



Spinel Yapıda Yeni Nano-Katalizörlerin Sentezi ve Temiz Enerji Üretimi İçin Suyun Yükseltgenmesindeki Kullanımlarının İncelenmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 117Z384

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Emren Nalbant Esentürk

Araştırmacı:

Prof. Dr. Ahmet M. Önal

Bursiyerler:

Asude Çetin

Rahime Yağmur Ağcalı

İzel Aksoy

EKİM 2019
ANKARA

ÖNSÖZ

Günümüzde teknolojiye paralel olarak hızla artan enerji ihtiyacı ucuz, yenilenebilir, doğa dostu enerji kaynaklarının keşfini zorunlu kılmıştır. Bu sebeple, bilim insanları bu önemli soruna çözüm bulabilmeye yönelmişlerdir. Bu küresel akım doğrultusunda, doğada bol bulunan kaynakların enerji üretiminde kullanılabilirliği üzerine olan çalışmalar ivme kazanmıştır. Bunlar içerisinde, suyun ayrışmasından elde edilecek hidrojenin enerji üretimindeki aktif rolü büyük ilgi çekmektedir. Fakat bu ayrışmadaki yarı-tepkimelerden biri olan suyun yükseltgenmesi, elektrokimyasal olarak zor, çok enerji gerektiren ve dolayısıyla ağır yürüyen bir tepkimedir. Bu sebeple, bu basamağı hızlandıracak katalizör sistemlerinin üretilmesi oldukça aktif ve üretken bir araştırma alanı haline gelmiştir.

Katalitik olarak suyun yükseltgenmesinde aşılması gereken iki temel güçlük; kullanılacak katalizörün, tepkimenin sonuçlanması için gerekli olan aşırı gerilimi azaltabilmesi ve doğada bol bulunan elementlerden ekonomik olarak elde edilebilmesidir. Bu temel güçlükleri aşabilmek için araştırmacılar yoğun bir şekilde çalışmakta, farklı bakış açılarıyla tasarlanmış yeni katalizörler üretmektedirler. Fakat şu ana kadar genellikle en başarılı sonuçlar doğada az bulunan Platin gurubu elementlerden oluşan katalizörler ile elde edilmiştir. Bu nedenle, maliyeti düşürürken performansından ödün vermeyecek olan katalizör sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu amaç doğrultusunda geliştirilen her yeni katalizör sisteminin ve elde edilen her başarılı sonucun enerji üretimindeki sorunların çözümüne büyük katkıları olacağı düşünülmektedir.

Bu proje çerçevesinde doğada bol bulunan metalleri içeren bimetalik yapıda metal oksit nanomalzemeler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve suyun elektrokimyasal yükseltgenmesi tepkimesindeki etkinlikleri incelenmiştir. Proje kapsamında sentezlenen düşük maliyetli yeni katalizör sistemleri suyun ayrıştırılması uygulamasının yanı sıra süperkapasitörler ve bataryalar gibi diğer uygulama alanlarında da kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Bu sebeplerden dolayı, bu yeni yapıların katalizör sistemleri geliştirilmesi araştırma alanındaki ilerlemelere olduğu kadar dünyadaki ve ülkemizdeki yenilenebilir enerji arayışlarına da katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.



Proje kapsamında farklı element bileşimlerinde ve morfolojilerde metal oksit nanomalzemeler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve suyun elektrokimyasal yükseltgenmesi tepkimesindeki etkinlikleri incelenmiştir.

Proje çalışmalarında hem bilgi birikimi hem de tecrübeleriyle bizlere destek ve yardımcı olan Prof. Dr. Ahmet Muhtar Önal'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, projenin başarılı bir şekilde sonuçlanmasında gösterdiği gayretli çalışmalarından dolayı bursiyerlere teşekkür ederim.

117Z384 numaralı bu projeyi "1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı" bünyesinde destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)' na teşekkür ederim. Ayrıca, proje alt yapı desteği için ODTÜ BAP ve Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

Kimya-Biyoloji Araştırma Destek Grubu çalışanlarına, proje başvurusunu ve raporlarını değerlendiren bilim insanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Doç. Dr. Emren Nalbant Esentürk

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTELERİ	iv
TABLO LİSTELERİ.....	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1 GİRİŞ	i
2 LİTERATÜR ÖZETİ	iii
3 GEREÇ VE YÖNTEM	xv
3.1 Sentez Çalışmaları	xv
3.1.1 Önerilen CuCr_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları	xv
3.1.2 Önerilen FeCr_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları	xv
3.1.3 Önerilen CuMn_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları	xv
3.1.4 Önerilen FeMn_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları	xvi
3.1.5 Önerilen CuCo_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları	xvi
3.1.6 Önerilen CrCo_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları	xvi
3.1.7 Önerilen CuFe_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları	xvii
3.1.8 Önerilen CrFe_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları	xvii
3.1.9 Önerilen MgCo_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları	xviii
3.2 Karakterizasyon Çalışmaları	xviii
3.3 Elektrotların hazırlanması	xix
3.4 Elektrokimyasal Ölçümler	xix
4 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	xxii
4.1 Önerilen CuCr_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışması sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi	xxii
4.2 Önerilen FeCr_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışması sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi	xxvii
4.3 Önerilen CuMn_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışması sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi.....	xxxii
4.4 Önerilen FeMn_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi	xxxv
4.5 Önerilen CuCo_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi	xlvi
4.6 Önerilen CrCo_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi	xlxi
4.7 Önerilen CuFe_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi	lix
4.8 Önerilen CrFe_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi	lxiii
4.9 Önerilen MgCo_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi	lxx
5 SONUÇ.....	lxxxi
KAYNAKÇA.....	lxxxv

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. Suyun elektrokimyasal yükseltgenmesinin şematik gösterimi.....v	v
Şekil 2. Suyun metal oksit katalizörler tarafından yükseltgenme mekanizmaları a) Suyun nükleofilik saldırısı, b) simetrik oksil radikal kenetlenmesi, c) asimetrik oksil radikal kenetlenmesi (Sala v.d., 2014).viii	viii
Şekil 3. Bakır krom oksit malzemesinin (a-c) TEM görüntüleri ve (d) EDX spektrumuxxii	xxii
Şekil 4. Bakır krom oksit malzemesinin XRD deseni.....xxiii	xxiii
Şekil 5. Bakır krom oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Cu 2p, c) Cr 2p, d) O 1s XPS spektrumlarıxxiv	xxiv
Şekil 6. CuCr-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş (a) doğrusal tarama grafiği, (b) Tafel eğrisi.xxv	xxv
Şekil 7. CuCr-GCE'un başlangıç potansiyel değerinde Nyquist eğrisi.....xxvi	xxvi
Şekil 8. CuCr-GCE'un 1 M KOH ortamında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizi öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri. Ekdeki şekil elektroliz sırasında akım yoğunluğunun zamana karşı değişimini göstermektedir.....xxvii	xxvii
Şekil 9. Bakır mangan oksit malzemesinin (a-c) SEM görüntüleri ve (d) EDX spektrumu .xxviii	xxviii
Şekil 10. Demir krom oksit malzemesinin XRD deseni.....xxviii	xxviii
Şekil 11. Demir krom oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Fe 2p, c) Cr 2p, d) O 1s XPS spektrumlarıxxix	xxix
Şekil 12. FeCr-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş (a) doğrusal tarama grafiği, (b) Tafel eğrisi.xxxi	xxxi
Şekil 13. Bakır mangan oksit malzemesinin (a-c) SEM görüntüleri ve (d) EDX spektrumu xxxii	xxxii
Şekil 14. Bakır mangan oksit malzemesinin XRD deseni.....xxxiii	xxxiii
Şekil 15. Bakır mangan oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Cu 2p, c) Mn 2p, d) O 1s XPS spektrumlarıxxxiii	xxxiii
Şekil 16. CuMn-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş (a) doğrusal tarama grafiği, (b) Tafel eğrisi.xxxv	xxxv
Şekil 17. Sol-jel metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin (a-d) SEM görüntüleri ve (e) EDX spektrumu.xxxvi	xxxvi
Şekil 18. Sol-jel metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin XRD deseni ...xxxvii	xxxvii
Şekil 19. Hidrotermal metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin (a-c)SEM görüntüleri ve (d) EDX spektrumu.xxxviii	xxxviii
Şekil 20. Hidrotermal metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin farklı büyütme derecelerindeki TEM görüntüleri.....xxxviii	xxxviii

Şekil 21. Hidrotermal metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin XRD deseni.	xxxix
Şekil 22. Hidrotermal metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Fe 2p, c) Mn 2p, d) O 1s XPS spektrumları.	xl
Şekil 23. FeMn-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş (a) doğrusal tarama grafiği, (b) Tafel eğrisi.	xli
Şekil 24. FeMn-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş (a) doğrusal tarama grafiği, (b) Tafel eğrisi.	xliii
Şekil 25. FeMn-FTO'nun 0.1 M KOH ortamında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizi öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri. Ekdeki şekil elektroliz sırasında akım yoğunluğunun zamana karşı değişimini göstermektedir.	xliv
Şekil 26. FeMn-FTO'nun farklı aşırıgerilimlerdeki Nyquist grafikleri.	xliv
Şekil 27. Bakır kobalt oksit malzemesinin (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX spektrumu.	xlvi
Şekil 28. Bakır kobalt oksit malzemesinin XRD deseni	xlvi
Şekil 29. Bakır kobalt oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Cu 2p, c) Co 2p, d) O 1s XPS spektrumları	xlvi
Şekil 30. CuCo-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş (a) doğrusal tarama grafiği, (b) Tafel eğrisi.	xlix
Şekil 31. Krom kobalt oksit (sol-jel) malzemesinin (a) SEM görüntüleri ve (b) EDX spektrumu	l
Şekil 32. Krom kobalt oksit (sol-jel) malzemesinin XRD deseni.	l
Şekil 33. Krom kobalt oksit (sol-jel) malzemesinin (a) genel tarama, (b) Cu 2p, (c) Co 2p, (d) O 1s XPS spektrumları.	li
Şekil 34. Krom kobalt oksit (hidrotermal) nanomalzemesinin (a-c) SEM, (d-f) TEM görüntüleri ve (g) EDX spektrumu.	liii
Şekil 35. Krom kobalt oksit (hidrotermal) malzemesinin XRD deseni.	liv
Şekil 36. Krom kobalt oksit (hidrotermal) malzemesinin (a) genel tarama, (b) Cu 2p, (c) Co 2p, (d) O 1s XPS spektrumları.	liv
Şekil 37. CrCo (sol-jel)-GCE ve Ru-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş (a) doğrusal tarama grafiği, (b) Tafel eğrisi.	lvi
Şekil 38. CrCo (hidrotermal)-GCE ve Ru-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş (a) doğrusal tarama grafiği, (b) Tafel eğrisi.	lvii
Şekil 39. CrCo (sol-jel)-GCE'un 1 M KOH ortamında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizi öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri. Ekdeki şekil elektroliz sırasında akım yoğunluğunun zamana karşı değişimini göstermektedir.	lviii
Şekil 40. Bakır demir oksit malzemesinin (a) SEM resimleri ve (b) EDX spektrumu.	lix
Şekil 41. Bakır demir oksit malzemesinin XRD deseni.	lx

Şekil 42. Bakır demir oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Cu 2p, c) Fe 2p, d) O 1s XPS spektrumları	lxi
Şekil 43. CuFe-FTO'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş (a) doğrusal tarama grafiği, (b) Tafel eğrisi.	lxii
Şekil 44. Krom demir oksit malzemesinin (a) SEM, (b) TEM görüntüleri ve (c) EDX spektrumu.	lxiv
Şekil 45. Krom demir oksit malzemesinin XRD deseni.....	lxiv
Şekil 46. Krom demir oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Cr 2p, c) Fe 2p, d) O 1s XPS spektrumları	lxvi
Şekil 47. CrFe-FTO'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş (a) doğrusal tarama grafiği, (b) Tafel eğrisi.	lxvii
Şekil 48. CrFe-FTO'nun 0.1 M KOH ortamında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizi öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri. Ekdeki şekil elektroliz sırasında akım yoğunluğunun zamana karşı değişimini göstermektedir.	lxviii
Şekil 49. CrFe-FTO'nun farklı aşırıgerilimlerdeki Nyquist grafikleri.	lxix
Şekil 50. Üre-magnezyum kobalt oksit malzemesinin a,b) SEM resimleri (farklı oranlarda büyütülerek); c,d) TEM resimleri (farklı oranlarda büyütülerek) ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) ve e) EDX spektrumu.....	lxxi
Şekil 51. NTA-magnezyum kobalt oksit malzemesinin a,b) SEM resimleri (farklı oranlarda büyütülerek), c,d) TEM resimleri (farklı oranlarda büyütülerek) and seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) and e) EDX spektrumu.	lxxii
Şekil 52. (a) Üre-magnezyum kobalt oksit, (b) –NTA-magnezyum kobalt oksit malzemelerinin XRD deseni.	lxxiii
Şekil 53. Üre-magnezyum kobalt oksit, (b) –NTA-magnezyum kobalt oksit malzemelerinin (a,d) Mg 2p, (b,e) Co2p, (c,f) O1s XPS spektrumları.	lxxiv
Şekil 54. MgCo-GCE, Co-GCE ve Ru-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş (a) doğrusal tarama grafiği, (b) Tafel eğrisi.	lxxvi
Şekil 55. a) U-MgCo-GCE b) NTA-MgCo-GCE'un farklı aşırıpotansiyellerdeki (düz çizgiler deneysel sonuçları, kesikli çizgiler fit edilmiş Nyquist grafikleridir) Nyquist grafikleri.	lxxviii
Şekil 56. a) U-MgCo-GCE b) N-MgCo-GCE'un 0.1 M KOH ortamında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizi öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri. Ekdeki şekil elektroliz sırasında akım yoğunluğunun zamana karşı değişimini göstermektedir.	lxxix



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1. Proje kapsamında sentezlenmiş malzemelerin SEYT performanslarının özeti. ...lxxxii

ÖZET

Bu proje kapsamında doğada bol bulunan, kararlılıkları ve katalizör etkinlikleri yüksek olduğu bilinen metallerden oluşan farklı morfolojilere sahip (küresel, çubuk, düzlemsel) nanomalzemeler sentezlenmiştir. MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}$), MMn_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}$), MCo_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Cr}$ ve Mg), FeMnO_3 , CuFe_2O_4 ve CrFeO_3 yapılarındaki bu nanomalzemelerin sentezleri sol-jel ve/veya hidrothermal metodları ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu yeni malzemelerin morfolojik, yapısal ve kimyasal özellikleri TEM, SEM, EDX, XRD, XPS, ICP-OES ve BET gibi analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Daha sonra bu malzemelerin suyun elektrokimyasal olarak yükseltgenmesindeki katalitik etkinlikleri alkali ortamda incelenmiştir. Bu incelemeler sırasında anot olarak GC veya FTO elektrotlar üzerine sentezlenen katalizörlerin aktarılmasıyla elde edilmiş olan modifiye elektrotlar kullanılmıştır. Sonuçlar modifiye elektrotlar kullanılarak elde edilen polarizasyon eğrileri incelenerek irdelenmiştir. Polarizasyon eğrilerinden katalizörün etkinliği hakkında değerli bilgiler veren başlangıç potansiyeli, aşırıpotansiyel, tafel eğimi ve TOF gibi değerler hesaplanmıştır. Daha sonra, elde edilen sonuçlar boş elektrot ve RuO_2 modifiye edilmiş elektrot'dan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Bu değerlendirmeler sonucunda ümit vaat eden malzemeler için daha detaylı elektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, malzemelerin kararlılıklarının incelenmesi ve ESI incelemelerini içermektedir. Tüm bu değerlendirmeler sonucunda suyun yükseltgenme tepkimesinde etkin ve kararlı malzemeler elde edildiği gözlenmiştir. Bu projeden elde edilen başarılı sonuçların, kararlı ve etkin katalizör sistemleri kütüphanesinin geliştirilmesine katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Enerji, hidrojen üretimi, suyun yükseltgenmesi, metal oksit nanoparçacıklar, elektrokatalizör.

ABSTRACT

In this project, new nanomaterials with different morphologies (i.e. spherical, wire, plate) have been synthesized from metals that are earth abundant, stable and known to be catalytically active. The nanomaterials in MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}$), MMn_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}$), MCo_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Cr ve Mg}$), FeMnO_3 , CuFe_2O_4 and CrFeO_3 structures were synthesized by simple sol-gel and/or hydrothermal methods. The morphologic, structural and chemical properties of these new nanomaterials were characterized by various analytical techniques such as TEM, SEM, EDX, XRD, XPS, ICP-OES and BET. Then, their catalytic performance in electrochemical water oxidation reaction were investigated in alkaline medium. GC and FTO electrodes which are modified with synthesized nanomaterials were used as anode in this investigation. The results were evaluated by studying recorded polarization curves. The onset potential, overpotential, Tafel slope and TOF values, which are very valuable to evaluate the catalyst performance were obtained from the polarization curves. Then the results were compared with the ones obtained from empty (non-modified) electrodes and benchmark RuO_2 . The nanomaterials with very promising results were further evaluated electrochemically with ESI and stability tests. All these thorough investigation demonstrated that stable and active catalysts have been synthesized for electrochemical oxidation of water oxidation. The successful results obtained in the course of this project study are believed to contribute to the development of the library of stable and active catalyst systems.

Keywords: Energy, hydrogen production, water oxidation, metal oxide nanoparticles, electrocatalysis.

1 GİRİŞ

Fosil yakıtların gün geçtikçe azalması ve kullanımından kaynaklı çevresel endişelerin artması, kolay erişilebilen, yenilenebilir, ucuz, temiz ve güvenli enerji kaynaklarına olan talebi önemli ölçüde arttırmıştır. Hidrojen ise enerji taşıyıcı olarak fosil yakıtları ve nükleer enerji gibi diğer riskli kaynakların kullanımına önemli bir alternatiftir. Ayrıca, su gibi doğada bol miktarda bulunan, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilme avantajına sahiptir. Bu sebeple, geleceğin “sürdürülebilir yakıt”ı olarak tanımlanan moleküler hidrojenin suyu ayrıştırarak elde edilmesi, son yıllarda artan ilgi odağı ve aktif bir araştırma alanı haline gelmiştir.

Oldukça zor olmasına karşın, hidrojen eldesinde suyun elektrokimyasal yolla ayrıştırılması yoğun ilgi görmektedir. Suyun ayrışmasındaki en önemli problemlerden biri, suyun yükseltgenmesinin gerçekleştiği anot yarı tepkimesinin yavaşlığından kaynaklanmaktadır. Bu yarı tepkimenin başarılı bir şekilde tamamlanması, termodinamik olarak oldukça kararlı su molekülünün ayrışmasını sağlamak için önemli bir adım olarak görülmektedir. Fakat bu tepkime çok sayıda elektron transferi ve proton ayrışması için yüksek aşırıgerilim gerektirmektedir. Uygun katalizörlerin kullanılması, uygulanan aşırıgerilimi mümkün olan en az değere düşürme potansiyelini sunmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar, suyun yükseltgenmesinde kullanılmak üzere çoklu yükseltgenme döngülerinde dayanıklı ve asgari düzeyde aşırıgerilim gerektiren yeni katalizör sistemlerinin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yürütmektedirler. Potansiyel katalizörler içinde metal oksitler, bu zorlu işlemdeki engelleri aşmak için öne çıkan tercihlerden biridir. Fakat şu ana kadar en etkin ve yaygın kullanılan katalizörler, pahalı ve nadir bulunan metallerin oksitleridir. Daha ekonomik ve etkin katalizör sistemleri üretilmesi konsundaki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Metal oksit katalizörler şu ana kadar film, nano-parçacık (örn. küresel, çubuk, tel) gibi çeşitli morfolojilerde üretilmişlerdir. Bu yapılar içinde özellikle nanoboyutta olanlar, büyük yüzey alanlarına ve dolayısıyla daha yüksek katalitik etkinliğe sahip olma potansiyelleri sebebiyle oldukça dikkat çekmektedirler. Son yıllarda özellikle bimetalik spinel yapısındaki nanoparçacıkların suyun yükseltgenmesindeki kullanımları oldukça ilgi çekmektedir. Spinel yapıların farklı metal bileşimleri ile elde edilebilme imkânı sunmaları, katalizör uygulamalarındaki kararlılıkları ve yüksek etkinlik göstermeleri bu ilginin en önemli sebepleridir. Suyun yükseltgenmesinde spinel yapıdaki nanoparçacıkların kullanılması, oldukça verimli bir araştırma alanının yeni gelişmekte olan dalıdır. Bu nedenle, çok sayıda yeni katalizör tasarım olasılıklarının keşfedilmesine olanak sağlamaktadır.

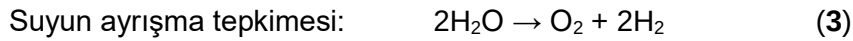
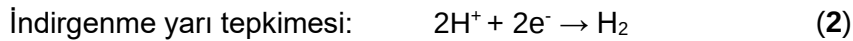
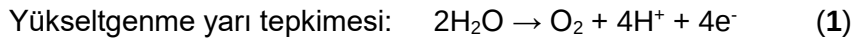
Bu önemli faktörler göz önüne alınarak tasarlanmış olan projede öncelikli amaç yeni katalizör sistemleri geliştirilmesi olmuştur. Daha detaylı olarak, proje suyun yükseltgenme tepkimesinde kullanılmak üzere yeni heterojen katalizörlerin sentez ve karakterizasyonları ve

son olarak katalitik etkinliklerinin elektrokimyasal yöntemlerle araştırılması amaçlanmıştır. Hedef katalizörler, bimetal oksit nanoparçacıklardan oluşmaktadır. Geçiş ve/veya ana grup metalleri içeren yeni katalizörlerin hazırlanması, suyun yükseltgenme tepkimesinde kullanılmak üzere çok sayıda katalizör seçeneği sunmaktadır. Bu proje kapsamında ise doğada bol bulunan, kararlılıkları ve katalizör etkinlikleri yüksek olduğu bilinen metallerden oluşan $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Fe}$), MMn_2O_4 ($M = \text{Cu}, \text{Fe}$), MCo_2O_4 ($M = \text{Cu}, \text{Cr}$ ve Mg), FeMnO_3 , CuFe_2O_4 ve CrFeO_3 yapılarında, küresel veya çubuk şekillerindeki nanomalzemeler sentezlenmiş ve katalizör olarak kullanılmıştır. Bu projeden elde edilmiş olan başarılı sonuçların, kararlı ve etkin katalizör sistemlerinin geliştirilmesine katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

2 LİTERATÜR ÖZETİ

Gelecekte yaşanabilecek enerji krizi konusundaki endişeler, araştırmaların yeni enerji kaynaklarının bulunması ve geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmasına yol açmıştır. Fosil yakıtlarının yoğun kullanımı sonucu açığa çıkan sera gazlarının Dünya'nın iklimine olan etkileri de göz önünde bulundurulduğunda, çevresel olarak sürdürülebilir ve aynı zamanda yaygın kullanım potansiyeline sahip alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır (Balzani vd., 2008; Inoue vd., 2011; Kuznetsov ve Edwards, 2010; Lubitz vd., 2008; Schlögl, 2010). Bu sebeple, yenilenebilir enerji kaynakları oldukça umut vaatetmektedir. Ancak bu kaynakların küresel ölçekte kullanılabilmesi için öncelikle bazı sorunlar ele alınmalıdır (Lewis ve Nocera, 2006). Bunlardan en önemlisi, rüzgâr ve güneş enerjisi de dâhil olmak üzere bu kaynaklardan elde edilen enerjinin depolanması için güvenilir bir yöntemin eksikliğidir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin kimyasal bağlar aracılığıyla depolanması, bu sorunu aşmak için yürütülen önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir (Faunce vd., 2013).

Hidrojen gazı, hem barındırdığı yüksek enerji hem de yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilir olması sebebiyle enerji taşıyıcı olarak araştırmacıların odak noktası haline gelmiştir. Kolay erişilebilir ve dolayısıyla daha ucuz olan su, hidrojen eldesinde önemli bir hammaddestir. Suyun dört elektronlu bir işlem olan yükseltgenme tepkimesi sonucunda elde edilen protonların daha sonra indirgenerek hidrojen gazı açığa çıkardığı ayrışma tepkimesi, hidrojen eldesi için oldukça bilinen bir tepkimedir ((1)-(3) numaralı denklemlerle özetlenmiştir) (Singh ve Spiccia, 2013).



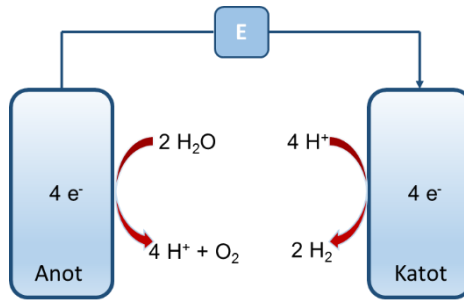
Suyun ayrışması, özellikle yükseltgenme yarı tepkimesi termodinamik ve kinetik olarak zahmetli bir işlemdir. Tepkimenin gerçekleşmesi için yüksek enerji gerekmektedir. Bu güçlüğü aşmak uygun katalizörlerin kullanımıyla mümkündür. Doğada, suyun yükseltgenme tepkimesinde oldukça etkin olduğu bilinen ve yaygın olarak çalışılan katalizör sistemi, bitkilerdeki fotosistem 2' de yer alan oksijen merkezidir ("oxygen evolution center"). Bu merkezde suyun yükseltgenmesi Mn_4CaO_5 kümelerinde gerçekleşmektedir. Doğadaki bu yapıdan ilham alınarak yürütülen çalışmalar, kararlı ve aktif katalizörlerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. Böylece, suyun yükseltgenme tepkimesini daha hızlı ve yüksek verimlerde gerçekleştirecek diğer geçiş elementlerini içeren yeni katalizörlerin sentezi ve etkinliklerinin incelenmesi hızla gelişen araştırma alanı olmuştur (Bofill vd., 2015).

Suyun yükseltgenme tepkimesi üç temel yöntemle çalışılabilir. Bunlardan ilki, harcanır (sacrificial) malzemelerin yardımıyla suyun yükseltgenmesini içeren kimyasal yöntemdir. Bu yöntemde geçiş metalleri, harcanır kimyasallar sayesinde aktif (yükseltgenmiş) hale gelmektedir. Sonrasında aktiflenmiş metaller suyu yükseltgeyerek oksijen çıkışını sağlamaktadır. Hipoklorit (ClO^-), peroksimonosülfat (HSO_5^-), sodyum periyodat (NaIO_4), seryum amonyum nitrat (CAN , $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (bpy: 2,2'-bipiridin) bu tepkimede sıkça kullanılan yardımcı yükseltgen kimyasallardır. Bu yöntemin katalizörün performansını tayin etmede basit ve hızlı bir yol olmasının yanı sıra bir takım sınırlayıcı etkileri de bulunmaktadır. Kullanılan harcanır yükseltgenler tepkime sırasında tersinmez olarak kullanılmakta, dolayısıyla açığa çıkan oksijen gazında bir oksijen atomunun bu kimyasaldan geldiği ihtimalini doğurmaktadır. Aynı zamanda, tepkime şartlarına bağlı olarak (örn. yüksek asidik ortamda) harcanır yükseltgenler katalizörü bozarak etkinliğinin azalmasına yol açmakta ya da farklı yapıda bir katalizöre dönüştürmesine sebep olmaktadır (Bofill vd., 2015; Singh ve Spiccia, 2013). Katalizöre oranla çok daha fazla miktarda kullanılan bu yükseltgenler, katalizörün kararlılığı üzerine etki ederek sonuçların değerlendirilmesinde sıkıntı yaratmaktadır.

Suyun yükseltgenme tepkimesinin çalışıldığı ikinci yöntem de fotoelektrokimyasal yöntemdir. Işık enerjisinden faydalanılarak katalizörler aktif hale getirilir ve suyun yükseltgenmesi sağlanır. Bu yöntemde metal-yarı iletken kompozitler (örn. Pt/TiO_2) kullanılabilir (Kanazawa ve Maeda, 2017). Bu sistemde yarı iletken malzeme fotokatalizör, metal bileşen ise ko-katalizör olarak adlandırılmaktadır. Kuşak aralığından (band gap) daha yüksek enerjiye sahip bir foton ($h\nu > E_{\text{gap}}$) gönderildiğine, fotokatalizörün değerlik kuşağından (valance band) bir elektron koparak iletim kuşağına (conduction band) taşınmakta ve (-) yüklü elektron - (+) yüklü delik çiftleri oluşmaktadır. Su, fotokatalizörün yüzeyindeki (+) yüklü deliklere tutunarak yükseltgenirken, ko-katalizöre taşınan elektronlar sayesinde protonlar indirgenmektedir. Suyun fotokimyasal yükseltgenmesinde metal-yarı iletken kompozitlerin yanı sıra ışığa duyarlı kimyasal (örn. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$), moleküler katalizör ve harcanır elektron alıcısı (örn. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ (phen:fenantrolin)) içeren üç bileşenli sistemler de kullanılabilir. Işığa duyarlı malzeme ışık enerjisiyle uyarıldıktan sonra harcanır elektron alıcısına elektron geçisi gerçekleşmektedir. Yükseltgenmiş ışığa duyarlı malzeme katalizörü aktif hale getirerek katalitik döngüyü başlatmaktadır. Ancak bu işlemler sırasında açığa çıkan reaktif singlet oksijen sebebiyle ışığa duyarlı malzemenin kararlılığı etkilenebilmektedir (Singh ve Spiccia, 2013). Suyun fotoelektrokimyasal olarak yükseltgenmesi üzerine ülkemizde az sayıda da olsa çalışmalar yürütülmektedir. Bunlara örnek olarak, üzeri gümüş nanoyapılar ile kaplı olan ZnO nanotellerinin suyun fotoelektrokimyasal yükseltgenmesindeki etkinliğinin incelenmesi

verilebilir (Komurcu vd., 2016). Bir diğer örnek ise üzerine Fe, Cr, Ni, ve Pt eklenmiş azot içeren titanyum dioksit (N-TiO₂) tozlarının yine suyun yükseltgenmesinde fotokatalizör olarak kullanılmasıdır (Selcuk vd., 2012).

Kimyasal ve fotoelektrokimyasal metodların yanısıra kullanılabilecek diğer bir yöntem de suyun elektrokimyasal yükseltgenmesidir (Şekil 1). Bu yöntemde katalizörler anot malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Elektrokimyasal yöntemin en önemli avantajı, çalışılan sistemlerin güneşten yakıt eldesi için kullanılan koşullarla benzerlik göstermesidir (Parent ve Sakai, 2014). Bu da fotoelektrokimyasal ve/veya elektrokimyasal yolla suyun yükseltgenmesi için geliştirilecek olan daha karmaşık sistemlerin etkinliklerinin pratik bir şekilde test edilmesine imkân sağlamaktadır. Bu sebeple, elektrokimyasal yöntemle etkinlikleri kanıtlanmış kararlı yapıdaki katalizör sistemleri, güneşten yakıt eldesi için geliştirilecek olanlar için ilk örnek niteliği taşımaktadır. Suyun ayrışma tepkimesi, O-O bağının oluşması için 4 O-H bağının kırılmasını gerektirdiği için kendiliğinden gerçekleşmemekte ve yüksek enerji gerektirmektedir. Suyun elektrokimyasal yükseltgenmesi katalizör kullanımının yanı sıra aşırıgerilim (η , overpotential) uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Uygulanan aşırıgerilimin miktarı ise tepkime sonucunda elde edilecek olan net enerji miktarı açısından çok önemlidir. Bu sebeple, sudan yüksek verimlerde enerji eldesinde, aşırıgerilimi mümkün olduğunca düşüren katalizörlerin geliştirilmesi bu çalışmaların hedeflerinden olmuştur.



Şekil 1. Suyun elektrokimyasal yükseltgenmesinin şematik gösterimi.

Suyun yükseltgenme tepkimesi için çok sayıda homojen ve heterojen katalizörler geliştirilmiş ve kimyasal, elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal yöntemlerle çalışılmıştır. Fotosistem 2' de yer alan Mn₄CaO₅ kümelerinden esinlenerek suyun yükseltgenme tepkimesinde kullanılmak üzere birçok Mangan (Mn) içeren katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Bu yöndeki ilk çalışmalar Naruta vd (1994) ve Limburg vd (1997) tarafından gerçekleştirilmiştir (Julian Limburg vd., 1997; Naruta vd., 1994). Limburg vd (1997) [Mn(dpa)₂]⁻ (dpa: dipicolinate) kompleksinin asidik ortamda potasyum peroksimonosülfat yükseltgeni varlığında, suyun yükseltgenmesindeki etkinliğini çalışmıştır (Julian Limburg vd.,

1997). Bu kompleksin potasyum peroksimonosülfat ile tepkimeye girerek oluşturduğu Mn(III)/Mn(IV) dimerinin oksijen çıkışından sorumlu olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Limburg vd. (1999) daha sonraki çalışmalarında $[Mn(dpa)_2]$ kompleksi içerisindeki dpy yerine tpy (2,2':6,2''-terpiridin) kullanarak ligand değişiminin katalizörün etkinliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir (J. Limburg, 1999). Sonraki yıllarda Kurz vd (2007) farklı ligand, değerlik iyon yükü ve redoks özelliklerine sahip bir dizi Mn kompleksinin farklı kimyasal yükseltgenler varlığında suyun yükseltgenmesindeki etkinlikleri üzerine çalışmıştır (Kurz vd., 2007). Bu çalışma sonucunda birçok Mn kompleksinin suyun yükseltgenmesinde aktif katalizör olduğu, ancak bu tepkimenin sadece oksijen kaynağı olan harcanır (sacrificial) yükseltgenler varlığında mümkün olduğu görülmüştür.

Suyun yükseltgenmesinde çalışılan bir diğer geçiş metali ise demirdir. İlk demir içeren homojen katalizör Ellis vd (2010) tarafından sunulmuştur (Ellis vd., 2010). Bu çalışmada $[Fe(TAML)]$ (TAML: tetramido makrosiklik ligand) komplekslerinin seryum amonyum nitrat varlığında etkin katalizörler olduğu, katalitik etkinliklerinin TAML türevlerine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Son yıllarda, dört dişli N-donor ligand içeren demir komplekslerinin $[Fe(TAML)]$ komplekslerine oranla suyun yükseltgenmesinde daha yüksek etkinlik gösterdikleri gözlemlenmiştir (Fillol vd., 2011). Ancak, oldukça aktif olmalarına rağmen, bu komplekslerin tepkime şartlarında ve asidik ortamda kararlı yapıda olmadıkları ortaya çıkmıştır.

Wasylenko vd. (2011) $[Co(Py)_5(OH_2)]^{2+}$ kompleksinin katalizör özelliklerini elektrokatalitik olarak incelemişlerdir (Wasylenko vd., 2011). Çalışmalar sonucunda, tepkime koşullarında Co(IV) olduğu ve bazik ortamda su ile tepkimeye girerek oksijen çıkışının gerçekleştiği gözlenmiştir. Katalizörün pH 7.6 – 10.3 aralığında kararlı yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Barnett vd. (2012) $[Cu(bpy)(OH)_2]$ kompleksinin bazik ortamdaki elektrokatalitik etkinliği üzerine çalışmıştır. Tepkime şartlarında katalizörün oldukça kararlı yapıda olduğu gözlenmiştir (Barnett vd., 2012). Yakın zamanda Chen ve Meyer (2013) basit bakır(II) tuzlarının, karbonat, fosfat ya da asetat tampon çözeltiğinde, nitrat/nitrik asit ve lityum perklorat/perklorik asit (pH~6.7) çözeltilerine oranla çok daha iyi katalitik etkinlik gösterdiklerini sunmuşlardır (Zuofeng Chen ve Meyer, 2013).

Mononükleer rutenyum komplekslerinin de suyun yükseltgenme tepkimesinde aktif katalizörler oldukları gözlenmiştir (Zong ve Thummel, 2005; Concepcion vd., 2010; Wang vd., 2012; Maji vd., 2013; Tong vd., 2013). Ancak, iki çekirdekli bpp (bpp: 3,5-dipiridilpirazolat) içeren rutenyum kompleksleri (Francas vd., 2011) incelendiğinde suyun yükseltgenmesi sırasında organik ligandların bozunduğu ve buna bağlı olarak CO₂ çıkışının olduğu gözlenmiştir (Francàs vd., 2011). Katalizörün kararlılığını arttırmak adına, organik ligandlar

yerine tamamen anorganik olan metal-polyoxometalate (POM) kompleksleri çalışılmaya başlanmıştır. (örn. Ru₄POM (Geletii vd., 2008))

Suyun yükseltgenme tepkimesinde homojen katalizörlerin kullanılması, tepkime sırasında açığa çıkan reaktif ara ürünlerin belirlenmesi ve detaylı kinetik çalışmalar sayesinde tepkime mekanizmalarının aydınlatılmasında önemli bir rol oynamıştır. Ancak tepkime koşullarına bağlı olarak bozunmaları ya da başka malzemelere dönüşmeleri, tepkime esnasında yer alan aktif türlerin belirlenmesinde bir takım sorunlar ortaya koymaktadır. Örneğin, iridyum içeren [Cp*Ir(H₂O)₃SO₄] (Cp*: pentametilsiklopentadienil) kompleksinin elektrokimyasal yükseltgenmede anot yüzeyinde amorf yapıdaki iridyum oksite dönüştüğü ve bu yapının suyun elektrokatalitik yükseltgenmesinde çok daha dayanıklı ve etkin bir katalizör olduğu gözlenmiştir (Blakemore vd., 2013, 2012; Schley vd., 2011). Benzer şekilde seryum amonyum nitrat ile suyun yükseltgenmesinde moleküler iridyum kompleksinin Ir(OH)₃ nanoparçacıklarına dönüştüğü gözlenmiştir (Hong vd., 2012). Stracke ve Finke (2011) tarafından yapılan çalışmalarda Co₄POM kompleksi ile suyun elektrokimyasal yükseltgenmesi sonucunda kompleksin pH=8.0 civarında aktif cobalt oksit nanoparçacıklarına dönüştüğü sunulmuştur (Stracke ve Finke, 2011). Bir başka çalışmada ise seryum amonyum nitrat ile tepkimesi sonucu mangan komplekslerinden mangan oksit nanoparçacıklarının elde edildiği gözlenmiş, suyun yükseltgenmesindeki aktif katalizörün de bu nanoparçacıklar olduğu sonucuna varılmıştır (Najafpour ve Moghaddam, 2012). Bütün bu çalışmalar sonucunda, metal oksit veya metal hidroksitlerden oluşan heterojen katalizörlerin suyun yükseltgenme tepkimesi koşullarında homojen katalizörlere kıyasla daha kararlı ve dayanıklı oldukları görülmüştür.

Metal oksit katalizörler varlığında suyun yükseltgenme tepkimesinin temelde iki farklı mekanizma ile ilerlediği önerilmektedir (Şekil 2) (Parent ve Sakai, 2014; Sala vd., 2014). Bunlardan ilki, suyun nükleofilik saldırısı (water nucleophilic attack (WNA)) olarak adlandırılan yükseltgenme işlemidir. Su üzerinde bulunan elektron çiftleri, metal-okso/oksil grubuna saldırarak metal-hidroperokso ara ürününü oluşturmaktadır. Daha sonra bu ara ürün tekrar yükseltgenerek, oksijen çıkışını sağlamaktadır. Bazı ortamlarda ise su yerine hidroksil grubu nükleofil olarak davranmaktadır. Suyun yükseltgenme tepkimesinin takip ettiği diğer mekanizma ise, oksil radikal kenetlenmesidir (oxyl radical coupling (ORC)). Bu mekanizmada, 2 tane 1-elektron veya 2-elektron yükseltgenmiş oksil içeren gruplar kenetlenerek O-O bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu işlem, iki özdeş grup arasında gerçekleşiyorsa, simetrik ORC; iki farklı oksil grubu arasında gerçekleşiyorsa asimetrik ORC olarak adlandırılmaktadır (Sala vd., 2014).



Şekil 2. Suyun metal oksit katalizörler tarafından yükseltgenme mekanizmaları a) Suyun nükleofilik saldırısı, b) simetrik oksil radikal kenetlenmesi, c) asimetrik oksil radikal kenetlenmesi (Sala vd., 2014).

Literatürde yer alan çalışmalar, metal oksit katalizörlerin farklı formlarda (nanoparçacık, film, tel gibi) hazırlanarak suyun yükseltgenme tepkimesinin başarılı bir şekilde yürütüldüğünü göstermektedir. *Bu formlar içerisinde, yüzey/hacim oranındaki, dolayısıyla toplam aktif yüzey alanındaki artıştan dolayı nano boyuttaki metal oksit parçacıkları, tel veya çubukları önemli ölçüde ilgi çekmektedir* (M. Gao vd., 2014; Grzelczak vd., 2013; Xijun Liu vd., 2015). Farklı formlarda hazırlanmış mevcut metal oksit heterojen katalizörler içerisinde rutenyum oksit ve iridyum oksit bilinen en aktif ve kararlı katalizörlerdir. *Ancak küresel ölçekte uygulanabilmeleri için kolay erişilebilen ve dolayısıyla daha ucuz metallerden, kararlı ve yüksek etkinliğe sahip katalizörlerin tasarlanması büyük önem taşımaktadır.* Son yıllarda, araştırmalar bu tip metal oksit katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Mohammad vd. (2008) elektrokimyasal olarak MnO_x nanoparçacıkları üzerine çalışmış, $\gamma\text{-MnOOH}$ fazındaki bu parçacıkların pH' a bağlı katalitik etkinliğini incelemişlerdir (Mohammad vd., 2008). Bu çalışmada, maksimum etkinliğin bazik ortamda elde edildiği, nötr ve asidik ortamda ise katalitik etkinlikte ani bir düşüşün olduğu görülmüştür. Bir başka çalışmada Zhou vd. (2012) kullanılan elektrolitin asitlik derecesi değiştirilerek, farklı faz ve yapılar MnO_x filmler elektrot yüzeyine kaplanmış, elektrotların katalitik etkinlikleri bazik ortamda test edilmiştir (Zhou vd., 2012). Nötr veya düşük asitlikteki çözeltilerde hazırlanan filmlerde aktif fazın Mn_2O_3 olduğu ve yüksek katalitik etkinlik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bazik çözeltide hazırlanan filmlerde ise Mn_3O_4 fazı gözlenmiş ancak bu fazın katalitik olarak etkisiz olduğu görülmüştür. Najafpour vd. (2012) Mn (IV) oksit kolloidlerinin, kimyasal yükseltgenler varlığında (örn. H_2O_2 , seryum amonyum nitrat ve potasyum peroksimonosülfat) yığın MnO_2 veya $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ malzemelere kıyasla daha yüksek etkinlik gösterdiğini sunmuştur (Najafpour ve Moghaddam, 2012). Bunun sebebini ise Mangan(IV) oksit kolloidlerinin boyutlarının daha küçük olması ve dolayısıyla daha fazla yüzey alanına sahip olması olarak açıklamıştır. Jiao ve Frei (2010) çalışmalarında gözenekli silisyum dioksit içerisinde dağılmış MnO_x nanoparçacıklarının fotokimyasal olarak katalitik etkinliklerini incelemişlerdir (Jiao ve Frei, 2010). $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ve fazla persülfat varlığında ve zayıf asit

ortamında oldukça etkin katalizörler olduğunu gözlemişlerdir. Silisyum dioksit kararlı yapıda bir destek malzemesidir ve nanoparçacıkların içerisinde ideal bir şekilde dağılmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla MnO_x nanoparçacıklarının etkisizleşmesi engellenmiş ve yüksek katalitik etkinlik elde edilmiştir.

