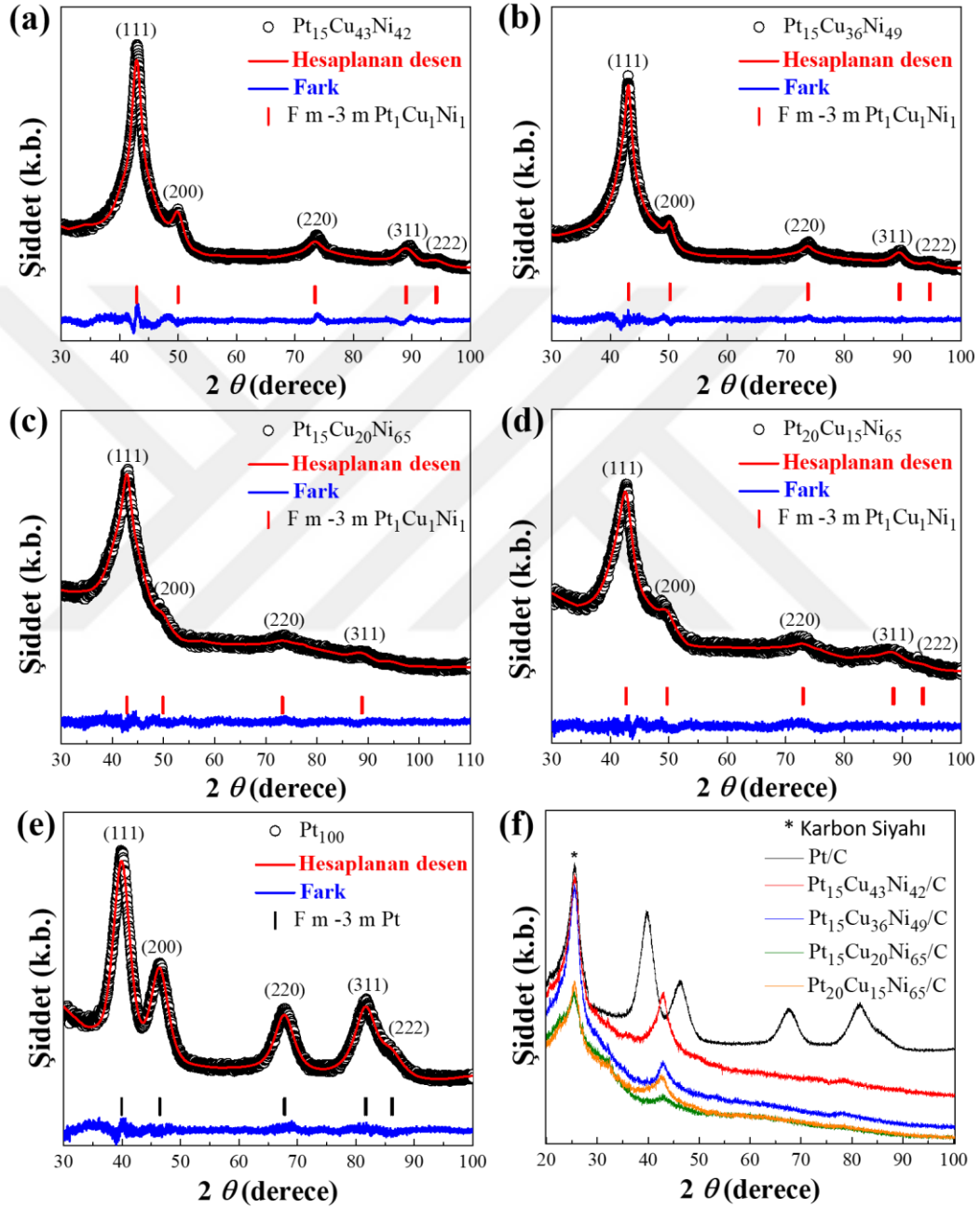
Bu bölümde karbon siyahı destekli farklı oranlarda üçlü PtCuNi katalizörlerinin yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri detaylı bir şekilde incelenecektir. Ayrıca katalitik aktiviteleri asit ve baz ortamında HER için araştırılacaktır.

4.5.1. Yapısal Analizleri

Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅, Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ ve Pt₁₀₀ NP'lerinin XRD spektrumları Rietveld düzeltme analizi uygulanarak değerlendirildi (Şekil 4.46). Şekil 4.46 (a-d)'den görülebildiği gibi, tüm örnekler tek fazlı fcc Pt₁Cu₁Ni₁ kristal yapısının (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine atanmış beş kırınım tepesinden oluşmaktadır. En yüksek Pt içeriğine sahip olan Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ örneği, 42,57°'de (111) düzlemine karşılık gelen kırınım açısına sahip olup, diğer örneklerle kıyaslandığında saf Pt'ye en yakın değeri göstermektedir. Şekil 4.46 (e)'de, Pt₁₀₀'ün XRD spektrumu saf Pt'nin fcc yapısına karşılık gelen kırınım deseni ile uyumludur. Rietveld düzeltme analizi ile belirlenen yapısal parametreler Çizelge 4.21'de sunulmaktadır. Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅ ve Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ için birim hücre parametreleri sırasıyla 3,6483, 3,6442, 3,6620 ve 3,6685 Å olarak hesaplandı. Bu değerler, saf Pt (3,9230 Å), Ni (3,5238 Å) ve Cu (3,6150 Å)'nın hücre parametreleri değerleri arasında yer almaktadır. Ayrıca, Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ örneğinin birim hücre parametresi, en yüksek Pt içeriğine sahip olduğu için saf Pt değerine en yakın olarak belirlendi. Üçlü PtCuNi numunelerinin kırınım tepeleri, saf Pt'ye kıyasla daha yüksek açılara, saf Ni ve Cu'ya kıyasla ise daha düşük açılara kayarak ara bir kafes sabiti göstermektedir. Daha yüksek açılardaki kırınım tepeleri, üçlü PtCuNi nanoalaşımlarında Pt atomlarının daha küçük yarıçapa sahip Ni veya Cu atomlarıyla yer değiştirmesi nedeniyle kafes daralmasının meydana geldiğini göstermektedir. Pt₁₀₀, Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅ ve Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ için kristalit boyutları Scherrer denklemi kullanılarak sırasıyla 3,07, 2,56, 2,95, 1,97 ve 1,21 nm olarak hesaplandı. Çizelge 4.21'de gösterildiği gibi, kristal yapının birim hacmi içindeki dislokasyon yoğunlukları ve mikro gerilim değerleri hesaplandı. Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ NP'leri için maksimum dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerilim değerleri sırasıyla $861,76 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ ve $61,66 \times 10^{-3} \text{ k.b.}$ olarak bulundu.

Şekil 4.46 (f)'de, karbon siyahı (C) destekli Pt ve PtCuNi nanopartiküllerinin XRD spektrumları gösterilmektedir. XRD spektrumunda 25.5° civarında “*” ile işaretli pik grafitik karbonun (002) düzlemine karşılık gelmektedir (Sahu ve ark., 2013). Farklı PtCuNi bileşimleri ile elde edilen XRD desenleri karşılaştırıldığında, kırınım pozisyonlarının değişimi dikkat çekmektedir. Pt içeriği arttıkça, kırınım tepelerinin saf Pt'ye daha yakın hale geldiği görülmektedir. Bu durum, Pt atomlarının kafes yapısına daha fazla katkıda bulunduğunu ve alaşımın kristal yapısını etkilediğini göstermektedir. Ayrıca, alaşım numunelerinin XRD spektrumları, saf Pt'ye kıyasla belirgin bir

şekilde genişlemiş tepelere sahiptir. Bu genişleme, nano ölçekli kristalit boyutlarının ve oluşan iç gerilmelerin bir göstergesidir. Farklı PtCuNi oranlarının spektrumlar üzerindeki etkisi, bileşim değişimlerinin kristal yapı üzerindeki doğrudan etkisini ortaya koymaktadır. Genel olarak, Şekil 4.48 (f)'deki XRD spektrumları, alaşımın bileşimine bağlı olarak kristal yapıdaki değişimleri doğrulamakta ve NP'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



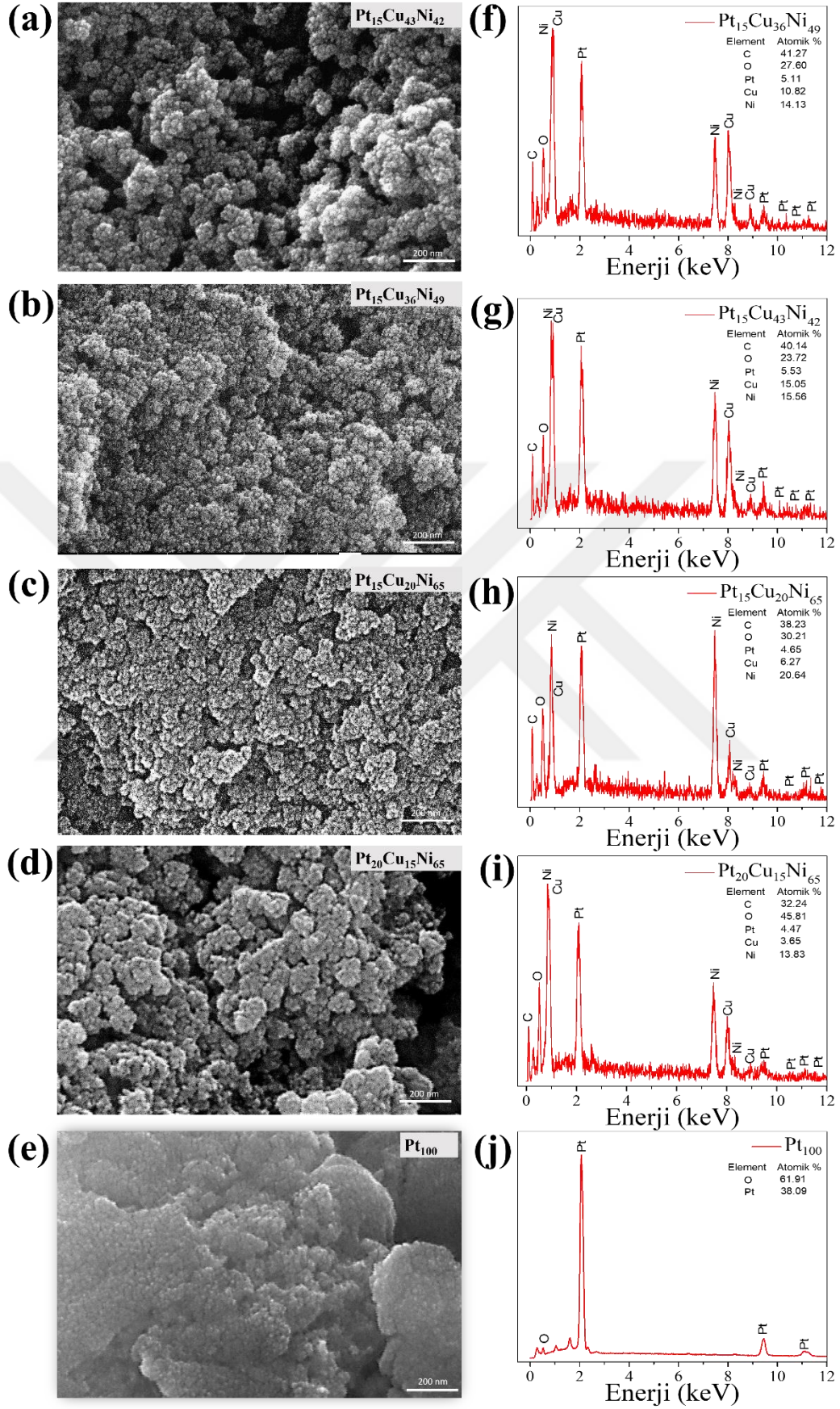
Şekil 4.46. (a) $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, (b) $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, (c) $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$, (d) $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ ve (e) Pt_{100} NP'lerinin XRD spektrumları ve (f) tüm örneklerin karbon siyahı ile destekli alaşımlarının XRD spektrumları

Çizelge 4.21. Pt–Cu–Ni nanoalaşımlarının kristal yapı, dislokasyon ve mikrogerilim parametreleri						
EDS	Kristal Yapı	Örgü Parameteresi (Å)	$d_{(111)}$ - Mesafesi (Å)	Dislokasyon Yoğunluğu (1/nm ²)	Mikro Gerilim x10 ⁻³ (k.b.)	Parçacık Boyutu (nm)
Pt₁₀₀	<i>fcc-Fm$\bar{3}m$</i>	$a=b=c=3,9108$	2,25	127,06	25,40	10,41±0,08
Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂	<i>fcc-Fm$\bar{3}m$</i>	$a=b=c=3,6483$	2,11	107,08	24,16	6,10±0,07
Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉	<i>fcc-Fm$\bar{3}m$</i>	$a=b=c=3,6442$	2,10	117,84	24,36	5,72±0,04
Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅	<i>fcc-Fm$\bar{3}m$</i>	$a=b=c=3,6620$	2,11	209,32	31,47	6,14±0,07
Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅	<i>fcc-Fm$\bar{3}m$</i>	$a=b=c=3,6685$	2,12	861,66	61,76	2,84±0,01

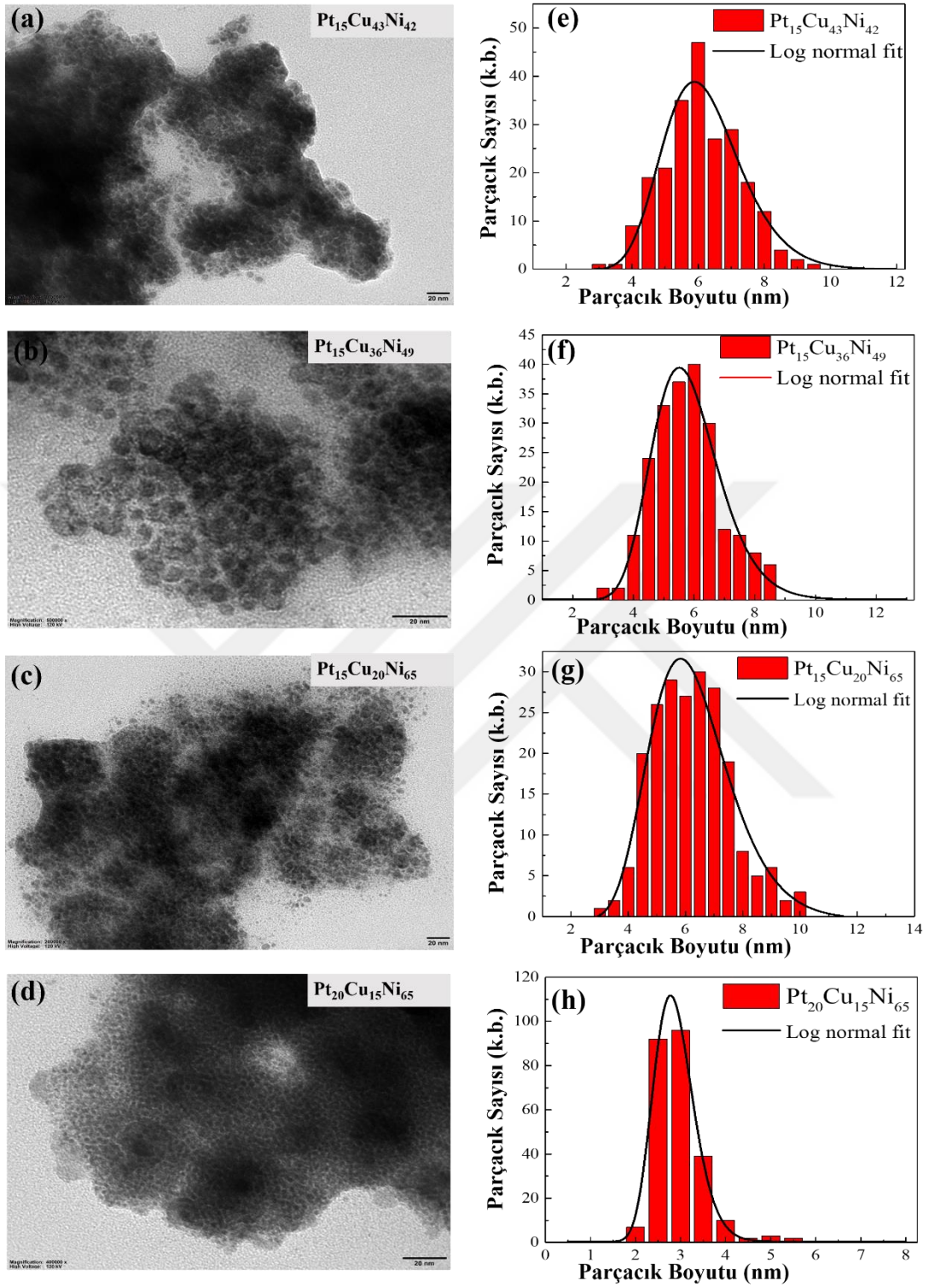
4.5.2. Pt₁₀₀, Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅ ve Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ NP'lerinin Morfolojik Analizleri

SEM ve TEM görüntüleri, parçacıkların homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir (Şekil 4.47 ve Şekil 4.48). Farklı TEM ve SEM görüntülerinden yaklaşık 250 parçacık sayılarak hesaplanan ortalama parçacık boyutları Pt₁₀₀, Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅ ve Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ için sırasıyla 6,10 nm, 5,72 nm, 6,14 nm ve 2,84 nm olarak belirlendi.

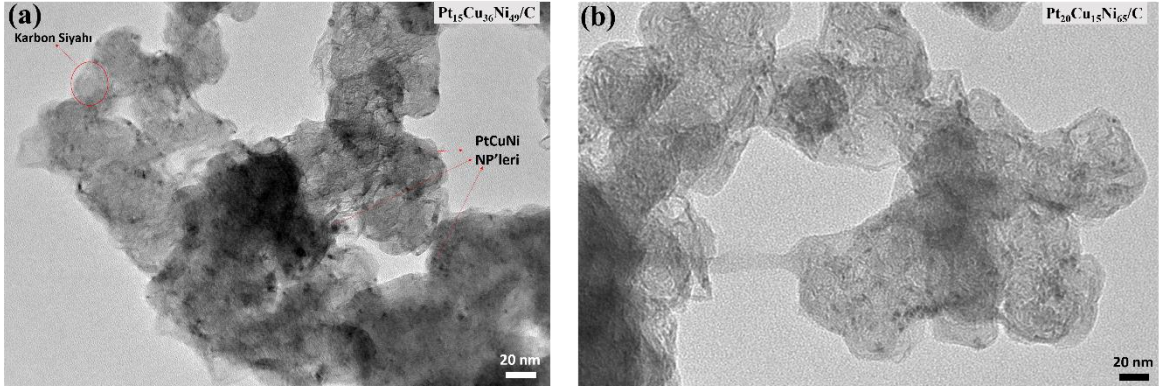
Şekil 4.49, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉/C and Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C örneklerinin TEM görüntülerini göstermektedir. Bu görüntüler incelendiğinde, üçlü PtCuNi NP'lerin karbon siyahı yüzeyinde iyi bir şekilde dağıldığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.47. Tüm üçlü PtCuNi ve Pt₁₀₀ NP'lerinin (a-e) SEM görüntüleri ve (f-j) EDS spektrumları

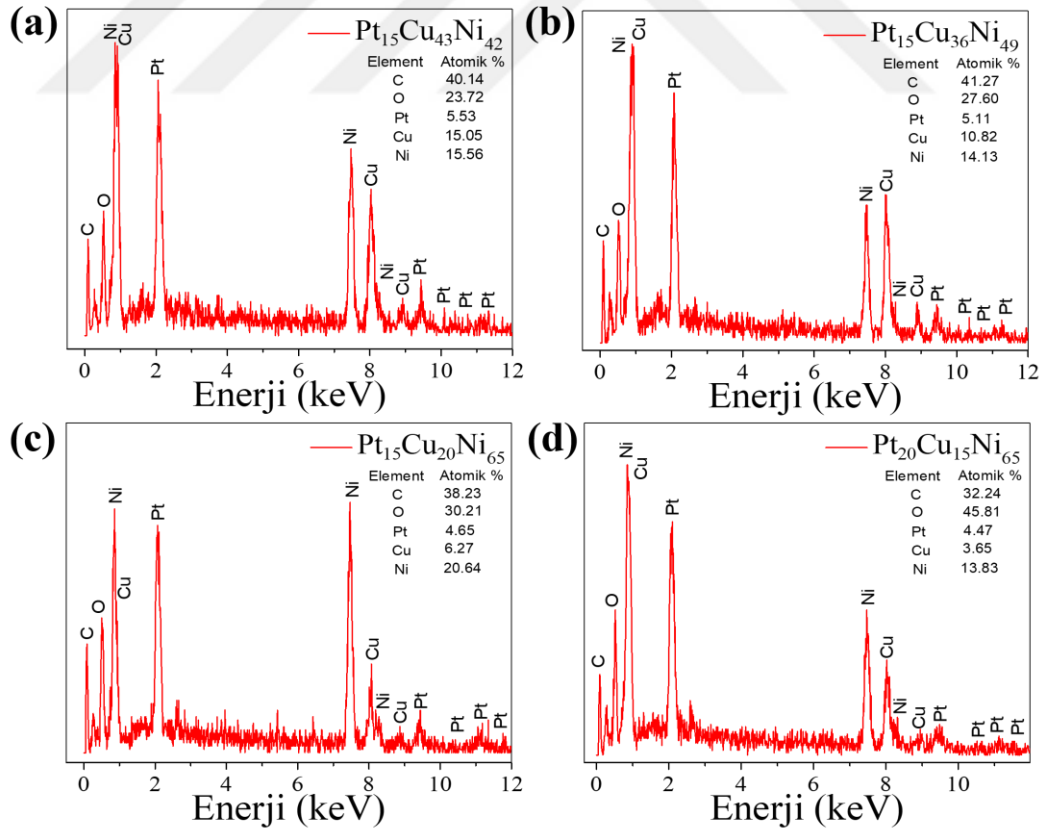


Şekil 4.48. $\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{43}\text{Ni}_{42}$, $\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_{49}$, $\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{65}$ ve $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{65}$ NP'lerinin (a-d) TEM görüntüleri ve (e-h) ortalama parçacık boyutu dağılımları



Şekil 4.49. (a) $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}/C$ ve (b) $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}/C$ alaşımlarının TEM görüntüleri