Heterojen katalizörler içerisinde sıklıkla çalışılan diğer metal oksit, kobalt oksittir. Jiao ve Frei (2009) silisyum dioksit içerisinde dağılmış Co_3O_4 nanoparçacıklarının zayıf asidik ortamda yüksek elektrokatalitik etkinlik gösterdiklerini sunmuşlardır (Jiao ve Frei, 2009). Grzelczak vd. (2013) farklı boyutlardaki Co_3O_4 nanoparçacıklarının suyun elektro- ve fotokimyasal yükseltgenmesindeki etkinliklerini çalışmışlardır (Grzelczak vd., 2013). Katalitik etkinliğin, nanoparçacık boyutu küçüldükçe arttığı gözlenmiş, tepkimenin izlediği yoldan bağımsız olarak yüzeydeki mevcut kobalt atomlarıyla ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Co_3O_4 nanoparçacıkları üzerine yapılan diğer bir çalışmada (Y. Zhang vd., 2015) ise değişik şekillerdeki parçacıkların (örn. Nanoküp ve nanoçubuk/tel) elektrokatalitik etkinlikleri incelenmiştir. Farklı aktif düzlemlere sahip bu parçacıklar, birbirlerinden farklı etkinlik göstermişlerdir. Nanoçubuk yapıdaki parçacıkların, aktif yüzeylerinde daha fazla Co^{3+} iyonu bulundurmaları sebebiyle Co_3O_4 nanoküplerine oranla daha etkin katalizörler oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Geçiş metallerinden nikel ve bakır oksitler de suyun yükseltgenmesinde katalizör olarak çalışılmıştır. Sun vd (2012) tarafından yapılan çalışmada, NiO_x ince filmleriyle kaplanmış n-tipi Si fotoanot olarak kullanılmıştır. Nötr ortamda suyun yükseltgenmesinde etkin olduğu gözlenmiştir (K. Sun vd., 2012). Gao vd. (2014) tarafından nano boyutta $\alpha-Ni(OH)_2$ parçacıkları elektrokatalitik olarak çalışılmış, suyun yükseltgenmesinde $\beta-Ni(OH)_2$ nanoparçacıklarından çok daha etkin katalizörler olduğu bildirilmiştir (M. Gao vd., 2014). Liu vd. (2015) yapmış olduğu çalışmada ise, farklı yapılardaki CuO nanoparçacıkların (örn. küre, yaprak ve tel şekilli) suyun elektrokimyasal yükseltgenmesindeki etkinlikleri karşılaştırılmıştır (Xiang Liu vd., 2015). Çalışma sonucunda, CuO malzemelerin hem bazik hem nötr ortamda aktif ve dayanıklı katalizörler olduğu, yapıları ve boyutları değiştirilerek istenilen şekilde katalitik etkinliklerinin ayarlanabildiği görülmüştür.

Metal oksit nanoparçacıkların boyutlarındaki/şekillerindeki değişikliklerin yanı sıra, onlara farklı atomların eklenmesiyle de katalitik etkinliklerinin önemli ölçüde değiştirilebildiği görülmüştür. Hong Murakami vd. (2012) demir oksit nanoparçacıklarıyla yapmış olduğu çalışmada, bimetalik spinel yapıdaki $NiFe_2O_4$ nanoparçacıklarının suyun yükseltgenme tepkimesinde diğer demir oksit parçacıklarına oranla daha aktif ve kararlı yapıda oldukları sonucuna ulaşmıştır (Hong vd., 2012). Bu çalışma, suyun yükseltgenmesi için geliştirilebilecek yeni katalizör sistemlerine yeşil ışık yakmıştır. Çekirdek-kabuk yapıdaki mangan oksit ile kaplanmış demir oksit nanokompozitler (Elmaci vd., 2015), $Co_3O_4@SiO_2$ nanoparçacıkları (Khan vd., 2015), $RuO_2-Co_3O_4$ nanofiberler (Ko vd., 2013), $NiCoO_2$

yapıdaki nanoteller (Y. Yang vd., 2015), NiCoO_4 spinel yapıdaki nanoteller (Su vd., 2015) ve çekirdek-halka formundaki nanoparçacıklar (Cui vd., 2008), Ni-Co/Co hidroksit ve Zn-Co hidroksik spinel yapıdaki ultra-ince yaprak formundaki nanoparçacıklar (Bao vd., 2015) ve Au nanoparçacıklarla dekore edilmiş çekirdek-kabuk yapıdaki ZnO nanoparçacıkları (H. Zhang vd., 2015) suyun yükseltgenmesinde kullanılan bimetalik katalizör sistemlerinin bazı örneklerindendir.

Geçtiğimiz yıl içerisinde ise bu tür bimetalik yapılara ve katalizör uygulamalarına olan ilginin daha da arttığı görülmektedir. Örnek olarak, Liu v.d. çift fazlı üretilen $\text{NiO/NiFe}_2\text{O}_4$ nanoçubuklarının suyun yükseltgenmesinde oldukça etkin katalizörler olduğunu göstermiştir (G. Liu vd., 2016). Diğer taraftan, hidrotermal metod ile üretilen karbon kaplı MnCo_2O_4 küresel nanoparçacıklarının birleşiminden oluşan nanotellerin suyun yükseltgenmesinin yanı sıra süperkapasitör olarak kullanımları Sun vd. tarafından çalışılmıştır (C. Sun, Yang, Dai, Wang, Zhang, Li, Chen, vd., 2016a). Srirapu v.d. tarafından yapılan bir çalışmada nanoboyutta sentezlenen CoWO_4 ve NiWO_4 yapılarındaki küresel nanoparçacıkların alkali ortamda yürütülen suyun elektrokimyasal yükseltgenmesinde oldukça kararlı oldukları gösterilmiştir (Srirapu vd., 2016). Ayrıca, Elmacı v.d. tarafından kanallı, tabakalı ve spinel yapıdaki mangan oksitlerin nano boyuttaki mangan ferrit üzerine kaplanmasıyla elde edilmiş olan çekirdek-kabuk yapılarının suyun yükseltgenmesindeki etkinlikleri çalışılmıştır (Elmacı vd., 2015). Çekirdek-kabuk yapıdaki diğer etkin bimetalik katalizör sistemleri ise mangan oksitlerin nano boyuttaki farklı metal oksitler ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, Co_3O_4 , CuO , Fe_3O_4 , MgO , NiO , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , zeolit, ZnO , ZrO_2) üzerine kaplanmasıyla Najafpour vd. tarafından elde edilmiştir (Najafpour vd., 2016).

2016 yılı içerisinde üretilmiş ve suyun yükseltgenmesinde kullanılmış diğer nano-katalizörlere, tabaka olarak elde edilen LiCoO_2 (Gardner vd., 2016), mezo gözenekli ZnCo_2O_4 yapıları (B. Zhang vd., 2016), carbon nanotabakalar üzerinde üretilen CoCr_2O_4 (Al-Mamun vd., 2016), grafen üzerinde solvotermal metod ile sentezlenen nanoboyuttaki küresel CoFe_2O_4 yapıları (Yan vd., 2016) örnek verilebilir.

Bimetalik katalizör sistemleri içerisinde spinel yapıda olanlara ilgi son yıllarda oldukça artmıştır. Bunun sebebi suyun elektrokimyasal yükseltgenmesinde kullanılan ortamlarda (genellikle yüksek alkali) spinel yapıların oldukça kararlı olmaları ve bu uygulamada yüksek etkinlik göstermeleridir. Spinel yapıların tercih edilmesinin diğer bir sebebi de ekonomik olarak doğada bol bulunan, kararlı metaller (örn. Fe, Mn, Co, Cr) kullanılmasıyla çok sayıda farklı bileşenlerde, boyut ve şekillerde nano-katalizör sistemlerinin hazırlanmasına imkân sağlamalarıdır.

Bütün spinel yapıları malzemeler içerisinde özellikle kobalt temelli yapılar suyun elektrokimyasal olarak ayrıştırılmasında en çok çalışılanlardır. Kobalt ve diğer metaller

(örn. Fe, Ni, vb.) arasındaki sinerjik ilişkinin katalizör performanslarının büyük ölçüde artmasını sağladığı düşünülmektedir (Ekebas vd., 2019; Gardner vd., 2016; Hao vd., 2018; Maiyalagan vd., 2014; Suen vd., 2017; Zhu vd., 2015).

Şimdiye kadar sentezlenmiş ve suyun ayrıştırılmasında kullanılmış bu yapılara Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , CuCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , FeCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 ve LiCo_2O_4 örnek olarak verilebilir (B. Chi vd., 2008; Gardner vd., 2016; X. Ge, Liu, Thomas Goh, vd., 2014; Grzelczak vd., 2013; Xiang Liu vd., 2015; Maiyalagan vd., 2014; Monteverde Videla vd., 2017; C. Sun, Yang, Dai, Wang, Zhang, Li, Chen, vd., 2016a; Y. Zhao vd., 2016). Bu yapılardan bazılarının batarya ve kapasitör uygulamalarının yanı sıra suyun elektrokimyasal yükseltgenmesi için de potansiyel kullanımları test edilmiştir (Balci vd., 2018; Darbar vd., 2016; Ekebas vd., 2019; H. Gao vd., 2018; Gardner vd., 2016; X. Ge, Liu, Thomas Goh, vd., 2014; Grzelczak vd., 2013; Guan, 2018a; Maiyalagan vd., 2014; Monteverde Videla vd., 2017; Nagamuthu vd., 2016a; SHARMA vd., 2008; Shin ve Lee, 2016; C. Sun, Yang, Dai, Wang, Zhang, Li, Chen, vd., 2016a; J. Xu vd., 2016). Örnek olarak, MgCo_2O_4 malzemesi Li-iyon bataryalarında ve süper kapasitörlerde sıklıkla kullanılmıştır (Darbar vd., 2016; Guan, 2018a; Krishnan vd., 2015; SHARMA vd., 2008; Shin ve Lee, 2016; Silambarasan vd., 2017) (Darbar vd., 2016; Guan, 2018b; Krishnan vd., 2015; SHARMA vd., 2008; Shin ve Lee, 2016; Silambarasan vd., 2017). Fakat bilgimiz dâhilinde MgCo_2O_4 spinel yapısının suyun elektrokimyasal yükseltgenmesi etkinliği ilk defa bu proje kapsamında araştırılmıştır (Ekebas vd., 2019). Benzer şekilde CrCo_2O_4 yapısı da süper kapasitör, yakıt pilleri ve sulfide yükseltgenmesi gibi uygulamalar için favori malzemelerden olmuştur (J. Ge vd., 2019; Lin vd., 2018; Yazdanbakhsh vd., 2012; Qin Zhao vd., 2017). CrCo_2O_4 malzemesinin de MgCo_2O_4 gibi suyun yükseltgenmesindeki etkinliği bu proje kapsamında çalışılmıştır.

Bilindiği gibi demir yerkürede en çok bulunan elementlerdendir. Bol bulunmasının yanı sıra yüksek elektrik iletkenliği, manyetik özellikleri ve kolay senzetlenebilmeleri sebebiyle demir temelli çok metalli yapılar oldukça ilgi çekmektedirler. Çeşitli geçiş elementi ve demir kombinasyonlarını içeren metal oksit nanoyapılar farklı şekil (örn. parçacık, fiber, tabaka) ve yapılarda (örn. perovskite, spinel ve karışık metal oksit) sentezlenmiştir. Bu malzemelerin suyun elektrokimyasal ayrıştırılmasında, elektroliz, batarya, hidrojen peroksit indirgenmesi, süper kapasitör, gaz sensörü gibi birçok çeşitli alandaki uygulamaları incelenmiştir (BANERJEE vd., 2008; Bian vd., 2017; Cetin vd., 2019; Chambers vd., 2017; de Araujo vd., 2010; Elmaci vd., 2015; Elmacı vd., 2016; Etzi Coller Pascuzzi vd., 2018; Fang vd., 2018; Freire vd., 2008; Gaidan, 2014; Habibi ve Mosavi, 2017; Z. Jin vd., 2018; Kanazawa ve Maeda, 2017; Kocabas vd., 2019; Landon vd., 2012; Mian Li vd., 2015, 2015; Z. Li vd., 2018; Yongchang Liu vd., 2016; Nagamuthu vd., 2016a; Nepal vd., 2018; Ozkendir, 2013; Rocha vd., 2009; Teng vd., 2018; Xie vd., 2018; Yan vd., 2016).

Bütün demir temelli metal oksit yapıların içinde özellikle krom ve mangan içerenler yoğun ilgi odağı olmuşlardır. Örneğin Cr-Fe temelli metal oksitlerin yapıları manyetik ve elektronik özellikleri oldukça çalışılmıştır (BANERJEE vd., 2008; Bian vd., 2017; Chambers vd., 2017; de Araujo vd., 2010; Freire vd., 2008; Kanazawa ve Maeda, 2017; Ozkendir, 2013; Rocha vd., 2009; S. Sun vd., 2018). Bu yapının suyun elektrokimyasal yükseltgenmesindeki etkinliği yine bu proje kapsamında çalışılmıştır (Kocabas vd., 2019). Benzer şekilde Fe-Mn kombinasyonu, özellikle bixybite yapıdaki iron manganite (FeMnO_3) da metal oksitler içerisinde çok ilgi çeken malzemelerden biri olmuştur. Şu ana kadar FeMnO_3 nanomalzemeleri küresel ve kübik şekillerde sentezlenmiş ve yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri etraflıca incelenmiştir. (M. Chi vd., 2018; Ghosh vd., 2017; Gowreesan ve Ruban Kumar, 2017; Habibi ve Mosavi, 2017; J.-Q. Li vd., 2018; Nikam vd., 2018; Rayaprol ve Kaushik, 2015; Saravanakumar vd., 2018) Bu malzemeler batarya, enerji depolama, oksijen taşıyıcı, sensör ve çeşitli katalizör uygulamalarında kullanılmışlardır. (Bhavsar vd., 2014; Cao vd., 2016; M. Chi vd., 2018; Ghosh vd., 2017; Gowreesan ve Ruban Kumar, 2017; Habibi ve Mosavi, 2017; Hou vd., 2017; Leontie vd., 2018; J.-Q. Li vd., 2018; Maolin Li vd., 2014; Saravanakumar vd., 2018; Q. Yang vd., 2018) Bilgimiz dâhilinde bu malzemenin yüksek yüzey alanına sahip tel şeklinde sentezlenmesi ve yine suyun elektrokimyasal yükseltgenmesindeki potansiyel kullanımı bu proje kapsamında incelenmiştir (Cetin vd., 2019).

Suyun yükseltgenmesi için kullanılan katalizör sistemleri üzerinde literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendiği gibidir:

- Suyun yükseltgenmesi uygulamaları için homojen katalizörler oldukça yoğun bir şekilde kullanılmışlardır. Son zamanlarda ise bu katalizör sistemlerde yaşanan problemler ve bazı belirsizlikler araştırmacıları daha kararlı olan heterojen katalizör sistemleri kullanmaya yöneltmiştir. Geliştirilen her bir yeni heterojen katalizör sistemi ve bu sistemlerin suyun yükseltgenmesindeki etkinliklerinin araştırılması bu alandaki ilerlemelere önemli katkılar sağlamaktadır.
- Literatürde yer alan çalışmalarda heterojen katalizörlerin çoğunlukla film veya parçacık gibi farklı formlarda hazırlandığı görülmektedir. Katalizör uygulamalarında nano boyuttaki parçacıkların yüzey alanındaki artıştan dolayı yüksek etkinlik gösterdikleri bilinmektedir. Bu sebeple son yıllarda suyun yükseltgenmesi uygulaması için nanoparçacıkların kullanımını içeren çalışmaların sayısı giderek artmaktadır.
- Metal oksitlerden oluşan heterojen katalizörlerin suyun yükseltgenme tepkimesinde oldukça etkin ve kararlı oldukları görülmüştür. Bunlar içerisinde en aktif olanlar Ir ve Rh gibi doğada az bulunan, değerli metallere elde edilenlerdir. Bu da yürütülmek istenen reaksiyonun ve

dolayısıyla enerji üretiminin maliyetini yükseltmektedir. Bu sebeple doğada bol bulunan metallerden elde edilecek, kararlılığı ve etkinliği yüksek yeni katalizör sistemlerinin geliştirilmesi çok önemlidir.

- Son yıllarda yapılan bazı çalışmalar, diğer birçok reaksiyonda olduğu gibi suyun yükseltgenmesi reaksiyonunda da bimetallik katalizörlerin monometalliklere göre daha etkin olduklarını göstermiştir. Literatürdeki çalışmalar da incelendiğinde bimetallik katalizör kullanımının öneminin son yıllarda daha çok fark edildiği gözle çarpılmaktadır. Yeni metal oksit içeren bimetallik katalizörlerin tasarlanması ve suyun yükseltgenmesindeki etkinliklerinin araştırılmasının bu alanın gelişmesine önemli etkileri olmaktadır.
- Bimetallik katalizör sistemleri içerisinde spinel, perovskite gibi yapıda olanlara ilginin son yıllarda oldukça arttığı görülmektedir. Bu yapılarda sentezlenecek olan yeni malzemelerin suyun yükseltgenmesi reaksiyonunda olduğu kadar farklı birçok alanda (örn. süperkapasitör, batarya) kullanım imkânına sahip oldukları dikkat çekmektedir. Bu sebeple, bu malzemelerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesinin de enerji alanındaki gelişmelere önemli katkıları olmaktadır.
- Sonuç olarak suyun yükseltgenmesi son yılların en aktif araştırma alanlarından biridir. Yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen, bu alan halen daha aşılması gereken güçlükler barındırmaktadır. Bu sebeple, yeni katalizörlerin üretilmesi bu alandaki gelişmelere ivme katmaktadır.

Literatür incelemesi sonucunda tespit edilen eksiklikler, sorunlar ve olasılıklar göz önüne alınarak belirlenmiş proje önerisinde de suyun elektrokimyasal yükseltgenmesi reaksiyonu için yeni heterojen katalizörlerin sentezlenmesi ve katalitik etkinliklerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Proje kapsamında geliştirilmiş olan yeni heterojen katalizör sistemleri;

- yüksek yüzey alanına sahip nanoboyuttaki, küresel, çubuk ve tabaka şeklindeki parçacıklardan oluşmuşlardır,
- kararlılıkları yüksek metal oksitler, bimetallik olarak dizayn edilmiş ve sentezlenmişlerdir,
- bu nanoparçacıklar, literatürde henüz yer almayan ve/veya suyun yükseltgenmesi uygulamasında etkinlikleri incelenmemiş olan MCr_2O_4 , MMn_2O_4 , MCo_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}$) ve MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Cr}$) yapılarında sentezlenmişler ve katalizör olarak kullanım potansiyelleri elektrokimyasal yollar ile test edilmiştir.

Literatür taramasında da belirtildiği gibi, vurgulanan konular kapsamında yürütülmüş olan projeden elde edilen başarılı sonuçlar makaleler olarak yayınlanmış ve bir tanesi de hakem değerlendirmesindedir (Cetin vd., 2019; Ekebas vd., 2019; Kocabas vd., 2019).



Böylece bu proje ile sudan enerji üretiminde anahtar rol oynayan suyun elektrokimyasal yükseltgenmesi tepkimesinin katalizi alanında bilgi birikimine ve bu alandaki gelişmelere katkılar sağlandığı düşünülmektedir.

3 GEREÇ VE YÖNTEM

Sentez Çalışmaları

3.1.1 Önerilen CuCr_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları

Bakır krom oksit; CuCr_2O_4 , nanomalzemelerinin sentezi daha önce Hosseini vd. tarafından yayınlanan sol-jel yönteminde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir (S. A. Hosseini vd., 2013). Kısaca, 0.005 mol $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 0.01 mol $\text{Cr}(\text{acac})_3$ metal tuzları 50 mL deiyonize saf suda tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra 0.03 mol sitrik asit çözeltiye eklenmiş, homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırmaya devam edilmiştir. Çözelti 30 dk oda sıcaklığında karıştıktan sonra 2 saat 95 °C sıcaklıkta tutulmuştur. Elde edilen jel, 160 °C sıcaklıktaki fırında 2 saat kurutulmuştur. 600 °C de 3 saatlik kalsinasyon işleminden sonra CuCr_2O_4 nanoparçacıkları siyah toz olarak elde edilmiştir.

3.1.2 Önerilen FeCr_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları

Demir krom oksit; FeCr_2O_4 , nanomalzemeleri, Ding vd. tarafından daha önce yayınlanmış olan sol-jel yöntemi modifiye edilerek sentezlenmiştir (Y. Ding vd., 2013). Özetle, 0.005 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Demir(II) nitrat hekzahidrat) ve 0.01 mol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Krom(III) nitrat nonahidrat, 50 mL deiyonize su içerisinde 60 °C sıcaklıkta 2 saat karıştırılmıştır. Yüzey aktif madde olarak sitrik asit 0.015 mol eklendikten sonra, çözelti 60 °C'de 2 saat daha karıştırılmıştır. Daha sonra, çözelti sıcaklığı 90°C'ye çıkartılıp sıvının buharlaşması sağlanarak jel elde edilmiştir. Jel formdaki malzeme etüvde kurutulduktan sonra, 400 °C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen madde, deiyonize su ve etanol karışımı kullanılarak yıkanmış ve ürün kahverengi toz olarak elde edilmiştir.

3.1.3 Önerilen CuMn_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları

Bakır mangan oksit; CuMn_2O_4 , nanomalzemelerinin sentezi daha önce Ding vd. tarafından yayınlanan sol-jel sentez yönteminde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir (Y. Ding vd., 2013). Kısaca, 0.005 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Bakır (II) nitrat trihidrat) ve 0.01 mol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mangan (II) nitrat tetrahidrat), 50 mL deiyonize su içerisinde 60 °C sıcaklıkta 2 saat karıştırılmıştır. Yüzey aktif madde olarak sitrik asit 0.015 mol eklendikten sonra, çözelti 60 °C'de 2 saat daha karıştırılmıştır. Daha sonra, çözelti sıcaklığı 90°C'ye çıkartılıp sıvının buharlaşması sağlanmış ve jel elde edilmiştir. Jel formdaki malzeme etüvde kurutulduktan sonra, 400 °C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen madde, deiyonize su ve etanol karışımı kullanılarak yıkanmış ve ürün siyah toz olarak elde edilmiştir.

3.1.4 Önerilen FeMn_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları

Sol-jel yöntem ile sentez çalışmaları: Demir mangan oksit; FeMn_2O_4 , nanomalzemelerinin sentezi daha önce Ding vd. tarafından yayınlanan sol-jel yönteminde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir (Y. Ding vd., 2013). Kısaca, 0.005 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 0.01 mol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları 50 mL deiyonize saf su içerisinde 60 °C'de 2 saat karıştırılmıştır. Çözeltiye 0.015 mol sitrik asit eklenmiş ve 60 °C'de 2 saat daha tutulmuştur. Daha sonra, çözelti sıcaklığı 90 °C'ye çıkarılarak suyun buharlaşması sağlanmış ve jel elde edilmiştir. Elde edilen jel, 400 °C sıcaklıkta 2 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra FeMn_2O_4 nanoparçacıkları saf su ve etanol karışımıyla yıkanmış, ardından 90°C sıcaklıktaki etüvde kurumaya bırakılmıştır. Ürün siyah toz olarak elde edilmiştir.

Hidrotermal yöntem ile sentez çalışmaları: Öncelikle, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.0 mmol, 0.6 g), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6.0 mmol, 1.2 g) ve NTA (4.7 mmol, 0.9 g) 30 mL izopropil alkol ve 10 mL deiyonize saf su karışımı içerisinde tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra, çözelti 100 mL'lik içi Teflon dışı çelik reaksiyon kabına (otoklav) aktarılmış ve 180 °C'de 6 saat ısıtılmıştır. Oluşan çökelti santrifüj yardımıyla ayrıştırıldıktan sonra, deiyonize saf su ve etil alkol karışımıyla yıkanmıştır. Parçacıklar 650 °C'de 1 saatlik kalsinasyon işleminden sonra kahverengi toz olarak elde edilmiştir.

3.1.5 Önerilen CuCo_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları

Bakır kobalt oksit; CuCo_2O_4 , nanomalzemeleri hidrotermal metodu ile sentezlenmiştir (C. Sun, Yang, Dai, Wang, Zhang, Li, Chen, vd., 2016a). Kısaca, 0.003 mol $\text{Cu}(\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bakır(II) asetat hidrat), 0.006 mol $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kobalt(II) asetat tetrahidrat) ve 0.0047 mol yüzey aktif madde; sodyum lauryl sülfat (SDS), 30 mL izopropil alkol ve 10 mL deiyonize su içinde karıştırılarak çözünmüştür. Bu işlemten sonra, karışım teflon kaplı otoklavlara aktarılıp fırın içinde 180 °C'de 6 saat ısıtılmıştır. Isıtılma işleminden sonra madde deiyonize su ve etanol kullanılarak yıkanmıştır. Santrifüj sonrasında madde 1 saat 450 °C kalsinasyon yapılmıştır.

3.1.6 Önerilen CrCo_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları

Sol-jel yöntem ile sentez çalışmaları: Ding vd.'nin daha önce yayınlamış oldukları sol-jel yöntemi modifiye edilerek sentezlenmiştir (Y. Ding vd., 2013). Özetle, 0.005 mol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Krom (III) nitrat nonahidrat) ve 0.01 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Kobalt (II) nitrat hekzahidrat), 50 mL deiyonize su içerisinde, 60 °C çözelti sıcaklığında, 2 saat karıştırılmıştır. Çözelti içerisine yüzey aktif maddesi; sitrik asit, 0.015 mol miktarında eklenmiştir. Çözelti, homojen bir karışım elde edilene kadar 2 saat daha 60 °C'de karıştırılmıştır. Daha sonra,

çözelti sıcaklığı 90 °C'ye çıkartılıp sıvının buharlaşması sağlanmış ve jel elde edilmiştir. Jel formdaki madde 2 saat etüvde kurutulduktan sonra, 400 °C'de iki saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen toz madde, deiyonize su ve etanol kullanılarak yıkanmış ve ürün elde edilmiştir.

Hidrotermal yöntem ile sentez çalışmaları: 6.0 mmol kobalt(II) nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 3.0 mmol krom nitrat heksahidrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve 4.7 mmol CTAB, 30 mL izopropil alkol ve 10 mL deiyonize su karışımı içine eklenmiş ve reaktantlar tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır. Bu işlemten sonra, elde edilen koyu mavi karışım, teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavlara aktarılıp fırın içinde 180 °C'de 6 saat ısıtılmıştır. Isıtılma işleminden sonra madde santrifüj ile solüsyondan ayrılmış, deiyonize su ve etanol ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Son olarak madde 60 °C'de 8 saat kurutulmuş ve 350 °C'de 1 saat kalsinasyon yapılmıştır.

3.1.7 Önerilen CuFe_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları

Bakır demir oksit; CuFe_2O_4 , nanomalzemesi, sol-jel yöntemi temel alınarak ve bu yöntemde yapılan bazı modifikasyonlar ile sentezlenmiştir (Y. Ding vd., 2013). Özetle, 0.005 mol $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4$ (Bakır (II) asetat hidrat) ve 0.01 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Demir (III) nitrat nanohidrat), 50 mL deiyonize su içinde 60 °C çözelti sıcaklığında 2 saat karıştırılmıştır. Çözelti içerisine yüzey aktif maddesi olan kuru toz halindeki sitrik asit eklenmiştir ($\text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{sitrik asit} = 1 : 2 : 6$). Çözelti, homojen bir karışım elde edilene kadar 2 saat daha 60 °C'de karıştırılmıştır. Daha sonra, çözelti sıcaklığı 90 °C'ye çıkartılıp sıvının buharlaşması sağlanmış ve jel elde edilmiştir. Jel formundaki madde 2 saat etüvde kurutulduktan sonra, 400 °C'de bir saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilerek toz halinde ürün elde edilmiştir.

3.1.8 Önerilen CrFe_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları

Krom demir oksit; CrFe_2O_4 , nanomalzemesinin sentez çalışmaları, Sun vd.'nin daha önce yayınlamış oldukları hidrotermal yöntemi modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir (C. Sun, Yang, Dai, Wang, Zhang, Li, Chen, vd., 2016b). Özetle, 0.003 mol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Krom (III) nitrat nanohidrat), 0.006 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Demir (III) nitrat nanohidrat) ve 0.9 gram yüzey aktif madde olan nitriloasetik asit (NTA), 30 ml izopropil alkol ve 10 ml deiyonize su içinde çözülmüşlerdir. Daha sonra, karışım teflon kaplı otoklavlara aktarılmıştır. Kap içindeki çözelti, 180 °C'de 6 saat ısıtılmıştır. Isıtılma işleminden sonra ürün, birçok kez santrifüj yöntemi ile deiyonize su ve etanol içinde çöktürülerek toplanmıştır. Santrifuj sonrasında madde 2 saat etüvde kurutulmuş ve 450 °C'de bir saat kalsinasyon yapılarak toz halinde ürün elde edilmiştir.

3.1.9 Önerilen MgCo_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışmaları

Magnezyum kobalt oksit; MgCo_2O_4 , nanomalzemesi iki farklı yüzey aktif madde (üre (U) ve nitrilotriasetik asit (NTA)) kullanılarak sentezlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra bu iki maddenin kullanılmasıyla elde edilen nanoparçacıkların yapısal özellikleri ve katalizör aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

Üre kullanılarak gerçekleştirilen sentez çalışmaları. U- MgCo_2O_4 nanomalzemesi, literatürde belirtilen hidrotermal metod temel alınarak ve bu metotta yapılan bazı modifikasyonlar ile sentezlenmiştir (J. Xu vd., 2016). Kısaca, 0.004 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (kobalt (II) nitrat hezahidrat), 0.002 mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (magnezyum (II) nitrat hezahidrat) ve 0.12 mol üre, 60 mL deiyonize su içinde çözünene kadar oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözünmeden sonra, pembe renkteki karışım 100 mL'lik teflon kaplı otoklavlara aktarılmıştır. Kap içindeki çözelti, fırın içinde 120 °C'de 6 saat ısıtılmıştır. Isıtılma işleminden sonra ürün etanol-su karışımı ile yıkanmıştır. Daha sonra elde edilen ürün 8 saat boyunca 60 °C' de kurutulmuştur. Son olarak, kurutulmuş çökeltiye 2 saat boyunca 350 °C'de kalsinasyon işlemi uygulanmıştır.

NTA kullanılarak gerçekleştirilen sentez çalışmaları. NTA- MgCo_2O_4 nanomalzemesi sentezi yine literatürde belirtilen hidrotermal-temelli yöntem kullanılarak ve bu yöntemde bazı modifikasyonlar yapılarak gerçekleştirilmiştir (C. Sun, Yang, Dai, Wang, Zhang, Li, Chen, vd., 2016b). Özetle, 0.003 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (kobalt (II) nitrat hezahidrat), 0.006 mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (magnezyum (II) nitrat hezahidrat) ve 0.0047 mol yüzey aktif madde olan NTA, 30 mL izopropil alkol ve 10 mL deiyonize su içinde güçlü bir şekilde karıştırılarak çözünmüşlerdir. Bu işlemten sonra karışım teflon kaplı otoklavlara aktarılmıştır. Kap içindeki çözelti fırın içinde 180 °C'de 6 saat ısıtılmıştır. Isıtılma işleminden sonra ürün, santrifüj ile çöktürülerek toplanmıştır. Çöktürülen madde 450 °C'de 1 saat kalsinasyon yapılmıştır.

Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen nanomalzemelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) ölçümleri FEI Nova Nano SEM 430 cihazında tamamlanmıştır. Geçirmeli elektron mikroskop (TEM) görüntüleri için ise JEM 2100F-RTEM cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen nanoparçacıkların X-ışını kırınımı (XRD) motifleri $\text{Cu K}\alpha$ ışınıyla ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) 10° ile 80° 2 θ aralığında Rigaku D Miniflex pc diffractometer cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Parçacıkların element bileşimi ve yapıdaki her bir elementin kütlece yüzdeleri indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) analizleri ile Perkin Elmer Optima 4300DV cihazında gerçekleştirilmiştir. Nanoparçacıkların yüzey alanları ise Brunauer–Emmett–Teller (BET) analiziyle Autosorb-6 (Quantachrome Coporation) cihazı kullanılarak yapılmış, analiz öncesi parçacıklar 473 Kelvin sıcaklıkta 3 saat boyunca

kurutulmuştur. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri Al K α (1486.92 eV) kaynağına sahip PHI-5000 VersaProbe [Physical Electronics (PHI) Chanhassen, Minneapolis, MN] cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm veriler hidrokarbon safsızlık piki olan 282.3 eV'daki C1s pikine kalibre edilmiştir.

Elektrotların hazırlanması

Proje kapsamında sentezlenen yapıların SEYT etkinliklerinin incelemesi, literatürde yer alan birçok çalışmada olduğu gibi malzemelerin camsı karbon (glassy carbon) elektrotlar (GCElar) üzerine aktarılması ile gerçekleştirilmiştir. Flor katkılı kalay oksit (FTO) elektrotların üzerinde kararlılıklarını koruyabilen bazı malzemeler ise bu elektrotlar üzerine aktararak ölçümler yapılmıştır. Hazırlanan modifiye elektrotların karakterizasyonları (İP 4) elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ise bu modifiye elektrotların SEYT'deki etkinlikleri ölçülmüş (İP 5) ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir (İP 6). Tüm bu iş paketleri (İP 3-6)) kapsamında yürütülen çalışmalar, çalışılan her bir yapı için ayrı bölümlerde bir bütün olarak derlenmiş ve aşağıdaki bölümlerde detaylarıyla açıklanmıştır.

Nanomalzemeler ile modifiye edilmiş olan GCElar Kuo vd.' in rapor ettiği yöntem modifiye edilerek hazırlanmıştır (Kuo vd., 2015). Özetle, 5.6 mg (veya 11.2 mg) katalizör, 2.0 mL dimetil formamit içerisinde sonikasyon yöntemi ile dağıtılmıştır. Sonra, bu karışım 19 μ L Nafion® çözeltisi eklenip 2 saat sonikasyon yöntemiyle karıştırılmıştır. Bu karışım, GCE üzerine damlatılarak 0.2 mg cm⁻² (veya 0.4 mg.cm⁻²)' lik katalizör yüklemesi sağlanmıştır.

FTO kaplı cam yüzeyler sentezlenen nanomalzemeler ile kaplanarak anot olarak kullanılmıştır. Kaplama yapılmadan önce, FTO kaplı cam yüzey, seyreltik H₂SO₄ çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda 30 dk bekletilerek temizlenmiştir. Daha sonra, 400 °C'de 30 dk boyunca kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Çalışma elektrodu, Lee vd.'nin rapor ettiği yöntem uyarlanarak hazırlanmıştır (S. Y. Lee vd., 2014). Bu yöntemde, 100 mg katalizör ve 30 mg polietilen oksit (PEO), 100 μ L Triton-X, 100 μ L asetilaseton ve 1.0 mL deiyonize su karışımı içerisinde 24 sa boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen karışımdan 5.5 μ L alınarak FTO kaplı cam yüzeye damlatıldıktan sonra 60 °C'de 1 sa kurutulmuştur. Son olarak 450 °C'de 1 sa boyunca kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Hazırlanan elektrotlarda katalizör yüklenmesi ~0.92 mg/cm²'dir.

Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler için optimum koşullar bu proje kapsamında ilk çalışılan CuCr₂O₄ malzemesi kullanılarak elde edilmiştir. Daha sonra çalışılan malzemelerde ise bu koşullar temel alınmıştır. Elektrokimyasal ölçümler öncelikle 0.1 M sodyum borat (pH:9.2) ve 0.1 M potasyum hidroksit çözeltisi olmak üzere iki farklı elektrolit çözeltisinde

gerçekleştirilmiştir. Ancak sodyum borat çözeltisi kullanılarak yapılan ölçümlerde erişilen maksimum akım yoğunluğunun 1.2 mAcm^{-2} olması sebebiyle, CuCr_2O_4 ve sonrasında çalışılan diğer malzemelerin elektrokimyasal özellikleri 0.1 M KOH çözeltisi kullanılarak incelenmiştir.

Elektrokimyasal çalışmalar, Gamry 1010B potentiostat-galvanostat kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Üçlü elektrot sisteminde, çalışma elektrodu olarak sentezlenen nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş GCElar (çapı 3.0 mm , 0.07 cm^2) veya FTO kaplı cam (0.5 cm^2) elektrotlar kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag / AgCl (3 M NaCl içinde) kullanılmıştır. Ayrıca, elektrokimyasal performansların karşılaştırılması amacıyla RuO_2 literatürde bildirilen bir yöntem izlenerek sentezlenmiştir (J. Zhao vd., 2018).

Modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal davranışı, 0.1 M KOH çözeltisi içinde, 5 mV.s^{-1} tarama hızında polarizasyon eğrileri (doğrusal tarama voltammogramı (LSV)) kaydedilerek incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen potansiyel değerleri literatür değerleriyle karşılaştırabilmek amacıyla tersinir hidrojen elektrot (reversible hydrogen electrode, RHE)' a çevrilerek rapor edilmiştir (Denklem (1)). Denklem (2) ise aşırı potansiyel hesaplamak amacıyla kullanılmıştır (Qing Zhao vd., 2017).

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V} \quad (1)$$

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059\text{pH} + E^\circ \text{Ag/AgCl} (E^\circ \text{Ag/AgCl} = 0.198 \text{ V}) \quad (2)$$

Tafel grafiği, sentezlenen nanomalzemelerin SEYT'deki kinetiğini tahmin etmek için kullanılmıştır. Tafel eğimi ve değişen akım yoğunluğu, Tafel denklemiyle ($\eta = a + b \cdot \log(j)$), doğrusal taramalı voltametriden elde edilen bulgular ile açıklanmıştır; burada η aşırı potansiyeli, a ise değişen akım yoğunluğunu (j_0) hesaplamak için kullanılan kesişme noktası ve b Tafel eğimini simgelemektedir (Y. Zhao vd., 2016).

Polarizasyon eğrilerinden elde edilen başlangıç potansiyeli, aşırı gerilim ve Tafel eğrileri sentezlenen her bir malzeme için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeler sonucunda SEYT etkinlikleri ümit vaat eden malzemeler için daha detaylı elektrokimyasal incelemeler (kararlılık ve Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) analizleri ile) yapılmıştır.

Elektrotların kararlılıkları sabit potansiyel kullanılarak, 0.1 M KOH çözeltisi içerisinde malzemeden malzemeye göre değişen farklı aşırı gerilim değerleri uygulanarak belli bir süre (minimum 1 saat) test edilmiştir.

EIS analizleri başlangıç potansiyeli civarında farklı potansiyel değerlerinde, (örn. 20 mV) uygulanan potansiyelde ve 0.1 Hz – 100 kHz frekans aralığında 0.1 M KOH çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Kütle etkinliği ($A \text{ g}^{-1}$) değerleri birim alandaki katalizör miktarı m (mg cm^{-2}) ve belirlenen aşırıgerilimdeki (η) akım yoğunluğu (current density) (j) (mA cm^{-2}) kullanılarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (M. Gao vd., 2014; Y. Yang vd., 2015).

$$\text{Kütle etkinliği} = j / m \quad (3)$$

Başlangıç çevrim frekansı (turn over frequency (TOF)) değerleri aşağıda belirtilen formül kullanılarak hesaplanmıştır (M. Gao vd., 2014; Y. Yang vd., 2015).

$$\text{TOF} = (j \cdot A_{\text{Elektrot}}) / (4 \cdot F \cdot n) \quad (4)$$

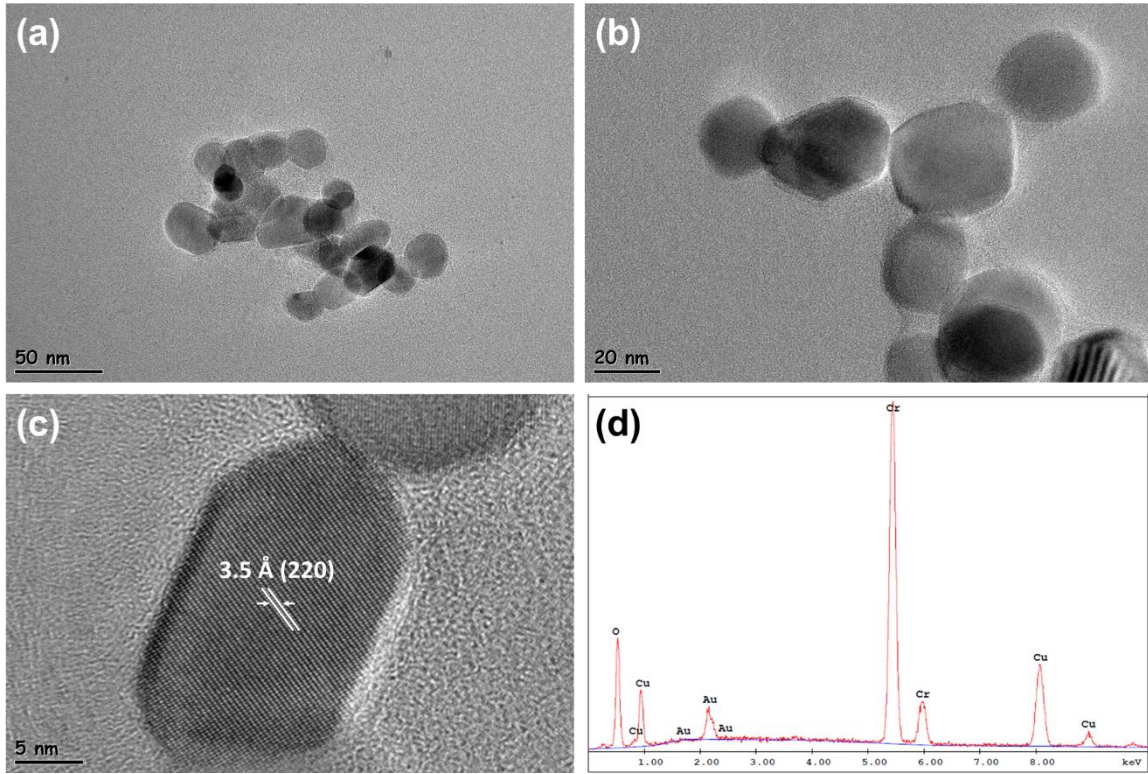
Bu formülde, j akım yoğunluğunu (mA cm^{-2}), A elektrot elektrodun yüzey alanını ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), 4 her bir O_2 için 4 elektron oluştuğunu, F Faraday sabitini ($96485.3 \text{ C mol}^{-1}$) ve n elektrot üzerindeki metal atomlarının mol sayısını ifade etmektedir.

4 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Önerilen CuCr_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışması sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi

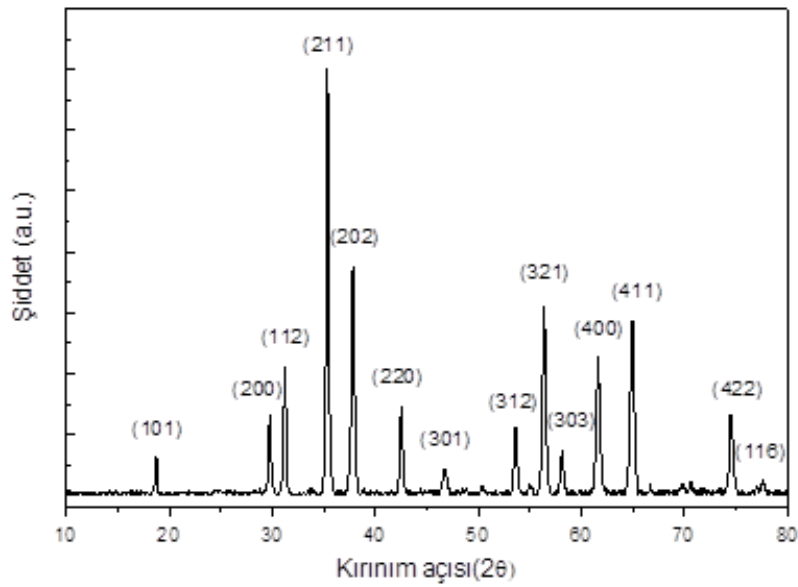
Karakterizasyon çalışmaları:

Sentezlenen CuCr_2O_4 nanoparçacıkların TEM görüntüleri Şekil 3 a-c'de gösterilmiştir. Bu görüntülere göre CuCr_2O_4 nanoparçacıkları ortalama $28 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ boyutlarında, küresele benzer yapıdadır. Örgü kenarları (Lattice fringe) arasındaki mesafe 0.35 nm olarak ölçülmüştür. Bu da (220) yüzeyleri arasındaki d-mesafesiyle örtüşmektedir (Acharyya vd., 2014). EDX analiz sonuçları nanoparçacıklarda Cu ve Cr elementlerinin varlığını ispatlamaktadır (Şekil 3 d).