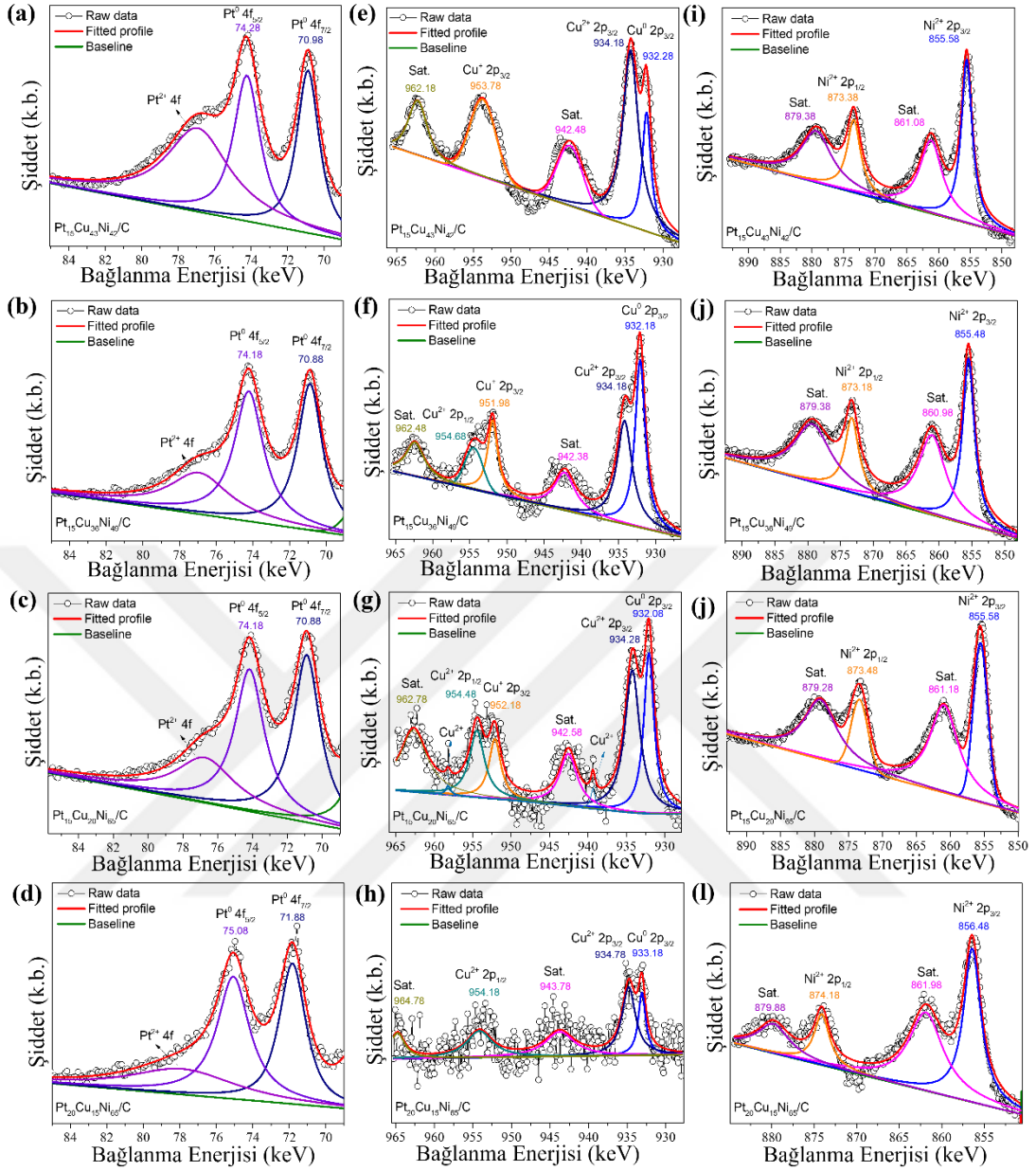
Şekil 4.50 (f-j), $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$, $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ ve Pt_{100} NP'lerinin EDS spektrumlarını göstermektedir. Tüm numunelerin bileşimi EDS analizi ile incelenmiş ve Pt, Cu, Ni, C ve O elementlerinin varlığı doğrulamaktadır. Bunun dışında başka bir pik gözlemlenmedi. Yapılan analizler, numunelerde herhangi bir kontaminasyonun olmadığını doğrulamaktadır. Ayrıca, EDS analizleri ile numunelerin Pt/Cu/Ni bileşim yüzdeleri $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ ve $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.50. Tüm numunelerin EDS spektrumları

4.5.3. Yüzey Kimyası Analizi

Şekil 4.51, farklı PtCuNi/C katalizörlerindeki Pt, Cu ve Ni elementlerinin XPS spektrumlarını göstermektedir. Çizelge 4.22, çeşitli PtCuNi/C katalizörlerinde bulunan Pt 4f, Cu 2p ve Ni 2p orbitallerine ait bağlanma enerjisi (BE) değerlerini sunmaktadır. Bu değerler, katalizörlerdeki Pt, Cu ve Ni'nin oksidasyon durumları ve elektronik çevreleri hakkında ayrıntılı bilgi sağlamaktadır. Katalizörlerdeki Pt⁰ 4f_{7/2} bağlanma enerjisi 70,88 eV ile 71,88 eV arasında değişmektedir. Bu değerler, metalik platin (Pt⁰) için tipik olarak 71,0 eV civarında bulunan bağlanma enerjisi ile uyumludur (Hong ve ark., 2015). Gözlenen küçük değişimler, Pt ve alaşım elementleri (Cu ve Ni) arasındaki elektronik etkileşimlerden kaynaklanabilir ve olası bir yük transferi veya alaşım oluşumunu gösterebilir (Cao ve ark., 2016; Perez-Sosa ve ark., 2021; Attard ve ark., 2014). Benzer şekilde, Pt⁰ 4f_{5/2} piki 74,18 eV ile 75,08 eV arasında yer almakta olup, benzer bir kayma eğilimi göstermektedir. Bağlanma enerjisindeki pozitif kayma, muhtemelen Cu ve Ni'den Pt'ye doğru gerçekleşen yük transferi nedeniyle Pt'nin elektron kaybettiğini göstermektedir (Huang ve ark., 2017; Khalakhan ve ark., 2018). Pt tabanlı alaşımlar için Pt⁰ 4f_{7/2} pikinin ~70,5–71,9 eV aralığında kayması, literatürde bildirilen Cu/Ni içeriğine bağlı değişimler ile uyumludur (Perez-Sosa ve ark., 2021; Huang ve ark., 2017). Tüm katalizörlerde ~932 eV (Cu⁰ 2p_{3/2}) pikinin varlığı, metalik bakırın (Cu⁰) mevcut olduğunu doğrulamaktadır (Zhang ve ark., 2018). ~934–954 eV aralığındaki pikler, Cu⁺² türlerinin varlığını göstererek yüzey oksidasyonunu işaret etmektedir (Attard ve ark., 2014). Ayrıca, Çizelge 4.22'de görüldüğü gibi, ~942 eV ve ~962 eV'deki shake-up uyduları (satellite peaks), Cu⁺² oksidasyon durumunu doğrulamaktadır (Cao ve ark., 2016). Literatürde Cu⁰ yaklaşık 932,6 eV'de, Cu⁺² ise 934,5 eV'de raporlanmış olup, bu değerler elde edilen sonuçlarla uyumludur (Cao ve ark., 2016; Huang ve ark., 2017; Spadaro ve ark., 2020). PtCuNi/C katalizörlerinde ~855 eV (Ni⁺² 2p_{3/2}) ve ~873 eV (Ni⁺² 2p_{1/2}) piklerinin varlığı, Ni⁺² türlerinin (muhtemelen NiO veya Ni(OH)₂ formunda) mevcut olduğunu göstermektedir. Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ örneğinde 856,48 eV'de gözlenen bağlanma enerjisi kayması, Ni ve Pt/Cu arasındaki güçlü etkileşimi işaret edebilir ve bu durum katalitik performansı etkileyebilir. ~861 eV ve ~879 eV'de bulunan uydu pikleri (satellite peaks), Ni⁺² oksidasyon durumlarını doğrulayarak NiO/Ni(OH)₂ oluşumunu desteklemektedir (Attard ve ark., 2014; Wang ve ark., 2010). Uydu piklerindeki konum değişimi, farklı alaşım bileşimlerine bağlı olarak oksidasyon durumundaki küçük değişiklikleri göstermektedir.



Şekil 4.51. Tüm PtCuNi/C alaşımlarının (a-d) Pt, (e-h) Cu ve (i-l) Ni XPS spektrumları

Literatürde Ni^{+2} içeren $\text{Ni}^{+2} 2p_{3/2}$ pikleri 855,5–856,5 eV civarında olduğu bildirilmektedir, bu da elde edilen sonuçlarla uyumludur (Wang ve ark., 2010; Xie ve ark., 2023). XPS analizleri, PtCuNi/C katalizörlerinde Pt'nin ağırlıklı olarak metalik formda (Pt^0) kaldığını, ancak Cu ve Ni'nin esas olarak oksitlenmiş türler (Cu^{+2} ve Ni^{+2}) olarak bulunduğunu ortaya koymaktadır. Bu oksidasyon durumları, katalizörlerin elektronik etkileşimlerini ve dolayısıyla katalitik aktivite ve kararlılığını önemli ölçüde etkileyebilir (Liu ve ark., 2021). Ni, suyun ayrışmasını kolaylaştırarak alkali ortamda HER kinetiğini iyileştirmektedir (Zhang ve ark., 2018). Cu^{+2} ve Ni^{+2} 'nin sinerjik etkisi, yüzeydeki hidroksil gruplarının stabilizasyonunu artırarak HER mekanizmasındaki Volmer adımını olumlu yönde etkilemektedir.

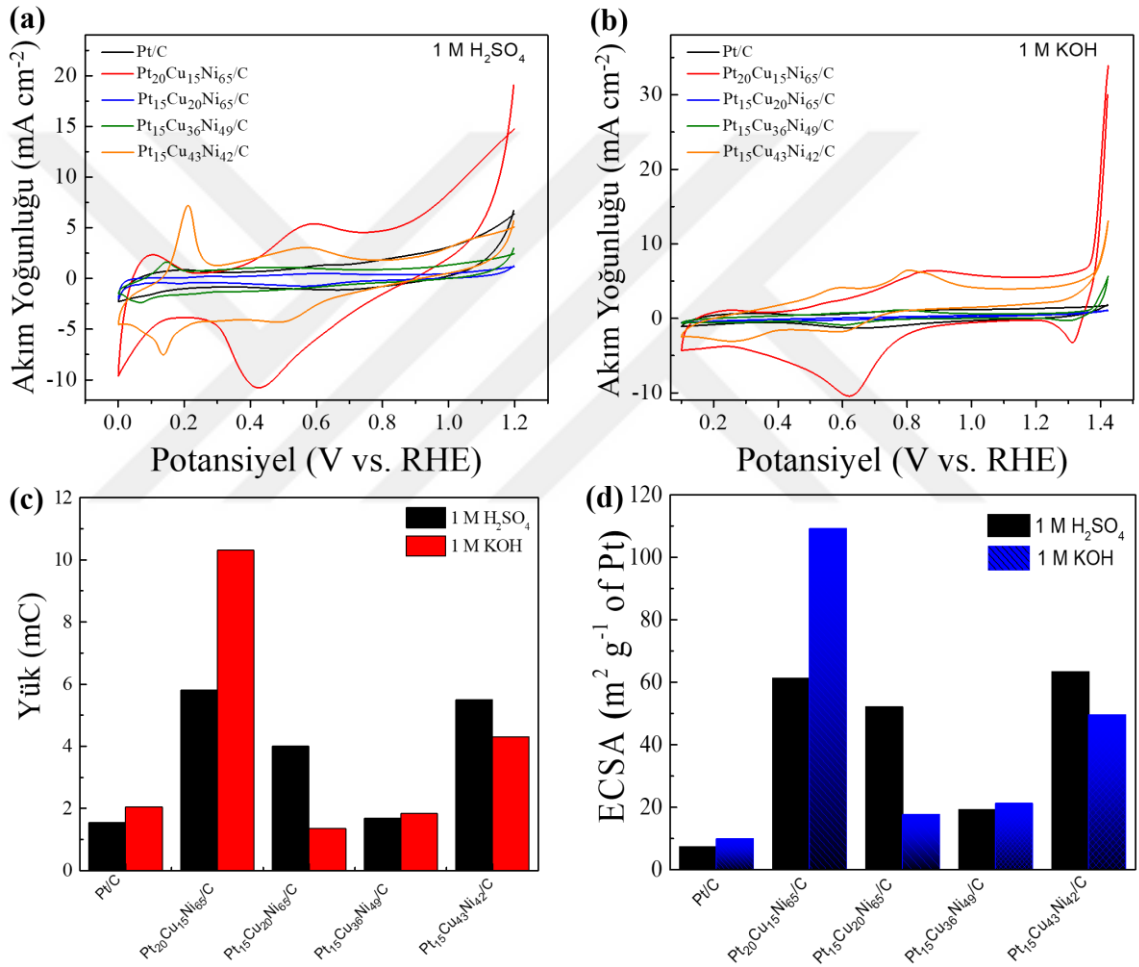
Çizelge 4.22. Pt-Cu-Ni/C katalizörlerinde Pt, Cu ve Ni'nin kimyasal durumlarını gösteren XPS spektrumlarının özeti

Bağlanma Enerjisi	Pt ₁₅ Cu ₄₃ Ni ₄₂ /C	Pt ₁₅ Cu ₃₆ Ni ₄₉ /C	Pt ₁₅ Cu ₂₀ Ni ₆₅ /C	Pt ₂₀ Cu ₁₅ Ni ₆₅ /C
Pt 4f				
Pt ⁰ 4f _{7/2}	70,98	70,88	70,88	71,88
Pt ⁰ 4f _{5/2}	74,28	74,18	74,18	75,08
Cu 2p				
Cu ⁰ 2p _{3/2}	932,28	932,18	932,08	932,08
Cu ²⁺ 2p _{3/2}	934,18	934,18	934,38	934,28
Satellite	942,48	942,38	942,58	942,58
Cu ⁺ 2p _{3/2}	953,78	951,98	952,18	952,18
Cu ²⁺ 2p _{1/2}	-	954,68	954,48	954,48
Satellite	962,18	962,48	962,78	962,78
Ni 2p				
Ni ²⁺ 2p _{3/2}	855,58	855,48	855,58	856,48
Satellite	861,08	860,98	861,18	861,98
Ni ²⁺ 2p _{1/2}	873,38	873,18	873,48	874,18
Satellite	979,38	979,38	879,28	879,98

4.5.4. Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

CV ölçümleri, metal yüzeyi ile hidrojen arasındaki etkileşimi ve katalizörlerin elektrokimyasal kararlılık aralığını incelemek amacıyla oda sıcaklığında 1 M H₂SO₄ ve 1 M KOH çözeltilerinde 50 mV s⁻¹ tarama hızında alındı. Şekil 4.52 (a ve b)'de gösterildiği gibi, hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon pikleri 1 M H₂SO₄ içinde 0 ile 0,28 V ve 1 M KOH içinde 0 ile 0,38 V arasında gözlemlendi. İleri tarama sırasında Pt-OH ve Pt-O oluşumu 1 M H₂SO₄ içinde yaklaşık 0,45 V ve 1 M KOH içinde ise yaklaşık 0,6 V civarında başlamış ve geri taramada aynı voltajlarda indirgenmektedir. Asidik ortamda fcc platin fazına sahip PtCuNi/C katalizörleri, H_{ads} desorpsiyonuna ait en belirgin pikleri sergilemiştir. Şekil 4.52 (c ve d)'de hidrojen adsorpsiyonu için gereken yük ve ECSA değerleri bar grafiği ile verilmektedir. Genellikle, ECSA değerleri bir katalizörün katalitik performansını değerlendirmek için kullanılmaktadır (Xia ve ark., 2016). Hem alkali hem de asidik ortamlarda en yüksek yük (1 M H₂SO₄'de 5,8 mC ve 1 M KOH'de 10,31 mC) ve ECSA (1 M H₂SO₄'de 61,37 m² g⁻¹_{Pt} ve 1 M KOH'de 109,10 m² g⁻¹_{Pt}) değerlerini Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C katalizörü sergilemektedir. Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂/C katalizörü de 63,4 m² g⁻¹_{Pt} ECSA değeri ile asidik ortamda yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alanına sahiptir. Tüm PtCuNi/C katalizörleri, Pt/C katalizörüne kıyasla çok daha yüksek ECSA ve yük değerleri sergilemektedir. Pt/C katalizörünün asidik ve alkali çözeltilerde sırasıyla ECSA değerleri 7,38 ve 9,76 m² g⁻¹_{Pt} olarak kaydedildi. Ticari Pt/C

katalizörünün alkali ortamda ECSA değeri $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$ olarak bildirilmektedir (Zhang ve ark., 2018). Bu değer, çalışmamızda yer alan $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{65}/\text{C}$ ve $\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{43}\text{Ni}_{42}/\text{C}$ katalizörlerinin ECSA değerlerinden küçüktür. Genel olarak, PtCuNi/C katalizörlerinin ECSA değerleri, ikili PtCu katalizörleri (0,5 M KOH içinde $27,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$ PtCu DNFs ve 0,5 M H_2SO_4 içinde $45,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$ $\text{Pt}_8\text{Cu}_2/\text{C}$) (Zhang ve ark., 2018; Mürtz ve ark., 2023) ve PtNi/C katalizörlerinden (asidik ortamda $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$) (Kavian ve ark., 2016) daha yüksek değerlere sahiptir. Bu durum, üçlü alaşımın sağladığı sinerjik etkileşimlere ve optimize edilmiş atomik düzenlemeye bağlanabilir. Cu ve Ni'nin Pt ile etkileşimi, elektronik yapıyı değiştirerek daha fazla aktif bölgenin açığa çıkmasını sağlamakta ve böylece elektrokatalitik performansı artırmaktadır.



Şekil 4.52. (a ve b) Tüm katalizörlerin CV, (c) yük ve (d) ECSA bar grafikleri

Üçlü PtCuNi/C ve sentezlenen Pt/C nanopartiküllerinin HER performansı, Şekil 4.53'de LSV tekniği kullanılarak değerlendirildi. HER aşırı potansiyeli (η), 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna karşılık gelen potansiyel olarak belirlendi. Çizelge 4.23, tüm katalizörlerin elektrokimyasal performansını göstermektedir. $\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{43}\text{Ni}_{42}/\text{C}$, $\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_{49}/\text{C}$, $\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{65}/\text{C}$ ve $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{65}/\text{C}$ katalizörleri için kaydedilen 72, 70, 38 ve 30 mV aşırı potansiyeller, 1 M H_2SO_4 'de Pt/C katalizöründen (115 mV) önemli ölçüde daha düşüktür ve bu da HER için geliştirilmiş elektrokimyasal verimliliği göstermektedir. Literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında,

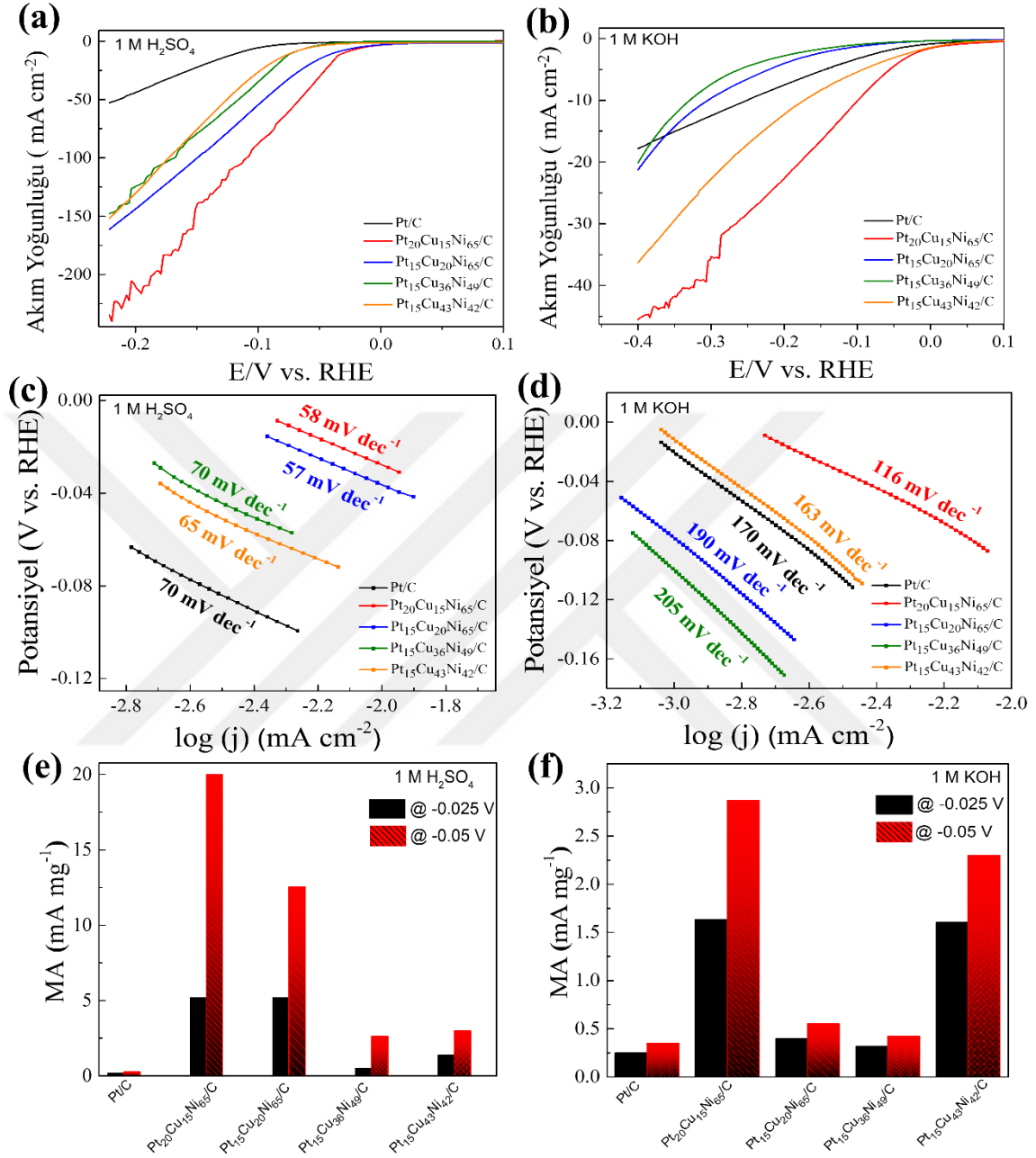
Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅/C, and Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C katalizörleri için asidik ortamda 10 mA cm⁻²'deki aşırı potansiyel değerlerinin ikili Pt₃Ni NC'ler (43 mV) ve ticari Pt/C (44 mV) katalizörlerinden daha düşük olduğu bulundu (Huang ve ark., 2018). Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C katalizörü, 1 M KOH çözeltisinde 98 mV ile en düşük aşırı potansiyel değerine sahiptir. Ancak, diğer PtNi nano-multipodlar (65 mV) (Cao ve ark., 2017) ve Pt/C (63 mV) (Huang ve ark., 2018) katalizörleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek bir aşırı potansiyel değeri sergilemektedir. Katalitik kinetik ve reaksiyon yolu hakkında daha derin bir anlayış elde etmek için Tafel eğimleri, LSV eğrisinden akımın logaritmasının potansiyel yoğunluklarına karşı çizilmesiyle belirlendi. Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂/C, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉/C, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅/C, and Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C 1 M H₂SO₄ çözeltisindeki Tafel eğimleri sırasıyla 65, 70, 57 ve 58 mV dec⁻¹ olarak hesaplandı; bu değerler Pt/C'nin (75 mV dec⁻¹) değerinden daha düşüktür. Bu da PtCuNi katalizörlerinde gerçekleşen hızlı ve etkili elektron transferini doğrulamaktadır. 1 M KOH'de, Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂/C ve Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C katalizörleri Pt/C'ne (170 mV dec⁻¹) kıyasla daha düşük Tafel eğimleri (163 ve 116 mV dec⁻¹) sergilerken, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅/C ve Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉/C daha yüksek eğim değerleri (205 ve 190 mV dec⁻¹) gösterdi. PtCuNi/C numunelerinin Tafel eğimleri 1 M H₂SO₄'de 58 ile 70 mV dec⁻¹ ve 1 M KOH'de 116 ile 205 mV dec⁻¹ arasında değişmektedir; bu, PtCuNi/C üzerindeki iyonların rekombinasyonundaki ve atomik reaksiyon süreçlerindeki hız sınırlayıcı adımın Volmer-Heyrovsky reaksiyon mekanizmasını izlediğini göstermektedir. Bu mekanizmada, H⁺ iyonları Pt atomlarıyla etkileşime girerken, hidroksil türleri Cu ve Ni atomları tarafından stabilize edilir ve bu da su ayrışmasına yardımcı olur (Bao ve ark., 2018).

Çizelge 4.23. Pt/C ve tüm Pt-Cu-Ni/C katalizörlerinin HER performansı

Katalizör	1 M H ₂ SO ₄			1 M KOH		
	<i>E</i> _{baş} (mV)	<i>η</i> (mV)	Tafel Eğimi (mV dec ⁻¹)	<i>E</i> _{baş} (mV)	<i>η</i> (mV)	Tafel Eğimi (mV dec ⁻¹)
Pt/C	98	115	75	79	250	170
Pt ₁₅ Cu ₄₃ Ni ₄₂ /C	79	72	65	65	173	163
Pt ₁₅ Cu ₃₆ Ni ₄₉ /C	65	70	70	162	330	205
Pt ₁₅ Cu ₂₀ Ni ₆₅ /C	43	38	57	140	290	190
Pt ₂₀ Cu ₁₅ Ni ₆₅ /C	30	30	58	27	98	116

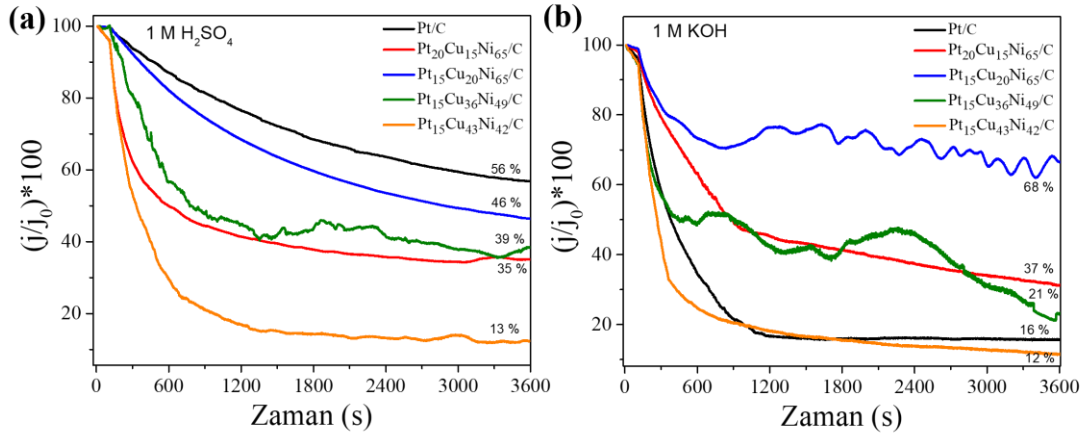
PtCuNi'nin (111) düzlemi daha iyi dağılım ve daha yüksek yoğunlukta aktif bölgeler sağlayarak katalitik performansı artırır. Pt'nin elektronik yapısı Cu ve Ni katkısıyla değişir ve Pt'nin d-bant merkezini kaydırır (Zhang ve ark., 2018). Pt ve OH türlerinin Cu ve Ni bölgelerindeki adsorbe edilmiş H⁺ iyonlarının artan afinitesi, Pt/C ve Pt siyah katalizörlerine kıyasla HER katalitik verimliliğini artırır (Zhang ve ark., 2018; Cao ve ark., 2017; Bao ve ark., 2018). 1 M H₂SO₄ elektrolitindeki başlangıç potansiyeli (*E*_{baş}) değerleri karşılaştırıldığında, aşağıdaki sıralama gözlenir: Pt/C > Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂/C > Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉/C > Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅/C > Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C. Ek olarak, alkali bir ortamda, Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C katalizörü, ticari Pt/C katalizörü (37,6 mV) ve ikili Pt_{3,21}Ni/C katalizörü

(51,5 mV) ile karşılaştırıldığında daha düşük başlangıç potansiyeli sergiledi (Jiang ve ark., 2019). Asidik ve alkali ortamlarda $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{65}/\text{C}$ katalizörü en düşük başlangıç potansiyeli, 10 mA cm^{-2} 'de en küçük aşırı potansiyel ve minimum Tafel eğim değeri ile en iyi HER aktivitesini gösterdi.



Şekil 4.53. Asidik ve alkali ortamlardaki tüm numunelerin (a, b) LSV eğrileri, (c, d) Tafel eğimleri ve (e, f) -0,025 V ve -0,05 V'da kütle aktiviteleri

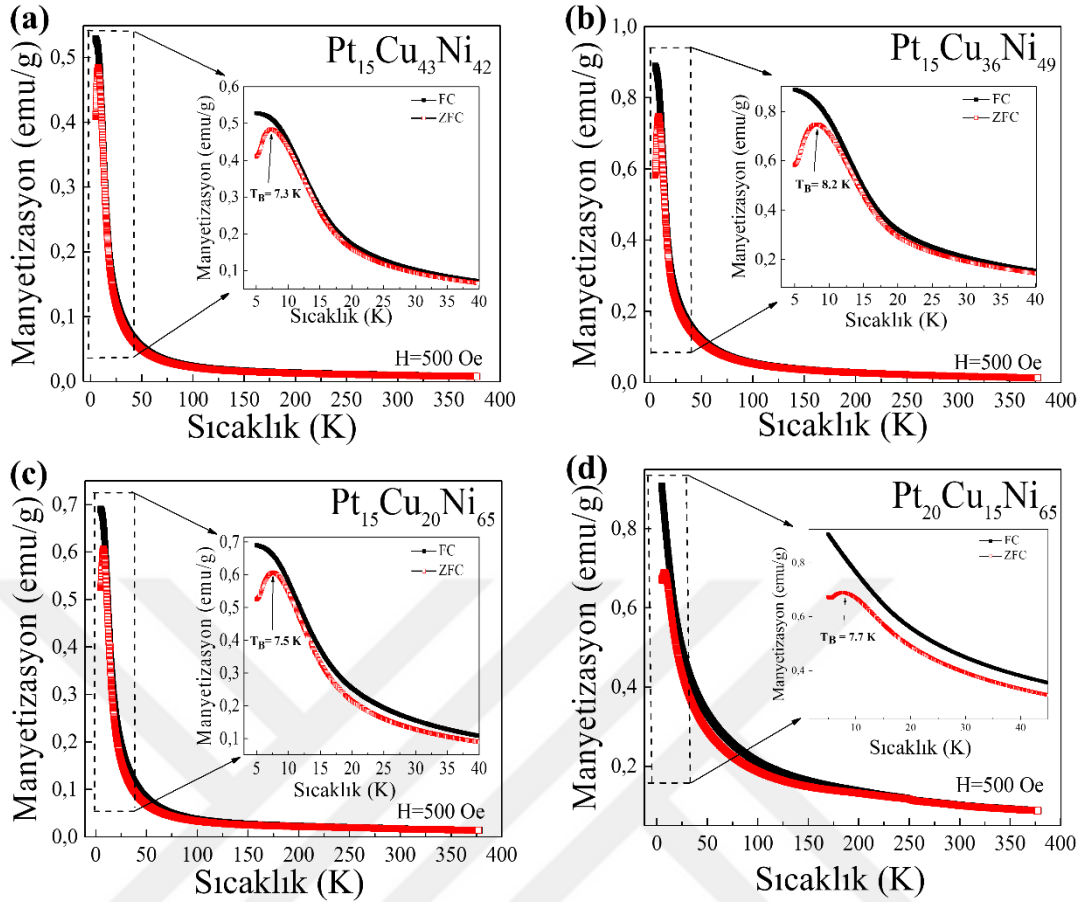
Şekil 4.54'de, 1 M H_2SO_4 ve 1 M KOH çözeltilerinde oda sıcaklığında bir saat boyunca sabit 100 mV potansiyel altında üçlü PtCuNi/C ve Pt/C katalizörlerinin dayanıklılığı değerlendirildi. $\text{Pt}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{65}/\text{C}$ katalizörü hem asidik (%46) hem de alkali (%68) ortamlarda iyi dayanıklılık göstermektedir.



Şekil 4.54. Tüm numunelerin asidik ve alkali ortamlarda kronoamperometri testleri

4.5.5. Sıcaklık ve Manyetik Alana Bağlı Miknatıslanma Analiz Sonuçları

Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅ ve Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ malzemelerinin sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri ZFC (dolu kare) ve FC (içi boş kare) koşulları için 500 Oe alan uygulanarak 5 ile 385 K arasında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildi. Malzemelerin M-T grafikleri Şekil 4.55 (a-d)'de verilmektedir. Tüm malzemelerin M-T eğrileri, yüksek sıcaklıklarda zayıf manyetizasyon ve 50 K'nin altındaki sıcaklıklarda yapıda ferromanyetik sinyalin göstergesi olan ani bir artış gösterdi. Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅ ve Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ malzemelerinin 500 Oe uygulanan alana sahip ZFC eğrileri önce artan sıcaklıkla artar ve sırasıyla yaklaşık 7,3 K, 8,2 K, 7,5 K ve 7,7 K'de maksimuma ulaşır. ZFC eğrisindeki keskin maksimum sıcaklık tepeleri üçlü PtCuNi NP'lerinin açık bir T_B davranışına işaret eder. T_B 'nin altında, numune ferromanyetik davranış sergiler ve bu sıcaklığın üzerinde süperparamanyetik ve paramanyetik sinyaller baskındır (Du ve ark., 2015). Ayrıca, Şekil 4.55 (a-d)'den görüldüğü gibi tüm malzemelerin ZFC ve FC koşulları altındaki manyetizasyon eğrileri tüm sıcaklık aralıklarında birbirleriyle örtüşmektedir. M-T eğrilerinden görüldüğü gibi 500 Oe'de tüm numuneler yüksek sıcaklıklarda zayıf miknatıslanma (0,01 emu/g'nin altında) ve 50 K'nin altında güçlü paramanyetik katkı sergilediği açıktır. Dahası, T_B parçacık boyutuna, şekline ve atom oranına bağlı olarak değişir (Du ve ark., 2015). Sıcaklığın T_B 'den yüksek olduğu bölgede ZFC eğrisi ile FC eğrisi arasındaki iyi örtüşme, NP'lerin dar bir parçacık boyutu dağılımını gösterir; bu, Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅ ve Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ NP'lerinin sırasıyla $6,10 \pm 0,07$ nm, $5,72 \pm 0,04$ nm, $6,14 \pm 0,07$ ve $2,84 \pm 0,01$ nm parçacık boyutları tarafından onaylanır (Ban ve ark., 2018; Kaya ve ark., 2021).

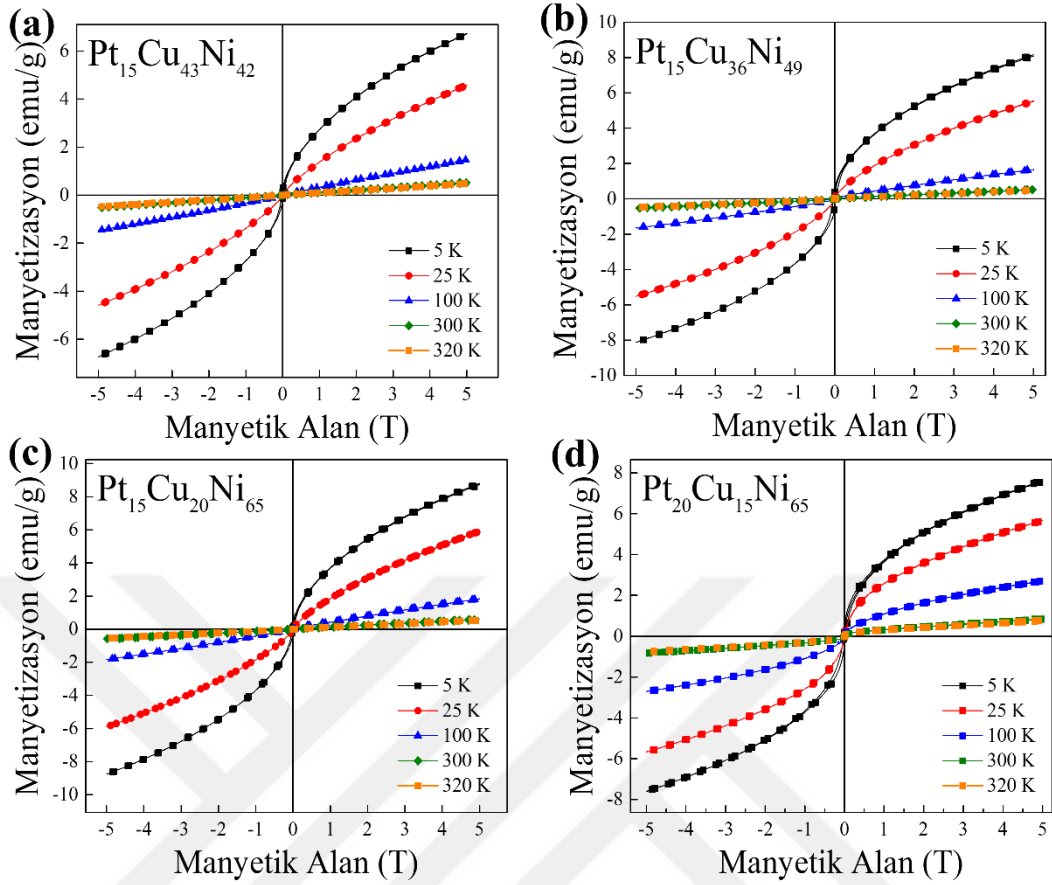


Şekil 4.55. $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ ve $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ malzemelerinin M - T eğrileri

$Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ ve $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ malzemelerinin alana bağlı manyetizasyon eğrileri Şekil 4.56 (a-d)'de verilmektedir. Şekil 4.56 (a-d)'den görüldüğü gibi ± 5 T'ye kadar uygulanan dış bir alan altında tüm numunelerin manyetik momenti doygunluğa ulaşmadı; bu da tüm örneklerin 5 K'de güçlü bir süperparamanyetik davranış sergilediğini gösterir. Artan sıcaklık ile paramanyetik sinyal Cu'nın diyamanyetik etkisinden dolayı azalmaktadır. $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ ve $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ malzemeleri için histerezis eğrilerinin analiz özeti Çizelge 4.24'de farklı sıcaklıklarda verilmektedir. 5 K'de en büyük H_c değeri, $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$ için 213,4 Oe olarak bulundu. Ayrıca, Şekil 4.56 (d)'den görüldüğü gibi, en yüksek Ni içeriği nedeniyle en yüksek manyetizasyon $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ numunesi için gözlemlendi. Ancak, aynı Ni içeriğine sahip $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ malzemesinin manyetizasyon değeri 7,55 Oe olarak kaydedildi. Manyetizasyon değerinin daha küçük olması parçacık boyutu ile ilişkilidir (Wee ve ark., 2021; Mehrmohammadi ve ark., 2011). Wee ve ark (2021) parçacık boyutuna karşı H_c grafiğinde manyetik nanoparçacıkların (MNP'lerin) boyutu boyunca manyetik alanın değişimlerini göstermektedir. Burada süperparamanyetik NP'lerin manyetik momentleri yalnızca termal dalgalanmalar nedeniyle rastgele ve kendiliğinden dönebilir (Tapeinos, 2018; Wee ve ark., 2021). Ne yazık ki, MNP'lerin boyutunun artırılması, sentezlerinde kullanılan malzemelerin çoğu için bazı sınırlamalara sahiptir. Makroskobik ferromanyetik malzemelerde, eşleşmemiş elektronların spinleri kendiliğinden manyetizasyona uğrar ve enerjileri

komşu atomlardaki spinlerle hizalanarak düşürülür. Dış bir manyetik alanın yokluğunda manyetik akının sızmasını sınırlamak için küçük manyetik alanlar oluşur ve böylece sistemin genel enerjisini azalır (Huber, 2005). Manyetik alanların boyutu malzemeye bağlıdır, ancak genellikle onlarca nanometre mertebesinde. Bir parçacık, alanın karakteristik boyutundan daha küçükse, tek bir manyetik alan içerecektir. Küçük MNP'ler (genellikle 10-20 nm'den küçük) sıfır (veya ihmal edilebilir) zorlayıcı alan ve dolayısıyla daha iyi kolloidal kararlılık gibi birkaç önemli özelliğe sahip süperparamanyetizma sergiler. Süperparamanyetik NP'lerden manyetik alan kaldırıldığında, termal enerji parçacıkların spinlerini serbestçe yeniden yönlendirmelerine izin verir, böylece sistemi manyetik olmaktan çıkarmak için dış enerji uygulanmasına gerek kalmaz. Başka bir deyişle, dış bir manyetik alan olmadığında NP'lerin net manyetik akısı sıfırdır ve bu nedenle sentez sırasında ve hem kolloidal hem de fizyolojik koşullar altında daha kararlıdır (Wee ve ark., 2021; Bean ve Jacobs, 1956; Bogdanov, 1999). Artan parçacık boyutuyla parçacıklar, spinlerinin serbestçe dönmesine izin veren termal enerji yetersiz hale geldiğinden bloke olacaktır. Bu nedenle, 'süperparamanyetik sınır' adı verilen belirli bir boyutun üzerinde, nanoparçacıklar ferromanyetik özellikler sergilemeye başlar (Wee ve ark., 2021; Lu ve ark., 2007; Iwaki ve ark., 2003). Ferromanyetik parçacıklar arasındaki güçlü çekici manyetik kuvvet genellikle kümelenmeye neden olur ve kolloidal stabilizasyonu çok zor hale getirir. Ferromanyetik nanoparçacıkları, kümeleşmelerini önleyen bir polimer kaplamayla stabilize etmek mümkündür (Wee ve ark., 2021; Benkoski ve ark., 2008; Korth ve ark., 2006; Keng ve ark., 2007), ancak kaplama çok kalınsa, parçacığın genel manyetizasyonu çok küçük olabilir. Bu yüzden $2,84 \pm 0,01$ nm en küçük parçacık boyutu ile $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ NP'lerinin manyetizasyonu aynı Ni oranına sahip $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ NP'lerinden daha küçüktür. Ayrıca tüm numunelerin manyetizasyonun düşük olması malzemelerin sentezinde kullanılan PVP kaplama ajanından kaynaklanmaktadır.

Tüm numunelerin histerezis eğrileri tam doygunluğa ulaşmadı, ancak maksimum M_s değerleri sırasıyla $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ NP'leri için 5 K'de 6,84 emu/g, 8,23 emu/g, 8,94 emu/g ve 7,55 emu/g olarak kaydedildi. $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ ve $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ malzemeleri 5 K'de 0,031 emu/g, 0,052 emu/g, 0,025 emu/g, 0,038 emu/g olarak hesaplanan M_r/M_s oranı değerleri ile yumuşak manyetik malzeme özelliği gösterir. En yüksek $\mu_{f.u.}$ değeri 5 K'de $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ için 0,23 μB olarak bulundu. Sonuç olarak, $M-H$ ve $M-T$ eğrileri, $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ ve $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ malzemelerinin düşük sıcaklıklarda süperparamanyetik özellikler gösterdiği ve yüksek sıcaklıklarda ise Cu katkısı ile paramanyetik sinyalin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.56. $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ ve $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ malzemelerinin $M-H$ eğrileri

Çizelge 4.24. $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$, $Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$, $Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$ ve $Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$ malzemelerinin histerezis eğrilerinin analiz özeti

Sıcaklık (K)		$Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$	$Pt_{15}Cu_{36}Ni_{49}$	$Pt_{15}Cu_{20}Ni_{65}$	$Pt_{20}Cu_{15}Ni_{65}$
T_B		7,3	8,2	7,5	7,7
H_c (Oe)	5	213,4	341,7	135,2	198,5
	25	6,4	5,5	6,0	-
	100	32,7	5,3	104,6	45,5
	300	38,8	36,1	97,0	10,7
	320	92,5	29,7	169,0	16,1
M_r (emu/g)		0,212	0,390	0,220	0,285
M_s (emu/g)	5	6,84	8,23	8,94	7,55
	25	4,63	5,61	5,95	5,68
	100	1,56	1,78	1,92	2,66
	300	0,54	0,70	0,60	0,84
	320	0,49	0,50	0,54	0,82
M_r/M_s		0,031	0,052	0,025	0,038
$\mu_{f.u}$ (μ_B)		0,17	0,20	0,23	0,20



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında hedeflenen farklı oranlarda, küçük boyutlarda, oksitlenmesi engellenmiş, üretim maliyetleri düşürülmüş ikili ve üçlü Pt/Cu/Ni nanoalaşımları modifiye edilmiş poliol yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. İlk olarak ikili ve üçlü ikili ve üçlü Pt/Cu/Ni NP'leri için en uygun sıcaklık ve bekleme süreleri belirlendi. Uygun sıcaklık ve bekleme süresi belirlendikten sonra ikili Pt₂₅Cu₇₅, Pt₂₈Ni₇₂ ve Ni₂₇Cu₇₃ NP'leri ve üçlü Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ sentezlendi. Sentezlenen ilk iki serinin yapısal özellikleri, bazik ortamda HER aktivitesi ve manyetik özellikleri incelendi. Bu sonuçlar ışığında yeni farklı oranlarda üçlü PtCuNi serileri farklı sıcaklık ve bekleme süresinde sentezlendi. Yeni seriler; Pt oranı sabit Ni ve Cu oranı değiştirilerek ve Cu oranı sabit Pt ve Ni oranı değiştirilerek üretildi. Her bir seri farklı konsantrasyonda bazik ve asit ortamında HER, OER ve ORR için ayrı ayrı araştırıldı. Bu malzemelerin ayrıca manyetik özellikleri incelendi. Sentezlenen malzemelerin yapısal, morfolojik, katalitik ve manyetik sonuçları özet olarak aşağıda verilmektedir;

- Bölüm 4.1'de ikili Pt₂₅Cu₇₅, Pt₂₈Ni₇₂ ve Ni₂₇Cu₇₃ NP'lerin yapısal, morfolojik, katalitik ve manyetik özellikleri karşılaştırmalı bir şekilde incelendi. Yapısal özellikleri, XRD verileri ve Rietveld düzeltme analizi ile belirlendi. Pt₂₈Ni₇₂ için $2\theta = 39,4^\circ, 45,9^\circ, 66,9^\circ$ ve $80,5^\circ$ 'deki kırınım tepeleri, fcc yapıdaki Pt₁Ni₃ NP'lerin (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Pt₂₅Cu₇₅, fcc Pt₁Cu₃ ve Cu₁ fazlarına ait pikler sergilemektedir. Cu₂₇Ni₇₃ alaşımı ise fcc Ni₁Cu₃ fazına sahip bir kristal yapısı göstermektedir. Alaşımların *d*-mesafesi ve örgü parametreleri bileşim oranıyla kontrol edilebilir. Pt₂₅Cu₇₅, Pt₂₈Ni₇₂ ve Ni₂₇Cu₇₃ için dislokasyon yoğunlukları sırasıyla 377,02, 141,11 ve 16,31 nm⁻² olarak hesaplanmıştır. TEM ve SEM görüntüleri, PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerinin küresel bir yapıya sahip olduğunu gösterdi. PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerinin ortalama parçacık boyutları sırasıyla 10,46, 12,50 ve 11,64 nm olarak hesaplandı. EDS analizi, tüm PtNi, PtCu ve NiCu nanoalaşım bileşiklerinin stokiyometrilerini Pt₂₅Cu₇₅, Pt₂₈Ni₇₂ ve Ni₂₇Cu₇₃ NP'leri olarak belirlendi. Pt₂₈Ni₇₂ NP'lerinin XPS spektrumları, Pt, Ni, O ve C elementlerinin varlığını doğrulamaktadır. PtNi NP'lerinin Pt 4f XPS spektrumu negatif yönde kaymıştır, bu da Pt'nin Ni ile alaşımlanmasının elektronik yapıyı değiştirdiğini göstermektedir. FT-IR analizi, PVP molekülünün kimyasal yapısını değiştirmeden PtNi, PtCu ve NiCu NP'lerine bağlandığını doğruladı. Pt₂₅Cu₇₅, Pt₂₈Ni₇₂ ve Ni₂₇Cu₇₃ katalizörlerinin elektrokimyasal özellikleri HER için değerlendirildi. Pt₂₈Ni₇₂ ve Pt₂₅Cu₇₅ NP'leri sırasıyla -106,6 mC ve -175,6 mC ile büyük yük transferi sergilerken, Ni₂₇Cu₇₃ NP'leri -10,59 mC ile küçük yük transferi sergiledi. ECSA değerleri Pt₂₈Ni₇₂ ve Pt₂₅Cu₇₅ katalizörleri için sırasıyla 93,25 m² g⁻¹_{Pt} ve 168,28 m² g⁻¹_{Pt} olarak bulundu. 10 mA cm⁻²'de maksimum aşırı potansiyel değeri Ni₂₇Cu₇₃ için -348,0 mV,

Pt₂₅Cu₇₅ için -63,0 mV ve Pt₂₈Ni₇₂ katalizörü için -33 mV olarak kaydedildi. En yüksek HER aktivitesi sırası Pt₂₈Ni₇₂ > Pt₂₅Cu₇₅ > Ni₂₇Cu₇₃ için gözlemlendi. Pt₂₅Cu₇₅ katalizörü (37 mV dec⁻¹) ve Ni₂₇Cu₇₃ katalizörü (31 mV dec⁻¹) için Volmer-Tafel mekanizması geçerlidir. Pt₂₈Ni₇₂ katalizörünün Tafel eğiminin 55 mV dec⁻¹ olduğu bulunmuştur, bu da elektrokimyasal desorpsiyonun hız sınırlayıcı adım olduğunu ve Volmer-Heyrovsky HER mekanizmasının çalıştığını gösterir. Pt₂₈Ni₇₂ NP'leri için 5 K'de zorlayıcı alan (H_c) değeri gözlemlendi, ancak daha yüksek sıcaklıklarda (50 K, 300 K ve 320 K) kaybolmaktadır. En yüksek H_c değeri, numunelerdeki maksimum ferromanyetik Ni konsantrasyonuna atfedilen Pt₂₈Ni₇₂ N'leri için 671 Oe olarak belirlendi. Sonuç olarak, bu çalışma, nanoalaşımların bileşim oranlarının hem yapısal hem de fonksiyonel özellikler üzerinde büyük bir etkisi olduğunu göstermektedir. Pt₂₈Ni₇₂ NP'leri, hem üstün elektrokatalitik aktivite hem de belirgin manyetik özellikleri ile öne çıkarken, Pt₂₅Cu₇₅ NP'leri de yüksek HER aktivitesi sergilemiştir. Ni₂₇Cu₇₃ NP'leri ise daha düşük katalitik performans göstermesine rağmen, yapısal ve manyetik özellikleri açısından önemli bilgiler sunmuştur. Bu sonuçlar, ileri kataliz ve manyetik uygulamalar için nanoalaşımların kontrollü tasarımının önemini vurgulamaktadır.