Şekil 3. Bakır krom oksit malzemesinin a-c) TEM görüntüleri ve d) EDX spektrumu

CuCr_2O_4 nanoparçacıklarının XRD motifi Şekil 4'te verilmiştir. 2θ : 31.23° , 35.36° , 37.83° , 56.37° ve 64.94° değerindeki pikler, kübik yapıdaki CuCr_2O_4 nanoparçacıkların (112), (211), (202), (321) ve (411) yüzeylerine karşılık gelmektedir (JCPDS 34-0424) (Zixiao Chen vd., 2017; S. G. Hosseini vd., 2014). Cu ve Cr oksitlerinden kaynaklı ikincil faz kırınımalarının görülmemesi, elde edilen parçacıkların saf olarak spinel yapısında CuCr_2O_4 olduğunu göstermektedir. XRD pik analizi sonucu kristalit boyutu 35 nm olarak hesaplanmıştır. Bu hesapta, Debye-Scherrer denklemi kullanılmış ve (211) yüzeyine karşılık gelen 35.36° 'deki pik verileri göz önünde bulundurulmuştur (D.-W. Kim vd., 2012). Bu değer, TEM sonucunda elde edilenlerle oldukça uyumludur.

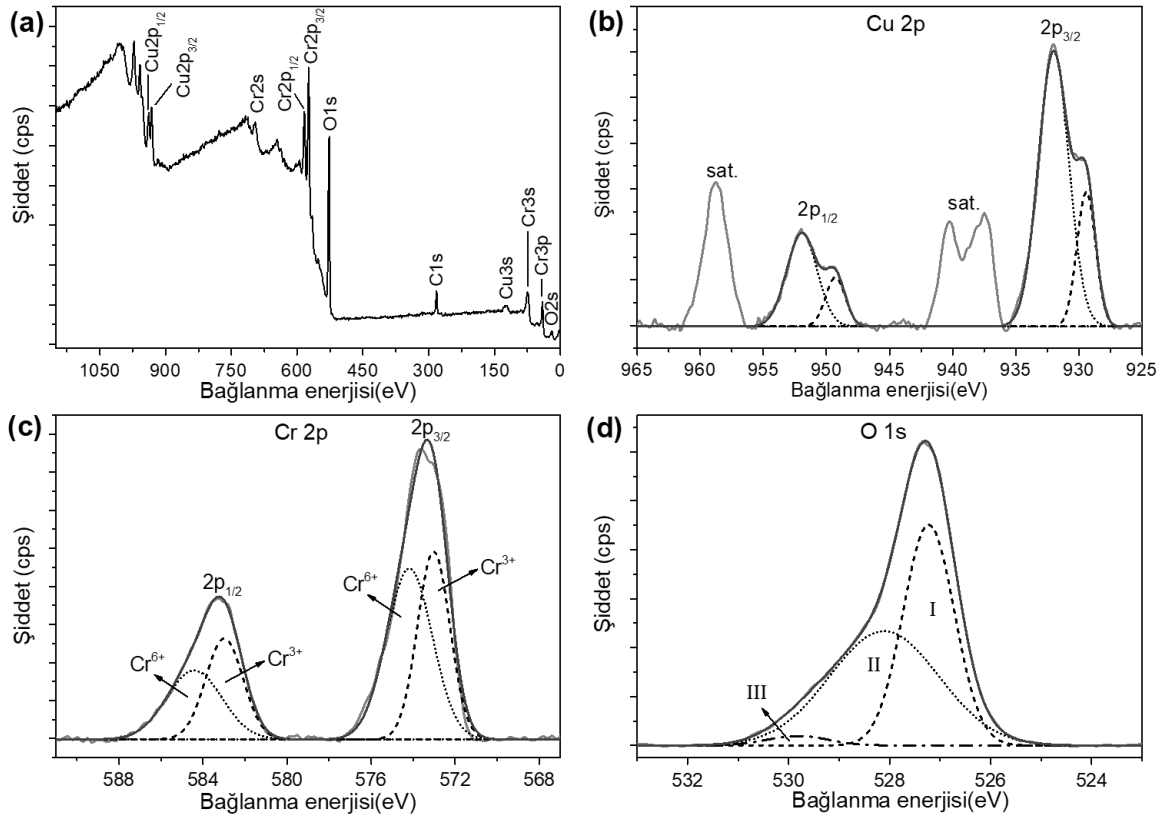


Şekil 4. Bakır krom oksit malzemesinin XRD deseni.

ICP-OES analizi CuCr_2O_4 nanoparçacıkları içerisinde kütlece % 24.6 ± 0.5 Cu, % 38.8 ± 0.3 Cr olduğunu göstermektedir. BET analizi ile parçacıkların yüzey alanı $10.63 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.

CuCr_2O_4 nanoparçacıkları içerisindeki Cu ve Cr'un değerlik sayılarının analizi için XPS analizleri yapılmıştır. O1s, Cu2p, Cr2p ve genel tarama spektrumları Şekil 5'de verilmiştir. Genel tarama XPS spektrumu CuCr_2O_4 nanoparçacık içerisinde sadece Cu, Cr ve O varlığını göstermektedir. Kalibrasyon için kullanılan karbon dışında (C1s 282.3 eV) sentezlenen nanoparçacıklarda safsızlığa rastlanmamıştır. Cu 2p XPS spektrumu Şekil 5b'de verilmiştir. 932.0 eV ve 929.4 eV bağlanma enerjisi değerlerinde Cu $2p_{3/2}$ karakteristik pikleri gözlenmiştir. Yüksek bağlanma enerjisi bölgesinde gözlenen güçlü uydu pikleri, bakırın +2 yükseltgenme basamağında olduğunu işaret etmektedir. Düşük enerjili Cu $2p_{3/2}$ piki (929.4

eV) oktahedral boşluklardaki Cu^{2+} , yüksek enerjili Cu $2p_{3/2}$ piki (932.0 eV) tetrahedral boşluklardaki Cu^{2+} olarak tanımlanmıştır. Gözlenen Cu $2p_{3/2}$ pikleri spinel CuCr_2O_4 yapısının varlığını doğrulamaktadır. Cr 2p XPS spektrumu Şekil 5 c'de verilmiştir. Cr $2p_{1/2}$ ve Cr $2p_{3/2}$ pikleri sırasıyla 583.2 eV ve 573.3 eV değerlerinde gözlenmiştir. Gaussian uyarılama metoduyla Cr 2p piklerinin altında ikişer tane bant çözümlenmiş ve bunlar Cr^{3+} (582.9 eV ve 573.0 eV) ve Cr^{6+} (584.4 eV ve 574.1 eV) olarak tanımlanmıştır. CuCr_2O_4 yapısında Cr^{6+} görülmesi beklenmemektedir. Malzemede gözlenen Cr^{6+} iyonunun yüzeydeki Cr^{3+} iyonlarının yükseltgenmesiyle oluştuğu öngörülmektedir (S. Xu vd., 2014). Şekil 5 d, O 1s XPS spektrumunu göstermektedir. 527.2 eV (I), 528.1 eV (II) ve 529.1 eV değerlerindeki pikler sırasıyla metale bağlı oksijenin, eksik oksijen koordinasyonuna sahip bölgelerdeki oksijenin ve yüzeye tutunmuş oksijen türlerinin (örn O_2^{2-} , OH^-) varlığını göstermektedir (Al-Mamun vd., 2016; Jiménez vd., 1995).



Şekil 5. Bakır krom oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Cu 2p, c) Cr 2p, d) O 1s XPS spektrumları

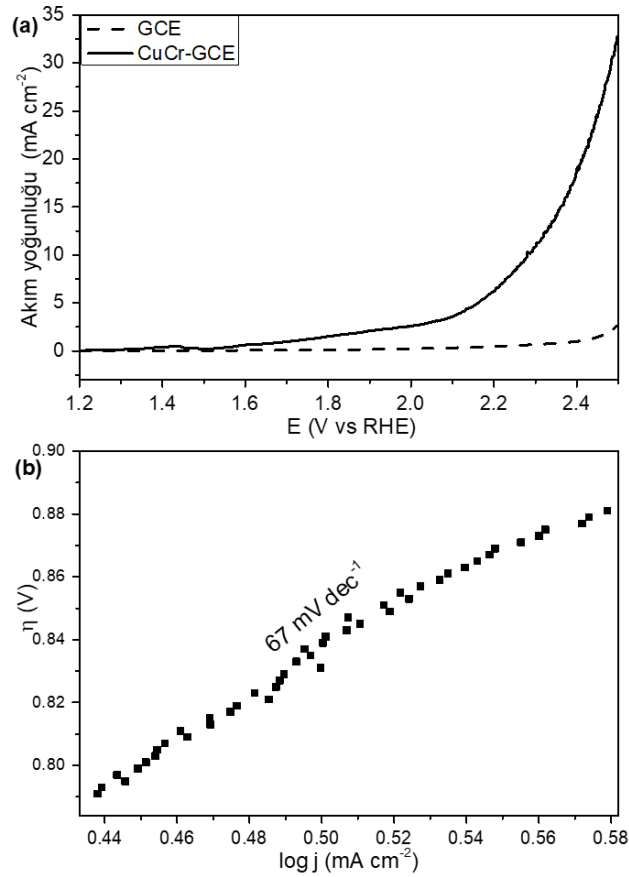
SEYT etkinlik incelemesi:

CuCr_2O_4 , proje kapsamında çalışılan ilk malzeme olmuştur. Bu sebeple elektrokimyasal ölçümler için önem teşkil eden bazı parametreler (elektrotun hazırlanması,

elektrolit türü, vb.) bu malzeme kullanılarak değerlendirilmiştir. Böylece bu tür malzemeler için elimizdeki imkânlar dâhilinde en uygun koşullar belirlenmiştir.

Elektrotların hazırlanması aşamasında, katalizör çözeltisine karbon malzemeler eklemenin (Printex L6 (PL6), çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) gibi), eklenen karbon ve ve nafion miktarlarının elektrotun başlangıç potansiyeli ve akım yoğunluğu değerlerine etkisi incelenmiştir. Ancak, karbon malzeme kullanımıyla elde edilen ölçümlerde önemli farklar gözlenmemiştir. Bu ölçümlerde önemli parametreler detaylı bir şekilde çalışılarak optimum koşullar belirlenmiş ve sonraki çalışmalarda da bu koşullar temel alınarak ölçümler yapılmıştır.

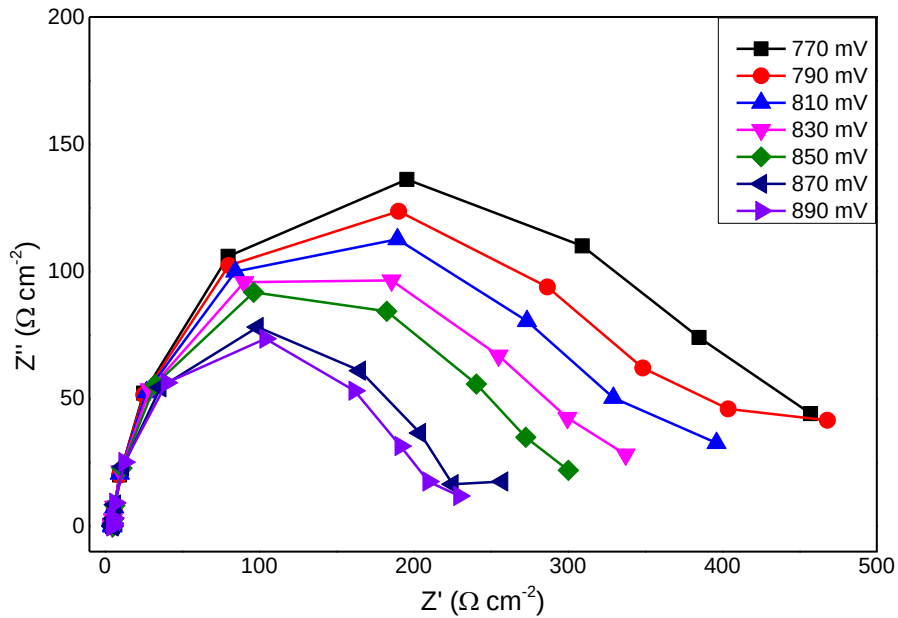
Şekil 6 a'da, CuCr_2O_4 nanoparçacıkları ile kaplanmış GCE (CuCr-GCE) ve boş GCE'un polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. Modifiye elektrotun başlangıç potansiyelinin 2.07 V (RHE'na göre) olduğu, 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğu değerine erişebilmek için gerekli olan aşırıgerilimin ise 1.05 V olduğu gözlenmiştir. Hem başlangıç potansiyeli hem de aşırıgerilim değerleri oldukça yüksektir. Bu da CuCr_2O_4 nanoparçacıklarının SEYT etkinliklerinin çok düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. CuCr-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5 mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş a) doğrusal tarama grafiği, b) Tafel eğrisi.

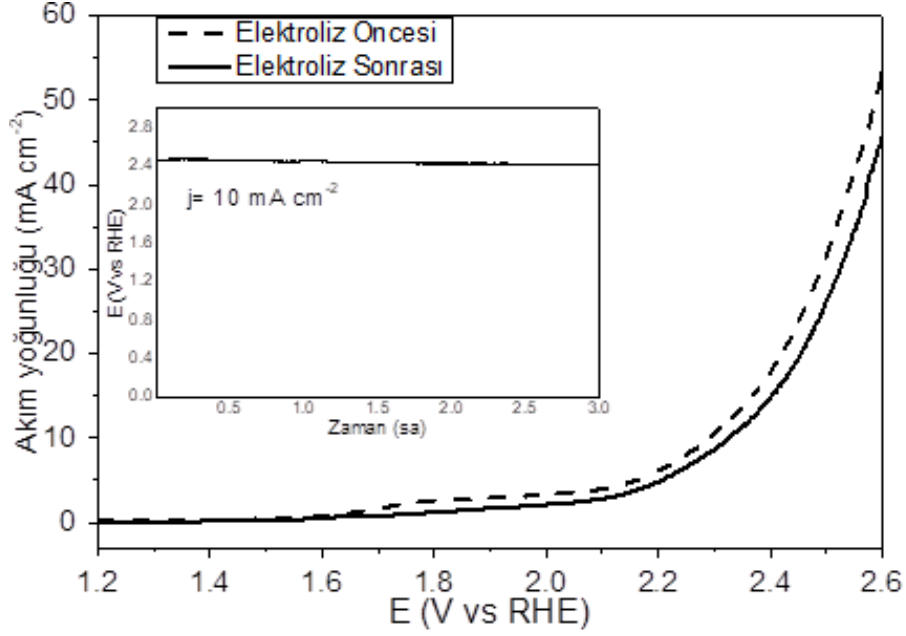
CuCr_2O_4 nanoparçacıkların polarizasyon eğrisi kullanılarak çizilen Tafel eğrisinden (Şekil 6 b) Tafel eğimi 67 mV.dec^{-1} olarak hesaplanmıştır. Başlangıç potansiyeli ve aşırıgerilim değerleri yüksek olmasına karşın Tafel eğimi oldukça düşük çıkmıştır. CuCr-GCE 'un kütle etkinliği ve TOF değerleri de sırasıyla, 50 A/g ve $9.45 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen nanoparçacıkların kinetik özelliklerini araştırmak üzere EIS çalışmaları da yapılmıştır. Şekil 7'de görülen yarım daire, yüksek frekans bölgesinde yük transfer direnci ile ilişkilidir. Yarım dairenin yarıçapı aşırıgerilim arttıkça küçülmektedir. Bu da artan elektronik iletkenlikle birlikte oksijen çıkışı sırasında daha hızlı yük transferi olduğuna işaret etmektedir. Elde edilen Nyquist eğrileri CPE modeline uydurulduğunda, başlangıç potansiyelinde yük transfer direnç değeri, R_{ct} 76Ω olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7. CuCr-GCE 'un başlangıç potansiyel değerinde Nyquist eğrisi.

Modifiye elektrotun kararlılığı kronopotansiyometre (sabit akım elektrolizi) ile çalışılmıştır. Bu deney 3 saat sabit akım yoğunluğu ($J=10 \text{ mA.cm}^{-2}$) değerinde gerçekleştirilmiştir. Her iki deneyde de elektroliz öncesi ve sonrası LSV ölçümleri alınmıştır (Şekil 8). Kronopotansiyometre deneyi sırasında potansiyel değerinde çok az bir düşüş gözlenmesiyle birlikte hem başlangıç potansiyeli hem de 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğuna erişmek için gerekli aşırıgerilim ($\eta=1.12 \text{ V}$) değerlerinde küçük bir artış görülmüştür. Genel olarak bakıldığında malzemenin kararlılığının iyi olduğu görülmektedir.



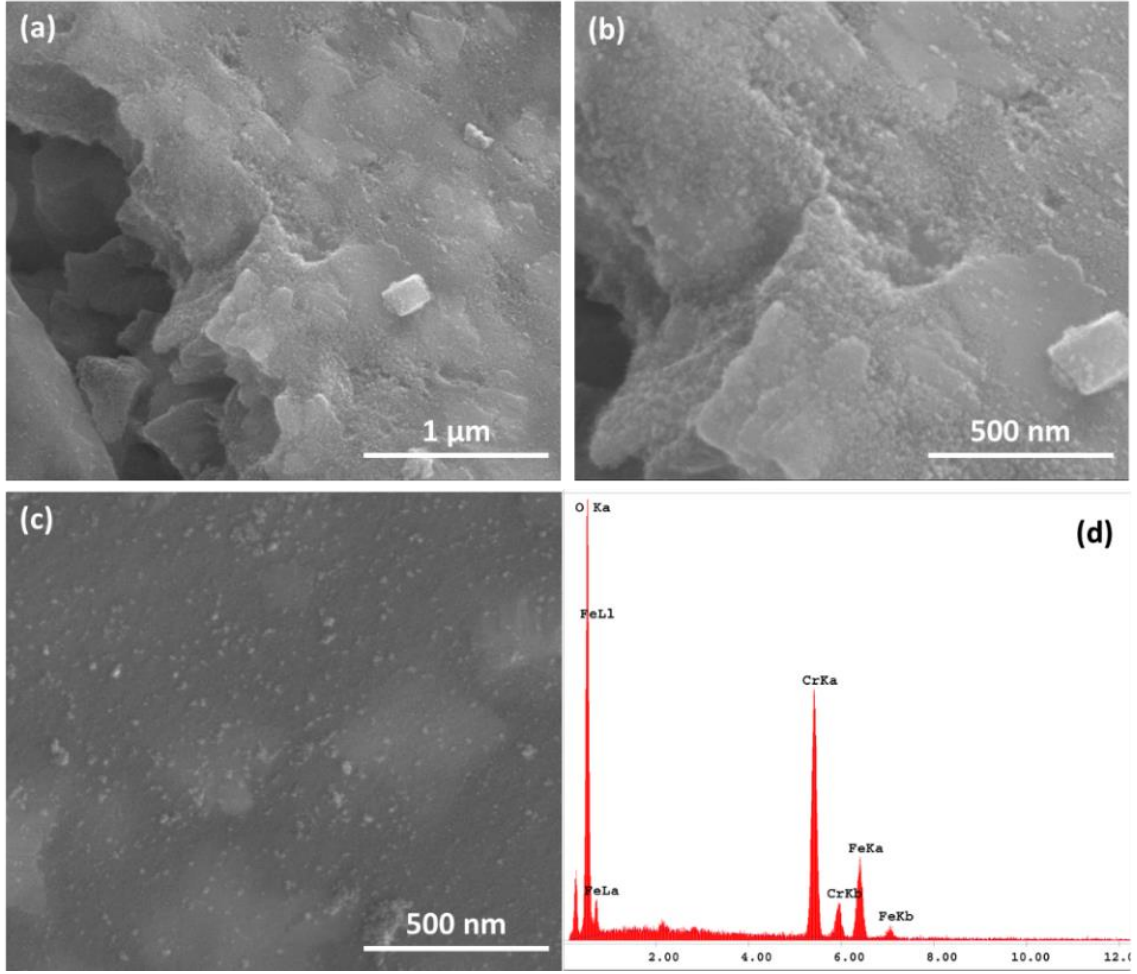
Şekil 8. CuCr-GCE'un 1 M KOH ortamında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizi öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri. Ekdeki şekil elektroliz sırasında akım yoğunluğunun zamana karşı değişimini göstermektedir.

4.2 Önerilen FeCr_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışması sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi

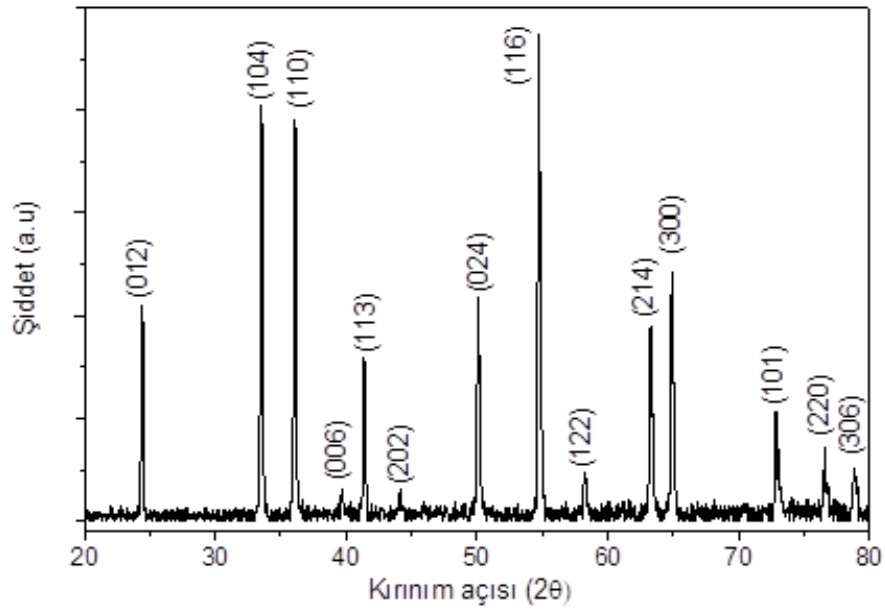
Karakterizasyon çalışmaları:

Sentezlenen nanoparçacıkların SEM görüntüleri ve EDX spektrumu Şekil 9'da gösterilmiştir. Bu görüntülere göre elde edilen ürün, yaklaşık olarak boyutları 10-15 nm civarında olan küresel parçacıklardan oluşmaktadır. EDX analizi ise yapıda Fe ve Cr elementlerinin var olduğunu göstermektedir.

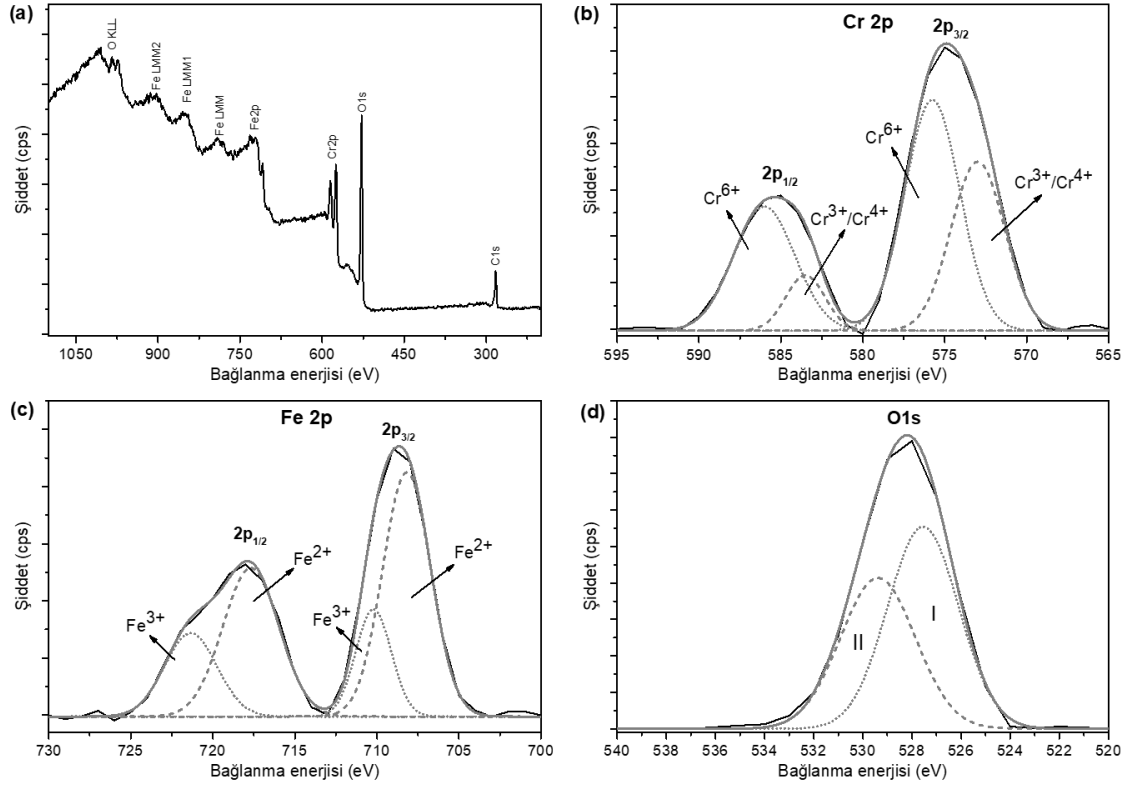
Nanoparçacıkların XRD motifi Şekil 10'de verilmiştir. 2θ açıları 24.4° , 33.5° , 36.1° , 39.6° , 41.4° , 44.1° , 50.1° , 54.7° , 58.2° , 63.2° , 64.8° , 72.8° , 76.7° ve 78.7° olan pikler, sırasıyla FeCr_2O_4 yapısındaki (012), (104), (110), (006), (113), (202), (024), (116), (122), (214), (300), (101), (220) ve (306) hkl düzlemlerine karşılık gelmektedir. Hem pik pozisyonları hem de pik şiddetlerine bakıldığında elde edilen nanoparçacıkların FeCr_2O_4 yapısıyla birebir örtüştüğü görülmektedir (Boudjemaa vd., 2009).



Şekil 9. Demir krom oksit malzemesinin a-c) SEM görüntüleri ve d) EDX spektrumu



Şekil 10. Demir krom oksit malzemesinin XRD deseni.



Şekil 11. Demir krom oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Cr 2p, c) Fe 2p, d) O 1s XPS spektrumları

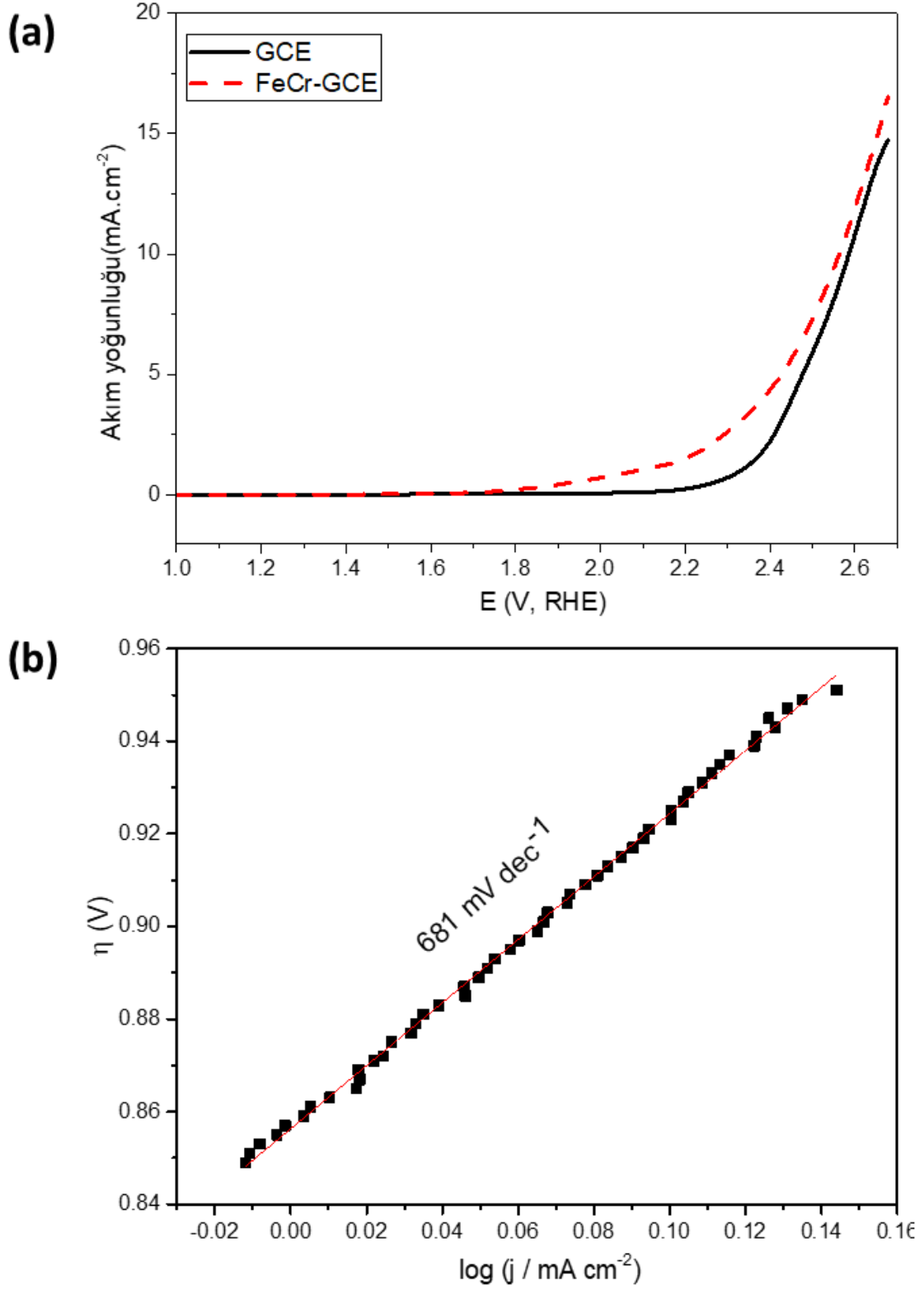
Sentezlenen nanoparçacıkların XPS spectrumu Şekil 11’de verilmiştir. XPS genel tarama spektrumu sentezlenen parçacıklarda Cr, Fe ve O elementleri dışında bir element olmadığını ve sentezlenen malzemenin herhangi bir safsızlık içermediğini göstermektedir (Şekil 11 a). Bu spektrumda gözlenen karbon piki (C1s 283.0 eV), kalibrasyon amaçlı kullanılan karbondan kaynaklanmaktadır. Cr 2p XPS spektrumu Şekil 11 b’de verilmiştir. Cr2p_{1/2} ve Cr2p_{3/2} pikleri sırasıyla 585.3 eV ve 574.9 eV’da gözlenmektedir. Gaussian uyarılama methodu ile Cr 2p piklerinin altında ikişer tane bant çözümlenmiş ve bunlar Cr^{3+/4+} (583.4 eV ve 572.9 eV) ve Cr⁶⁺ (585.9 eV ve 575.8 eV) olarak tanımlanmıştır (S. Xu vd., 2014; Yao vd., 2015). Cr³⁺ ve Cr⁴⁺ iyonları benzer bağlanma enerjilerine sahiptir. Bu sebeple bu iyonların piklerini birbirinden ayırmak oldukça güçtür ve 583.4 eV ve 572.9 eV’deki pikler her iki iyon için tanımlanmıştır. Malzemede gözlenen Cr⁶⁺ iyonunun ise yüzeydeki Cr⁴⁺ iyonlarının yükseltgenmesi ile olduğu öngörülmektedir (S. Xu vd., 2014). Şekil 11 c Fe 2p XPS spektrumu göstermektedir. Fe 2p_{1/2} ve Fe 2p_{3/2} piklerinin bağlanma enerjilerinin sırasıyla 708.7 eV ve 717.9 eV olduğu görülmüştür. Bu piklerin çözümlenmesi sonucunda her bir pikin 2 tane Gaussian eğrisi içerdiği görülmüştür. Bu piklerin ise literatür ile karşılaştırıldığında Fe²⁺ (717. 7 eV ce 708. 2 eV) ve Fe³⁺ (721.4 eV ve 708.2 eV) iyonlarına ait olduğu görülmüştür (Lu vd., 2015a; Nagamuthu vd., 2016a)(Lu vd., 2015a; Nagamuthu vd., 2016b). O 1s XPS

spektrumu ise Şekil 11 d'de verilmiştir. 528.1 eV'da gözlenen pik Gaussian uyarlama metodu ile 527.6 eV (I) ve 529.4 eV (II)'deki iki pike çözümlenmiştir. Bu pikler de sırasıyla eksik oksijen koordinasyonuna sahip bölgelerdeki oksijenin ve metale bağlı oksijenin varlığını göstermektedir (Tholkappian et al. 2015; Nagamuthu et al. 2016).

SEYT etkinlik incelemesi:

Şekil 12'de görüldüğü gibi, doğrusal tarama grafikleri FeCr_2O_4 nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş olan GCE (FeCr-GCE)'un elektrokatalitik olarak etkinliğinin, boş GCE'dan çok farklı olmadığını ve bu uygulama için oldukça zayıf olduğunu göstermektedir. Bu malzeme için başlangıç potansiyeli yaklaşık 2.18 V (RHE'na göre) olarak ölçülmüştür. Bu değer RuO_2 elektrotunki (1.47 V RHE'na göre) ile kıyaslanınca oldukça yüksektir. Ayrıca, sentezlenen malzemenin SEYT etkinliği 10 mA cm^{-2} (η_{10}) akım yoğunluklarına erişmek için gereken aşırıgerilim miktarları belirlenerek de çalışılmıştır. FeCr-GCE için bu değer $\eta_{10}=1335 \text{ mV}$ olarak belirlenmiştir. Bu da sentezlenen katalizörün SEYT'ni gerçekleştirebilmek için çok yüksek aşırıgerilime ihtiyaç duyduğunu göstermektedir.

FeCr-GCE için bir de Tafel analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucunda Tafel eğimi 681 mV.dec^{-1} olarak bulunmuştur (Şekil 12 b). Yine RuO_2 'inki (71 mV.dec^{-1}) ile kıyaslandığında bu değer oldukça yüksektir. Tüm bu analizler sonucunda FeCr_2O_4 malzemesinin SEYT uygulamasındaki etkinliği oldukça düşük olarak değerlendirilmiştir.

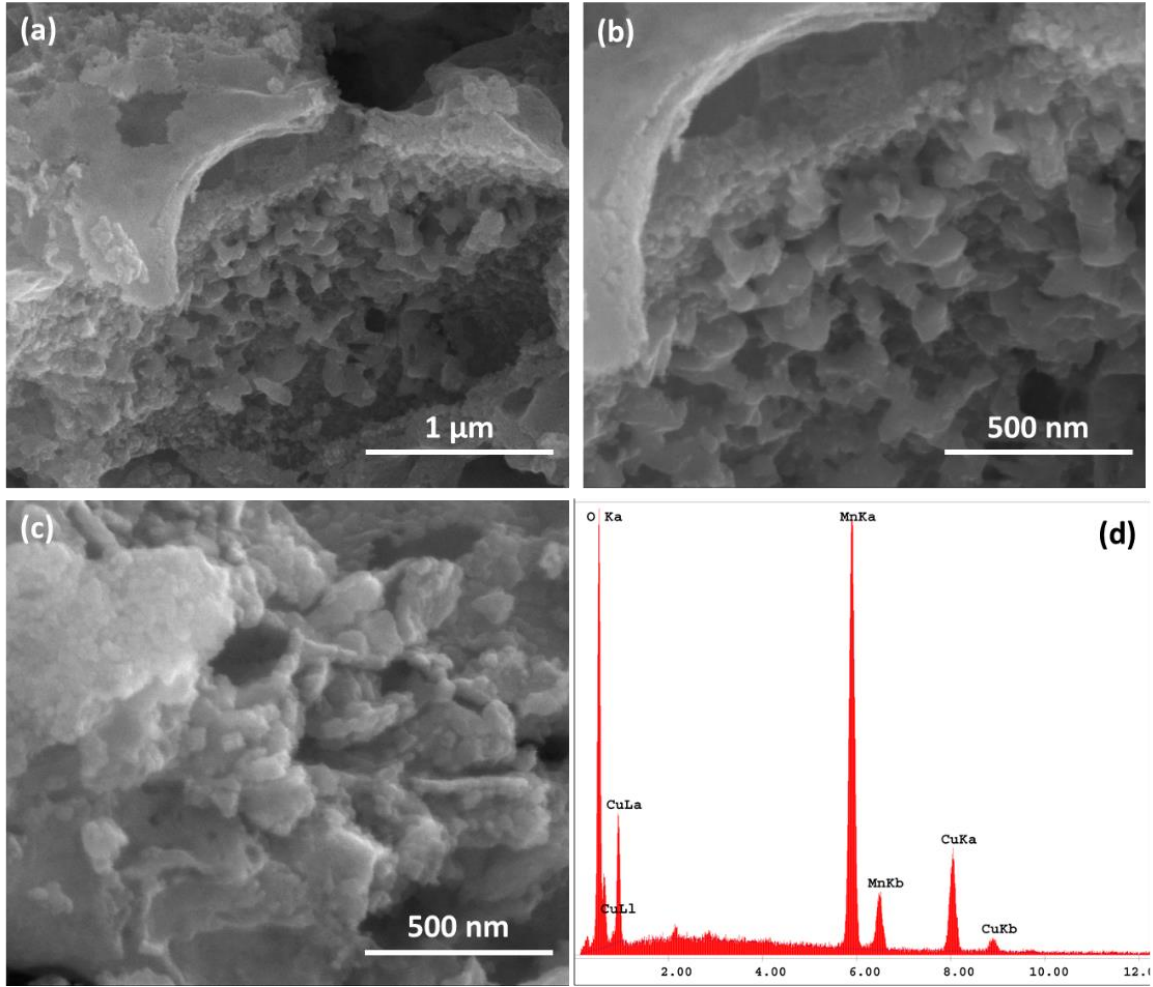


Şekil 12. FeCr-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s⁻¹ tarama hızında ölçülmüş a) doğrusal tarama grafiği, b) Tafel eğrisi.

4.3 Önerilen CuMn_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışması sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi

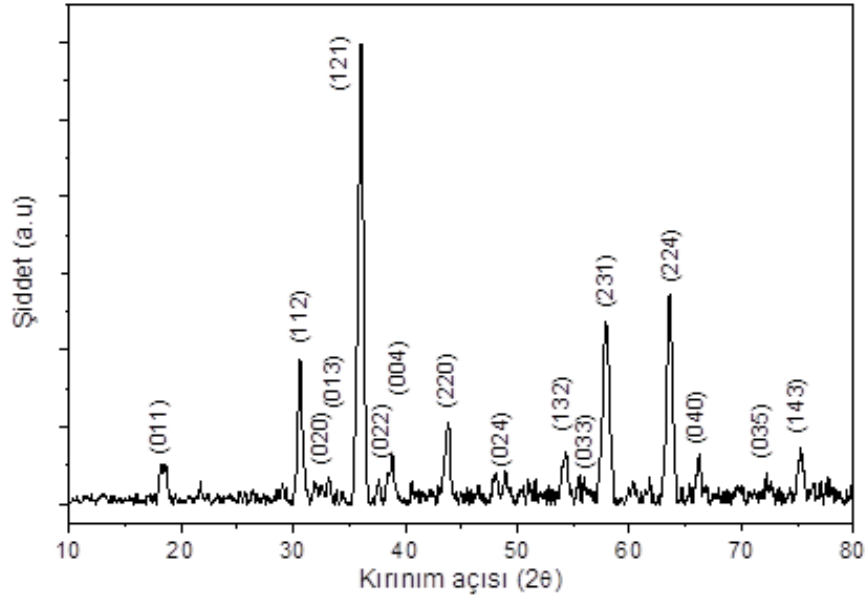
Karakterizasyon çalışmaları:

Şekil 13’de sentezlenen nanomalzemenin SEM görüntüleriyle birlikte EDX spektrumu verilmiştir. Bu görüntülere göre elde edilen ürün küresel şekildeki nanoparçacıkların birleşmesiyle oluşmuş gözenekli bir yapıdadır. EDX spektrumu hedef elementlerin; Cu, Mn sentezlenen malzemede var olduğunu göstermektedir (Şekil 13 d).

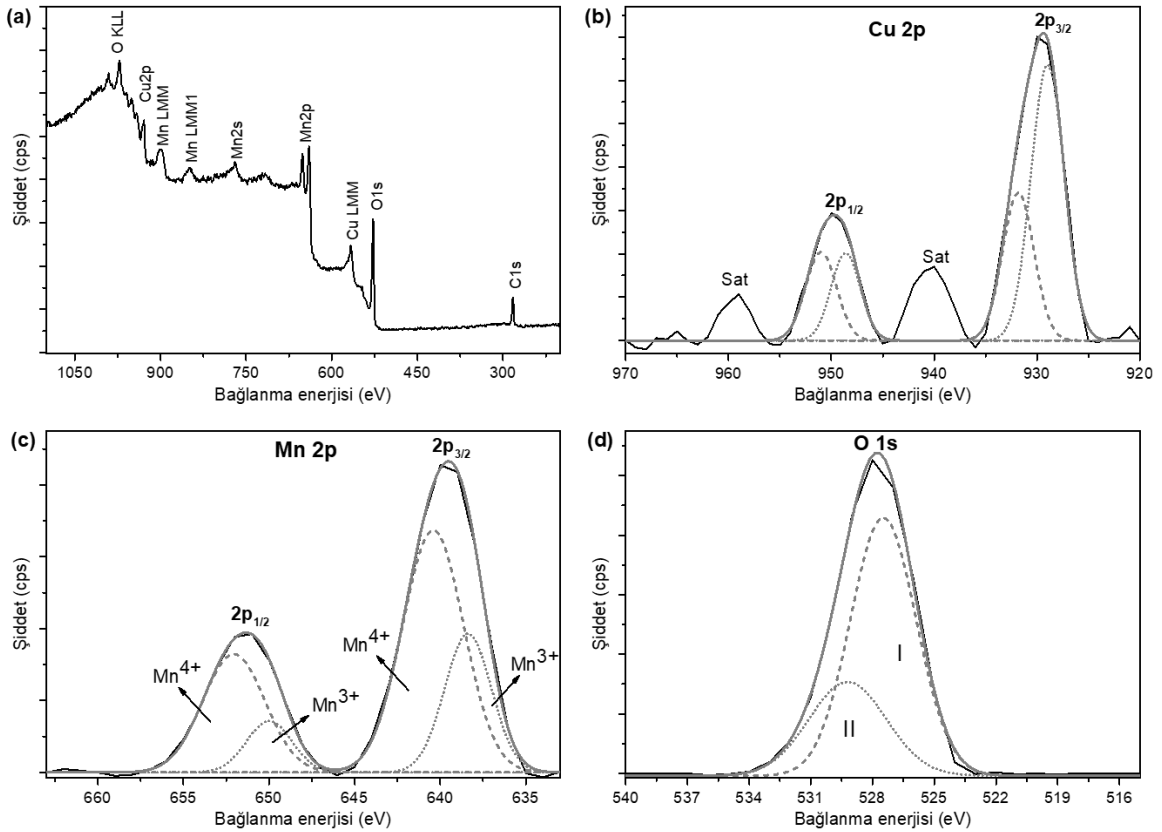


Şekil 13. Bakır mangan oksit malzemesinin a-c) SEM görüntüleri ve d) EDX spektrumu

Sentezlenen nanoparçacıkların XRD motifi Şekil 14’de gösterilmiştir. 2θ açısı 18.4° , 30.6° , 32.0° , 33.2° , 36.0° , 37.6° , 38.8° , 43.8° , 48.6° , 54.2° , 55.5° , 57.9° , 63.5° , 66.2° , 72.2° ve 75.2° olan pikler sırasıyla spinel bakır mangan oksit; CuMn_2O_4 , yapısının (011), (112), (020), (013), (121), (022), (004), (220), (024), (132), (033), (231), (224), (040), (035) ve (143) hkl düzlemleri olarak belirlenmiştir (JCPDS 74-1921) (M. Enhessari, A. Salehabadi, K. Maarofian, 2016).



Şekil 14. Bakır mangan oksit malzemesinin XRD deseni.