- Bölüm 4.2'de üçlü PtCuNi NP'leri yapısal, morfolojik, katalitik ve manyetik özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yapısal analizler, Pt₂₁Cu₅₅Ni₂₄, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ ve Pt₄₅Cu₃₂Ni₂₃ NP'lerin Fm $\bar{3}$ m uzay grubuna sahip fcc kristal yapıda olduğunu doğrulamıştır. TEM ve SEM analizleri, bu nanoparçacıkların ortalama boyutlarının 2-4 nm arasında değiştiğini göstermiştir. Özellikle Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ katalizörü, en küçük kristal ve parçacık boyutuna sahip olmasıyla öne çıkmaktadır. PVP'nin nanoparçacıklarla stabil bağlanması, yüzey modifikasyonu gerektirmeden çevre dostu üretim süreçlerine olanak tanımaktadır. Elektrokimyasal analizler, Pt₃₉Cu₂₄Ni₃₇ katalizörünün bazik ortamda yüksek ECSA değerine sahip olduğunu ve en düşük başlangıç potansiyeli ile aşırı potansiyel değerleri sayesinde üstün HER aktivitesi sergilediğini ortaya koymuştur. Ayrıca, bu nanokatalizör, ticari Pt/C katalizörüne yakın ECSA değerleri ve kararlı akım yoğunluğu ile ekonomik hidrojen üretimi açısından büyük bir potansiyel taşımaktadır. Tüm numunelerin iyi stabilite gösterdiği ve Volmer-Tafel mekanizmasını takip ettiği belirlenmiştir. Manyetik karakterizasyonlar, incelenen malzemelerin güçlü paramanyetik özellikler sergilediğini göstermektedir. Cu ve Ni'nin Pt ile oluşturduğu sinerjik etkileşimler, elektrokatalitik performansı artırırken aynı zamanda manyetik geri kazanılabilirlik açısından da avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, bu malzemelerin yumuşak manyetik özellikleri ve düşük sıcaklıklarda paramanyetik davranış sergilemesi, manyetik depolama ve biyomedikal uygulamalar açısından çekici hale gelmelerine katkıda bulunmaktadır. Son olarak, 1 saat boyunca kararlı akım yoğunluğu sergileyen bu nanokatalizörler, uzun süreli dayanıklılık gerektiren enerji dönüşüm sistemleri

ve yakıt hücreleri için uygunluklarını kanıtlamaktadır. Bu çalışma, hidrojen üretimi ve yakıt pili uygulamalarında yüksek verimli, ekonomik ve sürdürülebilir katalizörlerin geliştirilmesine önemli bir katkı sunmaktadır.

- Bölüm 4.3’de $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımlarının yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri incelendi ve bu örneklerin katalizörlerinin hem asit hemde bazik ortamda HER ve OER aktiviteleri karşılaştırıldı. Yapısal analizler, $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ NP’lerin $Fm\bar{3}m$ uzay grubuna sahip fcc kristal yapı sergilediğini ortaya koymaktadır. TEM ve SEM analizi sonuçları $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ NP’lerinin küresel bir şekil sergilediğini göstermektedir. $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımları için hesaplanan ortalama parçacık boyutları sırasıyla 6,64 nm, 6,53 nm ve 3,62 nm’dir. $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$ için Ni ve PtCuNi NP’lerinin ortalama parçacık boyutları sırasıyla 8,58 nm ve 3,23 nm olarak hesaplandı. EDS verileri kullanılarak PtCuNi nano alaşımlarının atomik yüzdeleri $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ olarak belirlendi. XPS analizi, PtCuNi nanoalaşımlarının kimyasal bileşimini açıklandı ve Pt 4f tepelerinin nanoalaşımlarda Pt içeriğine bağlı olarak daha yüksek bağlanma enerjilerine kaydığı bulundu, bu da Pt’nin elektronik yapısındaki değişikliklere işaret etmektedir. 0,5 M KOH çözeltisinde $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ katalizörünün CV eğrisi, 0,01 ile 0,8 V arasında bir hidrojen desorpsiyonu/adsorpsiyonu rejimi sergiledi. 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde tüm üçlü PtCuNi katalizörleri için CV eğrileri, 0,05 ile 0,6 V aralığında geniş bir akım tepe noktası gösterir. $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ katalizörü 0,5 M KOH çözeltisinde $36,25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{Pt}$ ile en yüksek ECSA değerini gösterirken, $Pt_{12}Cu_{36}Ni_{35}$ katalizörü 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde $13,74 \text{ m}^2 \text{ g}_{Pt}^{-1}$ ile en yüksek ECSA değerine sahiptir. Tüm üçlü PtCuNi katalizörleri ticari Pt/C katalizöründen daha iyi özgül aktivite göstermektedir. Tüm durumlarda, $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanoalaşımı test edilen tüm katalizörler arasında en üstün HER aktivitesini gösterdi. $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$, $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$ katalizörleri için Tafel eğimlerinin, 0,5 M KOH çözeltisinde sırasıyla 40, 49, 47 ve 51 mV dec^{-1} olduğu belirlendi. $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ katalizörü 1000 saniye boyunca 0,5 M H_2SO_4 ’de test edildikten sonra başlangıç akım yoğunluğunun %44’ünü korurken, $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ katalizörleri 0,5 M H_2SO_4 ’de iyi kararlılık sonuçları göstermemektedir. Katalitik ölçümler sonunda tekrardan yapılan TEM ve XPS analizi $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$ ve $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ bileşimlerine sahip NP’ler her iki ortamda da minimal morfolojik değişimler gösterirken, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ bileşimlerine sahip NP’ler parçacık boyutunda ve yüzey ayrışmasında değişimler gösterdi. $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ NP’lerinin ZFC eğrisi önce artan sıcaklıkla artar ve sırasıyla yaklaşık 6,1 K, 7,2 K ve 8,1 K’de maksimuma ulaşan açık bir bloklama davranışı gösterir. $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$, $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ ve $Pt_{19}Cu_{36}Ni_{45}$ NP’leri için yüksek sıcaklıklarda (150-300 K) süperparamanyetik ve paramanyetik davranış ve ~150 K’nin altında paramanyetikten

ferromanyetiğe geçiş gözlemlendi. 5 K’de en büyük zorlayıcı alan değeri, H_c , $Pt_{12}Cu_{53}Ni_{35}$ için 208,2 Oe olarak kaydedildi. En yüksek manyetizasyon $Pt_9Cu_{39}Ni_{52}$ için gözlemlendi. Bunun nedeni de yapıda Ni içeriğinin daha yüksek olmasıdır. Ni içeriği düşük ve Cu içeriği yüksek olan malzemelerde oda koşullarında (300 K ve 320 K) geri dönüştürülebilme ihtimali düşüktür. Sonuç olarak, HER ve OER uygulamalarında PtCuNi nanoalaşımlarının bileşim optimizasyonu, stabiliteyi artıran yüzey mühendisliği stratejileri ile daha da iyileştirilebilir. Özellikle $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ ’nin üstün HER performansı, hidrojen üretimi için yüksek verimli ve kararlı bir katalizör geliştirme açısından oldukça önemli bir bulgudur. XRD, TEM, EDS ve XPS analizlerinden elde edilen bütünleşik bulgular, $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ nanokatalizörünün alaşımlı yapısının oluştuğunu ortaya koymaktadır. Özellikle, Ni^{+2} türlerinin belirgin bollukta yaygınlığı, yüzeye yakın bölgelerde daha yüksek bir nikel konsantrasyonu olduğunu göstermektedir. Dahası, bağlanma enerjilerinde gözlenen kaymalar, Cu’dan Pt’e elektron transferinin gerçekleştiğinin açık bir kanıtı olarak hizmet etmektedir. 3,62 nm parçacık boyutuna sahip $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ ’nin bağlanma enerjisinde gözlenen kayma, d-bant merkezinin Fermi seviyesine göre yeniden konumlandırılmasına ve Ni ve Cu atomları arasındaki sinerjik etkileşime atfedilebilir. Bu, $Pt_{58}Cu_{15}Ni_{27}$ ’nin nanoalaşımlar içindeki etkileşimlerden kaynaklanan daha iyi katalitik sonuçlar gösterdiği iddiasını doğrulamaktadır.

- Bölüm 4.4’de $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ NP’lerinin yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri incelendi. OER ve ORR için asit ortamında katalitik aktiviteleri araştırıldı. $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ nanoalaşımlarının XRD desenleri Rietveld düzeltme analiziyle incelendi. XRD analizlerinden elde edilen veriler, Pt içeriği arttıkça kırınım pikinin saf Pt’nin pik noktasına daha yakın hale geldiğini göstermektedir. Bu, Pt içeriğinin artmasıyla kristal yapısının daha düzenli ve saf Pt’ye benzer bir yapı kazandığını işaret eder. $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ NP’leri için örgü sabitleri sırasıyla 3,6456 Å, 3,6471 Å, 3,6834 Å, 3,6623 Å ve 3,8116 Å olarak belirlendi. Örgü sabitlerinin belirlenmesi, farklı nanoalaşımlar arasındaki yapısal farkları gösterir. Örgü sabitlerinin artması, alaşımların kristal yapısının değişebileceğini ve Pt ile diğer metaller (Cu ve Ni) arasındaki etkileşimin sonucu olarak örgüdeki genişlemeyi yansıtabilir. TEM görüntüleri, nanoalaşımların küresel bir yapı sergilediğini göstermektedir. $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$, $Pt_{20}Cu_{30}Ni_{50}$, $Pt_{28}Cu_{30}Ni_{42}$ ve $Pt_{38}Cu_{24}Ni_{38}$ nanoalaşımları için ortalama parçacık boyutları sırasıyla 4,51 nm, 4,84 nm, 3,98 nm ve 5,57 nm olarak hesaplandı. Farklı yüzey reaksiyonlarına karşılık gelen belirgin elektrokimyasal tepeler gözlemlenmiştir. 0 ile 0,4 V arasında hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon reaksiyonları, 0,4 ile 0,6 V arasında çift tabakanın yüklenmesi ve 0,9 V’da Pt oksitlerin oluşumu belirlendi. İlk on döngü sırasında CV eğrileri, Cu’a özgü bir CV profilinden Pt’e özgü bir profile doğru değişmektedir, bu Cu’nun Pt ile etkileşime girerek elektrokinetik özelliklerini değiştirdiğini ve daha yüksek performans sağladığını ortaya koymaktadır.

Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂/C katalizörü, ORR için ticari Pt/C katalizörüne kıyasla daha yüksek MA ve SA değerleri gösterir. Bu, PtCuNi nanoalaşımlarının daha verimli bir katalizör olarak potansiyelini destekler. Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C katalizörü, Cu ve Ni'in %86'lık birleşik katkısı nedeniyle en düşük aktivasyon potansiyeli (1.65 V) sergiledi. Ayrıca malzemelerin Tafel eğimleri sırasıyla 42, 85, 50 ve 50 mV dec⁻¹ olup, ticari Pt/C (193,3 mV dec⁻¹) ve ticari RuO₂ katalizörlerinin (0,5 M H₂SO₄ ortamında 83,8 mV dec⁻¹) Tafel eğimine kıyasla belirgin şekilde düşüktür. En küçük kristal boyutuna sahip Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C katalizörü minimum aktivite kaybıyla en iyi OER aktivitesi gösterdi. Malzemelerin *M-T* grafiklerinden, *T_B* sıcaklığı sadece Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆ için 6,7 K olarak kaydedildi. Bu, bu alaşımların manyetik özelliklerinin diğerlerinden farklı olduğunu ve özellikle düşük sıcaklıklarda daha belirgin ferromanyetik davranış sergileyebileceğini işaret eder. Tüm malzemeler için yüksek sıcaklıklarda (150-300 K) paramanyetik davranış ve ~150 K'nin altında paramanyetikten ferromanyetik özelliğe geçiş gözlemlendi. Bu, sıcaklık artışı ile malzemenin manyetik özelliklerinde belirgin bir değişiklik olduğunu ve daha yüksek sıcaklıklarda paramanyetik özelliklerin daha baskın olduğunu gösterir. 5 K'de en büyük *H_c* değeri, Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆ için 153,6 Oe olarak hesaplandı. En yüksek manyetizasyon Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆ numunesi için gözlemlendi. Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆ katalizörünün, küçük kristal boyutları ve güçlü manyetik özellikleri ile en iyi OER performansını sergilemesi, bu malzemenin potansiyel olarak yüksek verimliliğe sahip bir elektrokatalizör olduğunu gösteriyor. *M-T* ve *M-H* analizleri, sıcaklık arttıkça malzemenin paramanyetik sinyalinin zayıfladığını ve diyamanyetik katkının arttığını gösteriyor. Bu, manyetik özelliklerin sıcaklıkla nasıl değiştiğini ve bu değişimlerin katalitik performansla ilişkili olabileceğini düşündürmektedir.

- Bölüm 4.5'de farklı oranlarda PtCuNi/C NP'lerinin yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri incelendi. Katalitik aktiviteleri hem asit hemde bazik ortamda HER için karşılaştırıldı. Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂/C, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉/C, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅/C, Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C ve Pt₁₀₀/C NP'lerinin XRD spektrumları Rietveld düzeltme analizi uygulanarak değerlendirildi. Tüm örnekler tek fazlı fcc Pt₁Cu₁Ni₁ kristal yapısının (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine atanmış beş kırınım tepesinden oluşmaktadır. En yüksek Pt içeriğine sahip olan Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C örneği, 42,57°'de (111) düzlemine karşılık gelen kırınım açısına sahip olup, diğer örneğinin örgü parametresi, en yüksek Pt içeriğine sahip olduğu için saf Pt değerine en yakın olarak belirlendi. Pt₁₀₀/C, Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂/C, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉/C, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅/C ve Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C için kristal boyutları sırasıyla 3,07, 2,56, 2,95, 1,97 ve 1,21 nm olarak hesaplandı. Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C NP'leri için maksimum dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerilim değerleri sırasıyla 861,76 × 10⁻³ nm⁻² ve 61,66 × 10⁻³ k.b. olarak hesaplandı. Asidik ortamda fcc platin fazına sahip PtCuNi/C katalizörleri, *H_{ads}* desorpsiyonuna ait en belirgin pikleri sergilemektedir. Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂/C, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉/C, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅/C ve Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅/C katalizörleri için kaydedilen 72, 70, 38 ve 30 mV aşırı potansiyeller, 1 M H₂SO₄'de Pt/C

katalizöründen (115 mV) önemli ölçüde daha düşüktür ve bu da HER için geliştirilmiş elektrokimyasal verimliliği göstermektedir. Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅/C katalizörü hem asidik (%46) hem de alkali (%68) ortamlarda iyi dayanıklılık göstermektedir. PtCuNi/C katalizörleri, PtCu ve PtNi ikili katalizörlerine kıyasla daha yüksek ECSA değeri gösterdi. Bu, daha fazla aktif bölge ortaya çıkaran üçlü alaşımın sinerjik etkisine bağlanabilir. Pt 4f bağlanma enerjilerinde gözlemlenen kaymalar, Cu ve Ni ile güçlü elektronik etkileşimleri doğrular. Bu değişiklikler, Pt'nin d-bant merkezinin değiştirilmesine, hidrojen bağlanma enerjisinin optimize edilmesine ve elektrokimyasal aktivitenin artmasına yol açar. Cu 2p spektrumunda gözlemlenen oksidasyon durumları, Cu'nun yüzeyde kısmen oksitlendiğini gösterir. Bu, özellikle alkali ortamlarda suyun ayrışmasını kolaylaştırabilir ve hidrojen üretim kinetiğini hızlandırabilir. Ni 2p spektrumunda gözlemlenen Ni⁺² türleri, katalizör yüzeyindeki hidroksilin stabilizasyonuna katkıda bulunarak su ayrışma adımını iyileştirebilir. Bu, Volmer adımını hızlandırabilir ve HER verimliliğini artırabilir. Tüm PtCuNi/C katalizörleri, asidik ortamda ticari Pt/C katalizörüne kıyasla daha düşük aşırı potansiyel değerleri gösterdi. Bu, üçlü alaşımların hidrojen üretimi için daha etkili elektro katalizörler olduğunu kanıtlıyor. Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅/C katalizörü, en yüksek ECSA, dislokasyon yoğunluğu ve mikrogerilim değerlerine ve asidik ve alkali ortamlarda en düşük aşırı potansiyel ve başlangıç potansiyeline sahip ve en iyi HER performansını gösterdi. Tüm malzemelerin *M-T* eğrileri, yüksek sıcaklıklarda zayıf manyetizasyon ve 50 K'nin altındaki sıcaklıklarda yapıda ferromanyetik sinyalin göstergesi olan ani bir artış göstermiştir. Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂, Pt₁₅Cu₃₆Ni₄₉, Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅ ve Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ malzemelerinin 500 Oe uygulanan alana sahip ZFC eğrileri önce artan sıcaklıkla artar ve sırasıyla yaklaşık 7,3 K, 8,2 K, 7,5 K ve 7,7 K'de maksimuma ulaşır. ± 5 T'ye kadar uygulanan dış bir alan altında tüm numunelerin manyetik momenti doygunluğa ulaşmadı; bu da tüm örneklerin 5 K'de güçlü bir süperparamanyetik davranış sergilediğini gösterir. 5 K'de en büyük H_c değeri, Pt₁₅Cu₄₃Ni₄₂/C için 213,4 Oe olarak kaydedildi. En yüksek manyetizasyon ise Pt₁₅Cu₂₀Ni₆₅ için 8.94 emu/g olarak belirlendi.

Tüm bölümlerdeki malzemelerin yapısal, morfolojik, katalitik ve manyetik özellikleri değerlendirildiğinde, elde edilen bulgular; Pt–Cu–Ni alaşımları fcc kristal yapıya sahip olup, bileşim oranları örgü sabiti, dislokasyon yoğunluğu ve kristal boyutu üzerinde doğrudan etkilidir. XRD ve XPS bulguları, alaşım oluşumu ve d-bant merkezi kaymalarıyla Pt'nin elektronik yapısında değişimlere işaret etmektedir. TEM ve SEM analizleri, NP'lerin genellikle küresel yapıda olduğunu ve ortalama parçacık boyutlarının 2–13 nm arasında değiştiğini göstermektedir; daha küçük parçacık boyutuna sahip numuneler, daha yüksek aktif yüzey alanı ve üstün katalitik performans sergilemiştir. Pt–Cu–Ni katalizörlerinden, özellikle Pt₂₈Ni₇₂ (HER 1 M KOH), Pt₂₀Cu₁₅Ni₆₅ (HER 1 M KOH), Pt₂₈Cu₃₀Ni₄₂/C (ORR 0,5 M H₂SO₄), Pt₅₈Cu₁₅Ni₂₇ (OER 0,5 M KOH) ve Pt₁₄Cu₃₀Ni₅₆/C (OER 0,5 M H₂SO₄) numuneleri, hem asidik hem de bazik ortamlarda ticari Pt/C katalizöründen daha düşük aşırı

potansiyel ve daha yüksek ECSA değerleriyle üstün HER, OER ve ORR aktiviteleri göstermiştir: Tüm numuneler düşük sıcaklıklarda süperparamanyetik, yüksek sıcaklıklarda ise paramanyetik davranış sergilemiş; $Pt_{28}Ni_{72}$ ve $Pt_{15}Cu_{43}Ni_{42}$ en yüksek zorlayıcı alan değerlerini gösterirken, $Pt_{14}Cu_{30}Ni_{56}$ alaşımı 10.45 emu/g doyum manyetizasyonu ile en yüksek manyetik moment değerine ulaşmıştır. Bu yumuşak manyetik özellikler ve sıcaklığa bağlı manyetik davranışlar, malzemeleri manyetik depolama ve biyomedikal uygulamalar açısından çekici kılmaktadır. Manyetik ve katalitik özellikler ortak olarak malzemenin elektronik yapısından etkilenmekte, dolayısıyla birinde yapılan değişiklik diğeri de etkilemektedir. Genel olarak, düşük Pt içeriğiyle elde edilen bu üçlü nanoalaşımlar, yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olup ekonomik, çevre dostu ve sürdürülebilir enerji sistemleri için umut vadeden adaylardır.