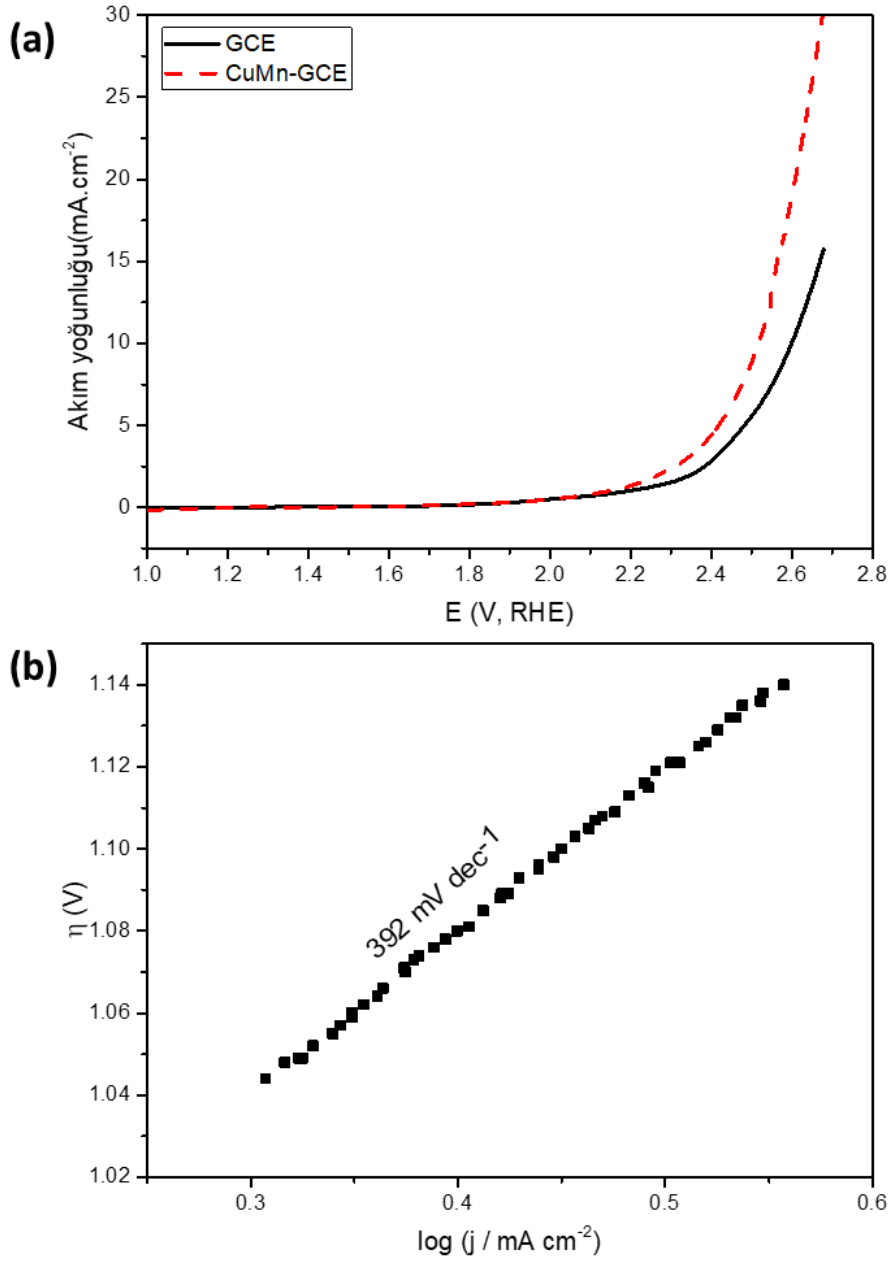
Şekil 15. Bakır mangan oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Cu 2p, c) Mn 2p, d) O 1s XPS spektrumları

Bakır mangan oksit nanomalzemesinin XPS analiz sonuçları Şekil 15’de gösterilmiştir. Genel tarama XPS spektrumu hedef malzemenin sentez ürününün Cu, Co ve O elementleri dışında başka element içermediğini ve elde edilen malzeme içinde kalibrasyon için kullanılan karbon dışında (C1s 282.5 eV) safsızlık olmadığını göstermektedir. Cu 2p XPS spektrumu Cu2p_{1/2} ve Cu2p_{3/2} piklerinin sırasıyla 951.1 eV ve 931.8 eV bağlanma enerjisine sahip olduklarını göstermektedir (Şekil 15 b). Her bir Cu2p piki için yüksek bağlanma enerjisi bölgesinde gözlenen güçlü uydu pikleri, bakırın +2 yükseltgenme basamağında olduğunu göstermektedir (S. Xu vd., 2014). Cu2p piklerinin her birinin çözülmesi sonucunda iki Gaussian eğrisi ortaya çıkmıştır. Elde edilen eğrilerden düşük enerjili (928.9 eV ve 948.6 eV) olanlar oktahedral boşluklardaki Cu²⁺, yüksek enerjililer (931.8 eV ve 951.1 eV) ise tetrahedral boşluklardaki Cu²⁺ olarak tanımlanmıştır (Acharyya vd., 2015, 2014; Zixiao Chen vd., 2017). Mn 2p XPS spektrumu Şekil 15 c’de verilmiştir. Bu spektrumda Mn2p_{1/2} ve Mn2p_{3/2} pikleri sırasıyla 651.3 eV ve 639.6 eV’de gözlenmektedir. Bu piklerin çözülmesinden elde edilen Gaussian eğrileri Mn³⁺ (650.4 eV ve 638.4 eV) ve Mn⁴⁺ (652.1 eV ve 640.5 eV) iyonları olarak tanımlanmıştır (Lobo ve Rubankumar, 2019; Pham vd., 2014; S. Xu vd., 2014). O1s XPS spektrumu ise Şekil 15 d’de gösterilmiştir. 529.3 eV (I) ve 527.5 eV (II) değerlerindeki pikler, eksik oksijen koordinasyonuna sahip bölgelerdeki ve metale bağlı oksijenleri göstermektedir (Tholkappian et al. 2015; Nagamuthu et al. 2016).

SEYT etkinlik incelemesi:

Şekil 16’da CuMn₂O₄ nanoparçaçıklarının doğrusal tarama ve Tafel grafikleri görülmektedir. CuMn₂O₄ nanomalzemesi ile modifiye edilmiş (CuMn-GCE) ve boş GCE’ların polarizasyon eğrileri karşılaştırıldığında nanomalzemelerinin SEYT’e katkısının çok düşük olduğu görülmektedir. Daha detaylı ele alınacak olursa, CuMn-GCE için başlangıç potansiyeli 2.32 V (RHE’na göre) olarak ölçülmüştür. Yine polarizasyon eğrisinden elde ettiğimiz diğer bir sonuç da 10 mA cm⁻² (η_{10}) akım yoğunluklarına erişmek için gereken aşırıgerilim miktarıdır. Sentezlenen malzeme için bu değer η_{10} =1238 mV olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değer kullanılan katalizörün yüksek aşırı gerilim gerektirdiğini göstermektedir.

Sentezlenen malzemenin SEYT etkinliği Tafel analizi ile de değerlendirilmiştir. Yapılan analiz sonunda Tafel eğimi 392 mV.dec⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 16 b). Bu analizler bir bütün olarak değerlendirildiğinde CuMn₂O₄ nanomalzemesinin SEYT etkinliğinin oldukça zayıf olduğu görülmektedir.

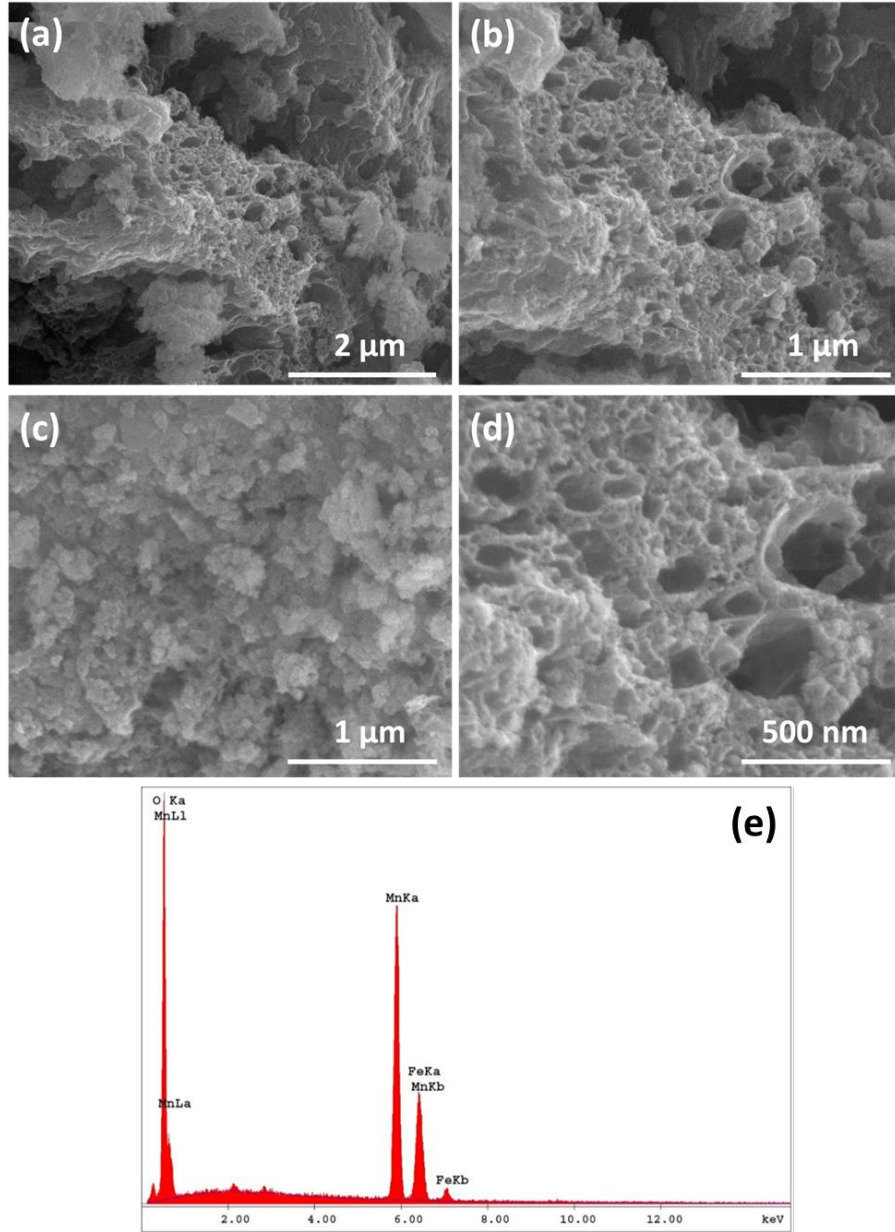


Şekil 16. CuMn-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş a) doğrusal tarama grafiği, b) Tafel eğrisi.

4.4 Önerilen FeMn_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi

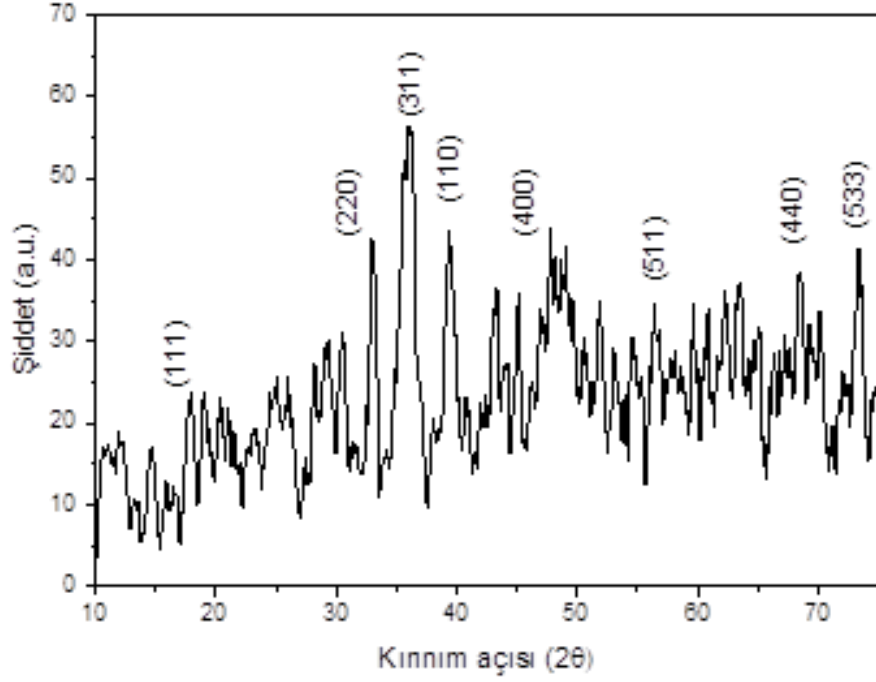
Sol-jel yöntemi ile sentezlenen malzemenin karakterizasyonu:

Sentezlenen nanoparçacıkların SEM görüntüleri Şekil 17 a-d'de gösterilmiştir. Bu görüntülere göre, FeMn_2O_4 malzemesi çok küçük boyutta nanoparçacıkların birleşmesiyle oluşan gözenekli bir yapı sergilemektedir. EDX analiz sonucu yapıda Fe ve Mn elementlerinin varlığını göstermektedir (Şekil 17e).



Şekil 17. Sol-jel metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin a-d) SEM görüntüleri ve e) EDX spektrumu.

Sol-jel metod ile sentezlenmiş olan nanomalzemelerin XRD motifi Şekil 18’de verilmiştir. Gözlenen kırınım açıları sentezlenen malzemenin spinel FeMn₂O₄’in kübik kristal yapısına sahip olduğunu göstermektedir (JCPDS card no-75-0035) (Nagamuthu vd., 2016a). Her ne kadar pik şiddetleri düşük olsa da FeMn₂O₄ malzemesinin karakteristik piklerinin gözlenmesi hedef malzemenin sentezlenmiş olduğunu kanıtlamaktadır. Pik şiddetlerinin düşüklüğü ve genişliği parçacıkların boyutlarının küçük olduğunu ve/veya kristalliklerinin düşük olduğunu önermektedir.



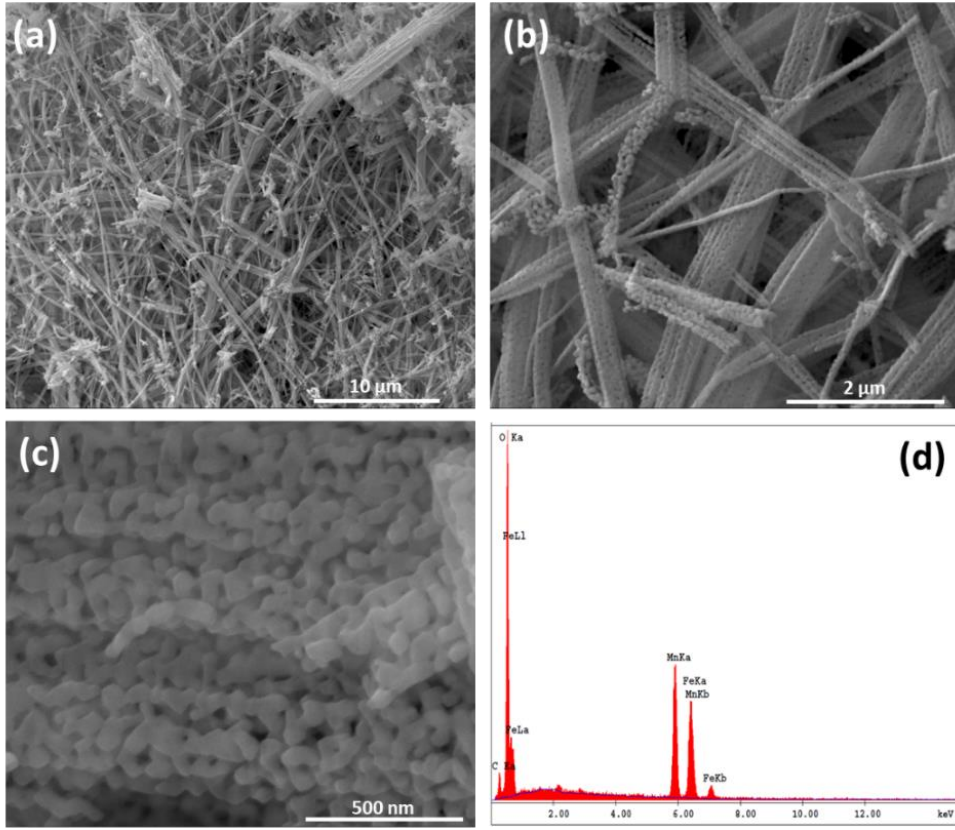
Şekil 18. Sol-jel metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin XRD deseni

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen malzemenin karakterizasyonu:

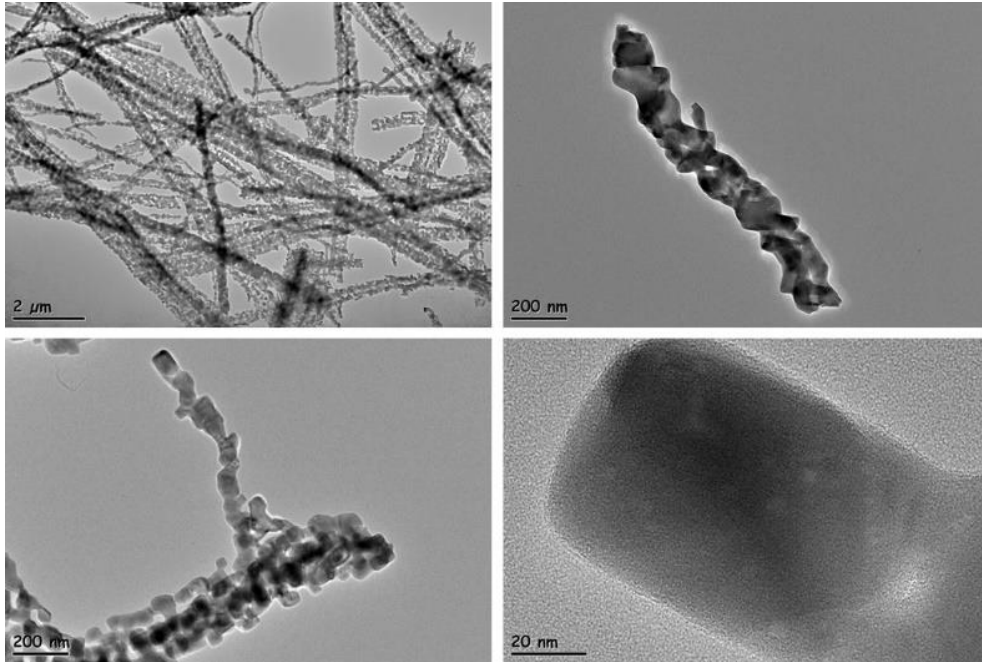
Sentezlenen nanoparçacıkların SEM görüntüleri ve EDX spektrumu Şekil 19'da gösterilmiştir. Bu görüntülere göre elde edilen ürün, boyutları yaklaşık 70 nm civarında çok sayıda parçacığın birleşmesiyle oluşan nanotel yapılar şeklindedir. EDX analizi ise sentezlenen malzemede hedef elementlerin; Fe, Mn var olduğunu göstermektedir (Şekil 19 d).

Elde edilen nanotellerin yapısal özellikleri detaylı olarak TEM analizleri ile incelenmiştir (Şekil 20). Bu görüntülere göre nanoteller birkaç mikrometre uzunluğunda ve yaklaşık olarak 200 nm genişliğindedir.

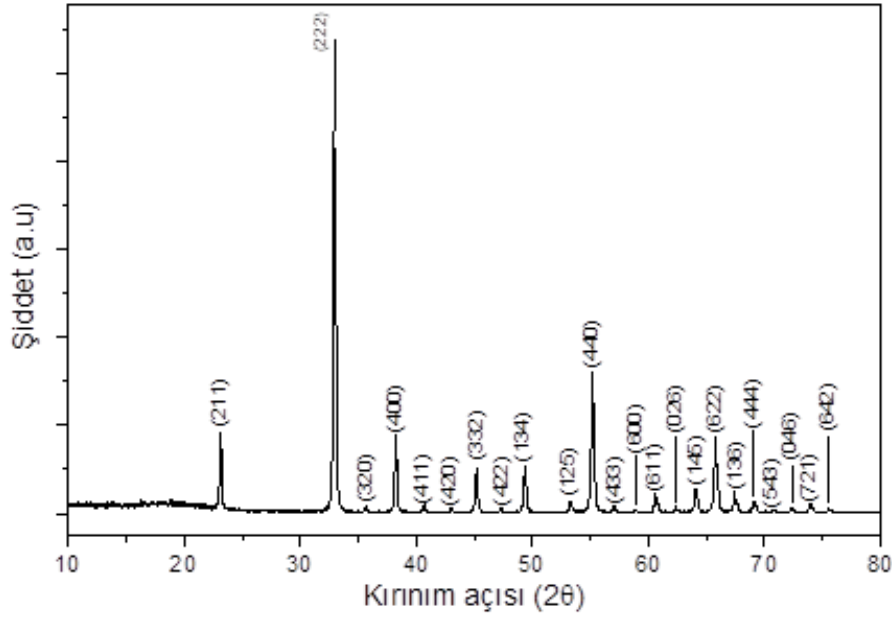
Nanotellerin XRD motifi Şekil 21'de verilmiştir. Hem kırınım açıları hem de pik pozisyonlarına bakıldığında elde edilen nanotellerin FeMnO_3 Bixbyite (PDF number 01-076-0076) olarak tanımlanan yapıyla birebir örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 19. Hidrotermal metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin a-c)SEM görüntüleri ve d) EDX spektrumu.



Şekil 20. Hidrotermal metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin farklı büyütme derecelerindeki TEM görüntüleri.

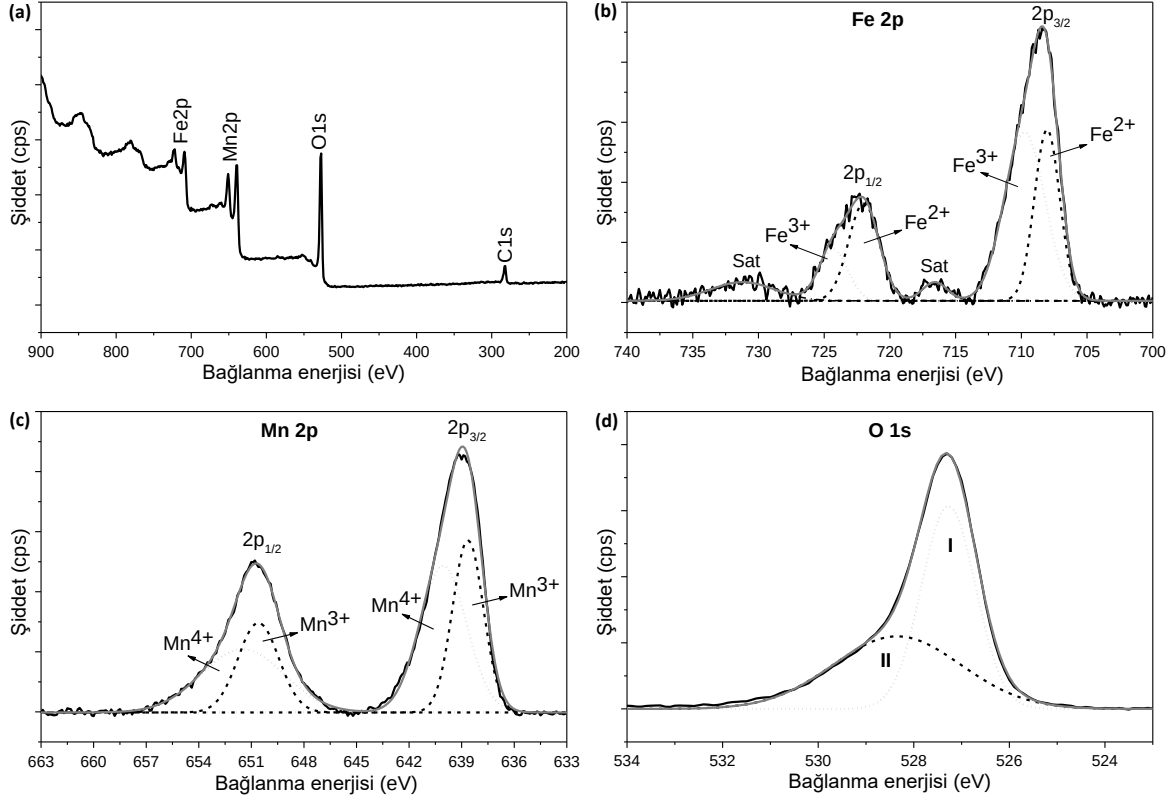


Şekil 21. Hidrotermal metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin XRD deseni.

Nanotellerin element bileşimi ve yapıdaki her bir elementin kütlece yüzdeleri ICP-OES analizleri ile incelenmiştir. Nanoteller içerisinde kütlece % 36.6 Mn, % 29.2 Fe olduğu belirlenmiştir. Nanoparçacıkların yüzey alanları ise BET analiziyle yapılmış ve bu analiz sonucunda parçacıkların yüzey alanı 14.21 m²/g olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen nanomalzeme içerisindeki Fe ve Mn'in değerlik sayılarının analizi için XPS ölçümleri yapılmıştır. O1s, Fe2p, Mn2p ve genel tarama spektrumları Şekil 22'de verilmiştir. Genel tarama XPS spektrumu FeMnO₃ nanotelleri içerisinde sadece Fe, Mn ve O varlığını göstermektedir. Mevcut elementlerin yükseltgenme basamaklarına ilişkin detaylar Fe2p, Mn2p ve O1s spektrumlarından elde edilmiştir. Kalibrasyon için kullanılan karbon dışında (C1s 282.4 eV) sentezlenen nanotellerde safsızlığa rastlanmamıştır. Fe 2p XPS spektrumu Şekil 22 b'de verilmiştir. 708.4 eV ve 722.1 eV bağlanma enerjisi değerlerinde gözlenen iki pik, Fe 2p_{1/2} ve Fe 2p_{3/2} piklerine karşılık gelmektedir. Gaussian uyarlama metoduyla Fe 2p pikleri altında ikişer pik çözümlenmiş ve bunlar Fe²⁺ (708.0 eV ve 721.9 eV) ve Fe³⁺ (709.7 eV ve 724.3 eV) olarak tanımlanmıştır (Lobo ve Rubankumar 2018; Xu vd. 2014; Ding vd. 2014; Pham vd. 2014). Mn 2p XPS spektrumu Şekil 22 c'de verilmiştir. 638.9 eV ve 650.8 eV değerlerinde Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} olmak üzere iki temel pik gözlenmiştir. Mn 2p piklerinin çözümlenmesi sonucunda Mn³⁺ (638.8 eV ve 650.5 eV) ve Mn⁴⁺ (640.0 eV ve 651.6eV) pikleri tanımlanmıştır (Lobo ve Rubankumar 2018; Xu vd. 2014; Tang vd. 2014). Şekil 22 d, O 1s XPS spektrumunu göstermektedir. 527.3 eV merkezli pik, Gaussian uyarlama metoduyla çözümlenerek iki tane pik elde edilmiştir. Bu piklerden 527.2 eV 'ta metale bağlı oksijen olarak tanımlanırken, 528.4 eV'ta görülen pik nanotellerdeki minimum

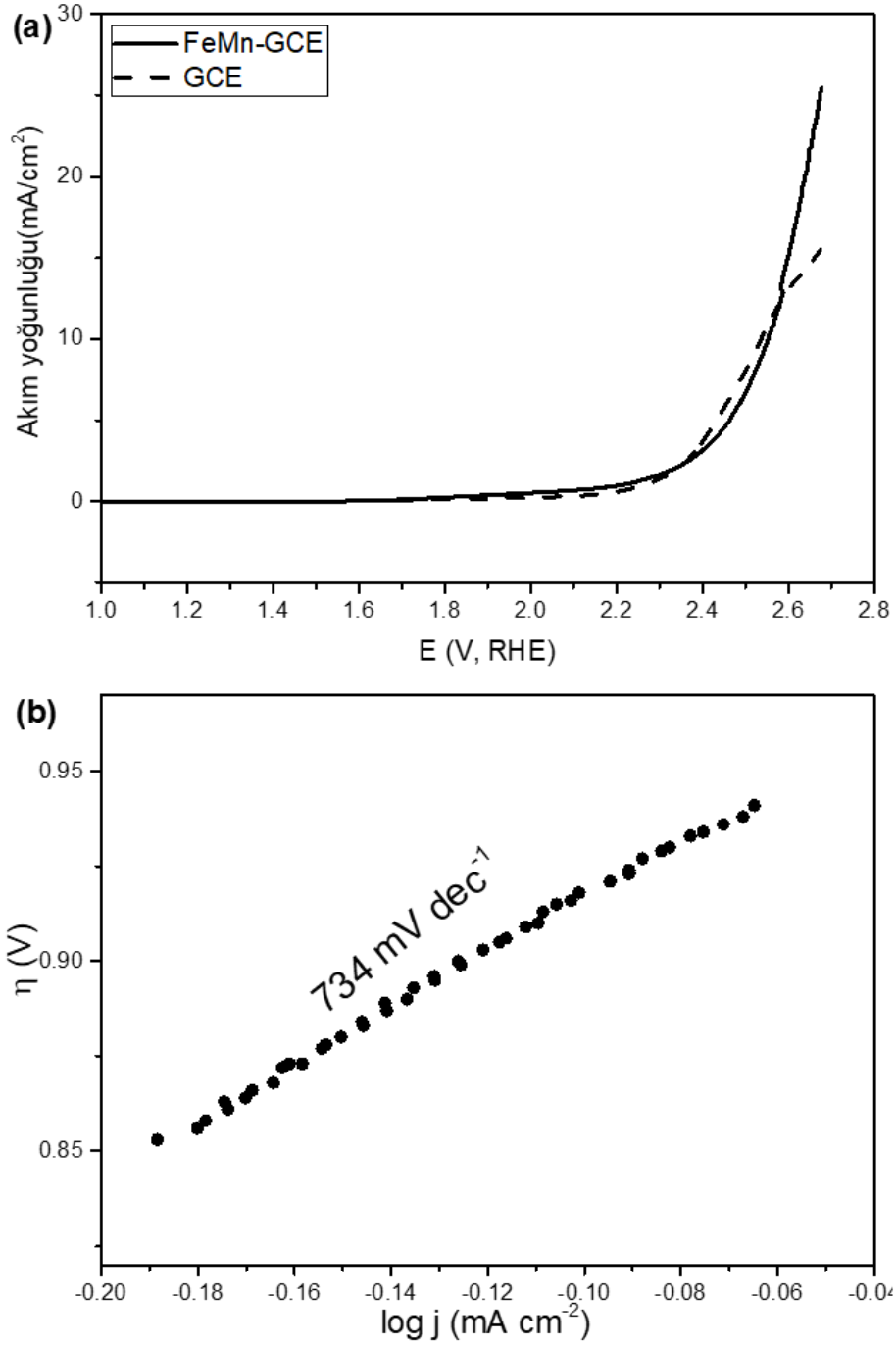
oksijen koordinasyonuna sahip bölgelerdeki oksijen eksikliklerini göstermektedir (Lobo ve Rubankumar 2018; Ding vd. 2014; Tang vd. 2014).



Şekil 22. Hidrotermal metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Fe 2p, c) Mn 2p, d) O 1s XPS spektrumları.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen malzemesinin SEYT etkinliğinin incelenmesi:

Şekil 23’de sol-jel sentez ürünü olan FeMn_2O_4 nanoparçacıklarının doğrusal tarama ve Tafel grafikleri görülmektedir. FeMn_2O_4 nanoparçacıklar ile kaplanarak hazırlanmış olan çalışma elektrodu (FeMn-GCE) ve nanoparçacık ile modifiye edilmemiş olan, boş GCE’ların polarizasyon eğrileri karşılaştırıldığında FeMn_2O_4 nanoparçacıklarının SEYT etkinliğinin çok zayıf olduğu, hatta boş GCE’unkinden farklı olmadığı görülmektedir. FeMn-GCE için başlangıç potansiyeli 2.13 V (RHE’na göre) ve 10 mA cm^{-2} (η_{10}) akım yoğunluklarına erişmek için gereken aşırıgerilim miktarı da 1325 mV olarak ölçülmüştür. Bu değerler yukarıda da belirtildiği gibi sentezlenen katalizörün etkinliğinin oldukça zayıf olduğunu ve yüksek aşırı gerilim gerektirdiğini göstermektedir.



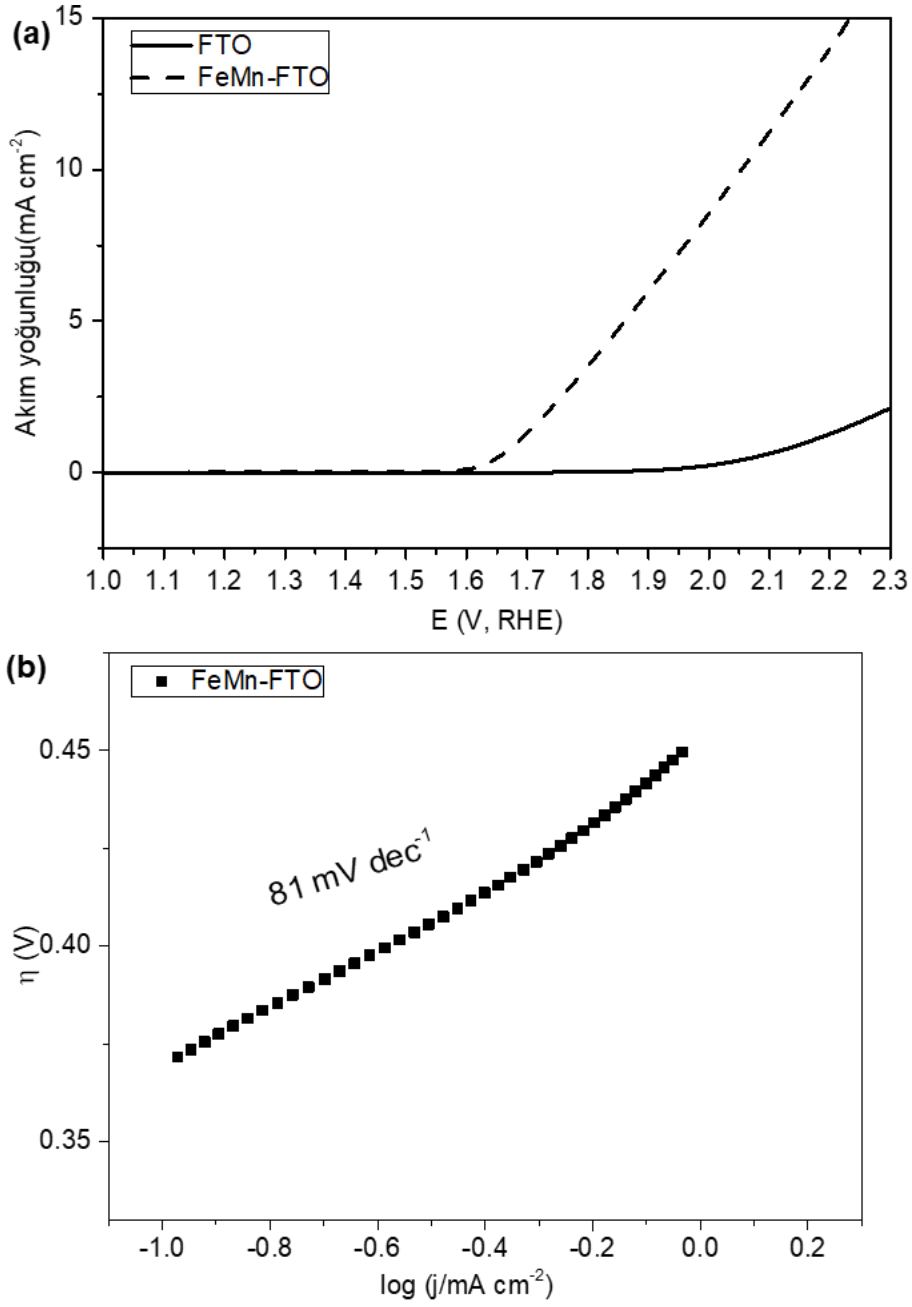
Şekil 23. FeMn-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s⁻¹ tarama hızında ölçülmüş a) doğrusal tarama grafiği, b) Tafel eğrisi.

Sol-jel sentezi sonucunda elde edilen bu malzemenin etkinliği diğer katalizörlerde olduğu gibi Tafel analizi ile de incelenmiştir. Bu analiz sonucunda eğim 734 mV.dec⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 23 b). Bu değer RuO₂'ninki (71 mV.dec⁻¹) ile kıyaslayınca oldukça yüksektir.

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen malzemenin SEYT etkinliğinin incelenmesi:

Hidrotermal yöntem kullanılarak sentelenmiş olan FeMnO_3 nanoteller ile kaplanmış FTO kaplı cam yüzeylerin (FeMn-FTO) bazik ortamda ve oda sıcaklığında SEYT'deki elektrokatalitik etkinlikleri incelenmiştir. FeMn-FTO standart üç elektrot düzeneğinde anot olarak kullanılmıştır. LSV ölçümleri 0.1 M KOH çözeltisinde, 5 mV.s^{-1} tarama hızında kaydedilmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi RuO_2 ile modifiye edilmiş FTO (Ru-FTO) elektrotların kararsız olmaları sebebiyle FeMn-FTO için elde edilen sonuçlar Ru-GCE için elde edilmiş olanlar ile karşılaştırılmıştır. Şekil 24'teki grafik incelendiğinde FeMn-FTO elektrotun 1.65 V başlangıç potansiyeline sahip olduğu ve kaplanmamış FTO elektrota kıyasla oldukça yüksek etkinlik gösterdiği anlaşılmıştır. FeMn-FTO elektrotun başlangıç potansiyeli RuO_2 elektrotunkinden (1.47 V RHE'na göre) daha yüksek olmasına karşın, literatürdeki benzer yapılarla hazırlanan elektrotlara (CaMnO_3 (1.60 V RHE'na göre), $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ (1.63 V RHE'na göre), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (1.57 V RHE'na göre) ve S-katkılı CaMnO_3 (1.60 V RHE'na göre)) oldukça yakındır (Hua vd., 2018; C. Jin vd., 2013; J. Kim vd., 2014; Peng vd., 2018). Sentezlenen nanotellerin SEYT etkinliği 5 mA cm^{-2} (η_5) ve 10 mA cm^{-2} (η_{10}) akım yoğunluklarına erişmek için gereken aşırıgerilim miktarları belirlenerek de çalışılmıştır. FeMn-FTO elektrot için bu değerler $\eta_5=490 \text{ mV}$ ve $\eta_{10}=600 \text{ mV}$ olarak belirlenmiştir.

FeMn-FTO elektrot için Tafel eğimi 87 mV dec^{-1} olarak bulunmuştur (Şekil 24 b). Bu değer son zamanlarda bildirilmiş katalizörden elde edilen değere kıyasla ($\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.45}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ (139 mV dec^{-1}), CaMnO_3 (197 mV dec^{-1}), $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (149 mV dec^{-1})) oldukça küçüktür. Bu da FeMnO_3 nanotellerin çok daha hızlı SEYT kinetiğine sahip olduğunu göstermektedir. RuO_2 'in literatürdeki Tafel eğimleri; Liu v.d (Yuqian Liu vd., 2018) tarafından 70 mV dec^{-1} , Gao v.d (M. Gao vd., 2014) tarafından 90 mV dec^{-1} , Sun v.d (C. Sun, Yang, Dai, Wang, Zhang, Li, Chen, vd., 2016b) tarafından 69 mV dec^{-1} olarak bildirilmiş ve bizim çalışmamızda ise 71 mV dec^{-1} olarak bulunmuştur.

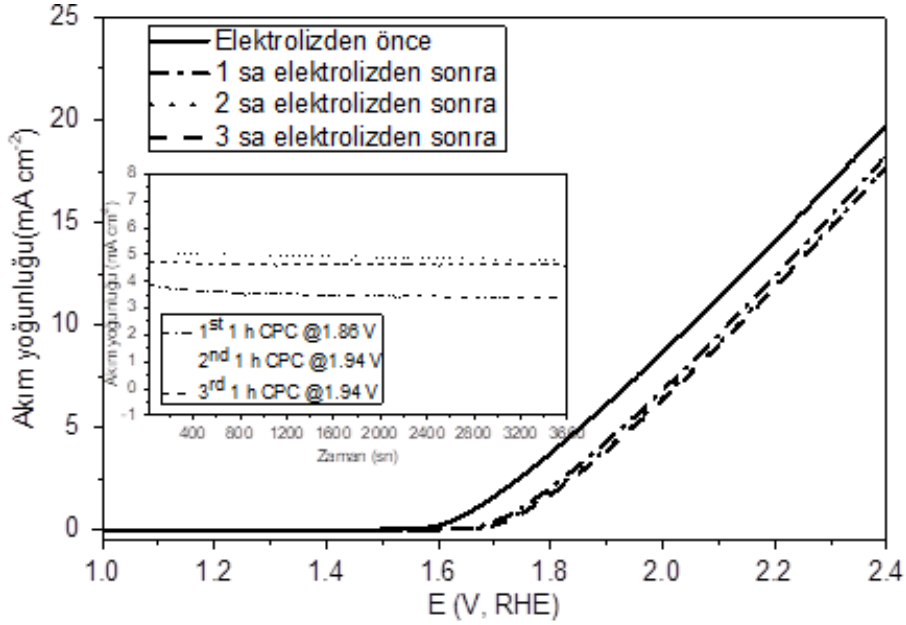


Şekil 24. FeMn-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s⁻¹ tarama hızında ölçülmüş a) doğrusal tarama grafiği, b) Tafel eğrisi.

LSV ön inceleme sonuçları hidrotermal metot ile sentezlenen demir mangan oksit malzemesinin SEYT için ümit vadeden bir malzeme olduğunu göstermektedir. Bu sebeple bu malzemenin katalitik özellikleri daha detaylı bir şekilde incelenmiştir. Demir mangan oksit malzemesi için katalitik etkinliği değerlendirmenin farklı bir yolu olan TOF değerleri de hesaplanmıştır. Bu değer 600 mV aşırıgerilimde nanoteller için $2.24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, RuO₂ için ise $3.13 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu malzeme için kütle aktivite değeri ($\eta_{10}=600$

mV'daki) 10.87 A/g olarak hesaplanmıştır. RuO₂ için ise bu değerin 89.8 A/g olduğu görülmüştür.

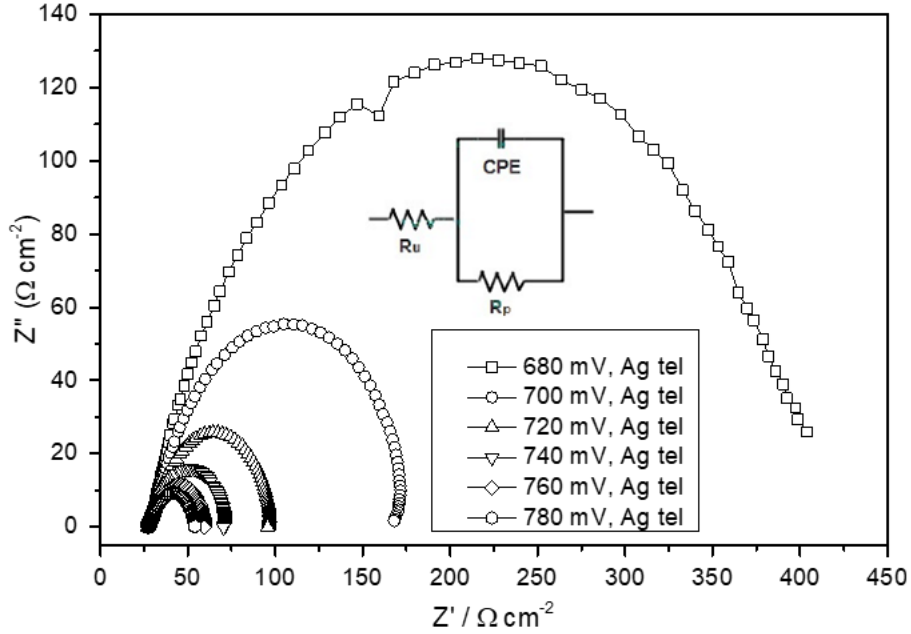
SEYT uygulamalarında elektrokatalizörün dayanıklılığı da göz önünde bulundurulması gereken önemli bir faktördür. Bu sebeple, FeMn-FTO elektrota 0.1 M KOH çözeltisi içinde 650 mV aşırıgerilim 3 saat uygulanarak sabit potansiyel elektrolizi yapılmıştır. Elektroliz öncesi ve sonrası kaydedilen polarizasyon eğrileri Şekil 25'de verilmiştir. 3 saat elektroliz sonucunda başlangıç potansiyelinde (1.60 V'tan 1.70 V'a) ve 10 mA cm⁻² akım yoğunluğu için gerekli olan aşırıgerilimde (600 mV'tan 718 mV'a) az miktarda kaymalar gözlenmiştir. Ancak 710 mV aşırıgerilimde 1 saat daha elektroliz yapıldığında başlangıç potansiyelinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Bu da elektrokatalizörün alkali ortamda oldukça kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 25. FeMn-FTO'nun 0.1 M KOH ortamında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizi öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri. Ekdeki şekil elektroliz sırasında akım yoğunluğunun zamana karşı değişimini göstermektedir.

Elektrokimyasal empedans analizleri hazırlanan elektrotların elektrokatalitik etkinliklerini incelemek amacıyla farklı potansiyel değerlerinde yapılmıştır. FeMn-FTO elektrotun Nyquist eğrilerine (Şekil 26) bakıldığında yüksek frekans bölgesindeki yarım dairelerden oluştuğu görülmektedir. Bu veriler Şekil 26'nın iç kısmında gösterilen elektrik eşdeğer devre diyagramı ile modellenmiştir. Burada R_u çözelti direncini temsil ederken R_p ise yük transfer direncini (R_{ct}) karşılık gelmektedir. Nyquist eğrisinde görülen yarım

daireler R_{ct} ile ilişkilidir. Artan aşırıgerilim ile birlikte yarım dairelerin yarıçaplarının küçüldüğü gözlenmiştir. Bu da, elektrik iletkenliğinin arttığını ve dolayısıyla yük transferinin daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.



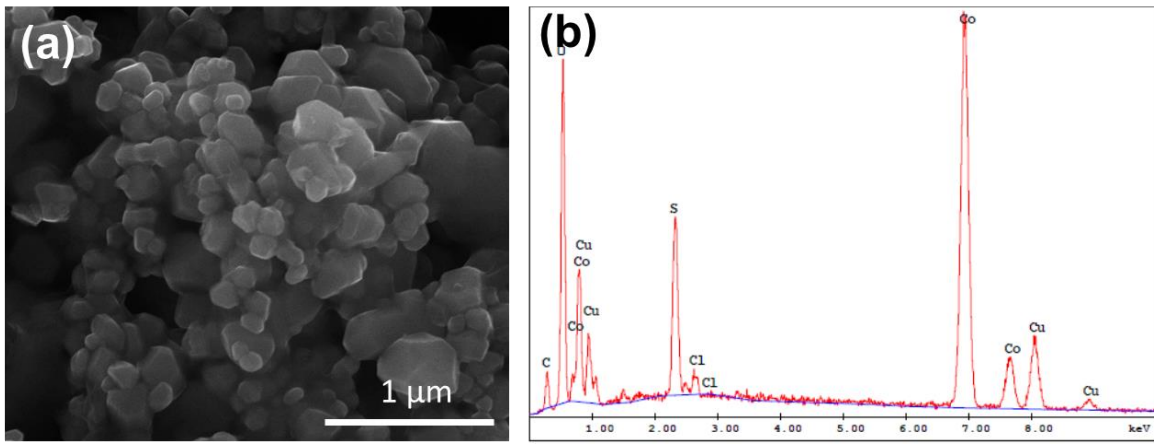
Şekil 26. FeMn-FTO'nun farklı aşırıgerilimlerdeki Nyquist grafikleri.

Sentezlenen nanotellerin SEYT aktivitesi yapısal ve kimyasal özellikleriyle ilişkilendirilmektedir. Tek boyutlu nanotel yapısı, tepkimeye giren maddelerin tutunabileceği oldukça geniş bir yüzey oluşturmakta ve SEYT için daha fazla aktif alan sağlamaktadır. Dolayısıyla, yeterli miktarda aktif alan yük transferiyle birlikte elektrik akımını da kolaylaştırmakta ve SEYT performansını artırmaktadır. Artan SEYT performansının bir diğer etkeni de, nanotellerin yapısındaki oksijen boşluklarıdır. Çalışmalar, oksijen boşluklarının katalizörün yüzeyine H_2O tutunumunu ve böylece aktif bölgelerin etkinliğini artırdığını göstermektedir (Bao vd., 2015; F. Cheng vd., 2013; Qing Zhao vd., 2017). XPS O1s çekirdek düzey spektrumunda görüldüğü üzere, nanotellerin yapısında düşük oksijen koordinasyonuna sahip kusurlu alanlar bulunmaktadır. Fe ve Mn elementleri arasındaki sinerjik etkileşimin de tepkimenin ara ürünlerinin yüzeye tutunmasını ve tepkimenin aktivasyon enerjisini optimize ettiği ve böylece katalitik etkinliği geliştirdiği düşünülmektedir (Teng vd., 2018; B. Zhang vd., 2016). Son olarak, sentezlenen demir mangan oksit nanotelleri, gözlenen elektrokatalitik etkinliğinin yanı sıra, düşük maliyetli başlangıç maddelerinden sentezlenebilmesi ve gösterdiği yüksek kararlılık sayesinde SEYT ve diğer katalizör uygulamaları için oldukça ilgi çekici yeni bir malzeme olarak kendini göstermektedir.

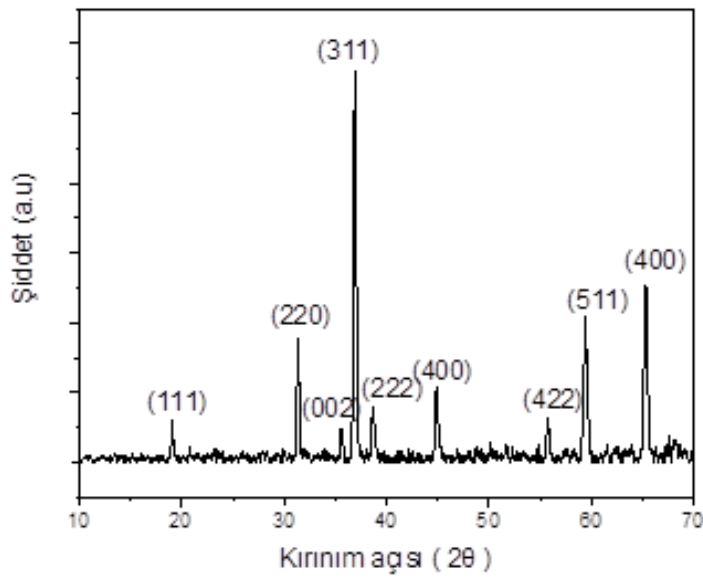
4.5 Önerilen CuCo_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi

Karakterizasyon çalışmaları:

Hidrotermal metot ile sentezlenen bakır kobalt oksit nanoparçacıkları öncelikle SEM ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. SEM resimleri sentezlenen nanoparçacıkların 90-200 nm aralığında değişen boyutlarda oluştuklarını ve düzensiz şekillere sahip olduklarını göstermektedir (Şekil 27 a). EDX analizi ise oluşan parçacıkların hedef elementler olan Cu ve Co, içerdiğini göstermektedir (Şekil 27 b).

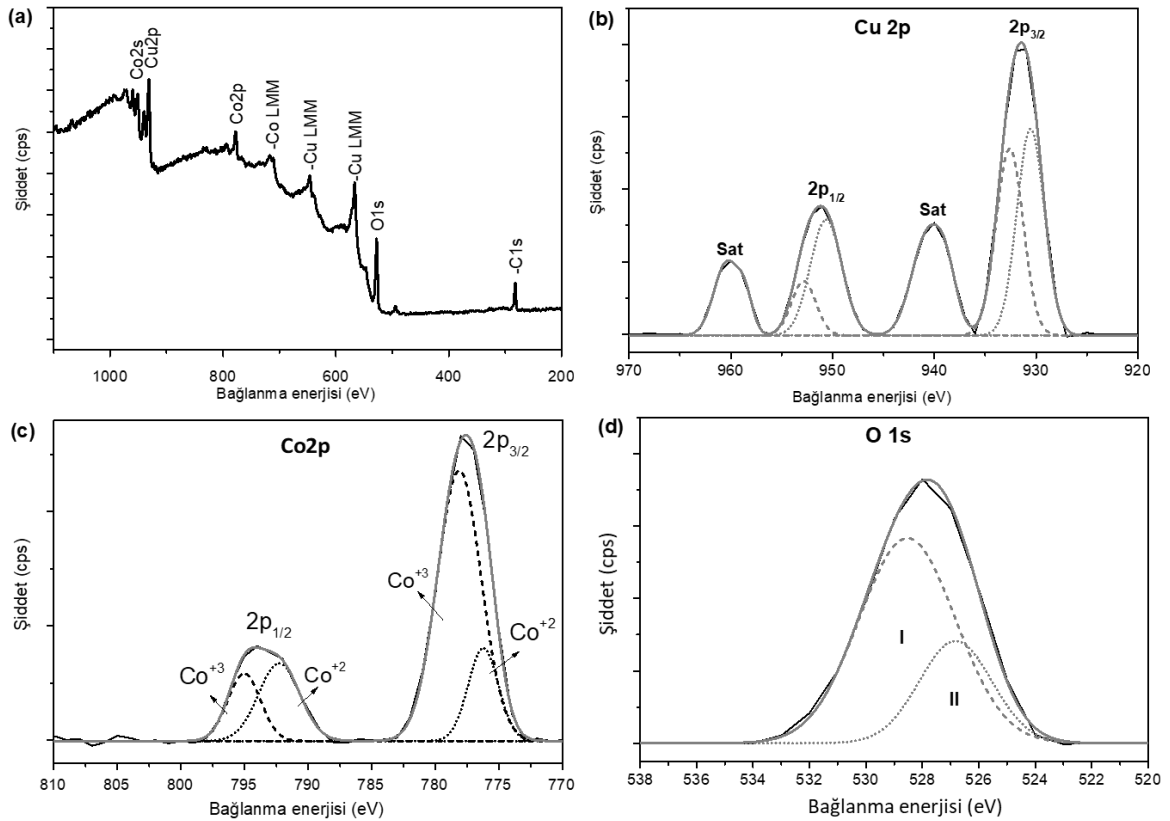


Şekil 27. Bakır kobalt oksit malzemesinin a) SEM görüntüsü ve b) EDX spektrumu.



Şekil 28. Bakır kobalt oksit malzemesinin XRD deseni

XRD deseninin incelenmesi bakır kobalt oksit nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir (Şekil 28). (JCPDS No: 001-1155) (Vijayakumar vd., 2015) Elde edilen üründe çok az miktarda da olsa CuO'nun yan ürün olarak oluştuğu gözlenmiştir. CuCo₂O₄ yapısının belirleyici pikleri, $2\theta = 19.8^\circ, 31.3^\circ, 36.9^\circ, 38.7^\circ, 45.1^\circ, 56.7^\circ, 59.4^\circ, 65.4^\circ$ sırasıyla yapının (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (400) düzlemlerine endekslenmiştir. (JCPDS No: 001-1155) (Vijayakumar vd., 2015) $2\theta = 35.5^\circ$ deki sinyal ise CuO'nun (002) düzlemine aittir. (JCPDS kart no. 00-044-0706) (Momeni vd., 2014)



Şekil 29. Bakır kobalt oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Cu 2p, c) Co 2p, d) O 1s XPS spektrumları

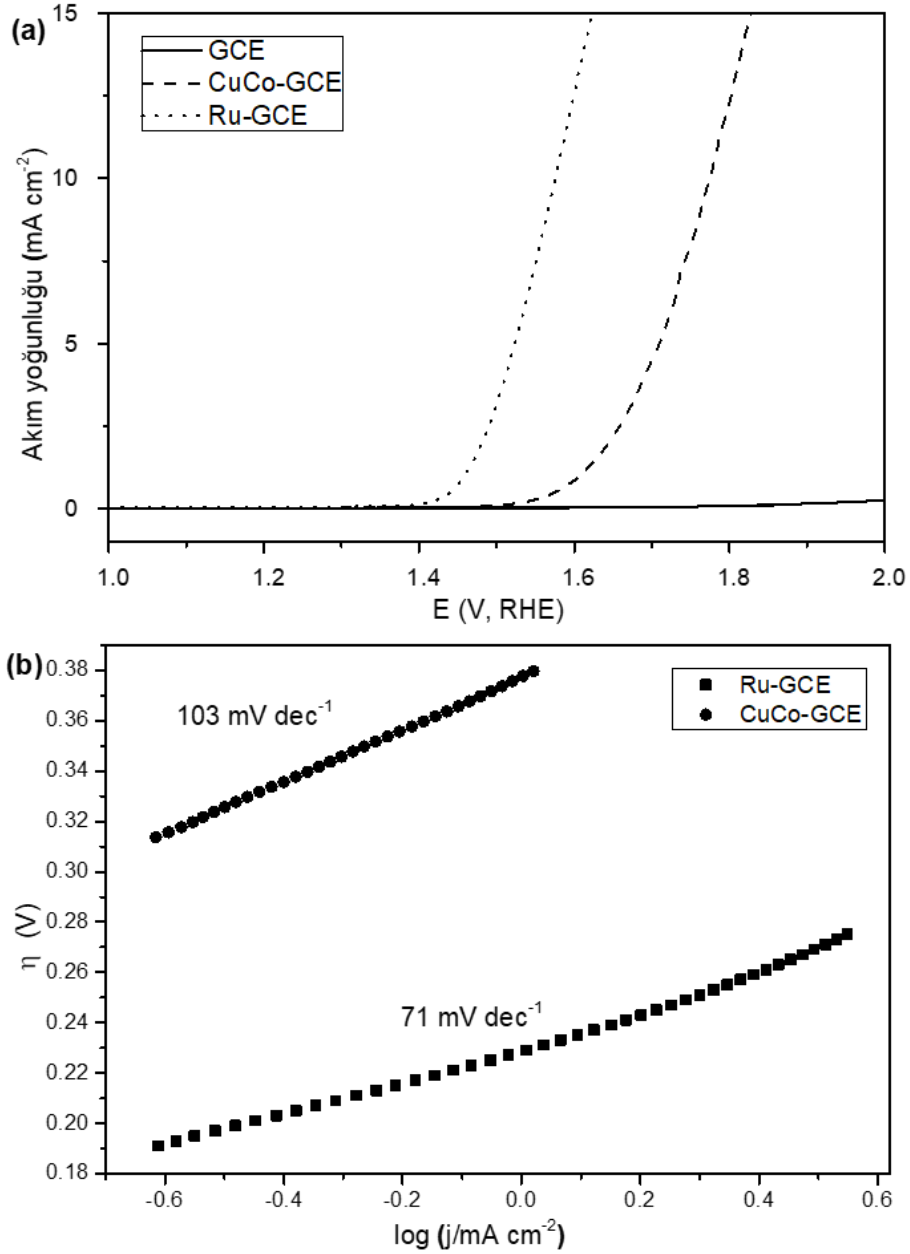
Bakır kobalt oksit nanoparçacıklarının XPS analiz sonuçları Şekil 29'da gösterilmiştir. Genel tarama XPS spektrumu, CuCo₂O₄ nanoparçacık sentez ürününde Cu, Co ve O elementleri dışında başka elementin olmadığını ve elde edilen malzemenin kalibrasyon için kullanılan karbon dışında (C1s 282.6 eV) safsızlık içermediğini göstermektedir. Cu2p XPS spektrumu Şekil 29 b'de verilmiştir. Bu spektrumda 951.1 eV ve 931.4 eV bağlanma enerjisi değerlerinde sırasıyla Cu2p_{1/2} ve Cu2p_{3/2} pikleri gözlenmiştir. Yüksek bağlanma enerjisi bölgesinde gözlenen güçlü uydu pikleri, bakırın +2 yükseltgenme basamağında olduğunu işaret etmektedir. Bu piklerin her biri iki Gaussian piki olarak çözümlenmiştir. Elde edilen

piklerden düşük enerjili Cu2p pikleri (930.6 eV ve 950.7 eV) oktahedral boşluklardaki Cu²⁺, yüksek enerjili Cu2p pikleri (932.6 eV ve 952.9 eV) ise tetrahedral boşluklardaki Cu²⁺ olarak tanımlanmıştır. Şekil 29 c Co2p XPS spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda Co2p_{1/2} ve Co2p_{3/2} pikleri sırasıyla 794.1 eV ve 777.5 eV'de gözlenmektedir. Bu piklerin çözümlenmesinden elde edilen Gaussian eğrileri Co⁺² (792.4 eV ve 806.8 eV) ve Co⁺³ (795.1 eV ve 778.3 eV) iyonları olarak tanımlanmıştır (H. Gao et al. 2018; K. Xu, Yang, and Hu 2018; G. Li, Liu, and Bai 2018; Guan 2018; Silambarasan et al. 2017). O1s XPS spektrumu ise Şekil 29 d'de gösterilmiştir. 528.5 eV (I) ve 526.8 eV (II) değerlerindeki pikler, eksik oksijen koordinasyonuna sahip bölgelerdeki ve metale bağlı oksijenleri göstermektedir (Tholkappiyan vd. 2015; Nagamuthu vd. 2016).

SEYT etkinlik inceleme çalışmaları:

Sentezlenen bakır kobalt oksit; CuCo₂O₄, nanoparçacıkların 0.1 M KOH çözeltisi içinde kaydedilmiş olan polarizasyon eğrileri, Şekil 30 a'da boş GCE ve Ru-GCE için karşılaştırılarak gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, CuCo-GCE'lar, suyun elektrokimyasal yükseltgenme tepkimesinde elektrokatalitik aktivite gösterirken, çıplak GCE aynı elektrolit çözeltisinde neredeyse hiç katalitik aktivite göstermemiştir. CuCo-GCE' un başlangıç potansiyeli 1.61 V olarak hesaplanmıştır (Şekil 30 a). Bu değer beklediği gibi en iyi SEYT katalizörlerinden biri olan RuO₂'inkinden (1.41 V RHE'na göre) daha yüksek olsa da, rapor edilen benzer modifiye elektrotlardan elde edilen bazı malzemelerinkine (NiCo₂O₄ (1.63 V, RHE), CuCo₂O₄ (1.71 V, RHE) ve ZnCo₂O₄ (1 M KOH'de 1.78 V, RHE)) malzemelerine göre kıyaslanabilir hatta daha düşüktür. CuCo-GCE'in 5 mA.cm⁻² ve 10 mA.cm⁻² katalitik akım yoğunluklarına ulaşması için gereken potansiyel sırasıyla 500 mV ve 560 mV'dur.

CuCo-GCE için Tafel eğim değeri 103 mV.dec⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 30 b). 0.4 mg.cm⁻² lik katalizör ile kaplanmış CuCo-GCE'ların Tafel eğimlerinin, MnCo₂O₄ (101 mV.dec⁻¹), NiCo₂O₄ (85 mV.dec⁻¹), CuCo₂O₄ (101 mV.dec⁻¹) ve ZnCo₂O₄ (135 mV.dec⁻¹) gibi son zamanlarda bildirilen SEYT'deki elektrokatalizörler ile kıyaslanabilir değerlere sahip olduğu görülmüştür (Y. Zhao vd., 2016). Daha önceki bölümde de belirtildiği gibi RuO₂'in literatürdeki Tafel eğimleri ise; Liu v.d (J. Liu vd., 2017) tarafından 70 mV.dec⁻¹, Gao v.d (M. Gao vd., 2014) tarafından 90 mV.dec⁻¹, Sun v.d (C. Sun, Yang, Dai, Wang, Zhang, Li, ve Chen, 2016) tarafından 69 mV.dec⁻¹ olarak bildirilmiş ve bizim çalışmamızda ise 71 mV.dec⁻¹ olarak bulunmuştur.



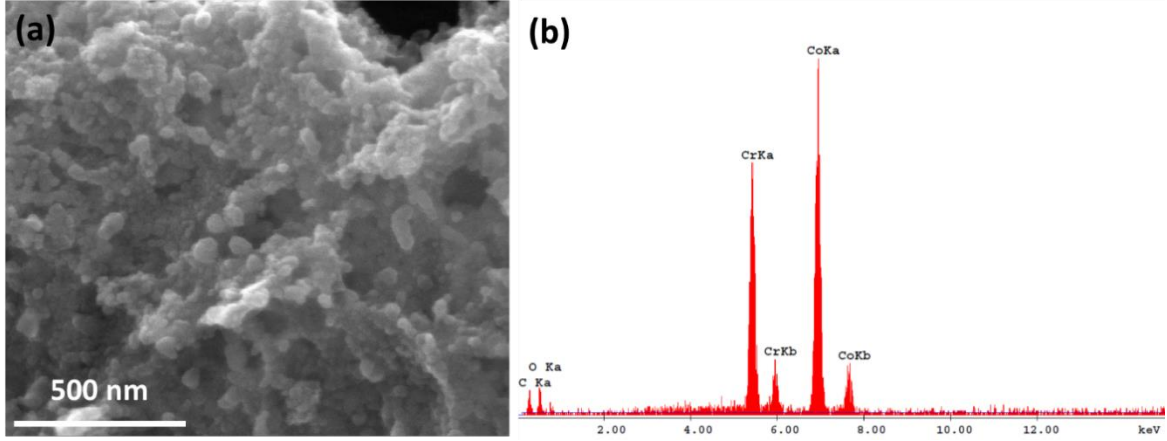
Şekil 30. CuCo-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s⁻¹ tarama hızında ölçülmüş a) doğrusal tarama grafiği, b) Tafel eğrisi.

4.6 Önerilen CrCo₂O₄ nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi

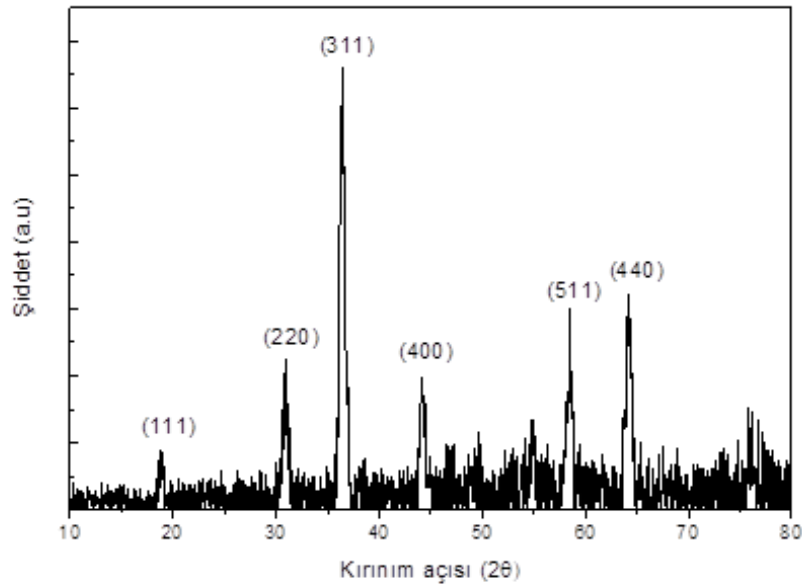
Sol-jel metod ile sentezlenen malzemenin karakterizasyonu:

Şekil 31'de krom kobalt oksit nanoparçacıklarının SEM görüntüleri verilmiştir. Bir önceki raporda da belirtildiği gibi parçacıkların küresel yapıda ve 20-30 nm aralığındaki boyutlarda elde edildiği görülmektedir (Şekil 31 a). Elde edilen ürünlerde Cr ve Co' ın var olduğu öncelikli olarak yapılan EDX analizi ile gösterilmiştir (Şekil 31 b).

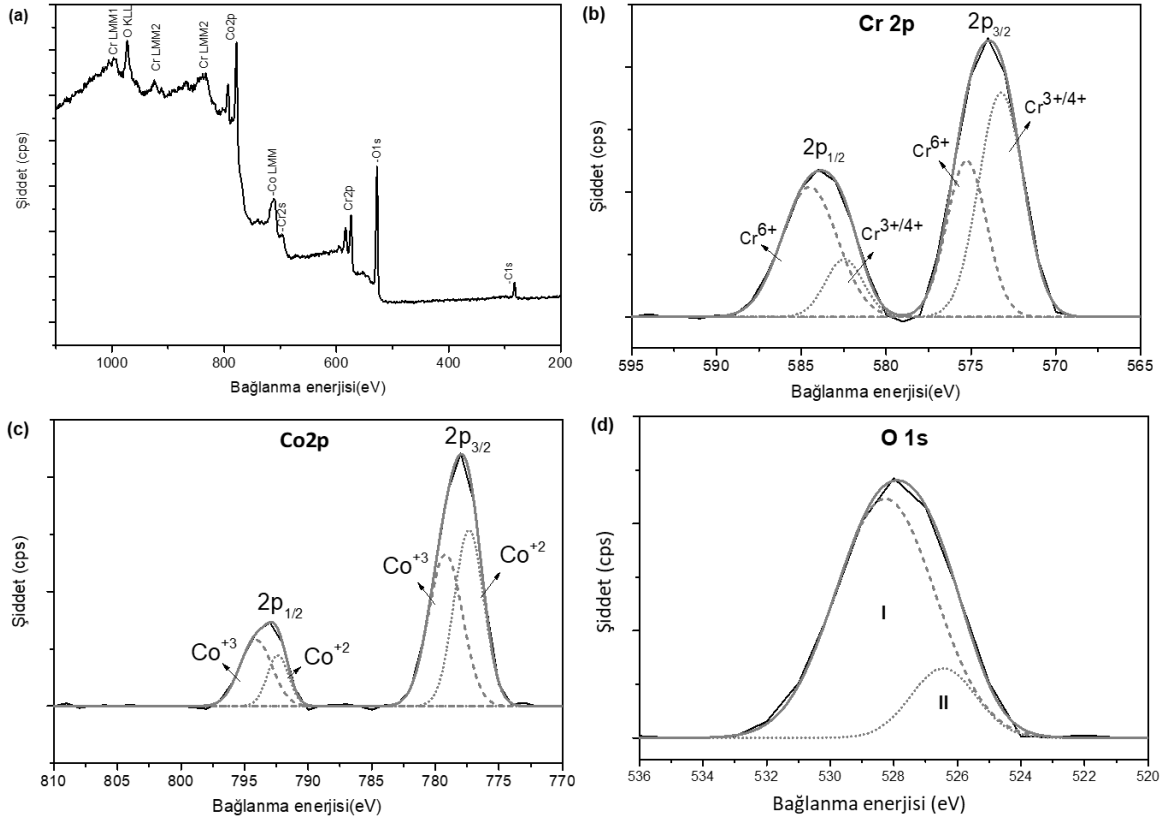
Sentezlenen nanoparçacıkların XRD deseni Şekil 32’de verilmiştir. Bu desende 20: 18.8, 30.9, 36.4, 44.07, 58.5, 64.1’de gözlenen sinyallerin sırasıyla CrCo_2O_4 yapısının (111), (220), (311), (400), (511) ve (440) yüzeylerine ait olduğu görülmüştür (JCPDS No. 00-024-0326).



Şekil 31. Krom cobalt oksit (sol-jel) malzemesinin a) SEM görüntüleri ve b) EDX spektrumu



Şekil 32. Krom kobalt oksit (sol-jel) malzemesinin XRD deseni.



Şekil 33. Krom kobalt oksit (sol-jel) malzemesinin a) genel tarama, b) Cu 2p, c) Co 2p, d) O1s XPS spektrumları.

Krom kobalt oksit nanoparçacıklarının XPS genel tarama spektrumları, kalibrasyon için kullanılan C'un yanı sıra Cr, Co ve O'nin varlığını göstermektedir (Şekil 33 a). Cr2p XPS spektrumu Şekil 33 b'de verilmiştir. 583.8 eV ve 573.9 eV' de gözlenen pikler sırasıyla Cr2p_{1/2} ve Cr2p_{3/2} pikleri olarak tanımlanmışlardır. Bu piklerin çözülmesi sonucunda ise ikişer tane Gaussian pik elde edilmiştir. Bu pikler de Cr^{3+/4+} (582.5 eV ve 573.3 eV) ve Cr⁶⁺ (584.5 eV ve 575.3 eV) olarak tanımlanmıştır. Cr³⁺ ve Cr⁴⁺ iyonlarının benzer bağlanma enerjilerine sahip olmaları nedeniyle, bu iyonları birbirinden ayırt etmek oldukça güçtür. 584.5 eV ve 575.3 eV'da gözlenen piklerin ise yüzeydeki Cr⁴⁺ iyonlarının yükseltgenmesi ile oluşan Cr⁶⁺ iyonuna ait olduğu düşünülmektedir (S. Xu vd., 2014). Şekil 33 c Co2p XPS spektrumunu göstermektedir. Co2p_{1/2} (792.8 eV) ve Co2p_{3/2} (778.02 eV) pikleri, iki uydu pik ile birlikte gözlenmiştir. Bu piklerin Gaussian uyarılama methodu ile çözülmesi sonucunda Co2p pikinin altında iki tane pik elde edilmiştir. Bu pikler de Co³⁺ (779.2 eV ve 794.2 eV) ve Co²⁺ (777.4 eV ve 792.3 eV) olarak tanımlanmıştır. Gözlenen pikler ve konumları daha önce bildirilen değerlerle iyi bir uyum içindedir (H. Gao et al. 2018; K. Xu, Yang, and Hu 2018; G. Li, Liu, and Bai 2018; Guan 2018; Silambarasan et al. 2017). O1s XPS spektrumu 527.9

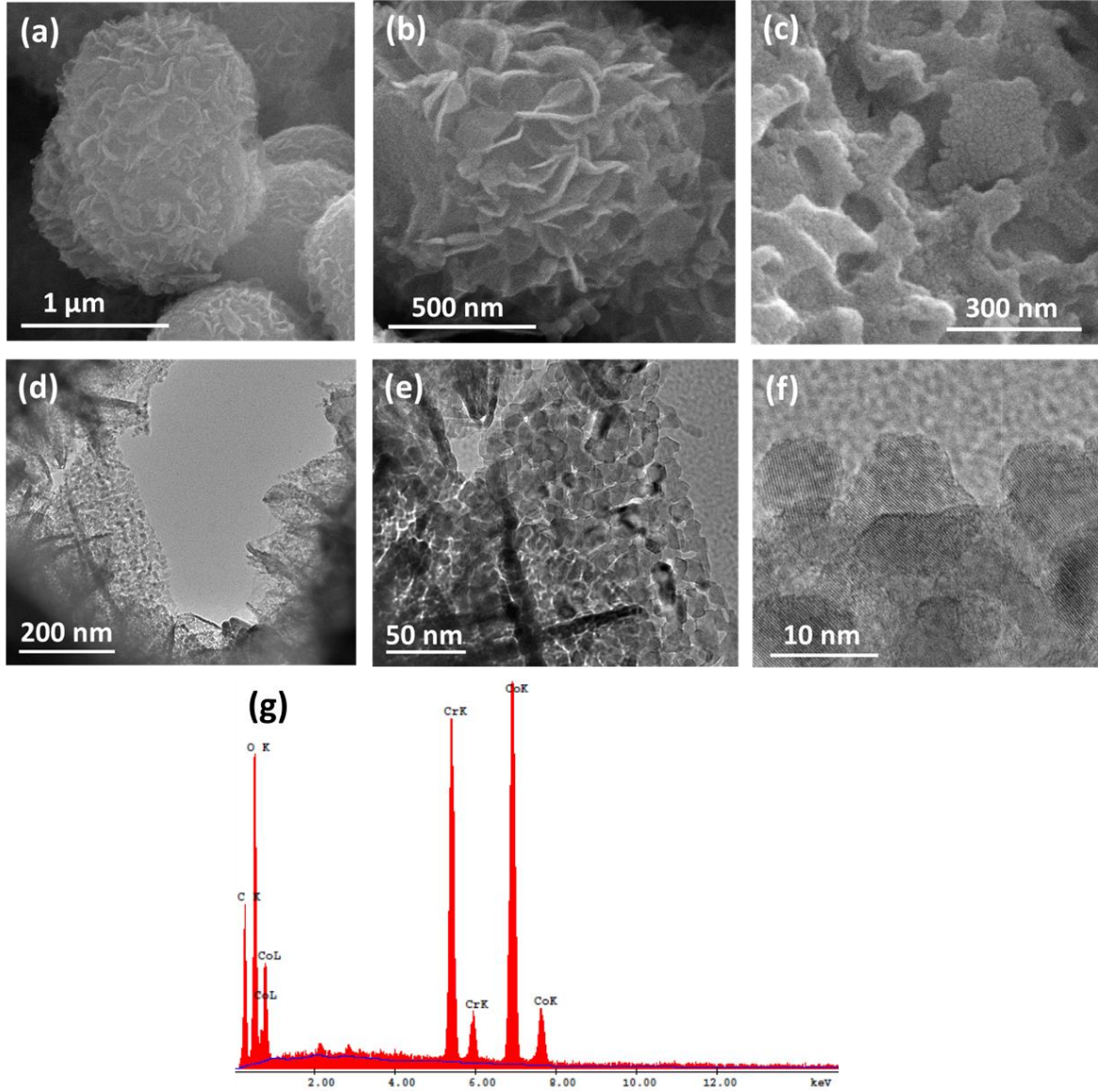
eV'de bir pik göstermektedir (Şekil 33 d). Gaussian uyarlama methodu ile çözümüleme işlemi sonucunda elde edilen pikler metal oksijen bağlarının varlığını (528.3 eV'de pik I) ve düşük oksijen koordinasyonlu kusur alanlarını (526.4 eV'de pik II) göstermektedir (Tholkappian vd. 2015; Nagamuthu vd. 2016).

Hidrotermal metod ile sentezlenen malzemenin karakterizasyonu:

Krom kobalt oksit mikroküreleri CTAB'ın yüzey aktif madde olarak kullanıldığı hidrotermal metod ile sentezlenmiştir. Şekil 34 a-f'de CrCo_2O_4 nanoyapılarının çeşitli büyütmelemlerde SEM ve TEM resimleri gösterilmiştir. SEM resimleri, sentezin, nanoplakaların birleşmesiyle oluşmuş mikroküreler şeklinde sonuçlandığını kanıtlamaktadır. TEM analizi ise bu nanoplakaların $12 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ boyutlarında tekil nanoparçacıklardan oluştuğunu göstermektedir (Şekil 34 d-f). Bu hiyerarşik mikrokürelerin element bileşimi ilk önce EDX analizi ile gözlenmiştir. Analiz, sentezlenen materyalin krom ve kobalt elementlerinden oluştuğunu göstermektedir (Şekil 34 g).

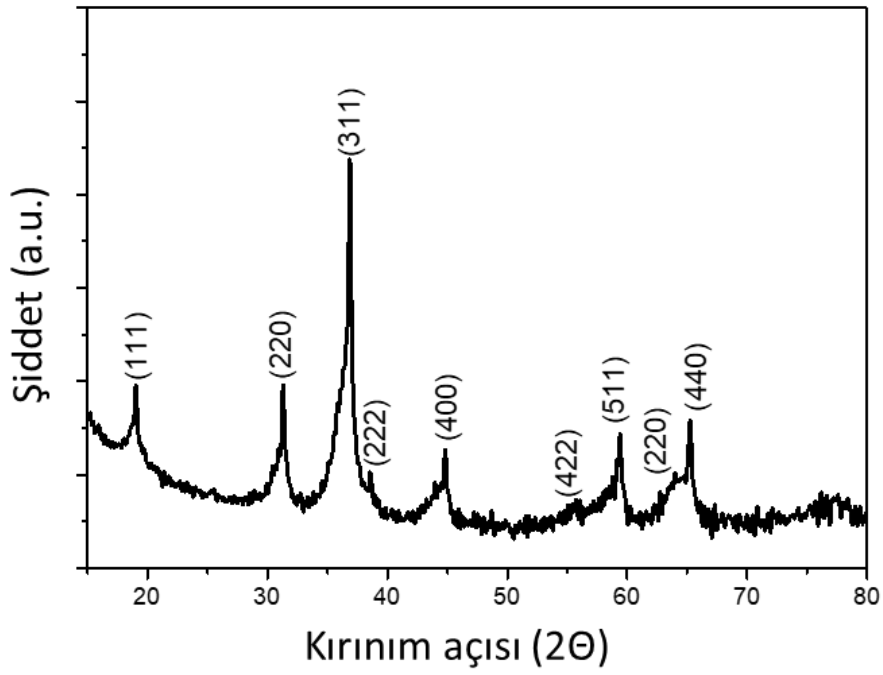
Şekil 35'de hidrotermal metod ile sentezlenmiş krom kobalt oksit malzemesinin XRD deseni verilmiştir. Bu desende 2θ : 19.1° , 31.2° , 36.9° , 38.6° , 44.8° , 55.7° , 59.4° , 63.7° , 65.4° 'de gözlenen sinyallerin, sırasıyla CrCo_2O_4 spinel yapısının (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (220) ve (440) yüzeylerine ait olduğu görülmüştür (PDF card no: 00-024-0326). XRD pik analizi CrCo_2O_4 mikrokürelerinin kristalit boyutlarını hesaplamak için kullanılmıştır. 36.9° kırılma pikinde Debye-Scherrer denklemi uygulanmıştır. Analiz sonucuna göre CrCo_2O_4 kristalitlerinin boyutları yaklaşık 17 nm olarak hesaplanmıştır ve bu sonuç TEM analizi sonucu ile benzerlik göstermektedir.

Krom kobalt oksit mikrokürelerinin XPS spektrumu Şekil 36'da verilmiştir. Genel tarama spektrumları, kalibrasyon için kullanılan C'un yanı sıra Cr, Co ve O'nin varlığını göstermektedir (Şekil 36 a). Cr2p XPS spektrumunda 584.2 eV ve 575.1 eV'da gözlenen pikler sırasıyla $\text{Cr}2p_{1/2}$ ve $\text{Cr}2p_{3/2}$ olarak tanımlanmışlardır (Şekil 36 b). Bu piklerin çözümülenmesi sonucunda ise ikişer tane Gaussian pik elde edilmiştir, bunlar Cr^{3+} (583.5 eV ve 574.4 eV) ve Cr^{6+} (585.2 eV ve 576.5 eV) iyonları olarak tanımlanmıştır. Cr^{6+} iyonunun AB_2O_4 yapısında gözlenmesi beklenmemektedir. Bu iyonların varlığının en muhtemel sebebi Co_2CrO_4 mikrokürelerinin yüzeyinde bulunan oksitlenmiş Cr^{3+} iyonları olabileceği düşünülmektedir. Şekil 36 c, Co2p XPS spektrumunu göstermektedir. $\text{Co}2p_{1/2}$ (794.1 eV) ve $\text{Co}2p_{3/2}$ (778.2 eV) pikleri, iki uydu pik ile birlikte gözlenmiştir. Bu piklerin Gaussian uyarlama methodu ile çözümülenmesi sonucunda Co2p pikinin altında iki tane pik elde edilmiştir, bunlar Co^{3+} (780.5 eV ve 795.1 eV) ve Co^{2+} (778.2 eV ve 793.3 eV) iyonları olarak tanımlanmıştır.

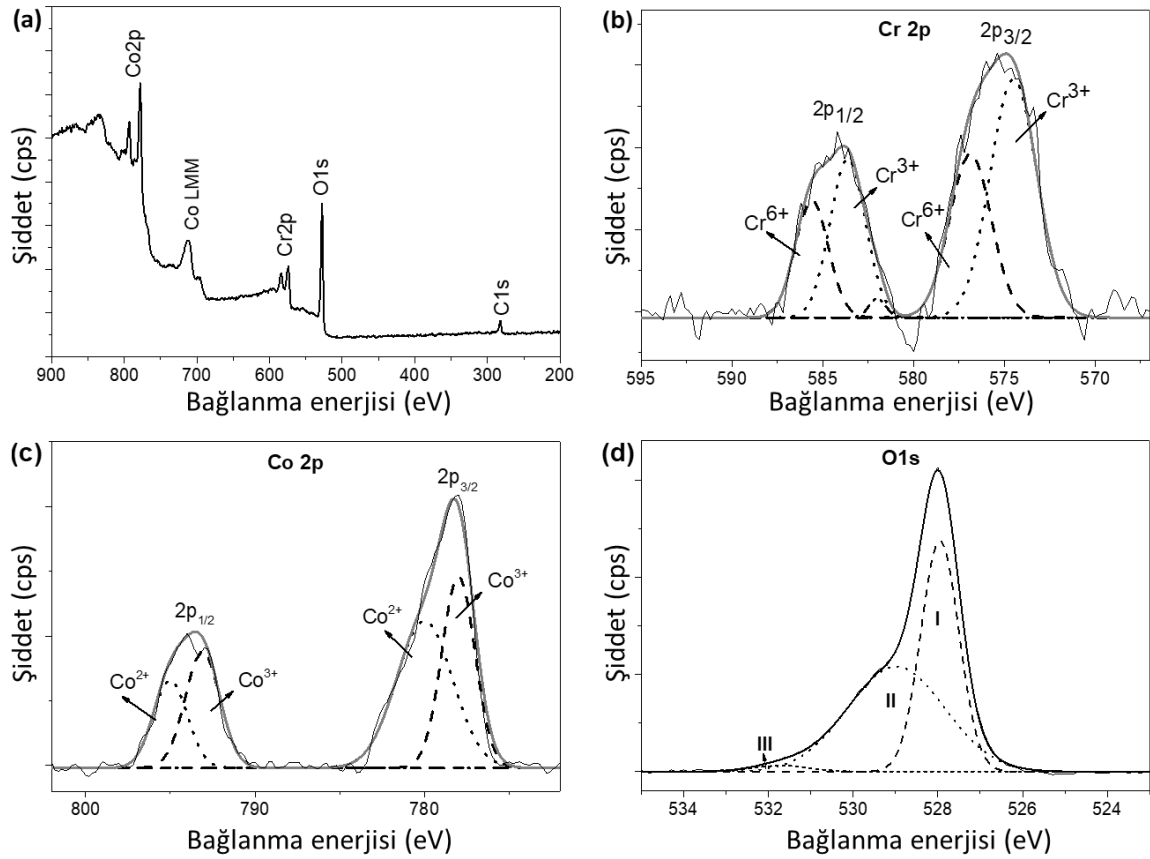


Şekil 34. Krom kobalt oksit (hidrotermal) nanomalzemesinin a-c) SEM, d-f) TEM görüntüleri ve g) EDX spektrumu.

Bu pikler ve konumları daha önce bildirilen değerlerle iyi bir uyum içindedir. O1s XPS spektrumu 528.1 eV'de, 529.4 eV'de omuz yapmış bir pik göstermektedir (Şekil 36 d). Uyarılama methodu ile çözümleme işlemi sonucunda elde edilen pikler metal oksijen bağlarının varlığını (527.9 eV'de pik I), düşük oksijen koordinasyonlu kusur alanlarını (528.9 eV'de pik II) ve katalizör üzerine tutunmuş oksijen türlerinin (i.e O_2^{2-} , OH^-) varlığını (531.7 eV'de pik III) göstermektedir.



Şekil 35. Krom kobalt oksit (hidrotermal) malzemesinin XRD deseni.