5.2. Öneriler

Bu tez kapsamında sentezlenen ikili ve üçlü Pt/Cu/Ni NP'lerin yapısal, katalitik ve manyetik özellikleri incelendi. Üçlü PtCuNi nanoparçacıklarının (NP) katalitik aktiviteleri, tek metalli ve ikili Pt-tabanlı NP'lere kıyasla daha üstün performans sergilemiştir. Bu durum, üçüncü bir metalin eklenmesiyle ortaya çıkan sinerjik etkilerden, elektronik etkileşimlerin iyileştirilmesinden, aktif yüzey alanının genişlemesinden ve yapısal kararlılığın artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bu çalışmada katalitik ve manyetik özellikler arasındaki ilişkiler de incelenmiştir. Elde edilen bulgular ışığında, daha detaylı araştırmalar yapılabilir. Örneğin, süperparamanyetik davranışın daha iyi anlaşılabilmesi için AC manyetik ölçümleri gerçekleştirilebilir. Bunun yanı sıra, Ni çekirdek ve PtCu yüzeyden oluşan veya CuNi çekirdek ve Pt yüzeyden oluşan çekirdek/kabuk yapıları sentezlenerek, bu tez kapsamında incelenen PtCuNi yapıların katalitik ve manyetik özellikleriyle karşılaştırılabilir. Ayrıca, malzemelerin manyetik olarak geri manyetize edilebilmesi, Ni yerine Co ile alaşımlanarak ve Cu oranının azaltılması ile mümkün hâle gelmektedir. Bu tür çalışmalar, alana önemli katkılar sağlayabilir. Bu tez çalışması, üçlü PtCuNi nanoparçacıklarının (NP) katalitik ve manyetik özellikleri arasındaki ilişkinin incelenmesi açısından literatürde bir ilk olma özelliği taşımaktadır. Bu nedenle, bu çalışmanın, benzer yapı ve özelliklere sahip malzemeler üzerine yapılacak gelecek araştırmalara önemli bir referans oluşturacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Abbott, D. F., Lebedev, D., Waltar, K., Povia, M., Nachtegaal, M., Fabbri, E., Coperet, C., Schmidt, T. C., 2016. Iridium oxide for the oxygen evolution reaction: correlation between particle size, morphology, and the surface hydroxo layer from operando XAS. *Chemistry of Materials*, 28, 18: 6591-6604.
- Acomb, J. C., Wu, C., Williams, P. T., 2016. The use of different metal catalysts for the simultaneous production of carbon nanotubes and hydrogen from pyrolysis of plastic feedstocks. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180: 497–510.
- Adams, R.N., 1968. *Electrochemistry at Solid Electrodes*. Marcel Dekker Inc.
- Ahmed, J., Ramanujachary, K. V., Lofland, S. E., Furiato, A., Gupta, G., Shivaprasad, S. M., Ganguli, A. K., 2008. Bimetallic Cu–Ni nanoparticles of varying composition (CuNi₃, CuNi, Cu₃Ni). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 331(3): 206-212.
- Akyol, M., Ekicibil, A., Kiymaç, K., 2013. DC Magnetic Properties of the Ho doped ZnO Compounds. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26: 3257-3262.
- Akyol, M., Ekicibil, A., Kiymaç, K., 2015. AC-magnetic susceptibility of Dy doped ZnO compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 385: 65-69.
- Aldul-Aziz, M., Yang, H., 2008. Surfactant and polymer-free electrochemical micropatterning of carboxylated multi-walled carbon nanotubes on indium tin oxide electrodes. *Chemical Communications*, 21(7): 826-8.
- Alves, J. O., Tenorio, J. A. S., Zhuo, C., Levendis, Y. A., 2012. Use of stainless steel AISI 304 for catalytic synthesis of carbon nanomaterials from solid wastes. *Journal of Materials Research and Technology*, 1: 128–33.
- Antozzi, A.L., Bargioni, C., Iacopetti, L., Musiani, M., Vazquez-Gomez, L., 2008. EIS study of the service life of activated cathodes for the hydrogen evolution reaction in the chlorealkali membrane cell process. *ElectrochimActa*, 53(25): 7410-6.
- Arul Raj, I., 1992. Nickel based composite electrolytic surface coatings as electrocatalysts for the cathodes in the energy efficient industrial production of hydrogen fromalkaline water electrolytic cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 17(6): 413-21.
- Arul Raj, I., 1992. On the catalytic activity of Ni-Mo-Fe composite surface coatings for the hydrogen cathodes in the industrial electrochemical production of hydrogen. *Applied Surface Science*, 59(3): 245-52.
- Arul Raj, I., 1993. Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cells. *Journal of Material Science*, 28(16): 4375-82.

- Arul Raj, I., Vasu, K.I., 1992. Transition metal-based cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution: electrocatalysis on nickel-based ternary electrolytic codeposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22(5): 471-7.
- Arul Raj, I., Vasu, K.I., 1990. Transition metal-based hydrogen electrodes in alkaline solution-electrocatalysis on nickel based binary alloy coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20(1): 32-8.
- Attard, G.A., Ye, J.-Y., Brew, A., Morgan, D., Bergstrom-Mann, P., Sun, S.-G.J.J.o.E.C., 2014. Characterisation and electrocatalytic activity of PtNi alloys on Pt {1 1 1} electrodes formed using different thermal treatments. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 716: 106-111.
- Azaroff, L. V., 1974. X-Ray Diffraction. McGraw-Hill, New York, 664s.
- Azizi, O., Jafarian, M., Gobal, F., Heli, H., Mahjani, M.G., 2007. The investigation of the kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on tin. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12): 1755-61.
- Ballarin, B.; Gazzano, M.; Tonelli, D. 2010. Effects of different additives on bimetallic Au–Pt nanoparticles electrodeposited onto indium tin oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 55: 6789–6795.
- Ban, I., Janja, S., Drofenik, M., Ferk, G., Makovec, D., 2011. Synthesis of copper–nickel nanoparticles prepared by mechanical milling for use in magnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 393: 2254-2258.
- Ban, I., Stergar, J., Maver, U., 2018. NiCu magnetic nanoparticles: review of synthesis methods, surface functionalization approaches, and biomedical applications. *Nanotechnology Reviews*, 7(2): 187-207.
- Banham, D., Ye, S., 2017. Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective. *ACS Energy Letters*, 2(3): 629-638.
- Bao, M., Amiin, I.S., Peng, T., Li, W., Liu, S., Wang, Z., Pu, Z., He, D., Xiong, Y., Mu, S.J.A.E.L., 2018. Surface evolution of PtCu alloy shell over Pd nanocrystals leads to superior hydrogen evolution and oxygen reduction reactions. *Journal of ACS Energy Letters*, 3: 940-945.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 1980. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.
- Bean, C. P. ve Jacobs, I. S., 1956. Magnetic granulometry and super paramagnetism. *Journal of Applied Physics*, 27: 1448.
- Benck, J.D., 2014. Hellstern, T.R.; Kibsgaard, J.; Chakthranont, P.; Jaramillo, T.F. Catalyzing the Hydrogen Evolution Reaction (HER) with Molybdenum Sulfide Nanomaterials. *ACS Catalysis*, 4: 3957-3971.

- Benkoski, J. J., Bowles, S. E., Jones, R. L., Douglas, J. F., Pyun, J., Karim, A., 2008. Self-assembly of polymer-coated ferromagnetic nanoparticles into mesoscopic polymer chains, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 46(20): 2267-2277.
- Bernd, M. G. S., Bragança, A., Heck, N., Silva Filho, S. C. P. da, 2017. Synthesis of carbon nanostructures by the pyrolysis of wood sawdust in a tubular reactor. *Journal of Materials Research and Technology*, 6: 171–7.
- Bhalothia, D., Krishnia, L., Yang, S.S., Yan, C., Hsiung, W.H., Wang, K.W., Chen, T.Y., 2020. Recent Advancements and Future Prospects of Noble Metal-Based Heterogeneous Nanocatalysts for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions. *Applied Sciences*, 10: 7708.
- Bhattacharjee, D., Dasgupta, S., 2015. Trimetallic NiFePd nanoalloy catalysed hydrogen generation from alkaline hydrous hydrazine and sodium borohydride at room temperature. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(48): 24371-24378.
- Biacchi, A. J., ve Schaak, R. E., 2011. *ACS Nanotechnology*, 5: 8089.
- Binns, C., 2014. Chapter 6 - Medical Applications of Magnetic Nanoparticles, in: C. Binns (Ed.). *Frontiers of Nanoscience*, Elsevier, 217-258s.
- Biz, C., Gracia, J., Fianchini, M., 2022. Review on magnetism in catalysis: from theory to PEMFC applications of 3d metal Pt-based alloys. *International Journal of Molecular Sciences*, 23: 14768.
- Blossi, M., Albonetti, S., Dondi, M., Martelli, C., Baldi, G., 2010. Microwave-assisted Poliol Synthesis of Cu Nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13: 127-138.
- Blundell, S., 2003. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, OUP Oxford, 256s.
- Bogdanov, A. N., 1999. Magnetic domains. The analysis of magnetic microstructures. *Low Temperature Physics*, 25: 151.
- Boldt, R., Grigas, A., Heise, M., Herrmannsdörfer, T., Isaeva, A., Kaskel, S., Köhler, D., Ruck, M., Skrotzki, R., Wosnitza, J., 2012. Semimetallic Paramagnetic Nano-Bi₂Ir and Superconducting Ferromagnetic Nano-Bi₃Ni by Microwave-Assisted Synthesis and Room Temperature Pseudomorphosis. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638: 2035.
- Botz, A.J.R., Nebel, M., Rinc'on, R.A., Ventosa, E., Schuhmann, W., 2015. Onset potential determination at gas-evolving catalysts by means of constant-distance mode positioning of nanoelectrodes. *Electrochimica Acta*, 179: 38-44.
- Burke, M.S., Enman, L.J., Batchellor, A.S., Zou, S., Boettcher, S.W., 2015. Oxygen evolution reaction electrocatalysis on transition metal oxides and (Oxy)hydroxides: activity trends and design principles. *Chemistry of Materials*, 27(22): 7549-7558.

- Cai, N., Wu, J., Dong, R., Jin, C., 2018. Improvement in the activity of Pt₁Ni₃/C by decorating with Au adatoms for ethylene glycol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(45): 20680-20686.
- Cai, S., Qi, C., Li, Y., Han, Q., Yang, R., Wang, C., 2016. PtCo bimetallic nanoparticles with high oxidase-like catalytic activity and their applications for magnetic-enhanced colorimetric biosensing. *Journal of Materials Chemistry B*, 4(10): 1869-1877.
- Can A., 2006. Ankara University Biotechnology Institute scanning electron microscopy sample preparation and investigation methods. Graduate Lecture Notes.
- Cao, L., Zhang, G., Lu, W., Qin, X., Shao, Z., Yi, B.J.R.A., 2016. Preparation of hollow PtCu nanoparticles as high-performance electrocatalysts for oxygen reduction reaction in the absence of a surfactant. *Journal of Research Advances*, 6: 39993-40001.
- Cao, X., Han, Y., Gao, C., Xu, Y., Huang, X., Willander, M., 2014. Wang, Highly catalytic active PtNiCu nanochains for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 9: 301–308.
- Cao, Z., Chen, Q., Zhang, J., Li, H., Jiang, Y., Shen, S., Fu, G., Lu, B.-A., Xie, Z., Zheng, L.J.N.c., 2017. Platinum-nickel alloy excavated nano-multipods with hexagonal close-packed structure and superior activity towards hydrogen evolution reaction, *Journal of Nature communications*, 8: 15131.
- Carroll, K. J., Reveles, J. U., Shultz, M. D., Khanna S. N., Carpenter, E. E., 2011. Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Poliol Method: An Experimental and Theoretical Approach. *Journal of Physical Chemistry C*, 115: 2656.
- Castagna, R. M., Sieben, J. M., Alvarez, A. E., Sanchez, M. D., Duarte, M. M. E., 2020. Carbon supported PtNiCu nanostructured particles for the electro-oxidation of ethanol in acid environment. *Materials Today Energy*, 15: 100366.
- Chaparro, A., Martín, A., Folgado, M., Gallardo, B., Daza, LJIJoHE, 2009. Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption. *Journal of International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 4838-4846.
- Chattot, R., Asset, T., Bordet, P., Drnec, J., Dubau, L., Maillard, F., 2017. Beyond Strain and Ligand Effects: Microstrain-Induced Enhancement of the Oxygen Reduction Reaction Kinetics on Various PtNi/C Nanostructures. *ACS Catalysis*, 7: 398-408.
- Chen, G., Shan, H., Li, Y., Bao, H., Hu, T., Zhang, L., Liu, S., Ma, F., 2020. Hollow PtCu nanoparticles encapsulated into a carbon shell via mild annealing of Cu metal–organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(20): 10337-10345.
- Chen, G., Yang, X., Xie, Z., Zhao, F., Zhou, Z., Yuan, Q., 2020. Hollow PtCu octahedral nanoalloys: Efficient bifunctional electrocatalysts towards oxygen reduction reaction and methanol oxidation reaction by regulating near-surface composition. *Journal of Colloid Interface Science*, 562: 244–251.

- Chen, H., Wang, G., Gao, T., Chen, Y., Liao, H., Guo, X., Li, H., Liu, R., Dou, M., Nan, S.J.T.J.o.P.C.C., 2020. Effect of atomic ordering transformation of PtNi nanoparticles on alkaline hydrogen evolution: unexpected superior activity of the disordered phase. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(9): 5036-5045.
- Chen, X., Yu, L., Wang, S., Deng, D., Bao, X., 2017. Highly active and stable single iron site confined in graphene nanosheets for oxygen reduction reaction. *Nano Energy*, 32, 353-358.
- Chen, Z., Duan, X., Wei, W., Wang, S., Ni, B. -J., 2020. Electrocatalysts for acidic oxygen evolution reaction: Achievements and perspectives. *Nano Energy*, 78: 105392.
- Cheng, M., Fan, H., Song, Y., Cui, Y., Wang, R., 2017. Interconnected hierarchical NiCo 2O_4 microspheres as high-performance electrode materials for supercapacitors. *Dalton Transition*, 46: 9201-9209.
- Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Kulyk, N., Grote, J.P., Savan, A., Shrestha, B.R., Merzlikin, S., Breitbach, B., Ludwig, A., Mayrhofer, K.J.J., 2016. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes : a comparative study on activity and stability. *Catalysis Today*, 262: 170-180.
- Choi, Y., Sinev, I., Mistry, H., Zegkinoglou, I., Roldan Cuenya, B., 2016. Probing the Dynamic Structure and Chemical State of Au Nanocatalysts during the Electrochemical Oxidation of 2-Propanol. *ACS Catalysis*, 6(5): 3396-3403.
- Choquette, Y., Brossard, L., Lasia, A., Menard, H., Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on raney nickel composite-coated electrode by AC impedance technique. *Journal of Electrochemical Society*, 137(6): 1723-30.
- Chow, G. M., Kurihara, L. K., Kemner, K. M., Schoen, P. E., Elam, W. T., Ervin, A., Keller, S., Zhang, Y. D., Budnick J., Ambrose, T., 1995. Structural, morphological, and magnetic study of nanocrystalline cobalt-copper powders synthesized by the poliol process. *Journal of Material Research*, 10: 1546.
- Cioffi, N.; Colaianne, L.; Ieva, E.; Pilolli, R.; Ditaranto, N.; Daniela, M.; Cotrone, S.; Buchholt, K.; Lloyd, A.; Sabbatini, L. 2011. Electrosynthesis and characterization of gold nanoparticles for electronic capacitance sensing of pollutants. *Electrochimica Acta*, 56: 3713–3720.
- Coey, J. M., 2010. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge university press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000>.
- Coleman, E. J., Chowdhury, M. H., Co, A. C., 2015. Insights Into the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt/C and PtCu/C Catalysts. *ACS Catalysis*, 5: 1245-1253.
- Cong, Y., Yi, B., Song, Y.J.N.E., 2018. Hydrogen oxidation reaction in alkaline media: From mechanism to recent electrocatalysts, 44: 288-303.
- Conway, B.E., Bai, L., 1986. Determination of adsorption of OPD H species in the cathodic hydrogen evolution reaction at Pt in relation to electrocatalysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 198(1): 149-75.

- Cormary, B., Dumestre, F., Liakakos, N., Soulantica, K., Chaudret, B., 2013. Organometallic precursors of nano-objects, a critical view. *Dalton Transactions*, 42: 12546–12553.
- Corredor, E. C., Coffey, D., Ciria, M., Arnaudas, J. I., Aisa, J., Ross, C., 2013. Strain-induced magnetization reorientation in epitaxial Cu/Ni/Cu rings, *Physical Reviews B*, 88: 054418.
- Cullity, B. D., 1956. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publication, 514s.
- Debe, M., 2012. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature*, 486: 43-51.
- Deepchand, V., 2021. Magnetic And Structural Properties Of Chemically Synthesized Fe(Co)-Pt(Ni, Bi) Nanoparticles. PhD thesis, University of Delaware, ABD, 189s.
- Dhumale, V., Gangwar, R., Datar, S., Sharma, R., 2012. Reversible Aggregation Control of Polyvinylpyrrolidone Capped Gold Nanoparticles as a Function of pH. *Materials Express*, 2: 311-318.
- Do, C. L., San Pham, T., Nguyen, N. P., Tran, V. Q., Pham, H. H., 2015. Synthesis and characterization of alloy catalyst nanoparticles PtNi/C for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Advances in Natural Sciences: Nanoscience*, 6: 025009.
- Do, C. L., San, Pham, T., Nguyen, N. P., Tran, VQJAI NSN, 2013. Properties of Pt/C nanoparticle catalysts synthesized by electroless deposition for proton exchange membrane fuel cell. *Nanotechnology*, 4: 035011.
- Dominguez-Dominguez, S.; Arias-Pardilla, J.; Berenguer-Murcia, A.; Morallon, E.; Cazorla-Amoros, D., 2008. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38: 259–268.
- Dong, P., Fisher, E., Meli, M.-V., Trudel, S., 2020. Tuning the Magnetism of Gold Nanoparticles by Changing the Thiol Coating. *Nanoscale*, 12(38): 19797-19803.
- 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: 17634-17637.
- Du, J.-J., Yang, Y., Zhang, R.-H., Zhou, X.-W., 2015. Synthesis, characterization and magnetic properties of highly monodispersed PtNi nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 155: 47-51.
- Du, Z., Wang, Y., Li, J., Liu, J.J.J.o.N.R., 2019. Facile fabrication of Pt–Ni alloy nanoparticles supported on reduced graphene oxide as excellent electrocatalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline environment. *Journal of Nanoparticle Research*, 21: 1-15.
- Dunnigan, L., Ashman, P. J., Zhang, X., Wong, C. W., 2018. Production of biochar from rice husk: particulate emissions from the combustion of raw pyrolysis volatiles. *Journal of Cleaner Production*, 172: 1639–45.

- Đurovič, M., Hnát, J., Bouzek, K., 2021. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review, *Journal of Power Sources*, 493: 229708.
- Eastoe, J., Hollamby, M. J., Hudson, L., 2006. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. *Advance Colloid Interface Science*, 28–130: 5–15.
- Eftekhari, A., 2017. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16): 11053-11077.
- Egerton, R. F., 2005. *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer, 56: 196s.
- Ekicibil, A., 2012. Structural and magnetic properties of the $\text{Zn}_{0.8-4}\text{HoxOy}$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) compounds prepared by solid state reactions, *Solid State Sciences*, 14: 1486-1491.
- El-deab, M.S.; Sotomura, T.; Ohsaka, T., 2005. Size and Crystallographic Orientation Controls of Gold Nanoparticles Electrodeposited on GC Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 152: C1–C6.
- Elmore, W. C., 1938. The magnetization of ferromagnetic colloids. *Physical Reviews*, 54: 1092–5.
- ETKB, Hidrojen Stratejisi ve Yol Haritası, https://enerji.gov.tr/Media/Dizin/SGB/tr/Kurumsal_Politikalar/HSP/ETKB_Hidrojen_Stratejik_Plan2023.pdf, [Son Erişim tarihi: 15.04.2025] .
- Fabbri, E., Haberer, A., Waltar, K., Kötzt, R., Schmidt, T.J., 2014. Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catalysis Science Technology*, 4(11): 3800-3821.
- Fan, F., Chen, D.-H., Yang, L., Qi, J., Fan, Y., Wang, Y., Chen, W., 2022. PtCuFe alloy nanochains: Synthesis and composition-performance relationship in methanol oxidation and hydrogen evolution reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 628: 153-161.
- Farooq, M. Z., Zeeshan, M., Iqbal, S., Ahmed, N., Chah, A. A. Y., 2018. Influence of waste tire addition on wheat straw pyrolysis yield and oil quality. *Energy*, 144: 200–6.
- Fievet, F., Ammar-Merah, S., Brayner, R., Chau, F., Giraud, M., Mammeri, F., Peron, J., Piquemal, J.-Y., Sicard, L., Viau, G., 2018. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chemical Society Reviews*, 47: 5187-5233.
- Fievet, F., Lagier, J. P., Blin, B., Beaudoin B., Figlarz, M., 1989. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ionics*, 32/33: 198.
- Finot, M.O.; Braybrook, G.D.; Mcdermott, M.T. 1999. Characterization of electrochemically deposited gold nanocrystals on glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 466: 234–241.
- Fominykh, K., E.W., D., 2014. Ultrasmall dispersible crystalline nickel oxide nanoparticles as high-performance catalysts for electrochemical water splitting. *Advance Functional Materials*, 24(21): 3123-3129.

- Fominykh, T., 2015. Iron-doped nickel oxide nanocrystals as highly efficient electrocatalysts for alkaline water splitting. *ACS Nano*, 9(5): 5180-5188.
- Fu, H., Zhang, N., Lai, F., Zhang, L., Chen, S., Li, H., Jiang, K., Zhu, T., Xu, F., Liu, T., 2022. Surface-Regulated Platinum–Copper Nanoframes in Electrochemical Reforming of Ethanol for Efficient Hydrogen Production. *ACS Catalysis*, 12(18): 11402-11411.
- Gan, Y.X., Jayatissa, A.H., Yu, Z., Chen, X., Li, M., 2020. Hydrothermal synthesis of nanomaterials, *Journal of Nanomaterials*, 1–3.
- Gao, D., Song, G., Zha, P., Li, C., Wei Q., Lv, Y., Chen, G., 2018. One-pot synthesis of Pt–Cu bimetallic nanocrystals with different structures and their enhanced electrocatalytic properties. *Nano Research*, 11: 2612-2624.
- Gao, D., Yang, S., Xi, L., Risch, M., Song, L., Lv, Y., Li, C., Li, C., Chen, G., 2020. External and Internal Interface-Controlled Trimetallic PtCuNi Nanoframes with High Defect Density for Enhanced Electrooxidation of Liquid Fuels. *Chemistry of Materials*, 32(4): 1581–1594.
- Gao, Y., Zhang, N., Wang, C., Zhao, F., Yu, Y., 2019. Construction of Fe₂O₃@CuO heterojunction nanotubes for enhanced oxygen evolution reaction. *ACS Applied Energy Mater*, 3(1): 666-674.
- García, M. A., Ruiz-González, M. L., de la Fuente, G. F., Crespo, P., González, J. M., Llopis, J., González-Calbet, J. M., Vallet-Regí, M., Hernando, A., 2007. Ferromagnetism in Twinned Pt Nanoparticles Obtained by Laser Ablation. *Chemistry of Materials*, 19(4): 889-893.
- Garitaonandia, J. S., Insausti, M., Goikolea, E., Suzuki, M., Cashion, J. D., Kawamura, N., Ohsawa, H., Gil de Muro, I., Suzuki, K., Plazaola, F., Rojo, T., 2008. Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles: Localization of the Magnetism by Element Selective Techniques. *Nano Letters*, 8(2): 661-667.
- Ge, J., Chen, R. R., Ren, X., Liu, J., Ong, S. J. H., Xu, Z. J., 2021. Ferromagnetic–antiferromagnetic coupling core–shell nanoparticles with spin conservation for water oxidation. *Advances in Materials (Weinheim, Ger.)*, 33: 2101091.
- Ghosal, G., Shah, J., Kotnala, R. K., Ahmad, S., 2013. Facile green synthesis of nickel nanostructures using natural polyol and morphology dependent dye adsorption properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 12868.
- Ghosh, S., Sahu, R. K., Raj, C. R., 2011. Shape-regulated high yield synthesis of electrocatalytically active branched Pt nanostructures for oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Journal of Materials Chemistry*, 21: 11973-11980.
- Gong, M., Dai, H., 2014. A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Nano Research*, 8(1): 23-39.
- Gong, M., Deng, Z., Xiao, D., Han, L., Zhao, T., Lu, Y., Shen, T., Liu, X., Lin, R., Huang, T., Zhou, G., Xin, H., Wang, D., 2019. One-Nanometer-Thick Pt₃Ni Bimetallic Alloy Nanowires

- Advanced Oxygen Reduction Reaction: Integrating Multiple Advantages into One Catalyst. *ACS Catalysis*, 9: 4488.
- Gong, M., Xiao, D., Deng, Z., Zhang, R., Xia, W., Zhao, T., Liu, X., Shen, T., Hu, Y., Lu, Y., Zhao, X., Xin, X., Wang, D., 2021. Structure evolution of PtCu nanoframes from disordered to ordered for the oxygen reduction reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 282: 119617.
- Gong, M.X., Jiang, X., Xue, T.Y., Shen, T.Y., Xu, L., Sun, D.M., Tang, W.E., 2015. PtCu nanodendrite-assisted synthesis of PtPdCu concave nanooctahedra for efficient electrocatalytic methanol oxidation. *Catalysis & Technology*, 12 (5): 5105-5109.
- González-Huerta, R. G., Ramos-Sánchez, G., Balbuena, P. B., 2014. Oxygen evolution in Co-doped RuO₂ and IrO₂: Experimental and theoretical insights to diminish electrolysis overpotential. *Journal of Power Sources*, 268: 69-76.
- Grabow, L., Xu, Y., Mavrikakis, M., 2006. Lattice strain effects on CO oxidation on Pt(111). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(29): 3369-3374.
- Grimaud, A., May, K.J., Carlton, C.E., Lee, Y.L., Risch, M.R., Hong, W.T., Zhou, J., Sha-Horn, Y., 2013. Double perovskites as a family of highly active catalysts for oxygen evolution in alkaline solution. *Nature Communications*, 4: 1-7.
- Guan, H., Chao, C., Lu, Y., Shang, H., Zhao, J., Yuan, S., Zhang, B., 2016. PtNi nanoparticles embedded in porous silica microspheres as highly active catalysts for p-nitrophenol hydrogenation to p-aminophenol. *Journal of Chemical Sciences*, 128(9): 1355–1365.
- Guy, O., J., ve Walker, K.-A. D., 2016. Chapter 4: Graphene Functionalization for Biosensor Applications. *A Biocompatible Semiconductor for Advanced Biomedical Devices and Application*, 85-141.
- Hammer, B., Nørskov, J. K., 1995. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343: 211-220.
- Han, G.Q., Liu, Y.R., Hu, W.H., Dong, B., Liu, X., Xiao, S.X., Chai, Y.M., Liu, Y.Q., Liu, C.G., 2015. Three dimensional nickel oxides/nickel structure by in situ electro-oxidation of nickel foam as robust electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 359: 172-176.
- Han, L., Dong, S., Wang, E., 2016. Transition-metal (Co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction. *Advance Materials*, 28(42): 9266-9291.
- Haynes W. M., (Ed.), 2012. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd Edition. CRC Press, Boca Raton, 2664s.
- He, Q., ve Cairns, E.J., 2015. Review—Recent Progress in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Suitable for Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Electrochemical Society*, 162: F1504-F139.