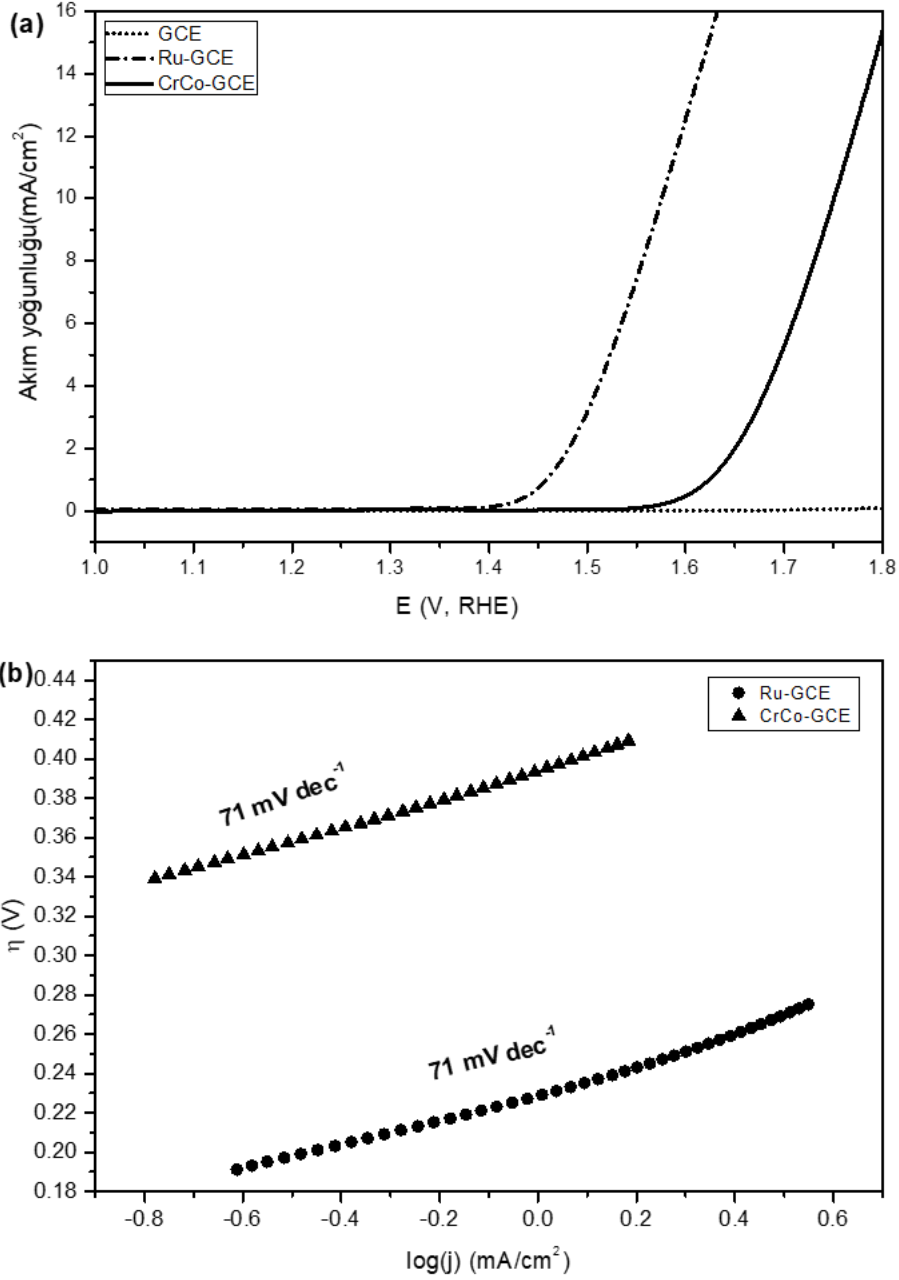
Şekil 36. Krom kobalt oksit (hidrotermal) malzemesinin a) genel tarama, b) Cr 2p, c) Co 2p, d) O 1s XPS spektrumları.

Sol-jel metod ile sentezlenmiş malzemenin SEYT etkinliğinin incelenmesi:

Krom kobalt oksit; CrCo_2O_4 , nanoparçacıkların elektrokatalitik aktiviteleri, GCE' lara ($d= 3.00 \text{ mm}$) 0.4 mg.cm^{-2} 'lik bir katalizör yüklenmesi ile 0.1 M sulu KOH çözeltisi içinde oda sıcaklığında, incelenmiştir. CrCo_2O_4 ve RuO_2 ile modifiye edilmiş GCE ların (sırasıyla CrCo-GCE ve Ru-GCE), SEYT'deki aktivitelerini araştırmak için üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır.

LSV, 0.1 M KOH çözeltisi içinde 5 mV.s^{-1} tarama hızında kaydedilmiş ve elde edilen polarizasyon eğrileri, Şekil 37 a'da GCE, ve Ru-GCE için karşılaştırılarak gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, CrCo-GCE'lar, suyun elektrokimyasal yükseltgenme tepkimesinde yüksek elektrokatalitik aktivite gösterirken, çıplak GCE aynı elektrolit çözeltisinde neredeyse hiç katalitik aktivite göstermemiştir. CrCo-GCE' un başlangıç potansiyeli CrCo-GCE elektrotu için 1.60 V olarak hesaplanmıştır. Bu değer RuO_2 'inkinden ($1.47 \text{ V RHE'na göre}$) daha yüksek olsa da, rapor edilen benzer modifiye elektrotlardan (CuCo_2O_4 ($1.71 \text{ V RHE'na göre}$) ve ZnCo_2O_4 ($1 \text{ M KOH'de } 1.78 \text{ V RHE'na göre}$)) elde edilenlere oldukça yakındır (Y. Zhao vd., 2016). $\text{CrCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$ için, 5 mA.cm^{-2} ve 10 mA.cm^{-2} katalitik akım yoğunluklarına ulaşmak için gereken potansiyeller sırasıyla 467 mV ve 520 mV olarak bulunmuştur.

Tafel eğim değeri CrCo-GCE için 71 mV.dec^{-1} olarak bulunmuştur (Şekil 37 b). Bu değer RuO₂ için bulunan Tafel eğimiyle aynı (71 mV.dec^{-1}) olduğu görülmektedir. CrCo-GCE'ların Tafel eğiminin MnCo_2O_4 (101 mV.dec^{-1}), NiCo_2O_4 (85 mV.dec^{-1}), CuCo_2O_4 (101 mV.dec^{-1}) ve ZnCo_2O_4 (135 mV.dec^{-1}) gibi son zamanlarda bildirilen SEYT elektrokatalizörlerine kıyasla daha küçük olduğu ve RuO_2 'inki ile aynı olduğu görülmektedir (C. Sun, Yang, Dai, Wang, Zhang, Li, Chen, vd., 2016b; Y. Zhao vd., 2016). Elde edilen sonuçlar sentezlenen malzemenin ümit vadeden bir SEYT katalizörü olduğunu göstermektedir.

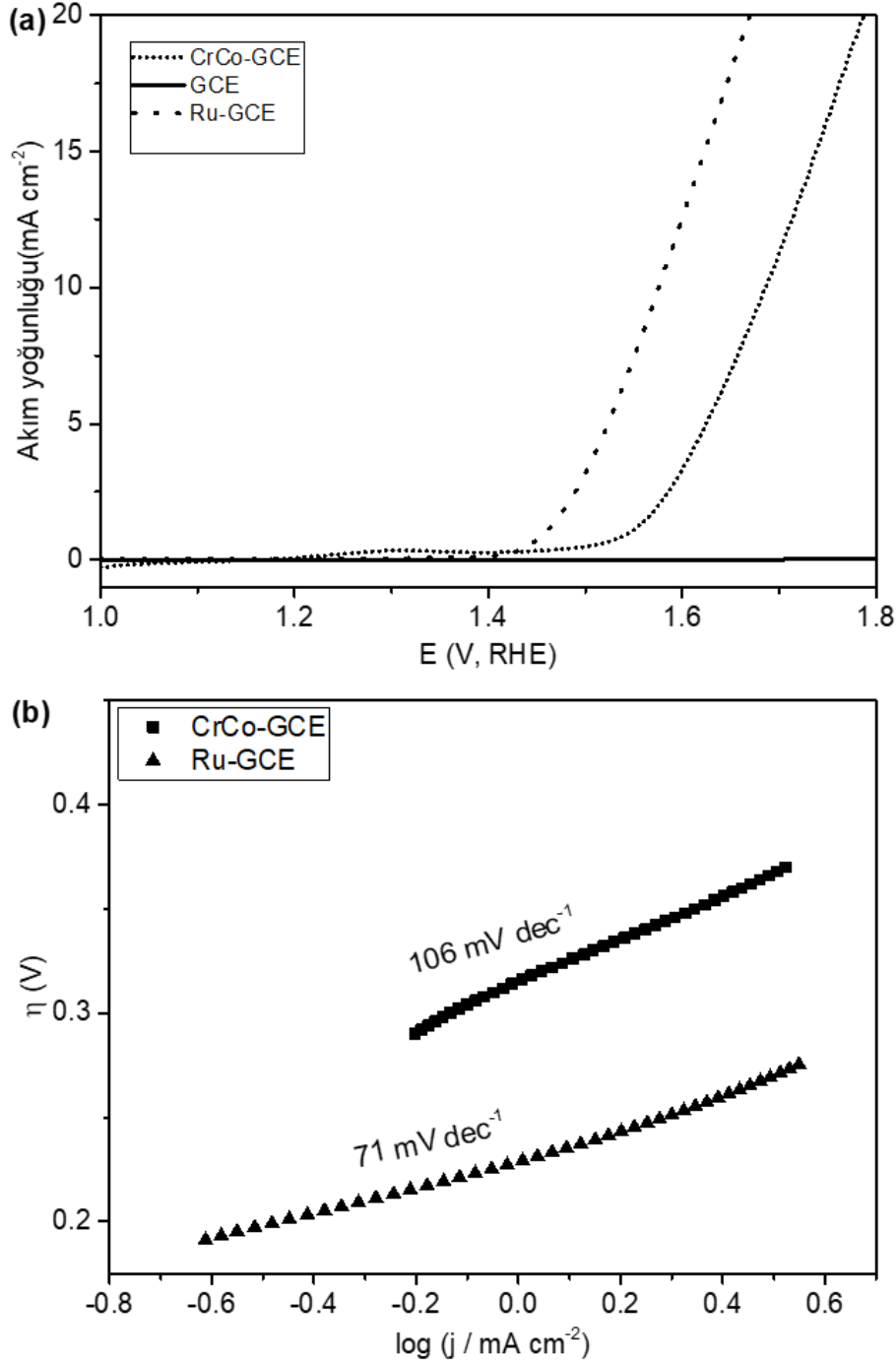


Şekil 37. CrCo (sol-jel)-GCE ve Ru-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s⁻¹ tarama hızında ölçülmüş a) doğrusal tarama grafiği, b) Tafel eğrisi.

Hidrotermal metod ile sentezlenmiş malzemenin SEYT etkinliğinin incelenmesi:

CrCo₂O₄ mikrokürelerinin suyun ayrışması tepkimesine göre elektrokatalitik aktivitesi, alkali ortamda LSV ile belirlenmiştir. CrCo₂O₄ ile modifiye edilmiş GCE (CrCo-GCE) ile elde edilmiş polarizasyon eğrisinin yanı sıra, karşılaştırma için RuO₂ ile modifiye edilmiş GCE (Ru-GCE) ve boş elektrot ile de çalışılmış ve polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Şekil 38 a'da CrCo-GCE için 1.52 V (RHE'a göre)'luk bir başlangıç potansiyeli belirtilmiştir. Bu sonuç sentezlenmiş madde ile modifiye edilmiş elektrodun boş GCE'a göre çok daha iyileşmiş bir

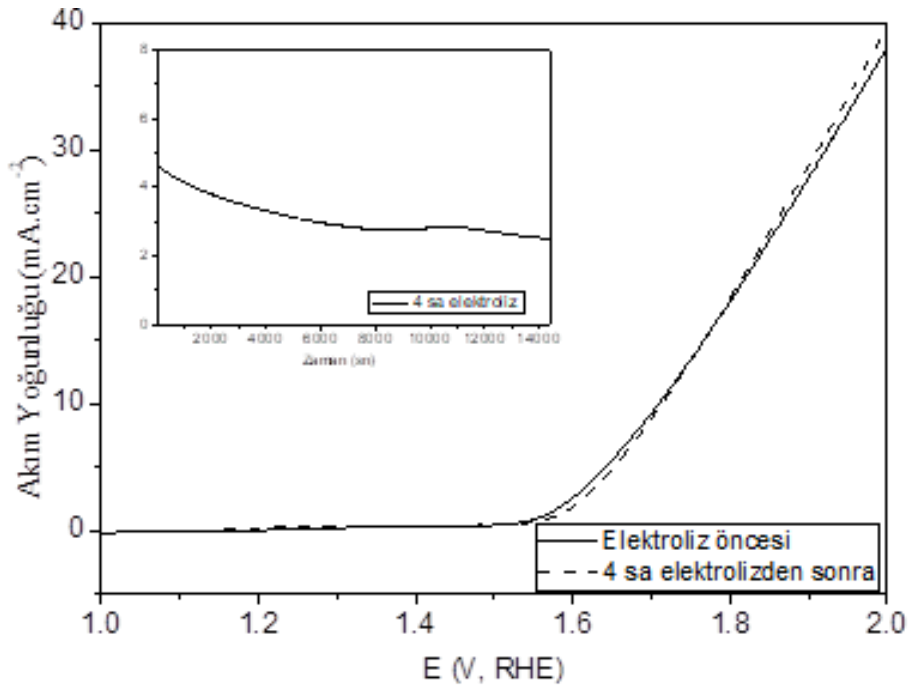
katalitik aktivite sergilediğini göstermektedir. Bu başlangıç potansiyel değeri Ru-GCE (1.47 V vs RHE) ile benzerlik gösterirken diğer kobalt bazlı Co_3O_4 (1.60 V vs RHE), MnCo_2O_4 (1.53 V vs RHE), ZnCo_2O_4 (1.78 V vs RHE), NiCo_2O_4 (1.63 V vs RHE), CuCo_2O_4 (1.71 V vs RHE) ve NiCo_2O_4 (1.66 V vs RHE) gibi katalizörlerden de daha iyidir.



Şekil 38. CrCo (sol-jel)-GCE ve Ru-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş a) doğrusal tarama grafiği, b) Tafel eğrisi.

10 mA cm⁻² (η_{10})’deki aşırıgerilimi ölçmek katalizörün elektrokatalitik performansını belirleyebilmek çok önemlidir. CrCo-GCE 10 mA cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşabilmek için 456 mV’a ihtiyaç duymaktadır. Bu değer Ru-GCE (η_{10} = 346 mV)’inkinden yüksek olmakla birlikte daha önceden bildirilmiş kobalt bazlı katalizörlerle (i.e. Co₃O₄ (η_{10} = 426 mV), MnCo₂O₄ (η_{10} = 411 mV), ZnCo₂O₄ (η_{10} = 570 mV), NiCo₂O₄ (η_{10} = 440 mV) ve NiCo₂O₄ NPs (η_{10} = 430 mV)) karşılaştırılabilir ölçüdedir.

Suyun ayrışmasında ilgilenilen katalizörün aktivitesini değerlendirmek için bir başka yöntem de Tafel analizidir. Tafel eğimleri deneysel kısımda da belirtildiği gibi aşırıgerilime (η) karşı log(j) (j: akım yoğunluğu) grafiği çizilerek elde edilir. Şekil 38 b CrCo-GCE, Co-GCE ve Ru-GCE’nin Tafel grafiklerini ve eğimlerini göstermektedir. CrCo-GCE (106 mV dec⁻¹), Co-GCE (99 mV dec⁻¹) ve Ru-GCE (71 mV dec⁻¹)’ye göre kısmen yüksek eğim değerine sahiptir. Dahası, bu değer, diğer kobalt bazlı MnCo₂O₄ (101 mV dec⁻¹), ZnCo₂O₄ (135 mV dec⁻¹), NiCo₂O₄ (85 mV dec⁻¹) ve NiCo₂O₄ NPs (139 mV dec⁻¹) gibi katalizörlerin Tafel eğimleriyle benzerlik göstermekte ya da daha küçüktür (Ekebas vd., 2019; Mahala ve Basu, 2017; C. Sun, Yang, Dai, Wang, Zhang, Li, Chen, vd., 2016b; Y. Zhao vd., 2016).



Şekil 39. CrCo(hidrotermal)-GCE’un 1 M KOH ortamında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizi öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri. Ekdeki şekil elektroliz sırasında akım yoğunluğunun zamana karşı değişimini göstermektedir.

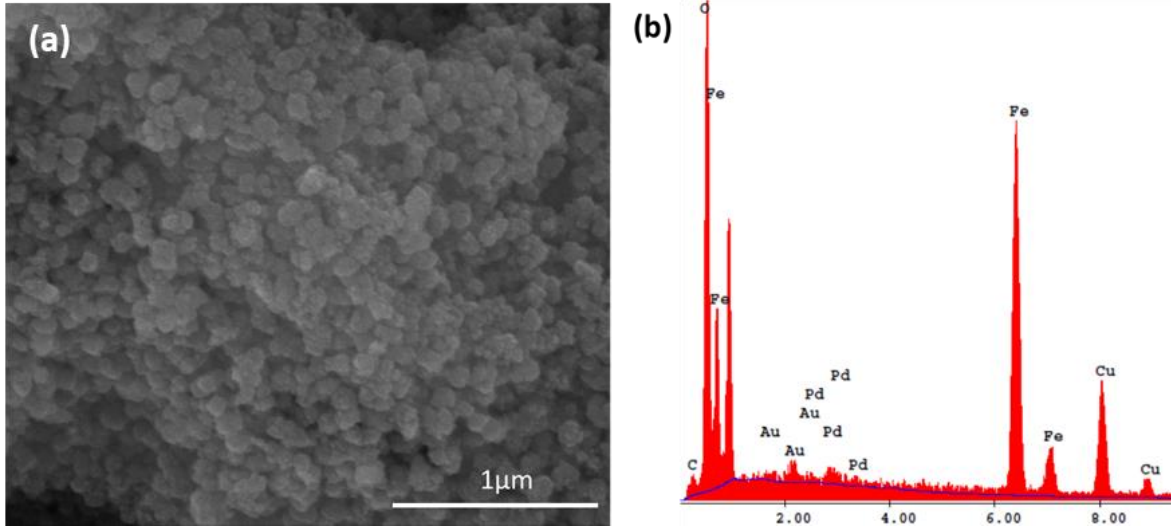
Sentezlenmiş katalizörün kararlılığı 0.1 M KOH çözeltisi içinde sabit potansiyel elektrolizi ile değerlendirilmiştir (Şekil 39). 457 mV aşırıgerilimi CrCo-GCE’a 4 saat boyunca

uygulanmıştır. Elektrolizden önce ve sonra rapor edilen polarizasyon eğrileri Şekil 39'da gösterilmektedir. 4 saat elektroliz sonunda aşırı gerilim ve onset potansiyeli değerlerinde neredeyse hiçbir değişiklik olmamış ve sentezlenen mikroküreler yüksek kararlılık göstermiştir.

4.7 Önerilen CuFe_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi

Karakterizasyon çalışmaları:

CuFe_2O_4 nanoparçacıkları öncelikli olarak SEM ve EDX analizleri ile karakterize edilmişlerdir (Şekil 40). SEM görüntüleri, oluşan parçacıkların küresele yakın bir yapıda ve ortalama 70 nm boyutlarında olduğunu göstermektedir (Şekil 40 a). EDX analizinde ise elde edilen parçacıklarda hedef elementlerin (Cu ve Fe) bulunduğunu göstermektedir (Şekil 40 b).

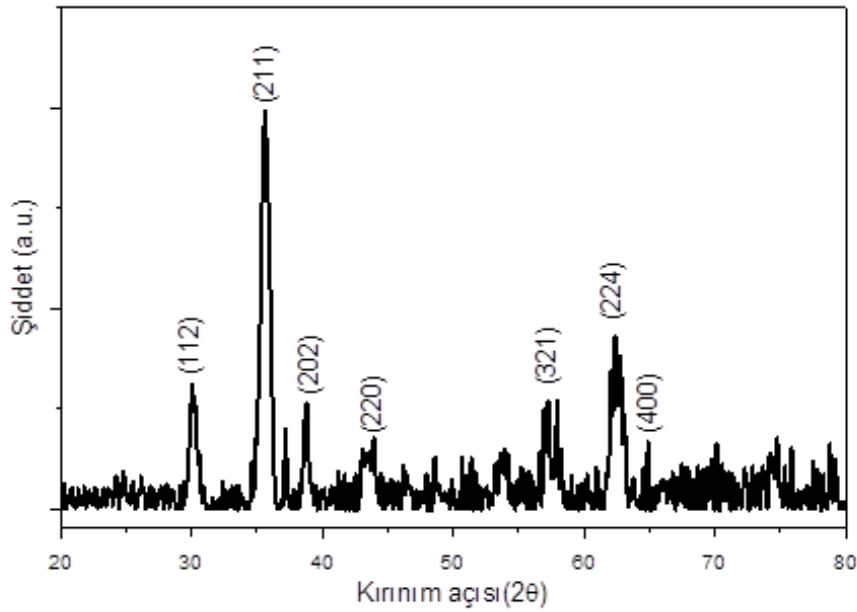


Şekil 40. Bakır demir oksit malzemesinin a) SEM resimleri ve b) EDX spektrumu.

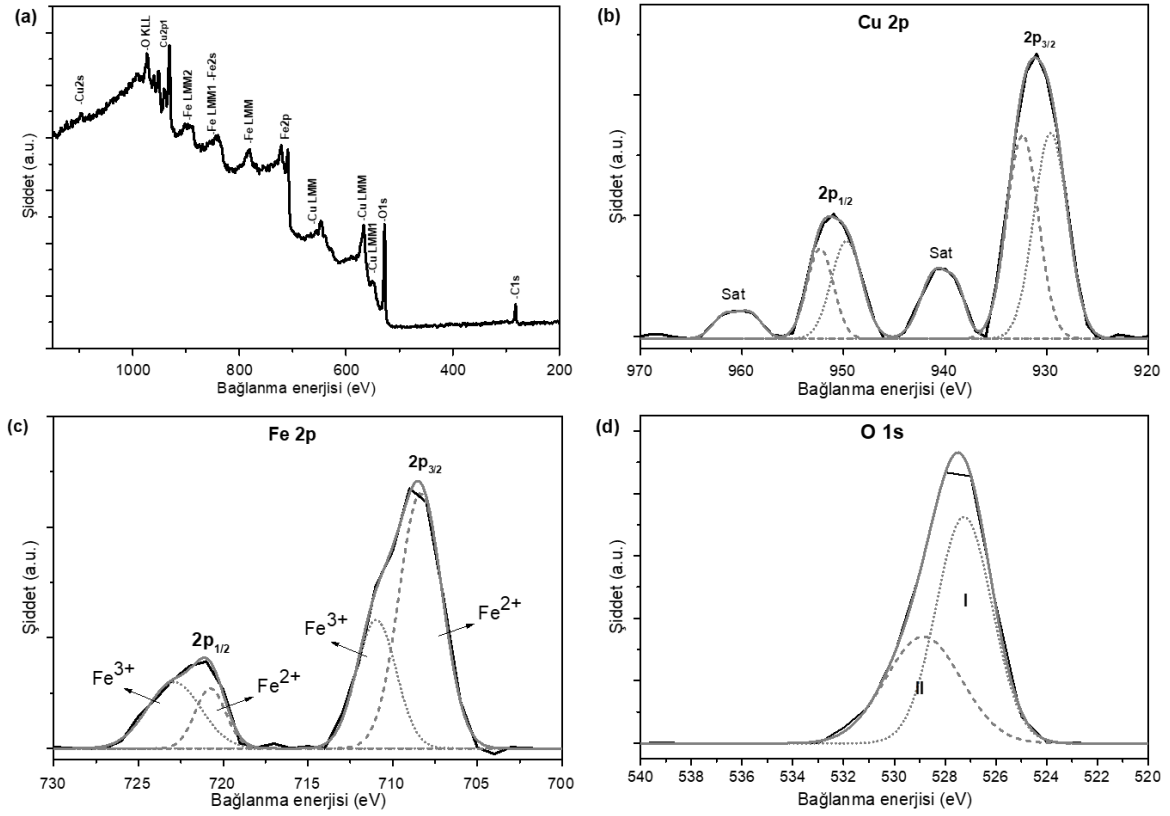
Sentezlenen parçacıklar daha sonra XRD spektroskopisi ile analiz edilmişlerdir. Şekil 41'de görülen CuFe_2O_4 nanoparçacıklarının XRD deseninde $2\theta = 30.1^\circ, 35.6^\circ, 38.8^\circ, 43.95^\circ, 57.5^\circ, 62.4^\circ, 64.9^\circ$ değerlerinde gözlenen sinyaller CuFe_2O_4 yapısının (112), (211), (202), (220), (321), (224) ve (400) düzlemleri olarak tayin edilmişlerdir (JCPDS Kart No. 34-0425).

Sentezlenen nanoparçacıklar içerisindeki Cu ve Fe değerlik sayılarının analizi için XPS ölçümleri yapılmıştır. Genel tarama, $\text{Cu}2p$, $\text{Fe}2p$ ve $\text{O}1s$ XPS spektrumları Şekil 42'de verilmiştir. Genel tarama XPS spektrumu sentezlenen nanoparçacıklar içerisinde Cu, Fe ve O elementleri dışında başka elementin olmadığını göstermektedir (Şekil 42 a'da). Sentezlenen nanoparçacıklarda ölçümleme için kullanılan karbon dışında ($\text{C}1s$ 282.4 eV) safsızlığa rastlanmamıştır. $\text{Cu}2p$ XPS spektrumu Şekil 42 b'de verilmiştir. 951.4 eV ve 931.1

eV bağlanma enerjisi değerlerinde Cu2p karakteristik pikleri gözlenmiştir. Yüksek bağlanma enerjisi bölgesinde gözlenen güçlü uydu pikleri, bakırın +2 yükseltgenme basamağında olduğunu işaret etmektedir. Bu piklerin çözümlenmesinden elde edilmiş olan piklerden, düşük enerjili Cu 2p pikleri (929.6 eV ve 949.7 eV) oktahedral boşluklardaki Cu^{2+} , yüksek enerjili Cu2p pikleri (932.5 eV ve 952.3 eV) ise tetrahedral boşluklardaki Cu^{2+} olarak tanımlanmıştır (Acharyya vd., 2015, 2014; Zixiao Chen vd., 2017). Fe2p XPS spektrumu Şekil 42 c'de verilmiştir. 708.4 eV ve 721.2 eV bağlanma enerjisi değerlerinde sırasıyla Fe2p_{1/2} ve Fe2p_{3/2} pikleri gözlenmektedir. Bu piklerin çözümlenmesi sonucunda her bir pikin 2 tane Gaussian eğrisi içerdiği görülmüştür. Bu pikler ise sentezlenen malzemede +2 (720. 8 eV ce 708. 3 eV) ve +3 (722.7 eV ve 710.9 eV) yükseltgenme basamaklarındaki demirin var olduğuna işaret etmektedir (Lu vd. 2015; Nagamuthu vd. 2016). Şekil 42 d, O1s XPS spektrumunu göstermektedir. 527.2 eV (I) ve 528.8 eV (II) değerlerindeki pikler, metale bağlı oksijen ve eksik oksijen koordinasyonuna sahip bölgelerdeki oksijenleri göstermektedir (Tholkappian vd. 2015; Nagamuthu vd. 2016).



Şekil 41. Bakır demir oksit malzemesinin XRD deseni.

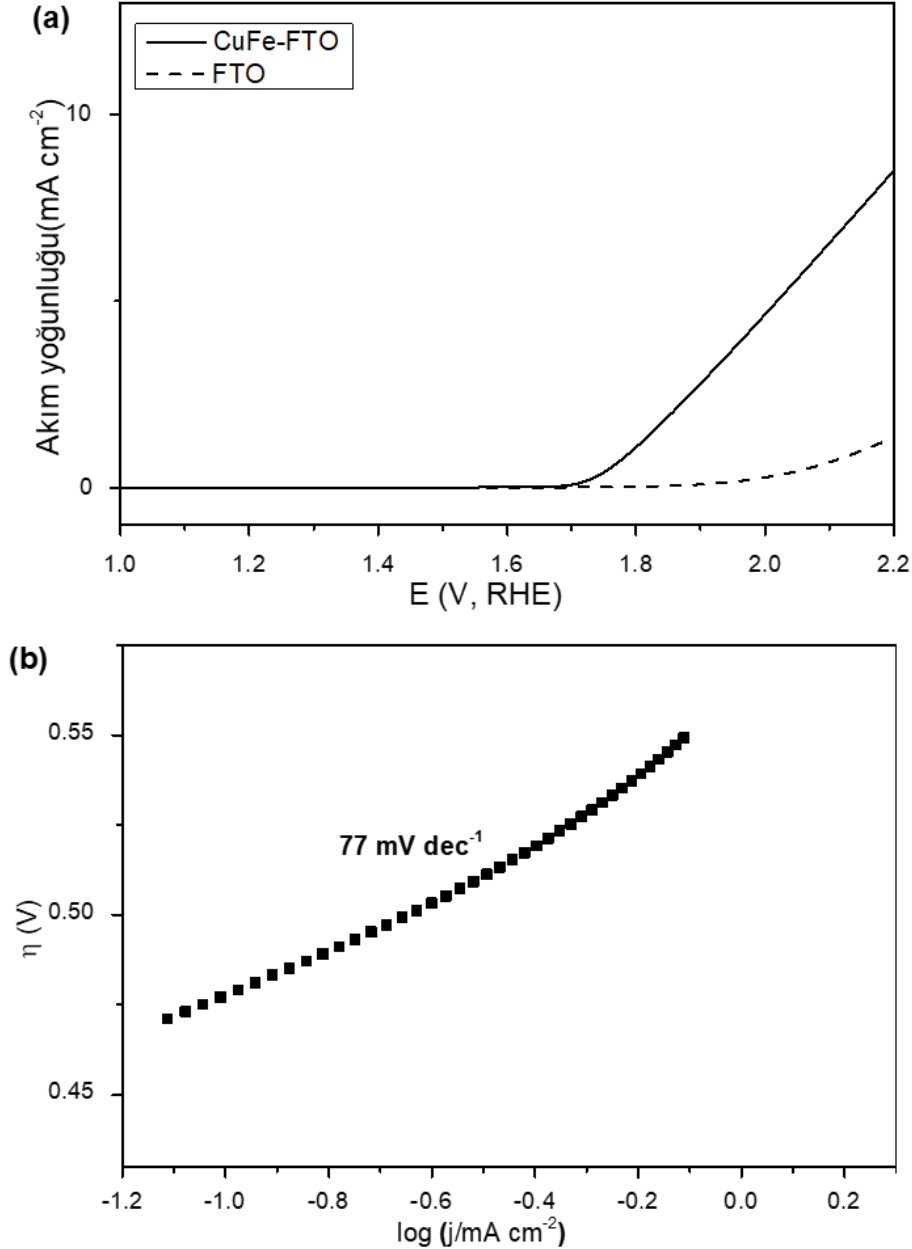


Şekil 42. Bakır demir oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Cu 2p, c) Fe 2p, d) O 1s XPS spektrumları

SEYT etkinlik incelemesi:

FTO kaplı cam yüzeyler sentezlenen bakır demir oksit; CuFe_2O_4 , nanoparçacıklar ile kaplanarak anot olarak kullanılmıştır. 0.1 M KOH çözeltisi içinde kaydedilmiş olan polarizasyon eğrileri, Şekil 43 'de çıplak elektrot ile karşılaştırılarak gösterilmiştir. RuO_2 ile modifiye edilmiş FTO (Ru-FTO) elektrotlardan elde edilen sonuçlar literatürdekilere kıyasla düşük performanslı olmaları sebebiyle karşılaştırmalar RuO_2 ile kaplanmış GCE (Ru-GCE) ile yapılmıştır. Şekilde de görüldüğü gibi, bakır demir oksit; CuFe_2O_4 , nanoparçacıkları ile kaplanmış FTO elektrotlar (CuFe-FTO), SEYT'de elektrokatalitik aktivite gösterirken, çıplak FTO aynı elektrolit çözeltisinde hemen hemen hiç katalitik aktivite göstermemiştir. Fakat Ru-GCE ile karşılaştırıldığında ise CuFe-FTO'nun elektrokatalitik aktivitesi oldukça düşüktür. CuFe-FTO'nun başlangıç potansiyeli 1.73 V olarak hesaplanmıştır. Önceki bölümler de belirtildiği gibi bu değer Ru-GCE'inkinden (1.43 V RHE'na göre) daha yüksektir. Rapor edilen benzer modifiye elektrotlardan elde edilen sonuçlar ile kıyaslanabilir ölçüdedir. Bu malzemelere örnek olarak NiCo_2O_4 (1.63 V, RHE'na göre), CuCo_2O_4 (1.71 V, RHE'na göre) ve ZnCo_2O_4 (1 M KOH'de 1.78 V, RHE'na göre) verilebilir (Y. Zhao vd., 2016). CuFe-FTO'nun

5 mA.cm⁻² ve 10 mA.cm⁻² katalitik akım yoğunluklarına ulaşması için gereken potansiyel sırasıyla 788 mV ve 1048 mV'dur. Bu değerler benzer katalizörlerinki (örn. NiFe₂O₄ (370 mV), CoFe₂O₄ (333 mV), Fe₃O₄ (470 mV)) ile kıyaslayınca oldukça yüksektir (G. Liu vd., 2016; Xie vd., 2018; Yan vd., 2016).



Şekil 43. CuFe-FTO'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s⁻¹ tarama hızında ölçülmüş a) doğrusal tarama grafiği, b) Tafel eğrisi.

Sentezlenen diğer malzemelerde olduğu gibi CuFe-FTO'nun da SEYT'deki kinetiğini tahmin etmek için Tafel eğimi hesaplanmıştır. Yapılan hesaplar bu malzeme için Tafel

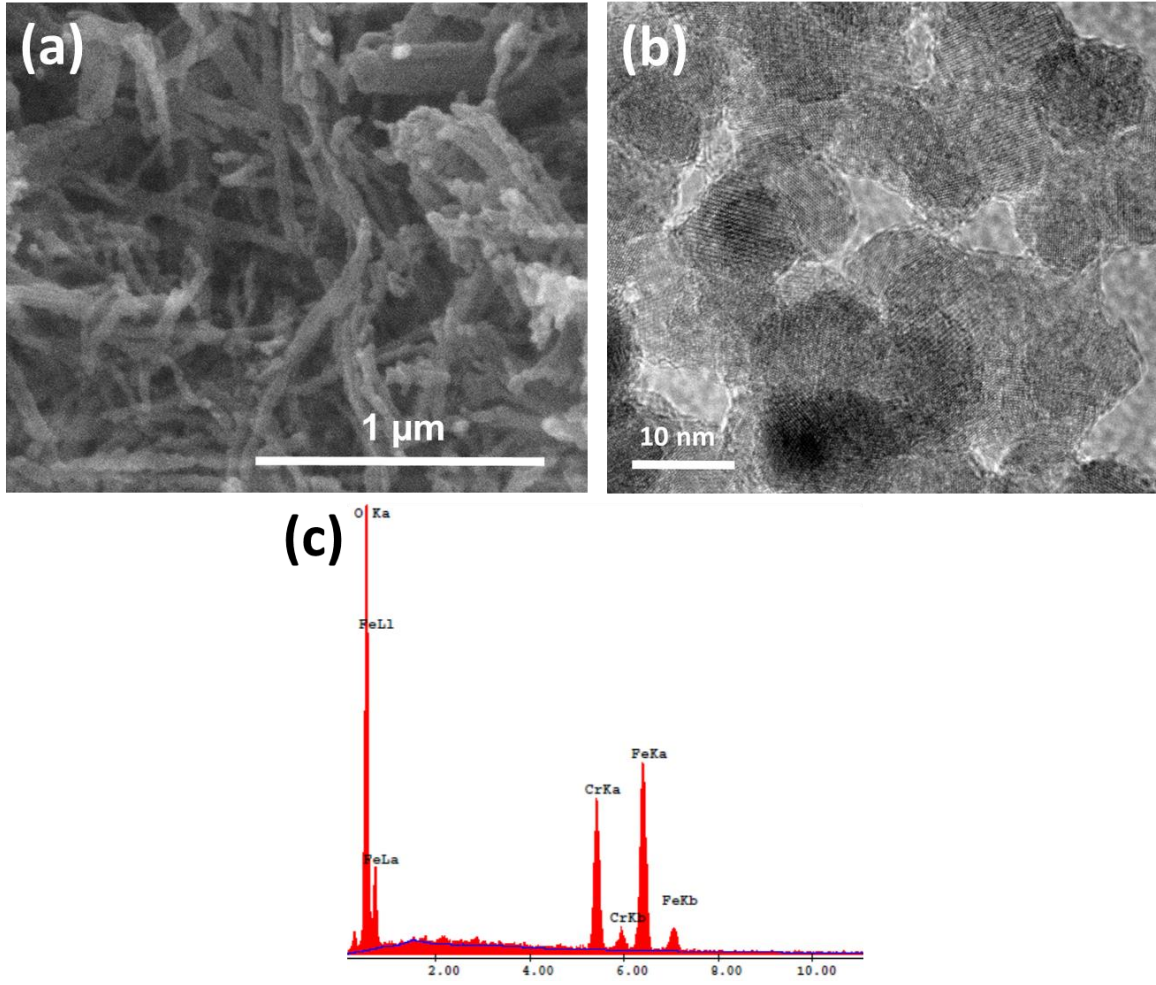
eğiminin 77 mV dec^{-1} RuO_2 'inkinin ise 71 mV dec^{-1} olduğunu göstermektedir (Şekil 43 b). Bu değer RuO_2 'inkinden biraz fazladır ve diğer benzer katalizörlerinkilerden daha düşük ya da kıyaslanabilir ölçüdedir. Bu diğer benzer katalizörlere örnek olarak NiFe_2O_4 nanoparçacıklar ($243.68 \text{ mV dec}^{-1}$), NiFe_2O_4 nanofiberler ($98.22 \text{ mV dec}^{-1}$), MnFe_2O_4 nanoparçacıklar ($249.16 \text{ mV dec}^{-1}$), MnFe_2O_4 nanofiberler ($113.62 \text{ mV dec}^{-1}$), CuFe_2O_4 nanoparçacıklar ($237.32 \text{ mV.dec}^{-1}$), CuFe_2O_4 nanofiberler ($93.97 \text{ mV.dec}^{-1}$), CoFe_2O_4 ($82.15 \text{ mV.dec}^{-1}$), Fe_2O_3 nanoparçacıklar ($285.59 \text{ mV.dec}^{-1}$), Fe_2O_3 nanofiberler ($148.84 \text{ mV.dec}^{-1}$) verilebilir (Mian Li vd., 2015; Xie vd., 2018). Bakır demir oksit nanoparçacıklarının SEYT'deki performansları benzer malzemelerinki ile kıyaslandığında her ne kadar Tafel eğimleri düşük olsa da aşırıpotansiyellerinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Yüksek aşırıpotansiyel gerektirmesi bu malzemenin SEYT etkinliğinin oldukça mütevazı olduğuna işaret etmektedir.

4.8 Önerilen CrFe_2O_4 nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi

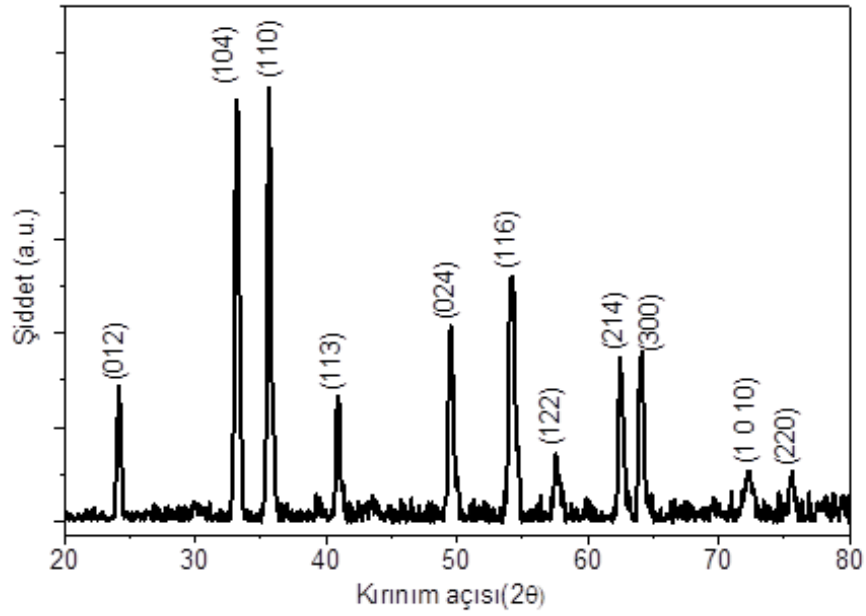
Karakterizasyon çalışmaları:

Krom demir oksit nanotellerin SEM ve TEM analizleri sonucunda elde edilen görüntüleri Şekil 44 a ve 44 b'de verilmiştir. Mikroskop görüntüleri sentezlenmiş malzemelerin tel morfolojisinde olduğunu ve bu nanotellerin $14 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ boyutlarındaki nanoparçacıkların birleşmesiyle oluştuğunu göstermektedir (Şekil 44 b). EDX analizi sentezlenen nanotellerin yapısında Cr ve Fe elementlerinin varlığını göstermiştir (Şekil 45c).

Sentezlenen nanotellerin XRD deseni Şekil 45'de verilmiştir. 2θ değerinde 24.3° , 33.3° , 35.8° , 41.0° , 49.6° , 54.2° , 57.8° , 62.5° , 64.1° , 72.0° , ve 75.1° pikleri, CrFeO_3 yapısının (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214), (300), (1,0,10) düzlemlerine endekslenmiştir (JCPDS Kart no: 01-075-9861). Bu pikler dışında başka bir saçılım piki gözlenmemiştir. Nanokristallerin boyutları XRD pik analizi ile yaklaşık 19.1 nm olarak hesaplanmıştır. Analiz 33.3° (104) piki için Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak yapılmıştır. Kristallerin XRD'de ölçülen parçacık boyutu, TEM analizi ile ölçülen parçacık boyutuna oldukça yakındır. ICP-OES analizi ise sentezlenen malzeme içerisinde kütlece $\% 20.3 \pm 0.1$ Cr, $\% 46.1 \pm 1$ Fe olduğunu göstermektedir. Bu değerler beklenen değerler ile uyumludur.

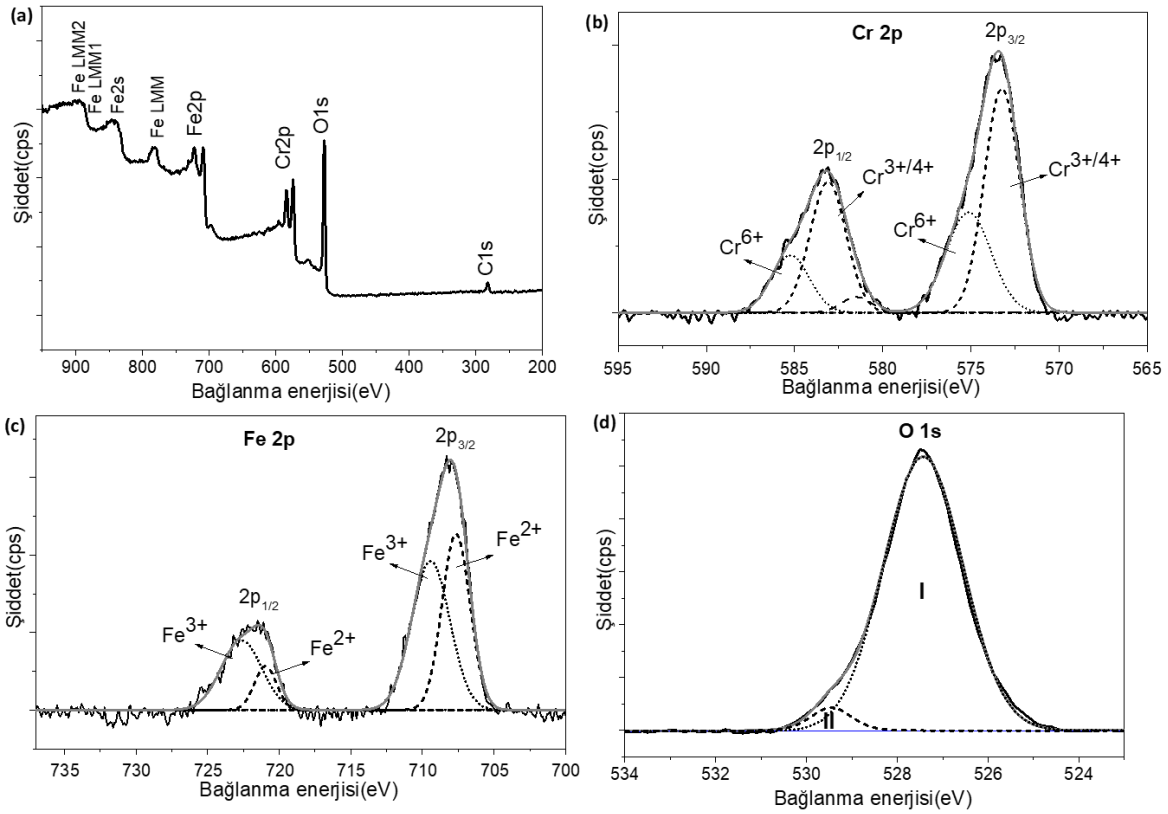


Şekil 44. Krom demir oksit malzemesinin a) SEM, b) TEM görüntüleri ve c) EDX spektrumu.