- Heise, M., Chang, J.-H., Schönmeyer, R., Herrmannsdörfer, T., Wosnitza, J., Ruck, M., 2014. Full access to nanoscale bismuth–palladium intermetallics by low-temperature syntheses. *Chemistry of Materials*, 26(19): 5640.
- Hodnik, N., Jeyabharathi, C., Meier, J. C., Kostka, A., Phani, K. L. Rečnik, A., Bele, M., Hočevár, S., Gabersček, M., Mayrhofer, K. J. J., 2014. Effect of ordering of PtCu₃ nanoparticle structure on the activity and stability for the oxygen reduction reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16: 13610–13615.
- Hokenek, S., Bennett, C., Kuhn, J. N., 2013. Synthesis of Ni–Pd nanocubes and nanorods with high selectivity through a modified polyol process. *Journal of Crystal Growth*, 374: 18–22.
- Holby, E. F., Sheng, W., Shao-Horn, Y., Morgan, D., 2009. Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: influence of particle size distribution and crossover hydrogen. *Journal of Energy Environmental Science*, 2: 865–871.
- Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., Wang, Y., 2009. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4): 244–260.
- Hong, W., Wang, J., Wang, E.J.N.R., 2015. Facile synthesis of PtCu nanowires with enhanced electrocatalytic activity. *Journal of Nano Research*, 8: 2308–2316.
- Hori, H., Teranishi, T., Nakae, Y., Seino, Y., Miyake, M., Yamada, S., 1999. Anomalous magnetic polarization effect of Pd and Au nano-particles. *Physics Letters A*, 263(4): 406–410.
- Hsieh, C.-T., Chang, Y.-S., Yin, K.-M., 2013. *Journal of Physical Chemistry C*, 117: 15478.
<https://www.intechopen.com/chapters/81119> [Son Erişim Tarihi: 1.10.2024].
- Huan, T.N., Rousse, G., Zanna, S., Lucas, I. T., Xu, X., Menguy, N., Mougél, V., Fontecave, M., 2017. A dendritic nanostructured copper oxide electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(17): 4792–4796.
- Huang, H., Wang, Y., Ruditskiy, A., Peng, H. C., Zhao, X., Zhang, L., Liu, J., Ye, Z., Xia, y., 2014. Polyol Syntheses of Palladium Decahedra and Icosahedra as Pure Samples by Maneuvering the Reaction Kinetics with Additives. *ACS Nano*, 8, 7: 7041–7050.
- Huang, J., Liu, Y., Xu, M., Wan, C., Liu, H., Li, M., Huang, Z., Duan, X., Pan, X., Huang, Y., 2019. PtCuNi Tetrahedra Catalysts with Tailored Surfaces for Efficient Alcohol Oxidation. *Nano Letters*, 19(8): 5431–5436.
- Huang, J., Song, Y., Ma, D., Zheng, Y., Chen, M., Wan, H.J.C.J.o.C., 2017. The effect of the support on the surface composition of PtCu alloy nanocatalysts: In situ XPS and HS-LEIS studies. *Chinese Journal of Catalysis*, 38: 1229–1236.
- Huang, X.-Y., Wang, A.-J., Zhang, L., Fang, K.-M., Wu, L.-J., Feng, J.-J.J.J.o.c., 2018. Melamine-assisted solvothermal synthesis of PtNi nanodendrites as highly efficient and durable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of colloid and interface science*, 531: 578–584.

- Huang, X.-Y., You, L.X., Zhang, X.F., Feng, J.J., Zhang, L., Wang, A.-J.J.E.A. 2019. L-proline assisted solvothermal preparation of Cu-rich rhombic dodecahedral PtCu nanoframes as advanced electrocatalysts for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. *Electrochimica Acta*, 299: 89–97.
- Huber, D. L., 2005. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 1: 482–501.
- Hwang, S. J., Yoo, S. J., Jang, S., Lim, T., Hong, S. A., Kim, S., 2011. Ternary Pt– Fe– Co alloy electrocatalysts prepared by electrodeposition: elucidating the roles of Fe and Co in the oxygen reduction reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5): 2483-2488.
- Illathvalappil, R., Dhavale, V. M., Bhang S. N., Kurungot, S., 2017. Nitrogen-doped graphene anchored with mixed growth patterns of CuPt alloy nanoparticles as a highly efficient and durable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in an alkaline medium. *Nanoscale*, 9: 9009-9017.
- Inaba, M., Kinumoto, T., Kiriake, M., Umebayashi, R., Tasaka, A., Ogumi, Z., 2006. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51: 5746-53.
- Isik, I. B., Kaya, D., Ekicibil, A., Karadag, F., 2024. One-pot synthesis of multifunctional ternary PtCuNi alloys: Magnetic properties and efficient hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Electrochim Acta*, 477: 143794.
- Iwaki, T., Kakihara, Y., Toda, T., Abdullah, M., Okuyama, K., 2003. Preparation of high coercivity magnetic FePt nanoparticles by liquid process *Journal of Applied Physics*, 94: 6807.
- Jaccaud, M., Leroux, F., Millet, J.C., 1989. New chlor-alkali activated cathodes. *Materials Chemistry and Physics*, 22(1): 105-19.
- Jacobs, I. S. ve Bean, C. P., 1963, *Magnetism* ed G T Rado and H Suhl (New York: Academic), s: 271–348
- Jaimes-Paez, C. D., Vences-Alvarez, E., Salinas-Torres, D., Morallon, E., Rangel-Mendez, J. R., Cazorla-Amoros, D., 2023. Microwave-assisted synthesis of carbon-supported Pt nanoparticles for their use as electrocatalysts in the oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 464(1): 142871.
- Jang, H. D., Kim, S. K., Chang, H., Choi, J. -W, Luo, J., Huang, J., 2012. One-Step Synthesis of Pt-Nanoparticles-Laden Graphene Crumples by Aerosol Spray Pyrolysis and Evaluation of Their Electrocatalytic Activity. *Aerosol Science and Technology*, 43(1): 93-98.
- Jarju, J., Díez, A., Frey, L., Sousa, V., Carbó-Argibay, E., Gonçalves, L., Medina, D., Lebedev, O., Kolen'Ko, Y. V., Salonen, L., 2022. Synthetic strategy for metallophthalocyanine covalent organic frameworks for electrochemical water oxidation. *Materials Today Chemistry*, 26: 101032.
- Jerkiewicz, G., Vatankhan, G., Lessard, J., Soriaga, M.P., Park, Y.-S. 2004. *Electrochimica Acta*, 49: 1451 - 1459.

- Jiang, B., Zhang, X. -G., Jiang, K., Wu, D. -Y., Cai, W. -B., 2018. Boosting Formate Production in Electrocatalytic CO₂ Reduction over Wide Potential Window on Pd Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 140: 2880-2889.
- Jiang, R., Rong, C., 2010. Ultrasound-assisted Micro-emulsion Synthesis of a Highly Active Nanoparticle Catalyst. *Army Research Laboratory*.
- Jiang, Y., Wu, X., Yan, Y., Luo, S., Li, X., Huang, J., Zhang, H., Yang, D., 2019. Coupling PtNi Ultrathin Nanowires with MXenes for Boosting Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Both Acidic and Alkaline Solutions. *Small*, 15: 1805474.
- Jiang, Y., Wu, X., Yan, Y., Luo, S., Li, X., Huang, J., Zhang, H., Yang, D.J.S., 2019. Coupling PtNi ultrathin nanowires with MXenes for boosting electrocatalytic hydrogen evolution in both acidic and alkaline solutions, *Small*, 15(12), 1805474.
- Joo, S. H., Park, J. Y., Renzas, J. R., Butcher, D. R., Huang, W., Somorjai, G. A., 2010. Size Effect of Ruthenium Nanoparticles in Catalytic Carbon Monoxide Oxidation. *Nano Letter*, 10(7): 2709–2713.
- Joseyphus, R. J., Shinoda, K., Kodama D., Jeyadevan, B., 2010. Size controlled Fe nanoparticles through poliol process and their magnetic properties. *Materials Chemistry & Physics*, 123: 487-493.
- Jovic, B.M., Lacnjevac, U.C., Jovic, V.D., Gajic-Krstajic, L.M., Krstajic, N.V., 2012. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on Ni-MoOx composite catalysts in alkaline solutions. *Journal of Serbian Chemical Society*, 77(2): 211-24.
- Kaimal, V. K., ve Vijayabalan, P., 2015. A detailed study of combustion characteristics of aDI diesel engine using waste plastic oil and its blends. *Energy Conversion Management*, 105: 951–6.
- Karakoti, A. S., Das, S., Thevuthasan S., Seal, S., 2011. PEGylated Inorganic Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 50: 1980.
- Kavian, R., Choi, S.-I., Park, J., Liu, T., Peng, H.-C., Lu, N., Wang, J., Kim, M.J., Xia, Y., Lee, S.W.J.J.o.M.C.A., 2016. Pt–Ni octahedral nanocrystals as a class of highly active electrocatalysts toward the hydrogen evolution reaction in an alkaline electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A*, 4: 12392-12397.
- Kawasaki, H., Kosaka, Y., Myoujin, Y., Narushima, T., Yonezawa, T., Arakawa, R., 2011. Microwave-assisted poliol synthesis of copper nanocrystals without using additional protective agents. *Chemical Communications*, 47, 7740-7742.
- Kaya, D., 2021. Synthesis and structural characterization of binary PtNi alloy nanoparticles: Investigating magnetic transition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(23): 27975-27986.
- Kaya, D., Adanur, I., Akyol, M., Karadag, F., Ekicibil, A., 2021. Detailed investigation of structural and magnetic properties of multiphase binary Pd-Co alloys prepared by modified poliol process. *Journal of Alloys and Compounds*, 876: 160157.

- Kellenberger, A., Vaszilcsin, N., Brandl, W., Duteanu, N., 2007. Kinetics of hydrogen evolution reaction on skeleton nickel and nickel-titanium electrodes obtained by thermal arc spraying technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15): 3258-65.
- Kemula, W., Kublik, Z., 1958. Application of the hanging mercury drop electrode to an investigation of intermetallic compounds in mercury. *Nature*, 182: 1228-1229.
- Keng, P. Y., Shim, I., Korth, B. D., Douglas, J. F., Pyun, J., 2007. Synthesis and self-assembly of polymer-coated ferromagnetic nanoparticles. *ACS Nano*, 1: 279–292.
- Keul, H.A., Moeller, M., Bockstaller, M.R., 2007. Structural Evolution of Gold Nanorods during Controlled Secondary Growth. *Langmuir* 23: 10307–10315.
- Khalakhan, I., Waidhas, F., Brummel, O., Vorokhta, M., Kúš, P., Yakovlev, Y.V., Bertram, M., Dopita, M., Matolínová, I., Libuda, J.r.J.T.J.o.P.C.C., 2018. Nanoscale morphological and structural transformations of PtCu alloy electrocatalysts during potentiodynamic cycling. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122: 21974-21982.
- Kibsgaard, J., Jaramillo, T.F., Besenbacher, F., 2014. Building an appropriate active-site motif into a hydrogen-evolution catalyst with thiomolybdate [Mo3S13] 2- clusters. *Natural Chemistry*, 6: 248-253.
- Kim, C.-H., Lim, J.-S., Choi, M.-B, Kim, J.-K., Yang, H.-S., Song, S.-J. 2010. Poliol Synthesis of Pd/Ag Alloy Nanocrystalline. *Journal of Electrochemical Society*, 157, E107.
- Kim, J.S., Kim, B., Kim, H., Kang, K., 2018. Recent Progress on Multimetal Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Advance Energy Materials*, 8(11): 1-26.
- Kitchin, J. R., Nørskov, J. K., Barteau, M. A., Chen, J. G., 2004. Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces. *Physical Review Letters*, 93(15): 156801.
- Koebel, M. M., Jones, L. C., Somorjai, G. A., 2008. Preparation of size-tunable, highly monodisperse PVP-protected Pt-nanoparticles by seed-mediated growth. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(6): 1063-1069.
- Koper, M. T. M., Bouwman, E., 2010. Electrochemical Hydrogen Production: Bridging Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(22): 3723-3725.
- Koper, M.T.J.J.o.E.C., 2011. Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660(2): 254-260.
- Korth, B. D., Keng, P., Shim, I., Bowles, S. E., Tang, C., Kowalewski, T., Nebesny, K. W., Pyun, J., 2006. Polymer-coated ferromagnetic colloids from well-defined macromolecular surfactants and assembly into nanoparticle chains. *Journal of American Chemical Society*, 128: 6562–6563.

- Kowlgi, K., Zhang, L., Picken, S., Koper, G., 2012. Anomalous magnetism in noble metal (nano)particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 413: 248-251.
- Kowlgi, K.N. K., Koper, G. J. M., Picken, S. J., Lafont, U., Zhang, L., Norder, B., 2011. Synthesis of Magnetic Noble Metal (Nano)Particles. *Langmuir*, 27(12): 7783-7787.
- Krishnan, K. M., 2016. *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials*. Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199570447.001.0001> [Son Erişim Tarihi: 12.7.2025].
- Krstajic, N.V., Lacnjevac, U., Jovic, B.M., Mora, S., Jovic, V.D., 2011. Nonnoblemetal composite cathodes for hydrogen evolution. Part II: the NiMoO₂ coatings electrodeposited from nickel chloride-ammonium chloride bath containing MoO₂ powder particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11): 6450-61.
- Kumar, D., Singh, K., Verma, V., Bhatti, H. S., 2014. Microwave-assisted synthesis and characterization of silver nanowires by poliol process. *Applied Nanoscience*, 5: 881-890.
- Kundu, M. K., Bhowmik, T., Mishra, R., Barman, S. J. C., 2018. Platinum nanostructure/nitrogen-doped carbon hybrid: enhancing its base media HER/HOR activity through bi-functionality of the catalyst. *Journal of Chemistry Sustainability Energy Materials*, 11: 2388-2401.
- Kuroki, H., Tamaki, T., Matsumoto, M., Arao, M., Kubobuchi, K., Imai, H., Yamaguchi, T., 2016. Platinum–Iron–Nickel Trimetallic Catalyst with Superlattice Structure for Enhanced Oxygen Reduction Activity and Durability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(44): 11458-11466.
- Kwon, H., Kabiraz, M. K., Park, J., Oh, A., Baik, H., Il Choi, S., Lee, K., 2018. Dendrite-Embedded Platinum–Nickel Multiframes as Highly Active and Durable Electrocatalyst toward the Oxygen Reduction Reaction. *Nano Letter*, 18: 2930.
- Kwon, T., Jun, M., Kim, H.Y., Oh, A., Park, J., Baik, H., Joo, S.H., Lee, K., 2018. Vertex-Reinforced PtCuCo Ternary Nanoframes as Efficient and Stable Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction and the Methanol Oxidation Reaction. *Advance Functional Materials*, 28: 1706440.
- Lacnjevac, U.C, Jovic, B.M., Jovic, V.D., Radmilovic, V.R., Krstajic, N.V., 2013. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Ni-(Ebonex-supported Ru) composite coatings in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25): 10178-90.
- Larcher, D., ve Patrice, R., 2000. Preparation of Metallic Powders and Alloys in Poliol Media: A Thermodynamic Approach. *Journal of Solid State Chemistry*, 154: 405.
- Lasia, A., Rami, A., 1990. Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 294(1): 123-41.

- Lee, Y. W., Ahn, H., Lee, S. E., Woo, H., Han, S. W., 2019. Fine Control over the Compositional Structure of Trimetallic Core–Shell Nanocrystals for Enhanced Electrocatalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(29): 25901-25908.
- Lei, Y., Wang, Y., Yang, W., Yuan, H., Xiao, D., 2015. Self-assembled hollow urchin-like NiCo₂O₄ microspheres for aqueous asymmetric supercapacitors. *RSC Advances*, 5: 7575-7583.
- Leonard, B. M., Bhuvanesh, N. S. and Schaak, R. E., 2005. Low-Temperature Poliol Synthesis of AuCuSn₂ and AuNiSn₂: Using Solution Chemistry to Access Ternary Intermetallic Compounds as Nanocrystals. *Journal of American Chemical Society*, 127: 7326–7327.
- Li, B., Hwa, S., 2013. PtFeNi tri-metallic alloy nanoparticles as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells with ultra-low Pt loading. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(8): 3338-3345.
- Li, D., Cai, K., Wu, L., Zuo, Y., Yin, W., Zhang, H., Lu, Z., Zhu, G., Han, H., 2017. Ammonia Mediated One-Step Synthesis of Three-Dimensional Porous Pt_xCu_{100-x} Nanochain Networks with Enhanced Electrocatalytic Activity toward Polyhydric Alcohol Oxidation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5: 11086–11095.
- Li, L., Wang, S., Xiong, L., Wang, B., Yang, G., Yang, S., 2019. Surface-engineered mesoporous Pt nanodendrites with Ni dopant for highly enhanced catalytic performance in hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 7: 12800-12807.
- Li, M., Duanmu, K., Wan, C., Cheng, T., Zhang, L., Dai, S., Chen, W., Zhao, Z., Li, P., Fei, H., Zhu, Y., Yu, R., Luo, J., Zang, K., Lin, Z., Ding, M., Huang, J., Sun, H., Guo, J., Pan, X., Goddard, W. A., Sautet, P., Huang, Y., Duan, X., 2019. Single-atom tailoring of platinum nanocatalysts for high-performance multifunctional electrocatalysis. *Journal of Nature Catalysis*, 2: 495-503.
- Li, Y., Quan, F., Chen, K., Chen, L., Chen, C., 2016. Synthesis of highly monodispersed PtCuNi nanocrystals with high electro-catalytic activities towards oxygen reduction reaction. *Catalysis Today*, 278: 247-254.
- Li, Y., Li, Q., Wang, H., Zhang, L., Wilkinson, D.P., Zhang, J., 2019. Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications. *Electrochemical Energy Reviews*, 2: 518-538.
- Li, Z., Yu, C., Kang, Y., Zhang, X., Wen, Y., Wang, Z.-K., Ma, C., Wang, C., Wang, K., Qu, X., 2021. Ultra-small hollow ternary alloy nanoparticles for efficient hydrogen evolution reaction. *National Science Review*, 8(7): nwaa204.
- Liao, Y., Yu, G., Zhang, Y., Guo, T., Chang, F., Zhong, C.J., 2016. Composition-Tunable PtCu Alloy Nanowires and Electrocatalytic Synergy for Methanol Oxidation Reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 120: 10476–10484.
- Lim, B., ve Xia, Y., 2011. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(1): 76-85.

- Ling, Y., Wang, J., Zhuang, L., Yan, H., 2023. Facile Synthesis of PtCuNi Nanohehexapods as Active Electrocatalysts for Methanol Oxidation and Ethanol Oxidation. *ACS Applied Energy Materials*, 6(3): 1965-1972.
- Liu, H., Xia, G., Zhang, R., Jiang, Z., Chen, J., Chen, Q., 2017. MOF-derived RuO₂/Co₃O₄ heterojunctions as highly efficient bifunctional electrocatalysts for HER and OER in alkaline solutions. *RSC Advances*, 7(7): 3686–3694.
- Liu, L., Samjeske, G., Takao, S., Nagasawa, K., Iwasawa, Y., 2014. Fabrication of PtCu and PtNiCu multi-nanorods with enhanced catalytic oxygen reduction activities. *Journal of Power Sources*, 253: 1–8.
- Liu, L., Wang, J., Hou, Y., Chen, J., Liu, H.-K., Wang, J., Wu, Y., 2016. Self-Assembled 3D Foam-Like NiCo₂O₄ as Efficient Catalyst for Lithium Oxygen Batteries. *Small*, 12: 602-611.
- Liu, M., Lu, Y., Chen, W., 2013. PdAg Nanorings Supported on Graphene Nanosheets: Highly Methanol-Tolerant Cathode Electrocatalyst for Alkaline Fuel Cells. *Advanced Functional Materials*, 23(10): 1289-1296.
- Liu, M.-T., Chen, L.-X., Wang, A.-J., Fang, K.-M., Feng, J.-J., 2017. Ternary PtCoNi flower-like networks: One-step additive-free synthesis and highly boosted electrocatalytic performance for hydrogen evolution and oxygen reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(40): 25277-25284.
- Liu, S., Shen, Y., Zhang, Y., Cui, B., Xi, S., Zhang, J., Xu, L., Zhu, S., Chen, Y., Deng, Y., Hu, W., 2022. Extreme Environmental Thermal Shock Induced Dislocation-Rich Pt Nanoparticles Boosting Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Materials*, 34(2): 2106973.
- Liu, Y., Jiang, Y., Zhang, X., Wang, Y., Zhang, Y., Liu, H., Zhai, H., Yang, J., Yan, Y., 2014. Structural and magnetic properties of the ordered FePt₃, FePt and Fe₃Pt nanoparticles. *Journal of Solid State*, 209: 69-73.
- Liu, Y., Wen, H., Zhou, D., Huang, X., Wu, X., Jiang, J., Guo, X., Li, B.J.A.C.B.E., 2021. Tuning surface d charge of Ni-Ru alloys for unprecedented catalytic activity towards hydrogen generation from ammonia borane hydrolysis. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 291: 120094.
- Loukrakpam, R., Luo, J., He, T., Chen, Y., Xu, Z., Njoki, P.N., Wanjala, B. N., Fang, B., Mott, D., Yin, J., Klar, J., Powell, B., Zhong, C. J., 2011. Nanoengineered PtCo and PtNi catalysts for oxygen reduction reaction: an assessment of the structural and electrocatalytic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 1682-1694.
- Lu, A. H., Salabas, E. L., Sch $\ddot{u}$ th, F. 2007. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte chemie international edition*, 46: 1222–44.
- Lu, L., Chen, S., Thota, S., Wang, X., Wang, Y., Zou, S., Fan, J., Zhao, J., 2017. Composition Controllable Synthesis of PtCu Nanodendrites with Efficient Electrocatalytic Activity for

- Methanol Oxidation Induced by High Index Surface and Electronic Interaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(36): 19796–19806.
- Luo, J., Yin, J., Yang, L., Shan, S., Zhong, S., 2012. Role of metal coordination structures in enhancement of electrocatalytic activity of ternary nanoalloys for oxygen reduction reaction. *ACS Catalysis*, 2(5): 795–806.
- Lupi, C., Dell'Era, A., Pasquali, M.J.i.j.o.h.e., 2009. Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5): 2101-2106.
- Ma, Y., Zhang, H., Zhong, H., Xu, T., Jin, H., Geng, X., 2010. High active PtAu/C catalyst with core–shell structure for oxygen reduction reaction. *Catalysis Communications*, 11: 434.
- Mahala, C., Devi Sharma, M., Basu, M.J.C., 2019. Fe-Doped Nickel Hydroxide/Nickel Oxyhydroxide Function as an Efficient Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of ChemElectroChem*, 6: 3488-3498.
- Mahdi, F., Javanbakht, M., Shahrokhian, S., 2022. In-site pulse electrodeposition of manganese dioxide/reduced graphene oxide nanocomposite for high-energy supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 46: 103802.
- Mahmood, N., Yao, Y., Zhang, J. -W., Pan, L., Zhang, X., Zou, J. -J., 2018. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions. *Advanced Science*, 5(2): 1700464.
- Mahmoud, S., Trochet, M., Restrepo, O. A., Mousseau, N. J. A. M., 2018. Study of point defects diffusion in nickel using kinetic activation-relaxation technique. *Journal of Acta Materialia*, 144: 679-690.
- Man, I.C., Su, H.Y., Calle-Vallejo, F., Hansen, H.A., Martinez, J.I., Inoglu, N.G., Kitchin, J., Jaramillo, T.F., Norskov, J.K., Rossmeisl, J., 2011. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *The European Society Journal for Catalysis*, 3(7): 1159-1165.
- Manjunatha, C., Srinivasa, N., Chaitra, S., Sudeep, M., Kumar, R. C., Ashoka, SJMTE, 2020. Controlled synthesis of nickel sulfide polymorphs: studies on the effect of morphology and crystal structure on OER performance. *Materialstoday Energy*, 16: 100414.
- Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Kiros, Y., 2013. Stable and inexpensive electrodes for the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(26), 11484-95.
- McCrory, C. C. L., Jung, S., Ferrer, I. M., Chatman, S. M., Peters, J. C., Jaramillo, T. F., 2015. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *Journal of American Chemical Society*, 137(13): 4347–4357.

- McCrory, C.C.L., Jung, S., Peters, J.C., Jaramillo, T.F., 2013. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16977-16987.
- Mehrmohammadi, M., Yoon, K. Y., Qu, M., Johnston, K.P., Emelianov, S. Y., 2011. Enhanced pulsed magneto-motive ultrasound imaging using superparamagnetic nanoclusters. *Nanotechnology*, 22: 045502.
- Meshesha, B. T., Barrabés, N., Llorca, J., Dafinov, A., Medina, F., Föttinger, K., 2013. PdCu alloy nanoparticles on alumina as selective catalysts for trichloroethylene hydrodechlorination to ethylene. *Applied Catalysis A*, 453: 130-141.
- Miao, B., Arsalan, M., BaQais, A., Murugadoss, V., Saddique, I., Amin, M. A., Ren, J., Awais, A., Zhu, Q., Xu, B. B., Wei, F., 2023. Highly efficient tetrametallic PtNiCuCo alloy nanoparticles for sensitive detection of hydrogen peroxide. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 6: 110.
- Michael, F. L., Tawfick, S. H., Baughman, R. H., Hart, A. J., 2013. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*, 339: 535–9.
- Milek, T., ve Zahn, D., 2014. Molecular Simulation of Ag Nanoparticle Nucleation from Solution: Redox-Reactions Direct the Evolution of Shape and Structure. *Nano Letter*, 14: 4913.
- Mocherla, P. S. V., Sahana, M. B., Gopalan, R., Ramachandra Rao, M. S., Nanda, B. R. K., Sudakar, C., 2017. Microstrain engineered magnetic properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ nanoparticles: deviation from Néel's $1/d$ size-dependent magnetization behaviour. *Materials Research Express*, 4: 106106.
- Mocherla, P. S. V., Sahana, M. B., Gopalan, R., Ramachandra Rao, M. S., Nanda, B. R. K., Sudakar, C., 2017. Microstrain engineered magnetic properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ nanoparticles: deviation from Néel's $1/d$ size-dependent magnetization behaviour. *Materials Research Express*, 4: 106106.
- Mürtz, S.D., Musialek, F., Pfänder, N., Palkovits, R.J.C., 2023. Bimetallic PtCu/C Catalysts for Glycerol Assisted Hydrogen Evolution in Acidic Media. *Journal of ChemElectroChem*, 10: e202201114.
- Navarro, R. M., Peña, M. A., Fierro, J. L. G., 2007. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chemical Reviews* 107(10): 3952–3991.
- Navas, D., Nam, C., Velazquez, D., Ross, C. A., 2010. Shape and strain-induced magnetization reorientation and magnetic anisotropy in thin film Ti/CoCrPt/Ti lines and rings. *Physical Review B*, 81: 224439.
- Navas, D., Nam, C., Velazquez, D., Ross, C., 2010. Shape and strain-induced magnetization reorientation and magnetic anisotropy in thin film Ti/CoCrPt/Ti lines and rings. *Physical Reviews B*, 81: 224439.

- Nguyen, V.-L., Ohtaki, M., Ngo, V.N., Cao, M.-T., Nogami, M., 2012. Structure and morphology of platinum nanoparticles with critical new issues of low- and high-index facets. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 3: 025005.
- Niu, H-J, Chen, H-Y, Wen, G-L, Feng, J-J, Zhang, Q-L, Wang, A-JJoc, 2019. One-pot solvothermal synthesis of three-dimensional hollow PtCu alloyed dodecahedron nanoframes with excellent electrocatalytic performances for hydrogen evolution and oxygen reduction. *Journal of colloid*, 539: 525-532.
- Nørskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T., Jónsson, H., 2004. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *Journal of Physical Chemistry B*, 108: 17886-17892.
- Noua, A. E., Kaya, D., Karadağ, F., Ekicibil, A., 2024. Comprehensive investigation of Ni-rich PtNi alloy nanoparticles: structural, magnetic, and catalytic properties for efficient alkaline water electrolysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 26: 8.
- Novikova, K., Kuriganova, A., Leontyev, I., Gerasimova, E., Maslova, O., Rakhmatullin, A., Smirnova, N., Dobrovolsky, Y., 2018. Influence of carbon support on catalytic layer performance of proton exchange membrane fuel cells. *Electrocatalysis*, 9: 22-30.
- OBrien, T.F., Bommaraju, T.V., Hine, F., 2005. Overview of the chloralkali industry. *Handbook of chlor-alkali technology, Fundamentals*, vol. I. Springer science; ch. 3-4.
- Oh, A., Sa, Y. J., Hwang, H., Baik, H., Kim, J., Kim, B., Joo, S. H., Lee, K., 2016. Rational design of Pt–Ni–Co ternary alloy nanoframe crystals as highly efficient catalysts toward the alkaline hydrogen evolution reaction, *Nanoscale*, 8(36): 16379-16386.
- Oliveira, R. C. P., Sevim, M., Šljukić, B., Sequeira, C. A. C., Metin, Ö., Santos, D. M. F., 2020. Mesoporous graphitic carbon nitride-supported binary MPt (M: Co, Ni, Cu) nanoalloys as electrocatalysts for borohydride oxidation and hydrogen evolution reaction. *Catalysis Today*, 357: 291–301.
- Oshchepkov, A.G., Bonnefont, A., Parmon, V.N., Savinova, E.R.J.E.A., 2018. On the effect of temperature and surface oxidation on the kinetics of hydrogen electrode reactions on nickel in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 269: 111-118.
- Park, J. Y., Zhang, Y., Joo, S. H., Jung, Y., Somorjai, G. A., 2012. Size effect of RhPt bimetallic nanoparticles in catalytic activity of CO oxidation: Role of surface segregation. *Catalysis Today*, 181(1): 133-137.
- Park, J.-H., Woo, S., Lee, J., Jung, H. Y., Ro, J. C., Park, C., Lim, B., Suh, S.-J., 2021. Facile modified polyol synthesis of FeCo nanoparticles with oxyhydroxide surface layer as efficient oxygen evolution reaction electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(29): 15398-15409.
- Park, K. H., Im, S. H., Park, O. O., 2011. The size control of silver nanocrystals with different polyols and its application to low-reflection coating materials. *Nanotechnology*, 22: 045602.

- Patterson, A. L., 1939. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, 56: 978.
- Paulus, U., Schmidt, T., Gasteiger, H., Behm, R.JoEC, 2001. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495: 134-145.
- Paunovic, P., Dimitrov, A.T., Popovski, O., Slavkov, D., Jordanov, S.H., 2007. Effect of carbon nanotubes support in improving the performance of mixed electrocatalysts for hydrogen evolution. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 26(2), 87-93.
- Pawar, S.M., Bharatti, B.S., Hou, B., Kim, J., Talha, A., Ahmed, A., Chavan, H.H., JO, Y., Cho, A., Anamdar, A.I., Gunjekar, J.L., Kim, H., Cha, S.N., Im, H., 2017. Self-assembled two-dimensional copper oxide nanosheet bundles as an efficient oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst for water splitting applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25): 12747–12751.
- Pérez-Sosa, M., Ramírez-Meneses, E., Manzo-Robledo, A., Mateos-Santiago, J., Hernández-Pérez, M., Garibay-Febles, V., Lartundo-Rojas, L., Zacahua-Tlacuatl, G.J.I.J.o.H.E., 2021. Enhanced performance of urea electro-oxidation in alkaline media on PtPdNi/C, PtNi/C, and Ni/C catalysts synthesized by one-pot reaction from organometallic precursors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 21419-21432.
- Qin, W., Nagase, T., Umakoshi, Y., Szpunar, J., 2008. Relationship between microstrain and lattice parameter change in nanocrystalline materials. *Philosophical Magazine Letters - PHIL MAG LETT*, 88: 169-179.
- Qin, Z., Zhang, W., Yu, M., Cui, L., Cao, X., Liu, J., 2017. Super-light Cu@Ni nanowires/graphene oxide composites for significantly enhanced microwave absorption performance, *Scientific Reports*, 7: 1584.
- Quaino, P., Juarez, F., Santos, E., Schmickler, W., 2014. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis - uses and abuses, (2190-4286 (Print)). *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5: 846–854.
- Rahma, A., Munir, M. M., Khairurrijal, Prasetyo, A., Suendo, V., Rachmawati, H., 2016. Intermolecular Interactions and the Release Pattern of Electrospun Curcumin-Polyvinylpyrrolidone. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 39(2): 163-73.
- Raju, Y., Krishnamurthi, P., Paulose, P. L., Manoharan, P. T., 2017. Substrate-free copper nanoclusters exhibit super diamagnetism and surface based soft ferromagnetism. *Nanoscale*, 9(45): 17963-17974.
- Rak, Z., Brenner, D. W., 2019. Negative Surface Energies of Nickel Ferrite Nanoparticles under Hydrothermal Conditions. *Journal of Nanomaterials*, 1-6.
- Ranganathan, K., Morais, A., Nongwe, I., Longo, C., Nogueira, A. F., Coville, N. J., 2016. Study of photoelectrochemical water splitting using composite films based on TiO₂ nanoparticles and

- nitrogen or boron doped hollow carbon spheres as photoanodes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422: 165-174.
- Reier, T., Oezaslan, M., Strasser, P., 2012. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials. *ACS Catalysis*, 2(8): 1765-1772.
- Ren, X., Lv, Q., Liu, L., Liu, B., Wang, Y., Liu, A., Wu, G., 2020. Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustainable Energy Fuels*, 4: 15-30.
- Richardson, J. T., 1978. Magnetism and catalysis, *Journal of Applied Physics*, 49: 1781-1786.
- Rodriguez-Sanchez, L.; Blanco, M.C.; Lopez-Quintela, M.A., 2000. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 104: 9683–9688.
- Rose, H. H., 2016. Optics of High-Performance Electron Microscopes, *Science and Technology Advance Materials*, 9(1): 014107.
- Ross, C., Davidson, F., Frankl, E., Meador, C., Kitzinger, U., Frankel, E., Renton, J., 2016. Woodhead publishing series in civil and structural engineering. *Marine Concrete Structures: Design, Durability and Performance*.
- Saddeler, S., Hagemann, U., Schulz, S.J.C., 2020. Effect of the size and shape on the electrocatalytic activity of Co₃O₄ nanoparticles in the oxygen evolution reaction. *Inorganic Chemistry*, 59(12): 10013-10024.
- Safizadeh, F., Ghali, E., Houlachi, G., 2015. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions - A Review *International Hydrogen Energy*, 40(1): 256-274.
- Safo, I.A., Werheid, M., Dosche, C., Oezaslan, M., 2019. The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes. *Nanoscale Advances*, 1: 3095-3106.
- Sahoo, P.K., Panigrahy, B., Bahadur, D., 2014. Facile synthesis of reduced graphene oxide/Pt–Ni nanocatalysts: their magnetic and catalytic properties. *RSC Advances*, 4(89): 48563-48571.
- Sahu, V., Shekhar, S., Ahuja, P., Gupta, G., Singh, S. K., Sharma, R. K., Singh, G. 2013. Synthesis of hydrophilic carbon black; role of hydrophilicity in maintaining the hydration level and protonic conduction. *RSC advances*, 3(12): 3917-3924.
- Samanta, A., Das, S., Jana, S., 2019. Doping of Ni in α -Fe₂O₃ nanoclews to boost oxygen evolution electrocatalysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(14): 12117-12124.
- Sanches, L.S., Domingues, S.H., Marino, C.E., Mascaro, L.H., 2004. Characterisation of electrochemically deposited Ni-Mo alloy coatings. *Electrochemical Communications*, 6(6), 543-8.
- Sánchez-Sánchez, C. M., Solla-Gullón, J., Vidal-Iglesias, F. J., Aldaz, A., Montiel, V., Herrero, E., 2010. Imaging Structure Sensitive Catalysis on Different Shape-Controlled Platinum Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 132(16): 5622-5624.

- Santos, E., Quaino, P., Schmickler, W., 2012. Theory of electrocatalysis: hydrogen evolution and more. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(32): 11224–11233.
- Sapountzi, F.M., Gracia, J.M., Weststrate, C.J., Fredricson, H.O.A., Niemantsverdriet, J.W., 2017. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58: 1-35.
- Saroj, A. L., Singh, R. K., Chandra, S., 2013. Studies on polymer electrolyte poly(vinyl) pyrrolidone (PVP) complexed with ionic liquid: Effect of complexation on thermal stability, conductivity and relaxation behaviour. *Materials Science and Engineering: B*, 178(4): 231-238.
- Sasaki, K., Kuttiyiel, K. A., Su, D., Adzic, R. R., 2011. Platinum Monolayer on IrFe Core–Shell Nanoparticle Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Electrocatalysis*, 2, 134-140.
- Scavetta, E.; Casagrande, A.; Gualandi, I.; Tonelli, D., 2014. Analytical performances of Ni LDH films electrochemically deposited on Pt surfaces: Phenol and glucose detection. *Journal of Electroanalytic Chemistry*, 722: 15–22.
- Scherrer, P., 1912. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, edited by R. Zsigmondy. Springer, Berlin, Heidelberg, 387–409.
- Selwood, P., 1946. Magnetism and Catalysis. *Chemical Reviews*, 38: 41-82.
- Shao, Y., Yin, G., Gao, YJJoPS, 2007. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171(2) :558-566.
- She, Z.W., Kibsgaard, J., Dickens, C.F., Chorkendorff, I., Nørskov, J.K., Jaramillo, T.F., 2017. Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design, *Science*, 355(6321): eaad4998.
- Shen, P. K., Wang, C. Y., Jiang, S. P., Sun, X, Zhang, J., 2016. *Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies*, First, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 9781351228756.
- Shen, S., ve Zhao, T., 2013. One-step poliol synthesis of Rh-on-Pd bimetallic nanodendrites and their electrocatalytic properties for ethanoloxidation in alkaline media. *Journal of Material Chemistry A*, 1: 906-912.
- Shen, S., Zhao, T., Xu, J., Li, Y., 2011. High performance of a carbon supported ternary PdIrNi catalyst for ethanol electro-oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells. *Energy Environment Science*, 4: 1428-1433.
- Shen, T. C., Wang, C., Abeln, G. C., Tucker, J. R., Lyding, J. W., Avouris, P., Walkup, R. E., 1995. Atomic-Scale Desorption Through Electronic and Vibrational Excitation Mechanisms. *Science*, 268(5217): 1590-1592.
- Shen, X., Nagai, T., Yang, F., Zhou, L. Q., Pan, Y., Yao, L., Wu, D., Liu, Y. –S., Feng, J., Guo, J., Jia, H., Peng, Z., 2019. Dual-Site Cascade Oxygen Reduction Mechanism on SnOx/Pt–Cu–

- Ni for Promoting Reaction Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 141: 9463-9467.
- Shen, Y., Lua, A. C., Xi, J., Qiu, X., 2016. Ternary Platinum-Copper-Nickel Nanoparticles Anchored to Hierarchical Carbon Supports as Free-Standing Hydrogen Evolution Electrodes. *ACS Applied Material Interfaces*, 8(5): 3464–3472
- Sheng, W., Myint, M., Chen, J. G., Yan, Y., 2013. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy & Environmental Science*, 6(5): 1509–1512.
- Shervedani, R.K., Alinoori, A.H., Madram, A.R., 2008. Electrocatalytic activities of nickel-phosphorous composite coating reinforced with codeposited graphite carbon for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Journal of New Material Electrochemistry System*, 11: 259-65.
- Shironita, S., Mori, K., Shimizu, T., Ohmichi, T., Mimura, N., Yamashita, H., 2008. Preparation of nano-sized platinum metal catalyst using photo-assisted deposition method on mesoporous silica including single-site photocatalyst. *Applied Surface Science*, 254(23): 7604-7607.
- Shironita, S., Takasaki, T., Kamegawa, T., Mori, K., Yamashita, H., 2009. Application of Microwave-Assisted Deposition for the Synthesis of Noble Metal Particles on Ti-Containing Mesoporous Silica. *Catalysis Letter*, 129: 404-407.
- Shulga, Y., Baskakov, S., Knerelman, E., Davidova, G., Badamshina, E., Shulga, N. Y., Skryleva, E., Agapov, A. L., Voylov, D. N., Sokolov, A. P., 2014. Carbon nanomaterial produced by microwave exfoliation of graphite oxide: new insights. *RSC advances*, 4: 587-592.
- Solmaz, R., Doner, A., Kardas, G., 2009. The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5): 2089-94.
- Solmaz, R., Kardas, G., 2009. Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis. *Electrochim Acta*, 54(14): 3726-34.
- Song, P., Lei, P., Hu, X., Wang, C., Wang, J., Tang, Y. J. J.o.c., 2020. Rapid one-step synthesis of carbon-supported platinum–copper nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity via microwave-assisted heating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 574: 421-429.
- Song, Y. Y., Li, Y., Xia, A. H., One-step pyrolysis process to synthesize dispersed Pt/carbon hollow nanospheres catalysts for electrocatalysis. *Electrochemistry Communications*, 9(2): 201-205.
- Spadaro, M.C., Humphrey, J.J., Cai, R., Martínez, L., Haigh, S.J., Huttel, Y., Spencer, S.J., Wain, A.J., Palmer, R.J.T.J.o.P.C.C., 2020. Electrocatalytic behavior of PtCu clusters produced by nanoparticle beam deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124: 23683-23689.
- Spaldin, N. A., 2010. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University press.

- Spasojevic, M., Krstajic, N., Despotov, P., Atanasoski, R., Popov, K., 1984. The evolution of hydrogen on cobalt-molybdenum coating: polarization characteristics. *Journal of Applied Electrochemistry*, 14(2): 265-6.
- Stamenkovic, V. R., Fowler, B., Mun, B. S., Wang, G., Ross, P. N., Lucas, C. A., Marković, N. M., 2007. Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability. *Science*, 315: 493.
- Stamenkovic, V., Schmidt, T. J., Ross, A. P. N., Markovic, N. M., 2002. Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 106: 11970-11979.
- Strasser, P., Koh, S., Anniyev, T., Greeley, J., More, K., Yu, C., Liu, Z., Kaya, S., Nordlund, D., Ogasawara, H., Toney, M.F., Nilsson, A., 2010. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. *Nature Chemistry*, 2: 454-460.
- Strickler, A. L., Jackson, A., Jaramillo, T. F., 2016. Active and Stable Ir@Pt Core-Shell Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction. *ACS Energy Letter*, 2: 244-249.
- Strmcnik, D., Lopes, P.P., Genorio, B., Stamenkovic, V.R., Markovic, N.M., 2016. Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials. *Nanomaterial Energy*, 29: 29-36.
- Su, L., Shrestha, S., Zhang, Z., Mustain, W., Lei, Y., 2013. Platinum-copper nanotube electrocatalyst with enhanced activity and durability for oxygen reduction reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(39): 12293-12301.
- Subbaraman, R., Tripkovic, D., Strmcnik, D., Chang, K. -C., Uchimura, M., Paulikas, A. P., Stamenkovic, V., Markovic, N. M., 2011. Enhancing Hydrogen Evolution Activity in Water Splitting by Tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt Interfaces. *Science*, 334(660): 1256-1260.
- Sun, S. C., Jiang, H., Chen, Z. Y., Chen, Q., Ma, M. Y., Zhen, L., Song, B., Xu, C.-Y., 2022. Bifunctional WC-supported RuO₂ nanoparticles for robust water splitting in acidic media. *Angewandte Chemie*, 16, 61(21): e202202519.
- Tahir, M., Pan, L., Idrees, F., Zhang, X., Wang, L., Zou, J.J., Wang, Z.L., 2017, Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review. *Nano Energy* 37: 136-157.
- Takahashi I, Kocha SSJJoPS. 2010. Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes. 195: 6312-6322.
- Takenaka, S., Serizawa, M., Otsuka, K., 2004. Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 222: 520-31.
- Tang, M., Luo, S., Wang, K., Du, H., Sriphathoorat, R., Shen, P., 2018. Simultaneous formation of trimetallic Pt-Ni-Cu excavated rhombic dodecahedrons with enhanced catalytic performance for the methanol oxidation reaction. *Nano Research*, 11: 4786-4795.
- Tapeinos, C., 2018. In *Smart Nanoparticles for Biomedicine*, Vol. 1, (Ed.: G. Ciofani), Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 131-142.