Şekil 45. Krom demir oksit malzemesinin XRD deseni.

Sentezlenen nanotellerin XPS spektrumu Şekil 46'de verilmiştir. Nanoyapıların incelenen spektrumları Cr, Fe ve O varlığını göstermiştir. Kalibrasyon için kullanılan düşük miktardaki karbon (282.4 eV'da C1s) dışında nanoyapılarda herhangi bir kirlilik gözlenmemiştir (Şekil 46 a). Şekil 46 b'de sentezlenen nanoyapıların XPS Cr2p spektrumları gösterilmiştir. Cr2p_{1/2} ve Cr2p_{3/2} yapılarına ait pikler sırasıyla 586.1 eV ve 576.5 eV'da gözlenmiştir. Bu piklerin her biri iki Gaussian piki olarak çözümlenmiştir ve Cr^{3+/4+} (583.0 eV ve 573.4 eV) ve Cr⁶⁺ (585.4 eV ve 575.7 eV) şeklinde tanımlanmıştır. Benzer bağlanma enerjilerinden dolayı Cr³⁺ piklerini Cr⁴⁺ piklerinden ayırt etmek zordur. Bu yüzden, Cr2p Gaussian piklerinden bir tanesi Cr³⁺ ve Cr⁴⁺ iyonları için tanımlanmıştır. Sentezlenen madde içindeki Cr⁶⁺ varlığının nanoparçacıkların yüzeyindeki Cr⁴⁺ iyonlarının yükseltgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (S. Xu vd., 2014). Elde edilen sonuçlar daha önce literatürde rapor edilmiş olan krom ve demir temelli malzemelerin spektrumları ile uyum içindedir (S. Xu vd., 2014; Yao vd., 2015). Çekirdek düzeyindeki Fe2p XPS spektrumu Şekil 46 c'de verilmiştir. Fe2p_{1/2} ve Fe2p_{3/2} pikleri sırasıyla 721.8 eV ve 708.0 eV'da gözlenmiştir. Cr 2p spektrumu ile benzer olarak burada da Fe2p pikinin fit edilmesi iki Gaussian bandı sonucunu vermiştir. Literatür verileri ile karşılaştırılması sonucunda Fe²⁺ (721.3 eV ve 707.7 eV) ve Fe³⁺ (723.4 eV ve 709.6 eV) iyonlarının sentezlenen nanomaddede bulundukları sonucuna ulaşılmıştır (J. Ding vd., 2014; Lobo ve Rubankumar, 2019; Pham vd., 2014; S. Xu vd., 2014). O1s spektrumu 527.5 eV'da bir pik göstermiştir (Şekil 46 d). İki Gaussian bandı (I ve II) çözümlleme işlemi sonucu elde edilmiştir. 527.4 eV (I) ve 529.5 eV (II)'de yer alan pikler sırasıyla metal-oksijen bağı varlığını ve düşük oksijen koordinasyonuna sahip hatalı kısımların varlığını işaret etmektedir (Pukazhselvan et al. 2016; Nagamuthu et al. 2016; Silambarasan et al. 2017; Guan 2018). Sentezlenen nanotellerinin yüzey alanı ve gözenek boyutları BET analizi ile belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanı 61.9 m²/g olarak belirlenmiştir. Aktif yüzey alanının artışı dolayısıyla katalizör performansının artışına sebep olacağı için geniş yüzey alanı ve gözeneklilik katalitik uygulamalar için oldukça önemlidir.



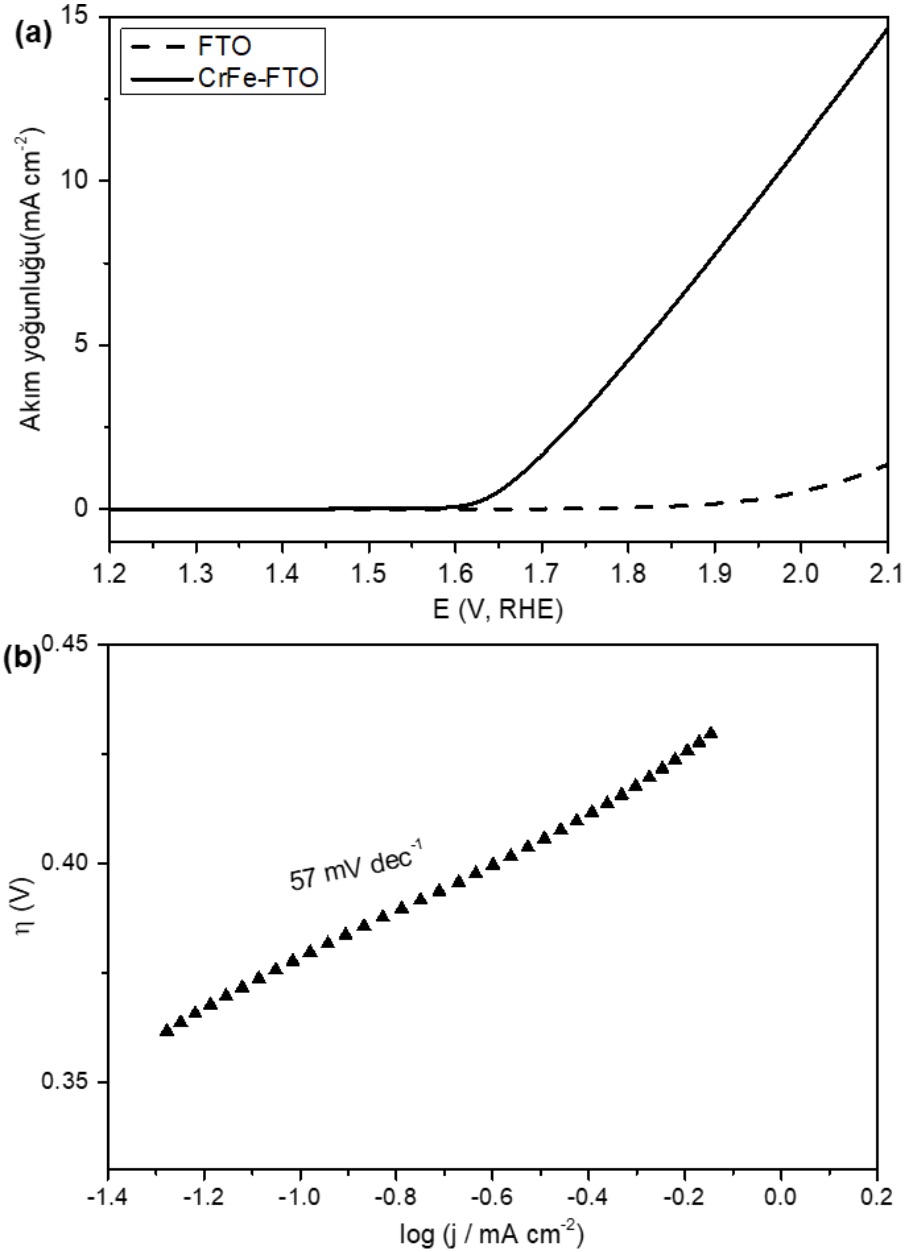
Şekil 46. Krom demir oksit malzemesinin a) genel tarama, b) Cr 2p, c) Fe 2p, d) O 1s XPS spektrumları

SEYT etkinlik incelemesi:

XRD ve XPS analizi sonucunda CrFeO_3 yapısında olduğu görülen nanoteller FTO üzerinde aktarılacak elektrokatalitik etkinlikleri SEYT için test edilmiştir. Krom demir oksit nanoteller ile modifiye edilmiş FTO elektrotların (CrFe-FTO) 0.1 M KOH çözeltisinde, tarama hızı 5 mV.s^{-1} olarak alınan LSV'leri kaydedilmiştir ve ilgili polarizasyon eğrileri Şekil 47 a'da gösterilmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapılabilmesi için boş FTO'a ait eğri de aynı şekil üzerinde gösterilmiştir. Boş FTO elektrotu bazik ortamda neredeyse hiçbir etkinlik göstermezken, CrFe-FTO aynı ortamda suyun yükseltgenme reaksiyonunda göreceli olarak daha yüksek elektrokatalitik etkinlik göstermiştir. CrFe-FTO başlangıç potansiyeli 1.63 V (RHE) olarak görünmüştür. Bu değer RuO_2 (1.47 V, RHE)'ten biraz daha yüksek ve rapor edilen FeMnO_3 benzer malzemeler ile karşılaştırılabilir ya da daha iyi sonuçlar vermiştir. Örnek olarak NiFe_2O_4 nanoparçacık (NP) (1.70 V, RHE), NiFe_2O_4 nanofiber (NF) (1.67 V, RHE), MnFe_2O_4 NP (1.72 V, RHE), MnFe_2O_4 NF (1.67 V, RHE), CuFe_2O_4 NP (1.71 V, RHE), CuFe_2O_4 NF (1.64 V, RHE), CoFe_2O_4 NP (1.67 V, RHE), CoFe_2O_4 NF (1.60 V, RHE), Fe_2O_3 NP (1.67 V,

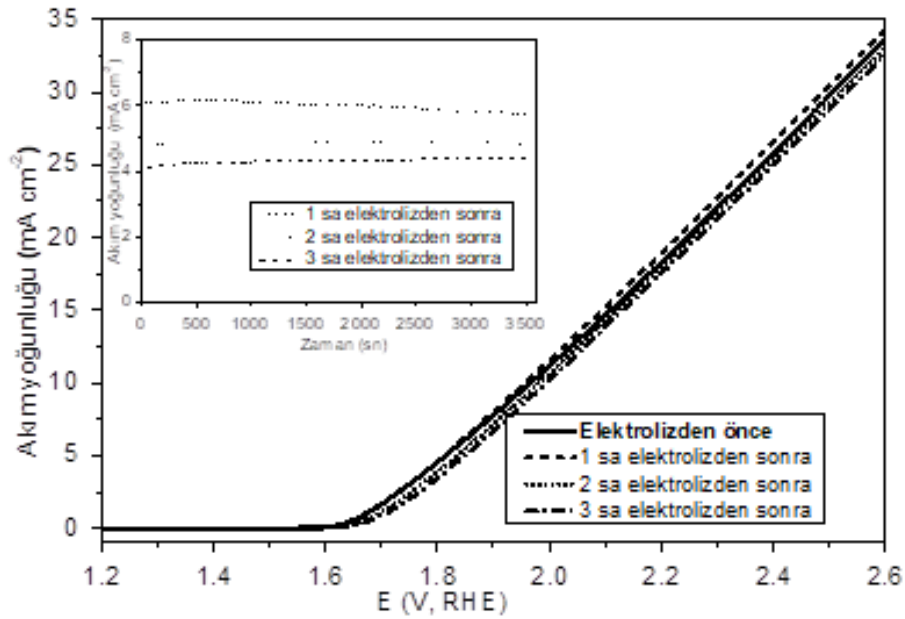
RHE) ve Fe_2O_3 NF (1.60 V, RHE) verilebilir (Mian Li vd., 2015; Yuqian Liu vd., 2018; Xie vd., 2018; H. Yang vd., 2017).

5 mA cm^{-2} (η_5) ve 10 mA cm^{-2} (η_{10}) anodik akım yoğunlukları için gerekli olan aşırı gerilimler de CrFeO_3 nanotellerinin SEYT'deki aktivitelerini değerlendirmek için rapor edilmiştir. Alınan sonuçlar anot reaksiyonunun gerçekleşmesi için CrFe-FTO elektrodunun 584 mV (η_5) and 737 mV (η_{10}) aşırı gerilimlerini gerektirdiği göstermiştir.



Şekil 47. CrFe-FTO 'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş a) doğrusal tarama grafiği, b) Tafel eğrisi.

Nanoteller için Tafel eğimi 57 mV dec^{-1} olarak bulunmuştur (Şekil 47 b). CrFe-FTO eğimi yakın zamanda rapor edilen diğer elektrokatalizörlerle kıyaslanabilir ve hatta bazılarında daha küçük bir değere sahip olarak bulunmuştur. Örnek olarak NiFe_2O_4 NP ($243.68 \text{ mV dec}^{-1}$), NiFe_2O_4 NF ($98.22 \text{ mV dec}^{-1}$), MnFe_2O_4 NP ($249.16 \text{ mV dec}^{-1}$), MnFe_2O_4 NF ($113.62 \text{ mV dec}^{-1}$), CuFe_2O_4 NP ($237.32 \text{ mV.dec}^{-1}$), CuFe_2O_4 NF ($93.97 \text{ mV.dec}^{-1}$), CoFe_2O_4 ($82.15 \text{ mV.dec}^{-1}$), Fe_2O_3 NP ($285.59 \text{ mV.dec}^{-1}$) ve Fe_2O_3 NF ($148.84 \text{ mV.dec}^{-1}$) (Mian Li vd., 2015; Xie vd., 2018) verilebilir. Ayrıca RuO_2 'in Tafel eğimi de karşılaştırma yapılabilmesi için ölçülmüştür ve eğim 71 mV.dec^{-1} olarak bulunmuştur. Bu değer rapor edilen diğer literatür değerleri ile oldukça uyumlu gelmiştir (70 mV.dec^{-1} by Liu vd. (J. Liu vd., 2017), 90 mV.dec^{-1} by Gao vd (M. Gao vd., 2014), 69 mV.dec^{-1} by Sun vd. (S. Sun vd., 2018)). RuO_2 ve diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında krom aşılarmış demir oksit nanotellerin diğer birçok demir temelli katalizöre göre suyun yükseltgenmesinde daha hızlı kinetiğe sahip olduğu açığa çıkmıştır.

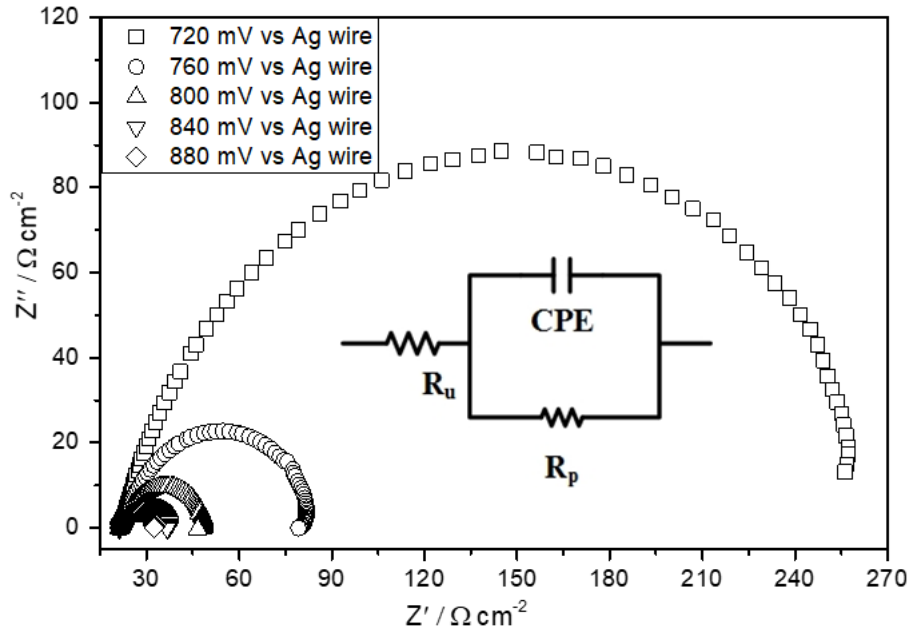


Şekil 48. CrFe-FTO'nun 0.1 M KOH ortamında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizi öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri. Ekdeki şekil elektroliz sırasında akım yoğunluğunun zamana karşı değişimini göstermektedir.

Katalitik aktivite değerlendirmesini tamamlamak için modifiye edilmiş olan elektrotun TOF değerleri hesaplanmıştır. CrFe-FTO için TOF değeri 737 mV aşırı potansiyelinde $2.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Aynı potansiyelde RuO_2 -FTO için TOF değeri $4.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. TOF hesaplarının yanı sıra kütle etkinliği de incelenmiştir. Bu malzeme için

kütle etkinliği 10.9 A/g ($\eta_{10} = 630$ mV) olarak bulunurken, RuO_2 için aynı koşullarda bu değer 41.9 A/g olarak hesaplanmıştır.

Elektrokatalizörlerin dayanıklılıklarının değerlendirilmesi, onların pratikteki uygulamaları için oldukça önemlidir. Bu yüzden modifiye edilmiş FTO'nun katalitik kararlılık incelemesi 0.1 M KOH ortamında yapılmıştır. Bu incelemede 590 mV (vs RHE) aşırı geriliminde 10800 s süre ile sabit potansiyel elektrolizi uygulanmıştır. Sabit potansiyel elektrolizi için rapor edilen ve hem öncesi hem de sonrası için çizilen polarizasyon eğrileri Şekil 48'de gösterilmiştir. 3600 s süren sabit potansiyel elektrolizi sonrasında başlangıç potansiyelinde önemsenmeyecek kadar az bir değişim gözlenmiştir. Ancak, özellikle bazı yüksek akım yoğunluklarında başlangıç potansiyelinde çok az bir yükselme (1.63 V' dan 1.66 V'e RHE) not edilmiştir (Şekil 48). Buna rağmen bu sabit elektroliz sonrasında aşırı gerilim değerinde kayda değer bir değişim olmamıştır (Şekil 48).



Şekil 49. CrFe-FTO'nun farklı aşırıgerilimlerdeki Nyquist grafikleri.

Modifiye edilmiş elektrotların suyun yükseltgenme tepkimelerindeki elektrokatalitik aktivitelerinin araştırılması için çeşitli aşırı gerilimlerde EIS uygulanmıştır. CrFe-FTO'nun Nyquist grafiğinde küçük ve büyük yarımlar sırasıyla yüksek ve düşük frekanslarda gözlenmiştir (Şekil 49). Bunların oluşma nedeni modifiye edilmiş elektrotların gözenekli yüzeyleridir. Veriler elektriksel eşdeğer devre şeması tarafından modellenmiştir (Şekil 49) ve CPE'ye uyarlanmıştır. R_u ve R_p sırasıyla çözelti direnci ve yük transfer direncine (R_{ct}) karşılık gelir. Yarımların yarıçapı yükselen özellikle aşırı gerilim ile azalmaktadır. Bu durum yük

transfer direncinde (R_{ct}) azalma ve suyun yükseltgenmesi sırasındaki yük transfer kinetiğinde artma önermektedir.

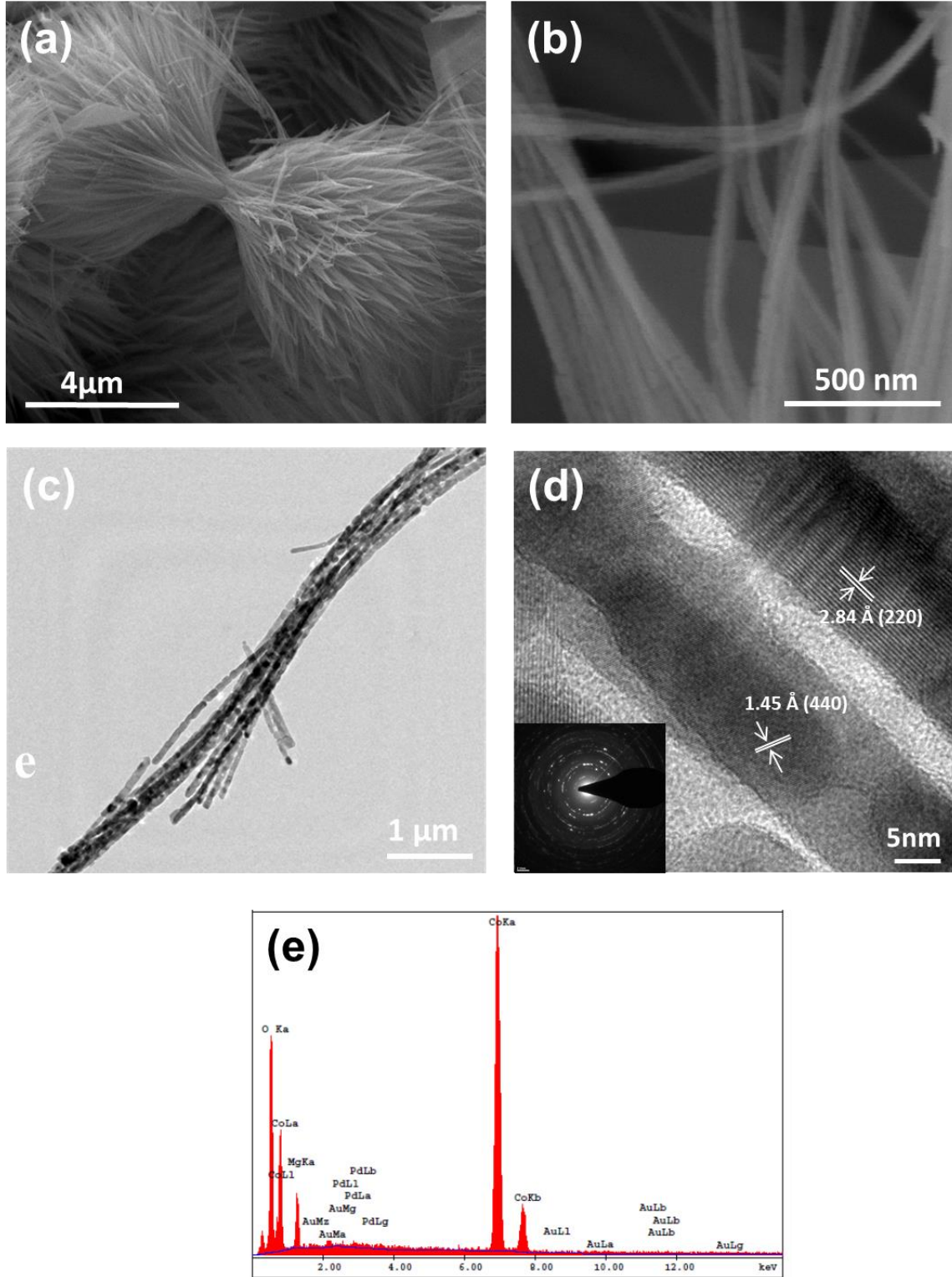
4.9 Önerilen $MgCo_2O_4$ nanomalzemesinin sentez çalışma sonucunun karakterizasyonu ve SEYT etkinliğinin incelenmesi

Karakterizasyon çalışmaları:

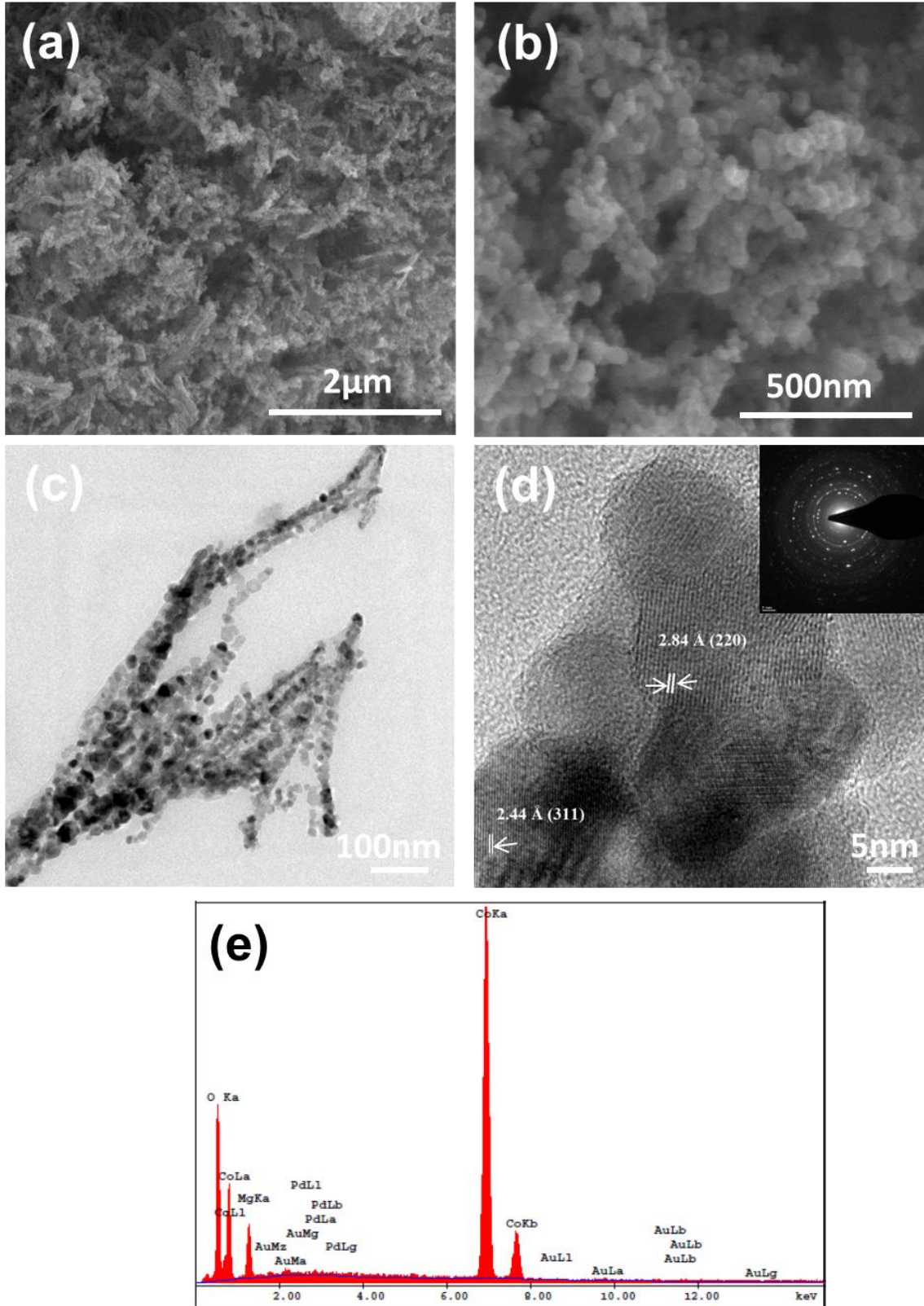
Magnezyum kobalt oksit; $MgCo_2O_4$, nano-yapıları, iki farklı yüzey aktif madde, NTA ve üre, kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. $MgCo_2O_4$ 'ün üre ile sentezi, literatürde var olan bir yöntem izlenerek gerçekleştirilmiştir (Xu vd. 2016). Ancak, bu çalışmada, farklı bir yüzey aktif madde ve literatürde belirtilen metodun modifiye edilmesi ile farklı yapı özelliklerine sahip başka bir katalizör daha sentezlenmiştir. Yapılan analizler, farklı yüzey aktif maddelerin kullanılmasıyla farklı morfolojilere ait nano-yapıların elde edildiğini göstermektedir.

Şekil 50 a-d'de üre kullanılarak sentezlenen $MgCo_2O_4$ nano-yapılarının SEM ve TEM görüntüsü verilmektedir. SEM görüntüleri (Şekil 50 a, b), elde edilen nanoyapının deniz kestanesi-gibi ("urchin-like") (Xu vd. 2016) morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir. TEM görüntüleri, bitişik nanoparçacıkların bir nano-tel oluşturduğunu ve nano-tellerin $18 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ kalınlığında ve yaklaşık $5 \text{ }\mu\text{m}$ uzunluğa sahip olduğunu göstermektedir. EDX analizi, sentezlenen yapının hedef elementleri; Mg ve Co içerdiğini göstermiştir (Şekil 50 e).

NTA ile sentezlenen $MgCo_2O_4$ nano-yapılarının SEM ve TEM görüntüleri, Şekil 51 a-d'de gösterilmiştir. U- $MgCo_2O_4$ nano-yapılarından farklı olarak, NTA- $MgCo_2O_4$, nanoparçacıkların birleştirilmesiyle oluşan düzensiz bir morfolojiye sahiptir. TEM görüntüleri, nanoparçacıkların düzensiz tel benzeri morfolojilere dönüştüğünü göstermektedir. Bu düzenekleri oluşturan nanoparçacıkların ortalama büyüklüğü $25 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ 'dir. U- $MgCo_2O_4$ nano-yapılara benzer şekilde, NTA- $MgCo_2O_4$ olanlarda da sentezlenmiş malzemede Mg, Co ve O varlığını doğrulamak için EDX analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 51e).

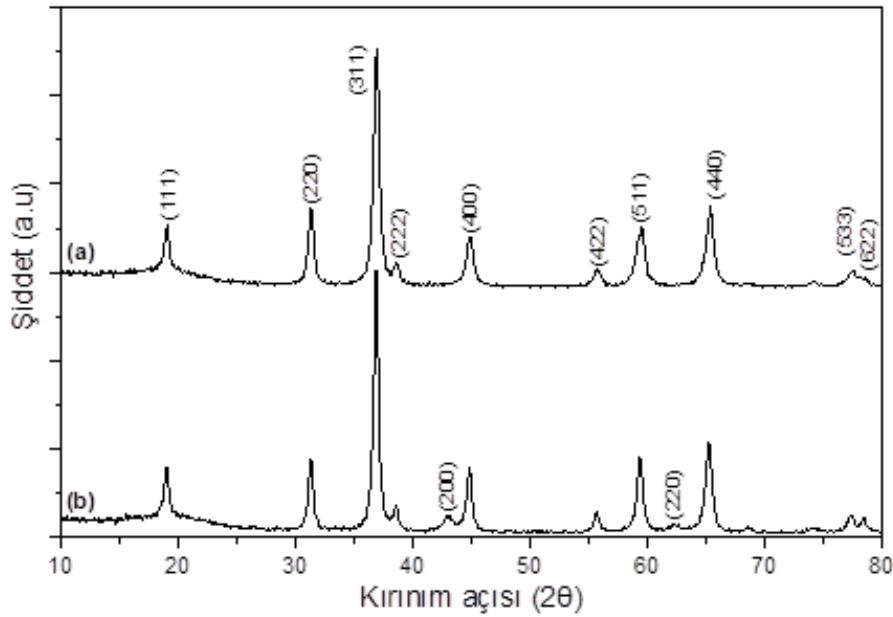


Şekil 50. Üre-magnezyum kobalt oksit malzemesinin a,b) SEM resimleri (farklı oranlarda büyütülerek); c,d) TEM resimleri (farklı oranlarda büyütülerek) ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) ve e) EDX spektrumu.



Şekil 51. NTA-magnezyum kobalt oksit malzemesinin a,b) SEM resimleri (farklı oranlarda büyütülerek), c,d) TEM resimleri (farklı oranlarda büyütülerek) ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) ve e) EDX spektrumu.

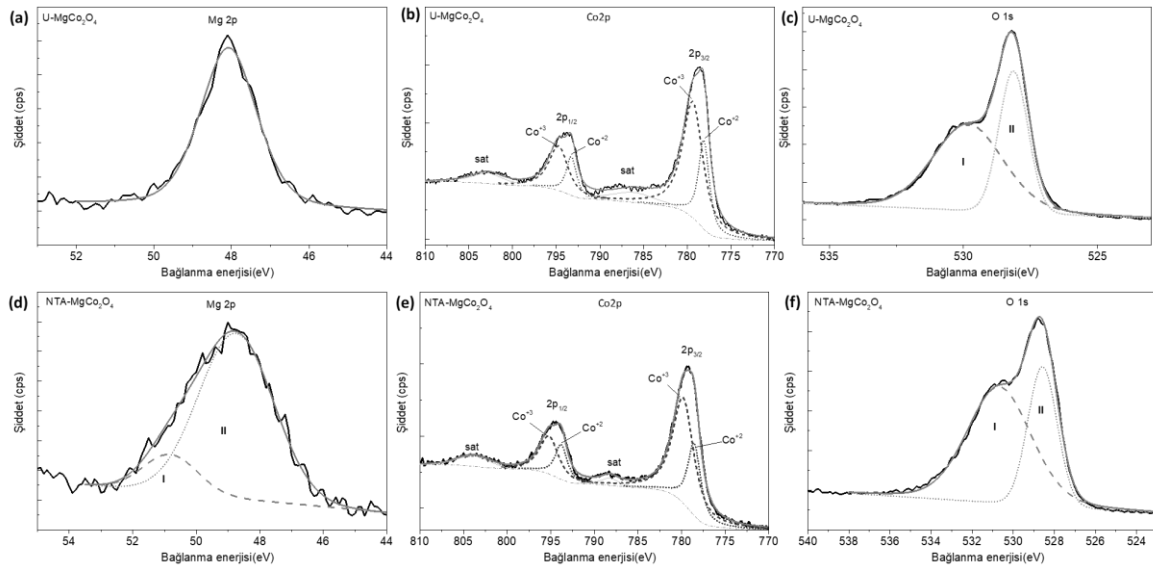
MgCo₂O₄ nanoparçacıkların XRD desenleri Şekil 52 a'da verilmiştir. Spinel yapıdaki magnezyum kobaltın belirleyici pikleri, $2\theta = 19.1, 31.3, 36.9, 38.5, 44.9, 55.7, 59.4, 65.4, 77.4, 78.4^\circ$ te gözlenmiş ve bunlar yapının (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (533), (622) yüzeylerine endekslenmiştir. MgCo₂O₄'ın XRD desenleri, JCPDS kart no: 81-0667 ile eşleştirilmiştir (Shin vd. 2016; Darbar vd. 2016). U-MgCo₂O₄ nanoyapıları için MgCo₂O₄'ünkilerden farklı hiçbir sinyal gözlenmemiştir. Diğer taraftan, NTA-MgCo₂O₄ nanoyapıları, JCPDS kartı no: 71-2179 ile karşılaştırıldığında, iki adet farklı ve düşük yoğunlukta sinyal gözlenmiştir. NTA-MgCo₂O₄'ın XRD deseninde $2\theta: 42.9^\circ$ daki (200) ve 62.1° daki (220) piklerin MgO'a ait olduğu gözlenmiştir (Darbar vd., 2016) (Şekil 52 b). Nano-yapıları oluşturan kristalitlerin boyutları yaklaşık olarak XRD analizi ile tahmin edilmiştir. U-MgCo₂O₄ ve NTA-MgCo₂O₄ için kristalitlerin boyutları, sırasıyla 16 nm ve 21 nm'dir. Bu analiz, Debye-Scherrer denklemi (Kim vd. 2012) kullanılarak 36.9° ((311) düzlemdeki) kırınım deseni için yapılmıştır. Kristal boyutları, TEM analizi ile ölçülen parçacıkların büyüklüğü ile uyum içindedir.



Şekil 52. a) Üre-magnezyum kobalt oksit, b) NTA-magnezyum kobalt oksit malzemelerinin XRD deseni.

Üre ve NTA ile sentezlenen MgCo₂O₄ nanoyapılarının XPS spektrumu Şekil 53 'de gösterilmiştir. Hem U-MgCo₂O₄, hem de NTA-MgCo₂O₄ nanoyapılarının genel tarama spektrumları, kalibrasyon için kullanılan C'un yanı sıra Mg, Co ve O'nin varlığını göstermektedir. Co 2p XPS spektrumu Şekil 53 b ve e 'de verilmiştir. Co2p_{1/2} (794.5 eV) ve Co2p_{3/2} (802.7 eV) pikleri, iki uydu pik ile birlikte gözlenmiştir (Sharma vd. 2008; Guan vd. 2018; Silambarasan vd. 2017; Gao vd. 2018). Gaussian uyarlama methodu ile Co 2p pikinin

altında iki tane bant çözümlenmiş ve bunlar Co^{3+} (779.1 eV ve 794.8 eV) ve Co^{2+} (778.1 eV ve 793.3 eV) olarak tanımlanmıştır (Gao vd. 2018; Xu vd. 2018; Li vd. 2018; Guan vd. 2018; Silambarasan vd. 2017). Gözlenen pikler ve konumları daha önce bildirilen değerlerle iyi bir uyum içindedir (Gao vd. 2018; Xu vd. 2018; Li vd. 2018; Guan vd. 2018; Silambarasan vd. 2017). Mg 2p spektrumunda, 49 eV'da geniş ana bir pik gözlenmiştir (Şekil 53 a ve d). Bu durum magnezyumun +2 değerliğine sahip olduğunu göstermektedir (Pukazhselvan vd. 2016; Nagamuthu vd. 2016). NTA-MgCo₂O₄'ün Mg2p ana piki, büyük olasılıkla ürün içinde MgO'un bulunmasından dolayı U-MgCo₂O₄'ün Mg2p pikinden daha geniştir. Bu ana pik uyarlandığında, 50.9 eV (I) 'de MgO ve 48.8 eV (II) 'de MgCo₂O₄ sırasıyla gözlenmiştir (Pukazhselvan vd. 2016; Nagamuthu vd. 2016). O1s spektrumu 530.7 eV'de bir omuz ile 528.2 eV'de iki tepe göstermektedir (Şekil 53 c ve f). The Gaussian uyarlama methodu ile elde edilen O1s -XPS spektrumlarında, metal oksijen bağlarının varlığını (530.7 eV'de pik I) ve düşük oksijen koordinasyonlu kusur alanlarını (528.2 eV'de pik II) gösteren iki pik ile sonuçlanmıştır (Pukazhselvan vd. 2016; Li vd. 2018; Silambarasan vd. 2017; Nagamuthu vd. 2016; Guan vd. 2018). Bu kusur alanlarının (pik II) yüzde değerleri sırasıyla U-MgCo₂O₄ ve NTA-MgCo₂O₄, %29 ve %32 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplara bakarak, NTA-MgCo₂O₄ nanoparçacıkların U-MgCo₂O₄ olanlara göre daha fazla oksijen boşluklarına sahip olduğu düşünülmektedir.



Şekil 53. a-c) Üre-magnezyum kobalt oksit, d-f) NTA-magnezyum kobalt oksit malzemelerinin (a,d) Mg 2p, (b,e) Co2p, (c,f) O1s XPS spektrumları.

ICP-OES analizi sentezlenen malzemeler içerisinde kütlece % 4.0 ± 0.1 Mg (U-MgCo₂O₄ için), % 7.7 ± 0.3 Mg (NTA- MgCo₂O₄ için), % 59 ± 1 Co (U-MgCo₂O₄ için), % 54 ± 1 Co (NTA-MgCo₂O₄ için) olduğunu göstermektedir.

Yapılan BET analizlerinde U- ve NTA-MgCo₂O₄ nanoyapıları yüzey alanları 73.1 m²/g ve 52.0 m²/g olarak ölçülmüştür. Ortalama gözenek büyüklüğü U-MgCo₂O₄ için 5 nm ve NTA-MgCo₂O₄ nanoyapıları için 2.5 nm'dir. Büyük yüzey alanı ve gözeneklilik, katalizör üzerindeki etkileşim alanının sayısında artışa yol açar ve katalizör uygulamaları için önemlidir.

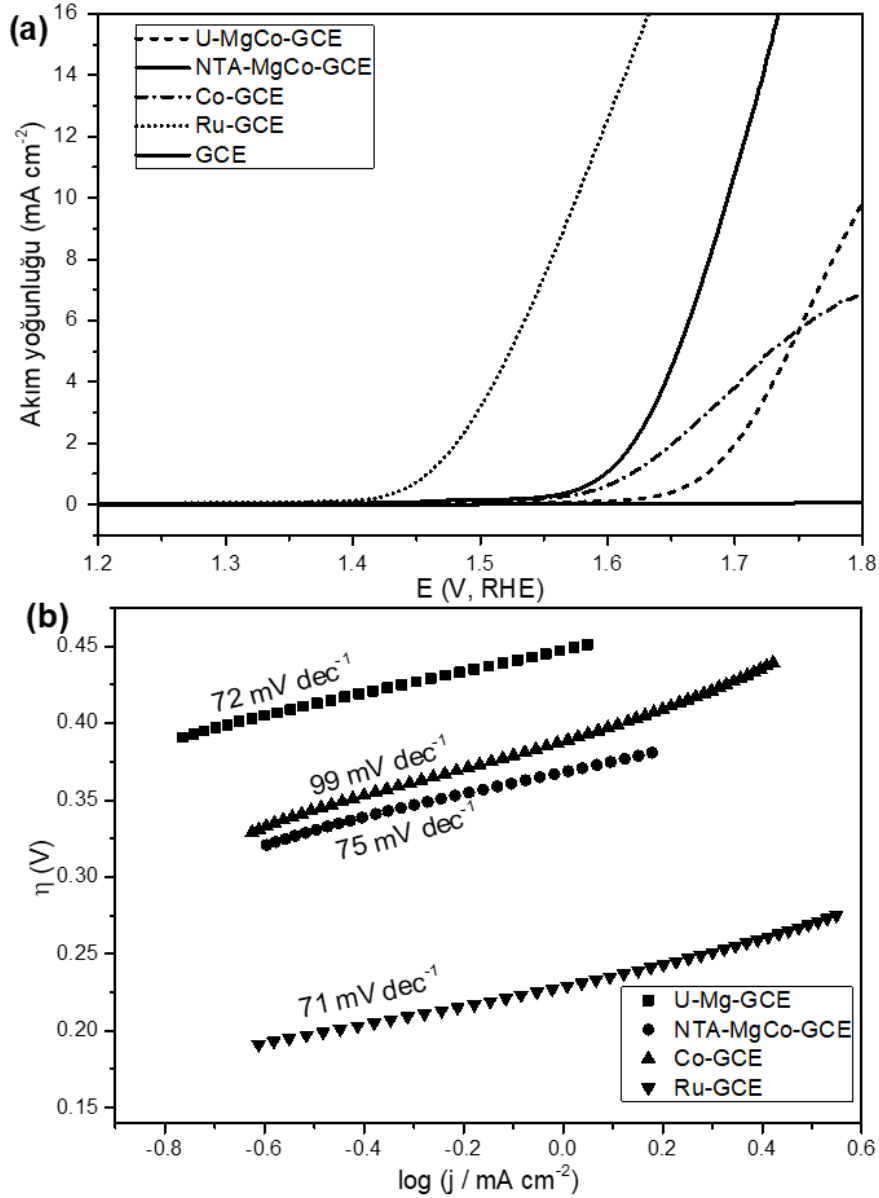
SEYT etkinlik incelemesi:

MgCo₂O₄ nano-yapılarının elektrokatalitik aktiviteleri, GCElara (d = 3.00 mm) 0.4 mg.cm⁻²'lik bir katalizör yüklenmesi ile 0.1 M sulu KOH çözeltisi içinde oda sıcaklığında, incelenmiştir. MgCo₂O₄ ile modifiye edilmiş GCElar (MgCo-GCE), SEYT'deki aktivitelerini araştırmak için üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır.

LSV, 0.1 M KOH çözeltisi içinde 5 mV.s⁻¹ tarama hızında kaydedilmiş ve ortaya çıkan polarizasyon eğrileri, Şekil 54 a'da boş GCE, Co₃O₄ ile modifiye edilmiş GCE (Co-GCE) ve RuO₂ ile modifiye edilmiş GCE (Ru-GCE) için karşılaştırılarak gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, MgCo-GCE'lar, suyun elektrokimyasal yükseltgenme tepkimesinde yüksek elektrokatalitik aktivite gösterirken, boş GCE aynı elektrolit çözeltisinde neredeyse hiç katalitik aktivite göstermemiştir. MgCo-GCE 'ların başlangıç potansiyelleri U- ve NTA-MgCo₂O₄ nano-yapıları için sırasıyla 1.67 V ve 1.63 V olarak hesaplanmıştır. Bu değerler RuO₂'inkinden (1.43 V RHE'na göre) daha yüksek olsa da, rapor edilen benzer modifiye elektrotlardan (NiCo₂O₄ (E_{başlangıç} = 1.63 V RHE'na göre), CuCo₂O₄ (E_{başlangıç} = 1.71 V RHE'na göre) ve ZnCo₂O₄ (1 M KOH'de E_{başlangıç} = 1.78 V RHE'na göre)) elde edilenlere oldukça yakındır (Zhao vd. 2016). U- ve NTA- MgCo-GCE'ların yaklaşık olarak aynı başlangıç potansiyellerine sahip olmasına rağmen, herhangi bir akım yoğunluğuna ulaşmak için, aşırı potansiyellerinde küçük değişiklikler gözlenmiştir. U- MgCo-GCE, 5 mA.cm⁻² ve 10 mA.cm⁻² katalitik akım yoğunluklarına ulaşmak için gereken potansiyel sırasıyla 510 mV ve 573 mV'dur. Diğer taraftan, NTA- MgCo-GCE 'larda biraz daha düşük aşırı potansiyele ihtiyaç duyulmuştur (5 mA.cm⁻² da η = 425 mV and 10 mA.cm⁻² da η = 463 mV).