- Taran, S., Yıldırım, H., Arslan, H., 2021. Structural and magnetic properties of polyicosahedral Ni–Pt–Cu ternary nanoalloys. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 54: 155101.
- Temiz, C., 2022. Scanning Electron Microscopy, <https://www.intechopen.com/chapters/81119> [Son Erişim Tarihi: 12.7.2025].
- Tilak, B.V., Ramamurthy, A.C., Conway, B.E., 1986. High performance electrode materials for the hydrogen evolution reaction from alkaline media. In: *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-chemical sciences*, India: Springer; October, 97: 359-393.
- Toneguzzo, P., Viau, G., Acher, O., Fievet-Vincent, F., Fievet, F., 1998. *Advance Materials*, 10: 1032–1035.
- Toneguzzo, P., Viau, G., Acher, O., Guillet, F., Bruneton, E., Fievet, F., 2000. CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the poliol process: Physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties. *Journal of Material Science*, 35: 3767.
- Tuo, Y., Lu, Q., Chen, C., Liu, T., Pan, Y., Zhou, Y., Zhang, J., 2021. The facile synthesis of core–shell PtCu nanoparticles with superior electrocatalytic activity and stability in the hydrogen evolution reaction. *RSC Advances*, 11(42): 26326–26335.
- Ullal, Y., Hegde, A.C., 2014. Electrodeposition and electro-catalytic study of nanocrystalline NiFe alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(20): 10485-10492.
- Vazhayil, A., Vazhayal, L., Thomas, J., & Thomas, N. 2021. A comprehensive review on the recent developments in transition metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Applied surface science advances*, 6: 100184.
- Vazquez-Gomez, L., Cattarin, S., Guerriero, P., Musiani, M., 2009. Influence of deposition current density on the composition and properties of electrodeposited Ni + RuO₂ and Ni + IrO₂ composites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 634(1): 42-48.
- Veksha, A., Giannis, A., Chang, V. W. -C., 2017. Conversion of non-condensable pyrolysis gases from plastics into carbon nanomaterials: effects of feedstock and temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124: 16–24.
- Vernon-Parry, K. D., 2000. Scanning electron microscopy: An introduction. *III-Vs Review*. 13: 40-44.
- Viau, G., Fievet-Vincent, F., Fievet, F., 1996. Monodisperse iron-based particles: precipitation in liquid poliols. *Journal of Materials Chemistry*, 6: 1047–1053.
- Viau, G., Ravel, F., Acher, O., Fievet-Vincent F., Fievet, F., 1994. Preparation and microwave characterization of spherical and monodisperse Co₂₀Ni₈₀ particles. *Journal of Applied Physics*, 76: 6570.
- Vinayan, B. P., Nagar, R., Rajalakshmi, N., Ramaprabhu, S., 2012. Novel Platinum–Cobalt Alloy Nanoparticles Dispersed on Nitrogen-Doped Graphene as a Cathode Electrocatalyst for PEMFC Applications. *Advance Functional Materials*, 22(16): 3519-3526.

- Walter, C., Menezes, P., Driess, M., 2021. Perspective on Intermetallics Towards Efficient Electrocatalytic Water-Splitting. *Chemical Science*, 12: 863.
- Wan, X.X., Zhang, D.F., Guo, L., 2016. Concave Pt–Cu nanocuboctahedrons with high-index facets and improved electrocatalytic performance. *Crystal Engineering Communications*, 18: 3216–3222.
- Wang, A, Zhang, X.F., Jiang, L.Y., Zhang, L., Feng, J.J., 2018. Bimetallic Alloyed PtCu Nanocubic Frames with Three-Dimensional Molecular Accessible Surfaces for Boosting Oxygen Reduction and Glycerol Oxidation Reactions. *The European Society Journal for Catalysis*, 10(15): 3319-3326.
- Wang, A., Liu, L., Lin, X., Yuan, J., Feng, J., 2017. One-pot synthesis of 3D freestanding porous PtAg hollow chain-like networks as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 245: 883.
- Wang, C., Chi, M., Li, D., Strmcnik, D., van der Vliet, D., Wang, G., Komanicky, V., Chang, K.-C., Paulikas, A.P., Tripkovic, D., Pearson, J., More, K. L., Markovic, N. M., Stamenkovic, V. R., 2011. Design and Synthesis of Bimetallic Electrocatalyst with Multilayered Pt-Skin Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 133(36): 14396–14403.
- Wang, D.W., Su, D., 2014. Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*, 7: 576-591.
- Wang, G.-J., Gao, Y.-Z., Wang, Z.-B., Du, C.-Y., Wang, J.-J., Yin, G.-p.J.J.o.P.S., 2010. Investigation of PtNi/C anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 195: 185-189.
- Wang, H., Yin, S., Xu, Y., Li, X., Alshehri, A. A., Yamauchi, Y., Xue, H., Kaneti, Y. V., Wang, L., 2018. Direct fabrication of tri-metallic PtPdCu tripods with branched exteriors for the oxygen reduction reaction. *Journal of Chemistry A*, 6: 8662-8668.
- Wang, J., Wu, Z., Han, L., Lin, R., Xin, H. L., Wang, D., 2016. Hollow-Structured Carbon-Supported Nickel Cobaltite Nanoparticles as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for the Oxygen Reduction and Evolution Reactions. *Journal of ChemCatChem*, 8: 736-742.
- Wang, K., Zheng, b., Mackinder, M., Baule, N., Garrat, E., Jin, H., Schuelke, T., Fan, Q. H., 2021. Efficient electrophoretic deposition of MXene/reduced graphene oxide flexible electrodes for all-solid-state supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 33: 102070.
- Wang, L., Lin, C., Huang, D., Chen, C., Jiang, L., Wang, M., Chi, L., Shi, L., Jin, J., 2015. Optimizing the volmer step by single-layer nickel hydroxide nanosheets in hydrogen evolution reaction of platinum. *ACS Catalysis*, 5: 3801-3806.
- Wang, L., Yamauchi, Y., 2011. Strategic Synthesis of Trimetallic Au@Pd@Pt Core–Shell Nanoparticles from Poly(vinylpyrrolidone)-Based Aqueous Solution toward Highly Active Electrocatalysts. *Chemistry of Materials*, 23(9): 2457-2465.

- Wang, L.-L., Zhang, D.-F., Guo L., 2014. Phase-segregated Pt–Ni chain-like nanohybrids with high electrocatalytic activity towards methanol oxidation reaction. *Nanoscale*, 6: 4635-4641.
- Wang, M., Wang, Z., Guo, Z., Li, Z., 2011. The enhanced electrocatalytic activity and stability of NiW films electrodeposited under super gravity field for hydrogen evolution reaction. *Journal of International Hydrogen Energy*, 36(5): 3305-3312.
- Wang, M., Woo, K. –D., K,m, D. –K., 2006. Preparation of Pt nanoparticles on carbon nanotubes by hydrothermal method. *Energy Conversion and Manangement*, 47(18): 3235-3240.
- Wang, P., Jiang, K., Wang, G., Yao, J., Huang, X., 2016. Phase and interface engineering of platinum–nickel nanowires for efficient electrochemical hydrogen evolution. *Journal of Angewandte Chemie*, 128: 13051-13055.
- Wang, P., Zhang, Y., Shi, R., Wang, Z., 2018. Trimetallic PtPdCu nanowires as an electrocatalyst for methanol and formic acid oxidation. *New Jourbnal of Chemistry*, 42: 19083–19089.
- Wang, W., Li, X., He, T., Liu, Y., Jin, M., 2019. Engineering surface structure of Pt nanoshells on Pd nanocubes to preferentially expose active surfaces for ORR by manipulating the growth kinetics. *Nano Letter*, 19: 1743.
- Wang, X., Zhang, L., Wang, F., Yu, J., Zhu, H., 2020. Nickel-introduced structurally ordered PtCuNi/C as high performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Progress in Natural Science: Materials International*, 30(6): 905-911.
- Wang, Y., Zheng, Y., Huang, C. Z., Xia, Y., 2013. *Journal of American Chemical Society*, 135: 1941.
- Wang, Y., Zou, L., Huang, Q., Zou, Z., Yang, H.J.I.J.o.H.E., 2017. 3D carbon aerogel-supported PtNi intermetallic nanoparticles with high metal loading as a durable oxygen reduction electrocatalyst, 42(43): 26695-26703.
- Wang, R., Chen, Z., Hu, N., Xu, C., Shen, Z., Liu, J., 2018. Nanocarbon-based electrocatalysts for rechargeable aqueous Li/Zn-air batteries. *ChemElectroChem*, 2018: 1-5.
- Wee, J. L., Law, M. C., Chan, Y. S., Choy, S. Y., Tiong, A. N. T., 2021. The Potential of Fe-Based Magnetic Nanomaterials for the Agriculture Sector. *Chemistry Select*, 7(17): e202104603.
- Wei, C., Sun, S., Mandler, D., Wang, X., Qiao, S.Z., Xu, Z.J., 2019. Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity. *Chemical Society Reviews*. 48(9): 2518-2534.
- Wei, Y., Zhang, X., Liu, Y., Jia, C., Yang, P., 2020. Ternary PtNiCu self-assembled nanocubes for plasmon-enhanced electrocatalytic hydrogen evolution and methanol oxidation reaction in visible light. *Electrochimica Acta*, 349: 136366.
- Wendt, H., Spinace, E.V., Linardi, A.O.N.e.M., 2005. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development, *Quimica Nova*, 28(6): 1066-1075.
- West, A. R., 2014. *Solid State Chemistry and Its Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 23s.

- Westsson, E., Picken, S. J., Koper, G., 2019. The effect of lattice strain on catalytic activity. *Chemical Communications*, 55: 1338-1341.
- White, J. S., Bator, M., Hu, Y., Luetkens, H., Stahn, J., Capelli, S., Das, S., Döbeli, M., Lippert, T., Malik, V. K., Martynczuk, J., Wokaun, A., Kenzelmann, M., Niedermayer, C., Schneider, C. W., 2013. Strain-Induced Ferromagnetism in Antiferromagnetic LuMnO₃ Thin Films. *Physical Reviews Letter*, 111: 037201.
- Williams D. B., ve Carter, C. B., 2009. *Transmission Electron Microscopy a Textbook for Materials Science 3 Imaging*, 2. edition, Plenum Press, New York, NY.
- Wu, D., Shen, X., Pan, Y., Yao, L., Peng, Z., 2019. Platinum Alloy Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Advances, Challenges and Perspectives. *Chemistry of NanoMaterials*, 6: 32–41.
- Wu, D., Zhang, W., Lin, A., Cheng, D., 2020. Low Pt-Content Ternary PtNiCu Nanoparticles with Hollow Interiors and Accessible Surfaces as Enhanced Multifunctional Electrocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12: 9600-9608.
- Wu, F., Lai, J., Zhang, L., Niu, W., Lou, B., Luque, R., Xu, G., 2018. Hierarchical concave layered triangular PtCu alloy nanostructures: rational integration of dendritic nanostructures for efficient formic acid electrooxidation. *Nanoscale*, 10: 9369-9375.
- Wu, J., Zhang, J., Peng, Z., Yang, S., Wagner, F. T., 2010. Truncated Octahedral Pt₃Ni Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts. *Journal of American Chemical Society*, 132: 4984.
- Wu, W., Shen, J., Banerjee, P., Zhou, S., 2010. Core-shell hybrid nanogels for integration of optical temperature-sensing, targeted tumor cell imaging, and combined chemo-photothermal treatment. *Biomaterials*, 31(29): 7555-7566.
- Xia, B.Y., Wu, H. B., Li, N., Yan, Y., Lou, X. W., Wang, X., 2015. One-Pot Synthesis of Pt-Co Alloy Nanowire Assemblies with Tunable Composition and Enhanced Electrocatalytic Properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 54: 3797–3801.
- Xia, T., Liu, J., Wang, S., Wang, C., Sun, Y., Wang, R.J.S.C.M., 2016. Nanomagnetic CoPt truncated octahedrons: Facile synthesis, superior electrocatalytic activity and stability for methanol oxidation. *Journal of Science China Materials*, 1: 57-67.
- Xiang, D., ve Yin, L., 2012. Well-dispersed and size-tuned bimetallic PtFe_xnanoparticlecatalysts supported on ordered mesoporous carbon for enhanced electrocatalytic activity in direct methanolfuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22: 9584-9593.
- Xie, X., Sandhya, A.L.M., Piliat, L., Vorokhta, M., Matolínová, I., Khalakhan, I.J.A.C.B.E., 2023. Surface compositional dynamics in a PtNi bimetallic alloy under simulated operational conditions: Electrochemical and NAP-XPS Study. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 325: 122328.
- Xin, Y., Nagata, T., Kato, K., Shirai, T., 2022. Microwave-Assisted Synthesis of Pt Nanoparticles via Liquid-Phase Poliol Reaction for Catalytic Volatile Organic Compound Elimination. *ACS Applied Nano Materials*, 5, 3: 4305–4315.

- Xiong, X., You, C., Liu, Z., Asiri, A.M., Sun, X., 2018. Co-Doped CuO nanoarray: an efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst with enhanced activity. *ACS Sustainable Chemical & Engineering*, 6(3): 2883-2887.
- Xu, H., Feng, J., Tong, Y., Li, G., 2016. Cu₂O-Cu hybrid foams as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline media Cu₂O - Cu hybrid foams as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline media, *ACS Catalysis*, 7(2): 986-991.
- Xu, Q., Huo, W., Li, S.S., Fang, J.H., Li, L., Zhang, B., Zhang, F., Zhang, Y.X., Li, S.W., 2020. Crystal phase determined Fe active sites on Fe₂O₃ (γ - and α -Fe₂O₃) yolk-shell microspheres and their phase dependent electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 533: 147368.
- Xu, W., Lyu, F., Bai, Y., Gao, A., Feng, J., Cai, Z., Yin, Y., 2018. Porous cobalt oxide nanoplates enriched with oxygen vacancies for oxygen evolution reaction. *Nano Energy*, 43: 110-116.
- Xue, Y., Zhao, J., Huang, L., Lu, Y.-R., Malek, A., Gao, G., Zhuang, Z., Wang, D., Yavuz C. T., Lu, X., 2023. Stabilizing ruthenium dioxide with cation-anchored sulfate for durable oxygen evolution in proton-exchange membrane water electrolyzers. *Natural Communications*, 7, 14(1): 8093.
- Yan, Y., Xia, B.Y., Zhao, B., Wang, X., 2016. A review on noble-metal-free bifunctional heterogeneous catalysts for overall electrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* 4(45): 17587-17603.
- Yang, J., Su, M., Zhao, Y., Li, J., Li, M., Huang, T., 2018. Facile Microwave-Assisted Synthesis of Concave Octahedral Pt-Cu Alloy Nanocrystals and their Electrocatalytic Properties. *Chemistry of Nanomaterials for Energy*, 4(9): 909-913.
- Yang, T., Zhu, H., Wan, M., Dong, L., Zhang, M., Du, M., 2016. Highly efficient and durable PtCo alloy nanoparticles encapsulated in carbon nanofibers for electrochemical hydrogen generation. *Chemical Communications*, 52: 990-993.
- Yang, Z., Gong, H., Li, F., 2020. Formation of Pt-enriched area in acidic media at the surface of Pt-Pd-Cu nanoparticles for electro-catalysis. *Catalysis Today*, 350: 33-38.
- Yano, H., Watanabe, M., Iiyama, A., Uchida, H., 2016. Particle-size effect of Pt cathode catalysts on durability in fuel cells. *Nano Energy*, 29: 323-333.
- Yao, D., Wu, C., Yang, H., Zhang, y., Nahil, M. A., Chen, Y., Williams, P. T., Chen, H., 2017. Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of waste plastics on Ni-Fe bimetallic catalyst. *Energy Conversion Management*, 148: 692-700.
- Yao, P., Cao, J., Ruan, M., Song, P., Gong, X., Han, C., 2022. Engineering PtCu nanoparticles for a highly efficient methanol electro-oxidation reaction. *Faraday Discussions*, 233: 232-243.

- Yao, Q., Yu, Z., Chu, Y.-H., Lai, Y.-H., Chan, T.-S., Xu, Y., Shao, X., Huang, X., 2022. S incorporated RuO₂-based nanorings for active and stable water oxidation in acid. *Nano Research*, 15: 3964-3970.
- Yeo, B.S., Bell, A.T., 2011. Enhanced activity of gold-supported cobalt oxide for the electrochemical evolution of oxygen. *Journal of American Chemistry Society*, 133(14): 5587-5593.
- Yin, J., Wang, J., Li, M., Jin, C., Zhang, T., 2012. Iodine Ions Mediated Formation of Monomorphic Single-Crystalline Platinum Nanoflowers. *Chemical Materials*, 24, 14: 2645–2654.
- Yoo, T. Y., Yoo, J. M., Sinha, A. K., Bootharaju, M. S., Jung, E., Lee, H. S., Lee, B.-H., Kim, J., Antink, W. H., Kim, Y.M.J.J.o.t.A.C.S., 2020. Direct synthesis of intermetallic platinum–alloy nanoparticles highly loaded on carbon supports for efficient electrocatalysis. *Journal of American Chemical Society*, 142(33): 14190-14200.
- Yu, L., Pan, X., Cao, X., Cao, X., Hu, P., Bao, X., 2011. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: a density functional theory study. *Journal of Catalysis*, 282: 183-190.
- Yufei Zhao, B., Sun, B., Huang, X., Liu, H., Su, D., Sun, K., Wang, G., 2015. Porous graphene wrapped CoO nanoparticles for highly efficient oxygen evolution. *Journal of Material Chemistry A*, 3: 5402-5408.
- Zaera, F., 2013. Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis. *Chemical Society Reviews*, 42: 2746-2762.
- Zahid, M. U., Ali, N., Khan, W.A., 2017. Effect of operating parameters on bio-oil yield from pyrolysis of waste tyres in lab scale fixed bed reactor NFC-IEFR *Journal of Engineering and Scientific Research*, 5: 6–9.
- Zamanpour, M., Chen, Y., Hu, B., Carroll, K., Huba, Z. J., Carpenter, E. E., Lewis, L. H., Harris, V. G., 2012. Large-scale synthesis of high moment FeCo nanoparticles using modified poliol synthesis. *Journal of Applied Physics*, 111: 07B528.
- Zeng, M., Li, Y., 2015. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Material Chemistry A*, 3: 14942–14962.
- Zeng, Y., Li, Z., Ma, M., Zhou, S., 2000. In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of NiMo alloys. *Electrochemical Communications*, 2(1): 36-38.
- Zeradjanin, A.R., Grote, J.P., Polymeros, G., Mayrhofer, K.J.J., 2016. A critical Review on hydrogen evolution electrocatalysis: Re-exploring the volcano-relationship. *Electroanalysis*, 28(10): 2256-2269.
- Zeradjanin, A.R., Topalov, A.A., Overmeere, Q.V., Cherevko, S., Chen, X.X., Ventess, E., Schuhmann, W., Mayrhofer, K.J.J., 2014. Rational design of the electrode morphology for oxygen evolution-enhancing the performance for catalytic water oxidation. *RSC Advances*, 4(19): 9579-9587.

- Zettsu, N., McLellan, J. M., Wiley, B., Yin, Y., Li, Z.-Y., Xia, Y., 2006. Synthesis, Stability, and Surface Plasmonic Properties of Rhodium Multipods, and Their Use as Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Angewandte Chemie International Edition*, 118(8): 1310-1314.
- Zhan, G., Yao, Y., Quan, F., Gu, H., Liu, X., & Zhang, L. 2022. D-band frontier: A new hydrogen evolution reaction activity descriptor of Pt single-atom catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, 72: 203–209.
- Zhang, C., Hwang, S. Y., Trout, A., Peng, Z., 2014. Solid-State Chemistry-Enabled Scalable Production of Octahedral Pt–Ni Alloy Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of American Chemical Society*, 136: 7805-7808.
- Zhang, C., Sandorf, W., Peng, Z., 2015. Octahedral Pt₂CuNi Uniform Alloy Nanoparticle Catalyst with High Activity and Promising Stability for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis*, 5(4): 2296–2300.
- Zhang, G. -R., Wöllner, S. J. A. C. B. E., 2018. Hollowed structured PtNi bifunctional electrocatalyst with record low total overpotential for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 222: 26–34.
- Zhang, G., Li, Y., Xiao, X., Bai, Y., Xue, H.-G., Pang, H., Tian, Z., Qiang, X., 2021. In situ anchoring polymetallic phosphide nanoparticles within porous prussian blue analogue nanocages for boosting oxygen evolution catalysis. *Nano Letter*, 21(7): 3016–3025.
- Zhang, H., Guo, X., Liu, W., Wu, D., Cao, D., Cheng, DJJoC, 2023. Regulating surface composition of platinum-copper nanotubes for enhanced hydrogen evolution reaction in all pH values. *Journal of colloid interface science*, 629: 53-62.
- Zhang, J.-J., 2008. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Electrocatalyst Layers: Fundamentals and Applications; Springer.
- Zhang, L., Li, H., Zhang, J., 2014. Kinetics of oxygen reduction reaction on three diferent Pt surfaces of Pt/C catalyst analyzed by rotating ring-disk electrode in acidic solution. *Journal of Power Sources*, 255: 242-250.
- Zhang, P., Dai, X.i Zhang, X., Chen, Z., Yang, Y., Sun, H., Wang, X., Wang, H., Wang, M., Su, H., Li, D., Li, X., 2015. One-Pot Synthesis of Ternary Pt–Ni–Cu Nanocrystals with High Catalytic Performance. *Chemistry of Materials*, 27(18): 6402-6410.
- Zhang, S.Y., Zhu, H.L., Zheng, Y.Q., 2019. Surface modification of CuO nanoflake with Co₃O₄ nanowire for oxygen evolution reaction and electrocatalytic reduction of CO₂ in water to syngas. *Electrochimica Acta*, 299: 281-288.
- Zhang, X.-F., Wang, A.-J., Zhang, L., Yuan, J., Li, Z., Feng, J.-J.J.A.A.E.M., 2018. Solvothermal synthesis of monodisperse PtCu dodecahedral nanoframes with enhanced catalytic activity and durability for hydrogen evolution reaction. *ACS Applied Energy Materials*, 1(9): 5054-5061.

- Zhang, Y., Grass, M. E., Huang, W., Somorjai, G. A., 2010. Seedless Polyol Synthesis and CO Oxidation Activity of Monodisperse (111)- and (100)-Oriented Rhodium Nanocrystals in Sub-10 nm Sizes. *Langmuir*, 26(21): 16463–16468.
- Zhao, B. Y., Sun, B., Huang, X., Liu, H., Su, D., Sun, K., Wang, G., 2015. Porous graphene wrapped CoO nanoparticles for highly efficient oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 3: 5402–5408.
- Zhao, Q., Yan, Z., Chen, C., Chen, J., 2017. Spinels: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond. *Chemical Reviews*, 117(15): 10121–10211.
- Zhao, X., Chen, S., Fang, Z., Ding, J., Sang, W., Wang, Y., Zhao, J., Peng, Z., Zeng, J., 2015. Octahedral Pd@Pt_{1.8}Ni Core–Shell Nanocrystals with Ultrathin PtNi Alloy Shells as Active Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 137(8): 2804–2807.
- Zhou, W., Jia, J., Lu, J., Yang, L., Hou, D., Li, G. Chen, S., 2016. Recent developments of carbon-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Nano Energy*, 28: 29–43.
- Zhu, J., Jia, J., Kwong, F. L., Leung, D. H., Tjong, S. C., 2012. Synthesis of multiwall carbon nanotubes from bamboo charcoal and the roles of minerals in their growth. *Biomass and Bioenergy*, 36: 12–9.
- Zhu, J., Xie, M., Chen, Z., Lyu, Z., Chi, M., Jin, W., 2020. Pt-Ir-Pd trimetallic nanocages as a dual catalyst for efficient oxygen reduction and evolution reactions in acidic media. *Journal of Advanced Energy Materials*, 10: 1904114.
- Zhuang, Y., Chou, J. -P., Liu, P. -Y., Chen, T. -Y., Kai, J. -J., Hu, A., Chen, H. -Y. T. 2018. Pt₃ clusters-decorated Co@Pd and Ni@Pd model core–shell catalyst design for the oxygen reduction reaction: A DFT study. *Journal of Material Chemistry A*, 6: 23326–23335.
- Zou, X., Huang, X., Goswami, A., Silva, R., Sathe, B. R., Mikmeková, E., Asefa, T., 2014. Cobalt-embedded nitrogen-rich carbon nanotubes efficiently catalyze hydrogen evolution reaction at all pH values. *Journal of Angewandte Chemie*, 126: 4461–4465.

ÖZGEÇMİŞ

İlknur BALDAN IŞIK, İlk ve Orta eğitimini Mersin’de tamamladı. 2007 yılında Atayurt Gazi Çok Programlı Lisesinden mezun oldu. Üniversite eğitimini 2013 yılında, Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Ana Bilim Dalında tamamladı. 2014 yılında Yüksek Lisansına başladı. 2025 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Katı Hal Fiziği alanında Doktorasını tamamladı.