Tafel eğim değerleri sırasıyla U-MgCo₂O₄ ve NTA- MgCo₂O₄ nano-yapıları için 72 mV.dec⁻¹ ve 75 mV.dec⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 54b). 0.4 mg.cm⁻² lik katalizör ile kaplanmış GCE'ların Tafel eğimleri, MnCo₂O₄ (101 mV.dec⁻¹), NiCo₂O₄ (85 mV.dec⁻¹), CuCo₂O₄ (101 mV.dec⁻¹) ve ZnCo₂O₄ (135 mV.dec⁻¹) gibi son zamanlarda bildirilen SEYT'deki elektrokatalizörleri ile kıyaslanabilir veya hatta daha küçük değerlerde olduğu ortaya çıkmıştır. RuO₂'in literatürdeki Tafel eğimleri; Liu v.d (J. Liu vd., 2017) tarafından 70 mV.dec⁻¹, Gao v.d (M. Gao vd., 2014) tarafından 90 mV.dec⁻¹, Sun v.d (C. Sun, Yang, Dai, Wang, Zhang, Li,

Chen, vd., 2016a) tarafından 69 mV.dec^{-1} olarak bildirilmiş ve bizim çalışmamızda ise 74 mV.dec^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 54. MgCo-GCE, Co-GCE ve Ru-GCE'un 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 5 mV.s^{-1} tarama hızında ölçülmüş a) doğrusal tarama grafiği, b) Tafel eğrisi.

Denge koşulları altında, değişim akım yoğunluklarını (exchange current densities) belirleyen katalitik etkinlik U- ve NTA- MgCo-GCE'lar için sırasıyla $6.38 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ ve $1.21 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, belli bir aşırıpotansiyel üzerinde, ölçülen akım yoğunluğu (mA.cm^{-2}) ile elektrot üzerine yüklenen katalizör miktarının oranı (mg.cm^{-2}) arasındaki oranın verdiği kütle aktivitesi, NTA-MgCo-GCE'nun başlangıç potansiyelinde hesaplanmıştır (1.63 V RHE'na göre). Böylece U- ve NTA-MgCo-GCE'lerin kütle aktiviteleri

sırasıyla 0.5 ve 6.5 A.g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. RuO₂ ve Co₃O₄'ün kütle aktivitelerini aynı kütle yüklemesi (0.4 mg.cm⁻²) ve aynı potansiyelde değerlendirilerek sırasıyla 10.7 A.g⁻¹ ve 3.4 A.g⁻¹ elde edilmiştir. RuO₂'in şimdiye kadar rapor edilen en etkin katalizörlerden biri olması sebebiyle bu malzeme için gözlenen yüksek kütle aktivitesi şaşırtıcı değildir (Y. Lee vd., 2012). Bunun yanı sıra, NTA-MgCo-GCE için elde edilmiş olan kütle aktivitesi literatürde bildirilmiş olan LiCoO₂ (6.8 A.g⁻¹ η = 400) gibi diğer katalizörlerinkine oldukça yakındır (Gardner vd., 2016).

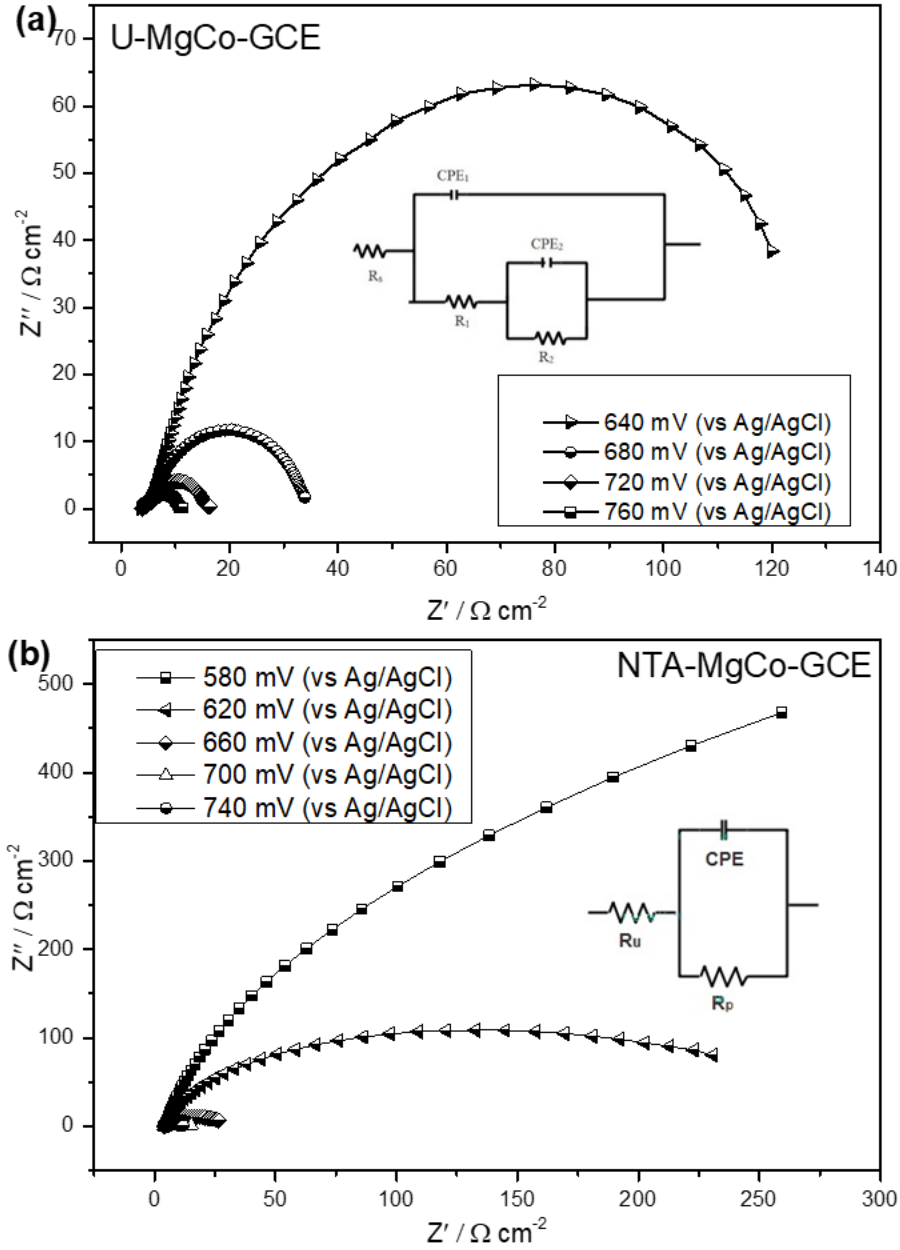
TOF değeri, katalitik etkinliği değerlendirmenin farklı bir yolu olduğu için, U ve NTA-MgCo-GCE 'ların TOF değerleri de hesaplanmıştır. U-MgCo-GCE için TOF değeri, 400 mV'luk aşırıpotansiyelde 6.82 x10⁻⁴ s⁻¹ elde edilmiş, NTA-MgCo-GCE için bu değer daha yüksek, 4.26 x10⁻³ s⁻¹ olarak ölçülmüştür. Kütle aktiviteleri ise her iki katalizör için 25 A g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Elektrokimyasal empedans analizleri, modifiye edilmiş elektrotların elektrokatalitik etkinliğini belirlemek amacıyla farklı aşırıpotansiyel değerlerinde yapılmıştır. U-MgCo-GCE'e ait Nyquist grafikleri, alçak frekans bölgesindeki büyük bir yarım daireden ve modifiye edilmiş elektrotların gözenekli yüzeyinden dolayı elde edilen yüksek frekans bölgesinde küçük bir yarım daireden oluşmaktadır (Şekil 55a). Bu veriler, Şekil 55 a'nın iç kısmında gösterilen elektrik eşdeğer devre diyagramı ile modellenmiştir. Burada R1 ve CPE1, yüksek frekans döngüsüne karşılık gelirken R2 ve CPE2, düşük frekanslı döngü ile ilgilidir. Daha önce de belirtildiği gibi yarım dairenin çapı, artan spesifik aşırıpotansiyel ile azalmakta ve bu değişim, SEYT sırasında yüzeydeki yük transfer direnci düşüşünü (R_{ct}) ve yük transfer kinetiğindeki artışını işaret etmektedir.

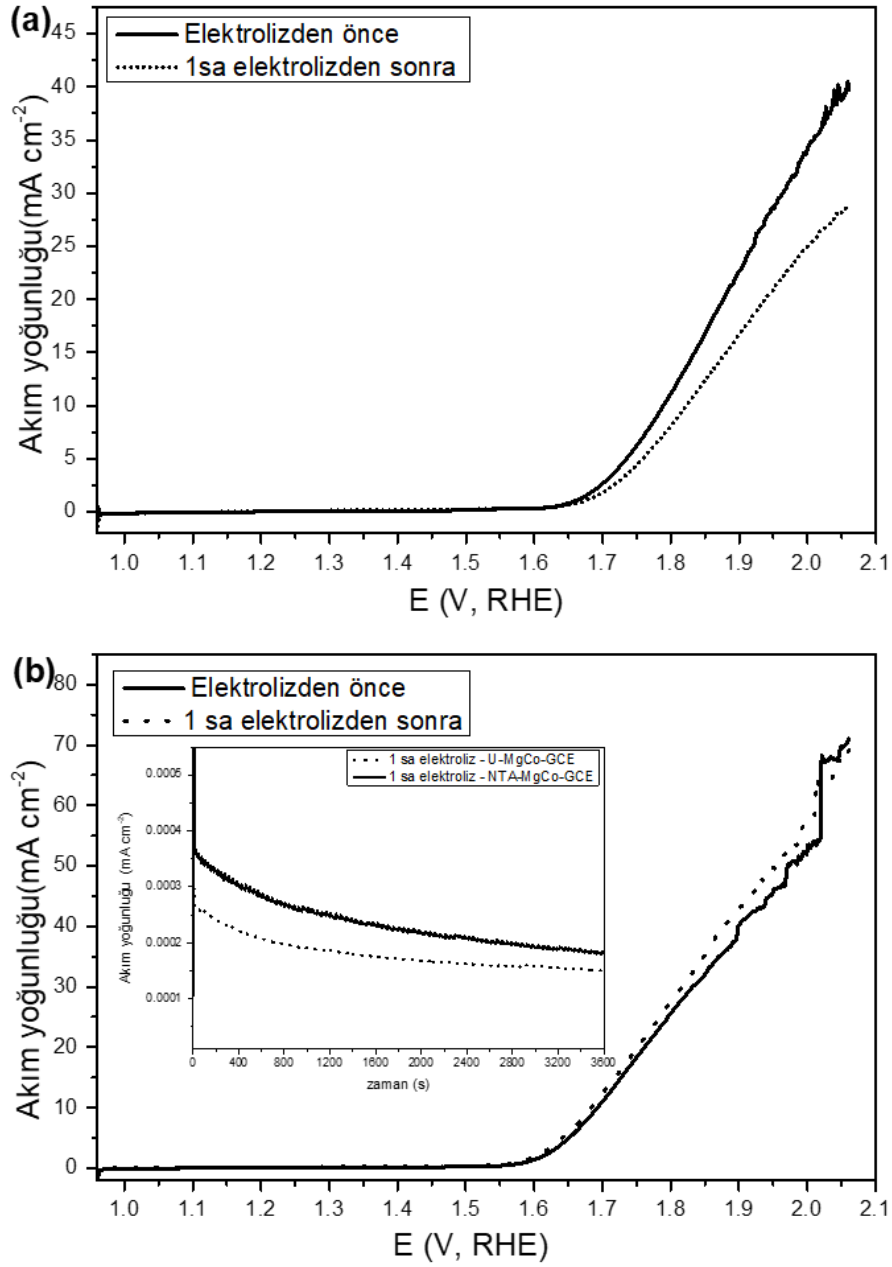
Diğer taraftan, NTA-MgCo-GCE için Nyquist grafikleri, basık yarım dairelerden oluşmakta olup, şekil içerisinde verilen eşdeğer devreye uymaktadır (Şekil 55 b). Modifiye edilmiş elektrotların başlangıç potansiyellerinde elde edilen Nyquist grafikleri karşılaştırıldığında, R_{CT} değerinin NTA-MgCo-GCE için U-MgCo-GCE göre daha düşük olduğunu ve bu da daha hızlı yük transfer yaptığını göstermektedir.

Yürütülen bu tür deneysel çalışmalarda elektrokatalizörün kararlılığı da çok önemli bir faktördür. Bu nedenle, modifiye edilmiş GCE'lar için katalitik kararlılık testi, aynı zamanda iki farklı nano-yapıdaki U-MgCo₂O₄ ve NTA-MgCo₂O₄ için sırasıyla 1,74 V ve 1,66 V' a (RHE'na göre) sabit potansiyel kullanılarak 0.1 M KOH'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 56 'da, U-MgCo₂O₄ için, sabit potansiyelde yapılan elektrolizden önce ve sonra modifiye edilen elektrotlar kullanılarak kaydedilen polarizasyon eğrileri verilmiştir. Şekil 56 a'da görüldüğü gibi, U-MgCo-GCE için 3600 s elektrolizden sonra başlangıç potansiyelinde hemen hemen hiçbir değişiklik yoktur. Ancak, uygulanan sabit potansiyelden sonra uygulanan daha yüksek akım yoğunluklarında (örn. 10 mA.cm⁻²'deki aşırıpotansiyelde) 560 mV'dan 593 mV'a kayma

gözlenmiştir. NTA-MgCo-GCE için (Şekil 56 b) başlangıç ve aşırı potansiyel değerlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu da NTA-MgCo₂O₄'ün SEYT için alkali koşullar altında daha iyi kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

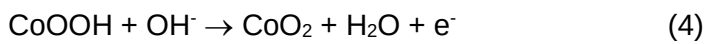


Şekil 55. a) U-MgCo-GCE b) NTA-MgCo-GCE'un farklı aşırı potansiyellerdeki (düz çizgiler deneysel sonuçları, kesikli çizgiler fit edilmiş Nyquist grafikleridir) Nyquist grafikleri.



Şekil 56. a) U-MgCo-GCE b) NTA-MgCo-GCE'un 0.1 M KOH ortamında gerçekleştirilen sabit potansiyel elektrolizi öncesi ve sonrası polarizasyon eğrileri. Ekdeki şekil elektroliz sırasında akım yoğunluğunun zamana karşı değişimini göstermektedir.

Mevcut literatürlerde gösterildiği üzere, SEYT mekanizmasında (Denklem 3-5), Co³⁺'in alkali ortamda kobalt bazlı metal oksitler için aktif bölge olduğunu öne sürmektedir. (H. Cheng vd., 2017; Fabbri vd., 2014)



Bu nedenle, daha yüksek SEYT performansı için bu aktif bölgelerin sayısının artırılması gereklidir. Spinel yapıdaki $(\text{Co}^{2+})^{\text{tet}}(\text{Co}^{3+})_2^{\text{okt}}\text{O}_4$ tetrahedral (tet) bölgelerdeki Co^{2+} iyonların yerine M^{2+} iyonların aşılması yapıdaki oktahedral (okt) bölgelerdeki Co^{3+} iyon sayısının artmasına sebep olacağı düşünülmektedir (H. Cheng vd., 2017; Fabbri vd., 2014). Bu çalışmada ise, belirtilen amaç doğrultusunda geçiş metali olmayan Mg^{2+} kullanılmıştır. MnCo_2O_4 , NiCo_2O_4 , CuCo_2O_4 ve ZnCo_2O_4 ile karşılaştırıldığında, MgCo_2O_4 'ün daha iyi SEYT performansı sergilediğini ve Mg^{2+} iyonlarının Co_3O_4 içine ikame edilmesinin umut verici bir SEYT katalizörü elde etmenin etkili bir yolu olduğunu ortaya koymaktadır.

Büyük yüzey alanı ve gözenekliliği nedeniyle NTA-MgCo-GCE'a kıyasla U- MgCo-GCE için daha iyi SEYT performansı beklenmektedir. Fakat buna rağmen elektrokimyasal çalışmaların sonuçları NTA-MgCo-GCE için 5 mA.cm^{-2} ve 10 mA.cm^{-2} katalitik akım yoğunluklarında biraz daha düşük aşırıpotansiyel ve daha iyi kütle ve spesifik aktiviteye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlara göre yüzey alanı ve gözenek büyüklüğünün yanı sıra bazı diğer faktörlerin de modifiye elektrotların elektrokatalitik davranışını etkilediği görülmektedir. U- ve NTA-MgCo₂O₄'ün SEYT performansları arasındaki küçük fark, bu katalizörlerin yapısındaki oksijen boşluklarının miktarlarındaki farklılıklar ile açıklanabilir. Çalışmalar, oksijen boşluklarının katalizörün yüzeyine H₂O tutunumunu ve böylece aktif bölgelerin etkinliğini artırdığını bildirmektedir (Bao vd., 2015; F. Cheng vd., 2013; Qing Zhao vd., 2017). Bu nedenle SEYT'de oksijen boşlukları önemli rol oynamaktadır. Daha önce de XPS tartışmaları sırasında bahsedildiği gibi, XPS O1s çekirdek düzey spektrumlarında, 528.2 eV'deki tepe noktası, düşük oksijen koordinasyonuna sahip kusurlu alanlar ile ilişkilidir. Pik alanının arttığı bölgede oksijen boşluklarında bir artış olduğu düşünülmektedir. Bu sinyalin yüzde alanı, NTA- ve U-MgCo₂O₄ nano-yapıları için sırasıyla %32 ve %29'dur. Sonuç olarak, NTA-MgCo₂O₄ nano-yapılarında daha yüksek oksijen boşluğu derecesi, U-MgCo₂O₄ nano-yapılarına göre daha iyi SEYT performans göstermelerinin sebebi olarak düşünülmektedir.

Bu çalışma kapsamında MgCo_2O_4 nano-yapıların özellikleri detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Şu ana kadar farklı morfolojilerde sentezlenmiş MgCo_2O_4 nano-yapıları süperkapasitör ve batarya uygulamalarında kullanılmış olsa da, bilginiz dâhilinde bu malzemelerin SEYT'deki etkinlikleri henüz çalışılmamıştır. Yaptığımız çalışmalar, bu proje kapsamında sentezlenmiş olan MgCo_2O_4 nano-yapılarının SEYT'deki etkinliklerinin değerli metal oksitlerinki (örn. RuO_2) ile kıyaslanabilir olduğunu ve diğer bazı geçiş metali aşılması Co_3O_4 (örn. MCo_2O_4 , M = Ni, Cu, Zn) yapılardan daha iyi olduğunu görmüştür. Bu çalışmadan elde edilen başarılı sonuçlar geçtiğimiz dönem içerisinde makale olarak yayınlanmıştır (Ekebas vd., 2019).

5 SONUÇ

Suyun ayrıştırılmasından elde edilecek olan moleküler hidrojen, temiz ve yenilenebilir yakıt olarak kullanılma imkânı sunmaktadır. Fakat suyun ayrışma yarı tepkimelerden biri olan suyun yükseltgenmesi, elektrokimyasal olarak oldukça güç olup çoğunlukla yüksek aşırı gerilim gerektirmektedir. Bu sebeple son yıllarda bu problemin çözümüne odaklanmış çalışmaların sayısı hızla artmış ve bu doğrultuda yeni katalizör sistemlerinin geliştirilmesi oldukça aktif bir araştırma alanı haline gelmiştir. Nanoboyutta hazırlanan metal oksitler, doğada bol bulunabilen metallerden farklı metal bileşimleri ile elde edilebilme imkânı sunmaları, kararlılıkları ve etkinlikleri sebebiyle son yıllarda en çok çalışılan katalizör sistemleri olmuşlardır. Dolayısıyla geliştirilen her yeni katalizör sistemi yoğun ilgi görmekte ve bu alandaki gelişmelere önemli katkılar sağlamaktadır. Bu proje kapsamında da bimetallik yapıda metal oksit nanomalzemelerin sentezi, yapısal ve kimyasal özelliklerinin karakterizasyonu ve suyun elektrokimyasal yükseltgenmesindeki etkinliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçlar çerçevesinde yürütülen projenin ve elde edilen başarılı sonuçların, yenilenebilir enerji arayışında kullanılabilecek nano-katalizör sistemlerinin geliştirilmesine olduğu gibi ileride ülkemizin ekonomisine ve teknoloji gelişimine de katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Proje amaçları ve bu amaçlar doğrultusunda gerçekleştirilenler ana başlıklar altında aşağıdaki bölümlerde özetlenmiştir.

i) Bimetalik metal oksit nanomalzemelerin sentezi: Proje kapsamında 8 tane yapının (CuCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , CuMn_2O_4 , FeMn_2O_4 , CuCo_2O_4 , CrCo_2O_4 , CuFe_2O_4 , CrFe_2O_4) sentezi, karakterizasyonu ve SEYT performanslarının incelenmesi hedeflenmiştir. Proje süresince yürütülen çalışmalar sonucunda bir tanesi (MgCo_2O_4) projenin B-planında belirtilen yapılardan olmak üzere, toplam 10 tane farklı yapının (CuCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , FeMnO_3 , CuMn_2O_4 , FeMn_2O_4 , CuCo_2O_4 , CrCo_2O_4 , CuFe_2O_4 , CrFeO_3 , MgCo_2O_4) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlerde başarılı sonuçlar sol-jel ve/veya hidrotermal metotlar izlenerek elde edilmiştir. Sentez metodunun yanı sıra farklı yüzey aktif maddeler (örn. CTAB, üre, NTA) kullanılarak da değişik yapılarda ve morfolojilerde (örn. küresel, tel, tabaka) malzemeler elde edilmiştir.

ii) Sentezlenen metal oksit nanomalzemelerin karakterizasyonu: Proje kapsamında sentezlenmiş olan 10 farklı yapının karakterizasyonları çeşitli analitik metotlar kullanılarak detaylıca incelenmiştir. Sentez çalışmaları sonucunda elde edilen ürün öncelikle SEM ve EDX analizi ile incelenmiştir. Bu analizlerde malzemelerin morfolojisi ve hedef elementleri içerip içermediği analiz edilmiştir. İstenilen özelliklerdeki malzemeler daha sonra XRD ve XPS analizleri ile daha detaylı olarak karakterize edilmiştir. Çalışılmak istenen malzemelerin sayısı göz önüne alınarak, kısıtlı olan bütçeyi akılcıca kullanabilmek adına diğer teknikler

(TEM, BET, ICP-OES) ile yapılan karakterizasyon çalışmaları sadece SEYT ön incelemelerinde ümit vadeden sonuçlar veren malzemeler için gerçekleştirilmiştir.

Karakterizasyon çalışmaları sonunda CuCr_2O_4 , FeCr_2O_4 , CuMn_2O_4 , FeMn_2O_4 , CuCo_2O_4 , CrCo_2O_4 (sol-jel), CuFe_2O_4 malzemelerinin nanoboyutta parçacıklar şeklinde olduğu görülmüştür. Bunların yanı sıra, FeMnO_3 , CrFeO_3 , CrCo_2O_4 ve MgCo_2O_4 gibi malzemelerin ise çok ilginç hiyerarşik morfolojilere sahip oldukları görülmüştür. Bu malzemeler genellikle küçük nanoparçacıkların birleşmesiyle oluşan tel veya tabaka morfolojilerine sahiptir. Örnek olarak, NTA- MgCo_2O_4 malzemesinin tellerin birleşmesiyle oluşan denizkestanesi (urchin-like) morfolojisine sahip olduğu, hidrotermal metot ile sentezlenen CrCo_2O_4 malzemesinin ise nanoparçacıkların birleşmesiyle oluşan tabakaların daha sonra bir araya gelerek mikron boyutunda hiyerarşik bir yapı oluşturdukları görülmüştür. Bu malzemeler için yapılan TEM analizleri belirtilen hiyerarşik yapı oluşumunu daha net bir şekilde ortaya koymuştur. Mikroskop analizleri yanı sıra yürütülen EDX, XRD, XPS ve ICP-OES analizleri ise sentez çalışmaları sonucunda elde edilen malzemelerin element karakterlerini, kristal yapılarını ve bu yapıları oluşturan metal iyonlarının yükseltgenme basamaklarını belirlememize olanak sağlamıştır. Daha sonra yapılan BET analizleri ise elde edilen malzemenin gözenek boyutu ve yüzey alanı hakkında değerli bilgiler vermiştir. Bilindiği gibi yüksek yüzey alanına sahip olmak iyi bir katalizörün önemli özelliklerinden bir tanesidir. Dolayısıyla bu analizden elde ettiğimiz sonuçlar, çalışılan her bir katalizörün özelliklerinin yanı sıra katalitik etkinliğini de anlamamıza katkılar sağlamıştır.

ii) Sentezlenen metal oksit nanomalzemelerin SEYT etkinliklerinin incelenmesi: Proje kapsamında sentezlenen 10 tane yapının SEYT etkinliklerinin incelenmesi karakterizasyon çalışmalarıyla paralel yürütülmüştür. Çalışmanın bu aşamasında her bir malzemenin etkinliği hakkında ön bilgi elde edebilmek için LSV analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda başlangıç potansiyeli, aşırı gerilim ve Tafel eğimi gibi temel parametreler için elde edilen değerler, benzer katalizör sistemleri ve SEYT performansı en iyi malzemelerden biri olan RuO_2 ile karşılaştırılmıştır. Bu ön değerlendirmeler sonrasında ümit vadeden performans gösteren malzemelerin yapısal özelliklerinin (TEM ve BET analizleri ile) yanı sıra elektrokimyasal özellikleri (ESI ve kararlılık analizleri ile) de daha detaylı olarak incelenmiştir.

Proje kapsamında sentezlenmiş olan malzemelerin SEYT performansları Tablo 1' de özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlar hem birbirleriyle hem de RuO_2 malzemesininki ile karşılaştırıldığında CuCo_2O_4 , FeMnO_3 , CrCo_2O_4 , CrFeO_3 ve MgCo_2O_4 malzemelerinin çalışılan tüm malzemeler içinde en başarılı sonuçları verdikleri görülmüştür. Bu malzemelerden elde edilen sonuçların üç tanesi makale olarak yayınlanmış diğerleri ise yayın için hazırlık aşamasındadır (Cetin vd., 2019; Ekebas vd., 2019; Kocabas vd., 2019).

Tablo 1. Proje kapsamında sentezlenmiş olan malzemelerin SEYT performanslarının özeti.

	Başlangıç (RHE)	η (@10 mA/cm ²)	Tafel eğimi (mV/dec)
CuCr ₂ O ₄	2.07	1050	67
FeCr ₂ O ₄	2.18	1335	681
CuMn ₂ O ₄	2.32	1238	392
FeMn ₂ O ₄	2.13	1325	734
FeMnO ₃	1.65	600	87
CuCo ₂ O ₄	1.61	560	103
CrCo ₂ O ₄ (sol-jel)	1.60	520	72
CrCo ₂ O ₄ (hidrotermal)	1.52	456	106
CuFe ₂ O ₄	1.73	1048	77
CrFeO ₃	1.63	737	57
MgCo ₂ O ₄ (NTA)	1.63	463	75
MgCo ₂ O ₄ (Üre)	1.67	573	72
RuO ₂	1.47	346	71

Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, gözlenen katalitik performanslar sentezlenen malzemelerin kimyasal ve morfolojik özelliklerine dayandırılabilir. Bilindiği gibi iyi bir katalizörün önemli özelliklerinden biri tepkimeye girenler ve tepkime ara ürünleri için geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Küçük boyutlardaki nanoparçacıkların ya da tek boyutlu, tel morfolojisindeki nanomalzemelerin toplam yüzey alanlarının ve sonuç olarak da aktif alan boyutunun yüksek olması beklenmektedir. Bu durum malzemenin elektrik iletkenliğini, yük transferini ve sonuç olarak da elektrokatalitik özelliklerini güçlendirmektedir. Geniş yüzey alanının yanı sıra, yapıdaki eksik oksijen içeren kusurlu bölgelerin varlığı da SEYT etkinliğini arttıran önemli bir faktör olarak düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar H₂O moleküllerinin eksik oksijen kısımlarda daha çok tutunduğu ve bu durumun katalitik performansa katkı sağladığını göstermiştir (Bao vd., 2015; F. Cheng vd., 2013; Qing Zhao vd., 2017). Ek olarak, metal oksit yapısı içindeki farklı metallerin varlığı maddedeki yük transferini arttırdığı ve maddedeki bu sinerjik ilişkinin elektrokatalitik performansı desteklediği düşünülmektedir (Kanazawa ve Maeda, 2017). Bu proje kapsamında yapılan XPS O1s analizlerinde sentezlenen malzemelerin yapısında düşük oksijen koordinasyonuna sahip kusurlu alanların bulunduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, proje kapsamında nano boyutta sentezlenen malzemelerin SEYT’de katalizör olarak kullanılabilecek düşük maliyetli ve doğada bol bulunan metallerden elde edilen katalizörler ailesine ve dolayısıyla hidrojen üretim teknolojilerinin gelişmesine katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Elektrokimyasal yollar ile etkinliği kanıtlanan katalizör sistemleri, yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş ışığını kullanarak gerçekleştirilebilecek fotokatalitik reaksiyonlar için prototip niteliğindedir. Dolayısıyla projeden elde edilen başarılı

sonuçlar, güneş enerjisinin kullanımına imkân sağlayacak olan yeni projelere de öncülük edecek niteliktedir. Yeni katalizörlerin kullanım alanı sadece suyun yükseltgenmesi ile sınırlı olmayıp, bu katalizörler alkollerin yükseltgenmesi, CO yükseltgenmesi, çapraz eşleme (cross coupling), süperkapasitörler ve metal-hava bataryaları gibi endüstrideki önemi büyük olan reaksiyonların hızlandırılmasında da kullanılma potansiyellerine sahiptirler. Proje hedefleri doğrultusunda sentezlenmiş olan düşük maliyetli ve etkin katalizörlerin hidrojen üretimi teknolojilerinin ve diğer önemli endüstriyel uygulama alanlarının Türkiye ve dünya çapında gelişiminin yanı sıra ülkemiz ekonomisine de katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

Proje önerisinde de belirtildiği gibi projenin diğer bir amacı da nanoboyutta anorganik malzeme sentezi, karakterizasyonu, çok aktif ve endüstride uygulanma potansiyeli yüksek olan suyun yükseltgenmesi/hidrojen üretim araştırma alanında bilgi sahibi genç araştırmacılar yetiştirmektir. Proje süresince proje yürütücüsü ve araştırmacı, sahip olduğu bilgi birikimlerini ve tecrübelerini projede görev alan öğrencilere aktarmıştır. Projede görev alan öğrenciler, hızla gelişmekte olan katalizörler araştırma alanında çalışma ve çeşitli karakterizasyon tekniklerinde tecrübe edinme imkânı bulmuşlardır. Elde edilen tüm bu tecrübe ve bilgi birikimlerinin bu öğrencilerin kariyerlerinin gelişimine önemli katkıları olacağı düşünülmektedir.

Somut proje çıktıları:

- Uluslararası hakemli dergide yayınlanan makaleler
 1. Ekebas, E., Cetin, A., Önal, A. M., Nalbant Esenturk, E. 2019. "Magnesium substituted cobalt spinel nanostructures for electrocatalytic water oxidation". Journal of Applied Electrochemistry, 49(3), 315–325.
 2. Kocabas, S., Cetin, A., Önal, A. M., Esenturk, E. N. 2019. "Chromium substituted iron oxide nanowires as affordable electrocatalysts for oxygen evolution reaction". Journal of Nanoparticle Research, 21(7), 143.
 3. Cetin, A., Önal, A. M., Esenturk, E. N. 2019. "Nanowires assembled from iron manganite nanoparticles: Synthesis, characterization, and investigation of electrocatalytic properties for water oxidation reaction". Journal of Materials Research, 34(18), 3231–3239.
- Uluslararası hakemli konferansta sunulan özetli bildiriler
 1. A. Cetin, A.M. Önal, E. N. Esenturk
"Synthesis and characterization of Fe-Mn oxide nanowires and their catalytic activities towards oxygen evolution reaction"

257th National Meeting of the American Chemical Society (ACS) Orlando, Florida, USA
31 Mart - 4 Nisan 2019

2. İ. Aksoy, A. Cetin, A.M. Önal, E. N. Esenturk

"Synthesis of Chromium Cobalt Oxide Nanoparticles and Investigation of Their
Potential Use as Catalysts in Water Oxidation Reaction"
NanoTR, Antalya, Kasım 2019

- Doktora tez çalışması, Asude Çetin
- Yüksek lisans tez çalışması, Serra Kocabaş
- Yüksek lisans tez çalışması, İzel Aksoy
- Yüksek lisans tez çalışması, Rahime Yağmur Ağcalı

KAYNAKÇA

- Acharyya, S. S., Ghosh, S., Tiwari, R., Pendem, C., Sasaki, T., Bal, R. 2015. "Synergistic Effect between Ultrasmall Cu(II) Oxide and CuCr₂O₄ Spinel Nanoparticles in Selective Hydroxylation of Benzene to Phenol with Air as Oxidant". ACS Catalysis, 5(5), 2850–2858.
- Acharyya, S. S., Ghosh, S., Tiwari, R., Sarkar, B., Singha, R. K., Pendem, C., ... Bal, R. 2014. "Preparation of the CuCr₂O₄ spinel nanoparticles catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde". Green Chem., 16(5), 2500–2508.
- Al-Mamun, M., Su, X., Zhang, H., Yin, H., Liu, P., Yang, H., ... Zhao, H. 2016. "Strongly Coupled CoCr₂O₄/Carbon Nanosheets as High Performance Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction". Small, 12(21), 2866–2871.
- Balci, F. M., Karakaya, I., Alsaç, E. P., Yaman, M. Y., Saat, G., Karadas, F., ... Dag, Ö. 2018. "Synthesis of mesoporous LiMn₂O₄ and LiMn_{2-x}Co_xO₄ thin films using the MASA approach as efficient water oxidation electrocatalysts". Journal of Materials Chemistry A, 6(28), 13925–13933.
- Balzani, V., Credi, A., Venturi, M. 2008. "Photochemical Conversion of Solar Energy". ChemSusChem, 1(1–2), 26–58.
- BANERJEE, A., PAI, M., BHATTACHARYA, K., TRIPATHI, A., KAMBLE, V., BHARADWAJ, S., KULSHRESHTHA, S. 2008. "Catalytic decomposition of sulfuric acid on mixed Cr/Fe oxide samples and its application in sulfur–iodine cycle for hydrogen production".

- International Journal of Hydrogen Energy, 33(1), 319–326.
- Bao, J., Zhang, X., Fan, B., Zhang, J., Zhou, M., Yang, W., ... Xie, Y. 2015. "Ultrathin Spinel-Structured Nanosheets Rich in Oxygen Deficiencies for Enhanced Electrocatalytic Water Oxidation". *Angewandte Chemie International Edition*, 54(25), 7399–7404.
- Barnett, S. M., Goldberg, K. I., Mayer, J. M. 2012. "A soluble copper–bipyridine water-oxidation electrocatalyst". *Nature Chemistry*, 4(6), 498–502.
- Bhavsar, S., Tackett, B., Veser, G. 2014. "Evaluation of iron- and manganese-based mono- and mixed-metallic oxygen carriers for chemical looping combustion". *Fuel*, 136, 268–279.
- Bian, L., Li, H., Li, Y., Nie, J., Dong, F., Dong, H., ... Xie, L. 2017. "Enhanced Photovoltage Response of Hematite-X-Ferrite Interfaces (X = Cr, Mn, Co, or Ni)". *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 136.
- Blakemore, J. D., Mara, M. W., Kushner-Lenhoff, M. N., Schley, N. D., Konezny, S. J., Rivalta, I., ... Brudvig, G. W. 2013. "Characterization of an Amorphous Iridium Water-Oxidation Catalyst Electrodeposited from Organometallic Precursors". *Inorganic Chemistry*, 52(4), 1860–1871.
- Blakemore, J. D., Schley, N. D., Kushner-Lenhoff, M. N., Winter, A. M., D'Souza, F., Crabtree, R. H., Brudvig, G. W. 2012. "Comparison of Amorphous Iridium Water-Oxidation Electrocatalysts Prepared from Soluble Precursors". *Inorganic Chemistry*, 51(14), 7749–7763.
- Bofill, R., García-Antón, J., Escriche, L., Sala, X. 2015. "Chemical, electrochemical and photochemical molecular water oxidation catalysts". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 152, 71–81.
- Boudjemaa, A., Bouarab, R., Saadi, S., Bouguelia, A., Trari, M. 2009. "Photoelectrochemical H₂-generation over Spinel FeCr₂O₄ in X₂[–] solutions (X₂[–]=S₂[–] and)". *Applied Energy*, 86(7–8), 1080–1086.
- Cao, K., Liu, H., Xu, X., Wang, Y., Jiao, L. 2016. "FeMnO₃: a high-performance Li-ion battery anode material". *Chemical Communications*, 52(76), 11414–11417.
- Cetin, A., Önal, A. M., Esenturk, E. N. 2019. "Nanowires assembled from iron manganite nanoparticles: Synthesis, characterization, and investigation of electrocatalytic properties for water oxidation reaction". *Journal of Materials Research*, 34(18), 3231–3239.
- Chambers, S. A., Droubay, T. C., Kaspar, T. C., Nayyar, I. H., McBriarty, M. E., Heald, S. M., ... Sushko, P. V. 2017. "Electronic and Optical Properties of a Semiconducting Spinel (Fe

- 2 CrO₄)". *Advanced Functional Materials*, 27(9), 1605040.
- Chen, Z., Meyer, T. J. 2013. "Copper(II) Catalysis of Water Oxidation". *Angewandte Chemie International Edition*, 52(2), 700–703.
- Chen, Z., Tang, B., Shen, J., Chen, Q., He, G., Chen, H. 2017. "Synthesis of CuCr₂O₄/Reduced Graphene Oxide Composite: A Green Catalyst for Selective Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanone with Hydrogen Peroxide". *ChemistrySelect*, 2(33), 10941–10945.
- Cheng, F., Zhang, T., Zhang, Y., Du, J., Han, X., Chen, J. 2013. "Enhancing Electrocatalytic Oxygen Reduction on MnO₂ with Vacancies". *Angewandte Chemie International Edition*, 52(9), 2474–2477.
- Cheng, H., Su, C.-Y., Tan, Z.-Y., Tai, S.-Z., Liu, Z.-Q. 2017. "Interacting ZnCo₂O₄ and Au nanodots on carbon nanotubes as highly efficient water oxidation electrocatalyst". *Journal of Power Sources*, 357, 1–10.
- Chi, B., Lin, H., Li, J. 2008. "Cations distribution of Cu_xCo_{3-x}O₄ and its electrocatalytic activities for oxygen evolution reaction". *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(18), 4763–4768.
- Chi, M., Chen, S., Zhong, M., Wang, C., Lu, X. 2018. "Self-templated fabrication of FeMnO₃ nanoparticle-filled polypyrrole nanotubes for peroxidase mimicking with a synergistic effect and their sensitive colorimetric detection of glutathione". *Chemical Communications*, 54(46), 5827–5830.
- Cui, B., Lin, H., Li, J.-B., Li, X., Yang, J., Tao, J. 2008. "Core-Ring Structured NiCo₂O₄ Nanoplatelets: Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Applications". *Advanced Functional Materials*, 18(9), 1440–1447.
- Darbar, D., Reddy, M. V., Sundarajan, S., Pattabiraman, R., Ramakrishna, S., Chowdari, B. V. R. 2016. "Anodic electrochemical performances of MgCo₂O₄ synthesized by oxalate decomposition method and electrospinning technique for Li-ion battery application". *Materials Research Bulletin*, 73, 369–376.
- de Araujo, J. C. S., Sousa, C. B. A., Oliveira, A. C., Freire, F. N. A., Ayala, A. P., Oliveira, A. C. 2010. "Dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ to produce styrene over Fe-containing ceramic composites". *Applied Catalysis A: General*, 377(1–2), 55–63.
- Ding, J., Zhong, Q., Zhang, S. 2014. "Simultaneous removal of NO_x and SO₂ with H₂O₂ over Fe based catalysts at low temperature". *RSC Advances*, 4(11), 5394.
- Ding, Y., Zhu, L., Wang, N., Tang, H. 2013. "Sulfate radicals induced degradation of

- tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe_2O_4 as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate". *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 153–162.
- Ekebas, E., Cetin, A., Önal, A. M., Nalbant Esenturk, E. 2019. "Magnesium substituted cobalt spinel nanostructures for electrocatalytic water oxidation". *Journal of Applied Electrochemistry*, 49(3), 315–325.
- Ellis, W. C., McDaniel, N. D., Bernhard, S., Collins, T. J. 2010. "Fast Water Oxidation Using Iron". *Journal of the American Chemical Society*, 132(32), 10990–10991.
- Elmaci, G., Frey, C. E., Kurz, P., Zümreoğlu-Karan, B. 2015. "Water Oxidation Catalysis by Birnessite@Iron Oxide Core–Shell Nanocomposites". *Inorganic Chemistry*, 54(6), 2734–2741.
- Elmaci, G., Frey, C. E., Kurz, P., Zümreoğlu-Karan, B. 2016. "Water oxidation catalysis by using nano-manganese ferrite supported 1D-(tunnelled), 2D-(layered) and 3D-(spinel) manganese oxides". *Journal of Materials Chemistry A*, 4(22), 8812–8821.
- Etzi Coller Pascuzzi, M., Selinger, E., Sacco, A., Castellino, M., Rivolo, P., Hernández, S., ... Armandi, M. 2018. "Beneficial effect of Fe addition on the catalytic activity of electrodeposited MnO_x films in the water oxidation reaction". *Electrochimica Acta*, 284, 294–302.
- Fabbri, E., Haberer, A., Waltar, K., Kötz, R., Schmidt, T. J. 2014. "Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction". *Catal. Sci. Technol.*, 4(11), 3800–3821.
- Fang, Z., Hao, Z., Dong, Q., Cui, Y. 2018. "Bimetallic NiFe_2O_4 synthesized via confined carburization in NiFe-MOFs for efficient oxygen evolution reaction". *Journal of Nanoparticle Research*, 20(4), 106.
- Faunce, T., Styring, S., Wasielewski, M. R., Brudvig, G. W., Rutherford, A. W., Messinger, J., ... Amal, R. 2013. "Artificial photosynthesis as a frontier technology for energy sustainability". *Energy & Environmental Science*, 6(4), 1074.
- Fillol, J. L., Codolà, Z., Garcia-Bosch, I., Gómez, L., Pla, J. J., Costas, M. 2011. "Efficient water oxidation catalysts based on readily available iron coordination complexes". *Nature Chemistry*, 3(10), 807–813.
- Francàs, L., Sala, X., Escudero-Adán, E., Benet-Buchholz, J., Escriche, L., Llobet, A. 2011. "Synthesis, Structure, and Reactivity of New Tetranuclear Ru-Hbpp -Based Water-Oxidation Catalysts". *Inorganic Chemistry*, 50(7), 2771–2781.
- Freire, F. N. A., Rocha, H. H. B., Santos, M. R. P., Fehine, P. B. A., Pereira, F. M. M., Sohn,

- R. S. T. M., ... Sombra, A. S. B. 2008. "Structural studies of a new electroceramic composite: $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PFN)- $\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$ (CRFO)". *Journal of Materials Science*, 43(1), 75–82.
- Gaidan, I. 2014. "The Development of FeMn_2O_4 Gas Sensors at Room Temperature". *Key Engineering Materials*, 605, 211–214.
- Gao, H., Li, Y., Zhao, H., Xiang, J., Cao, Y. 2018. "A general fabrication approach on spinel MCo_2O_4 (M = Co, Mn, Fe, Mg and Zn) submicron prisms as advanced positive materials for supercapacitor". *Electrochimica Acta*, 262, 241–251.
- Gao, M., Sheng, W., Zhuang, Z., Fang, Q., Gu, S., Jiang, J., Yan, Y. 2014. "Efficient Water Oxidation Using Nanostructured α -Nickel-Hydroxide as an Electrocatalyst". *Journal of the American Chemical Society*, 136(19), 7077–7084.
- Gardner, G., Al-Sharab, J., Danilovic, N., Go, Y. B., Ayers, K., Greenblatt, M., Charles Dismukes, G. 2016. "Structural basis for differing electrocatalytic water oxidation by the cubic, layered and spinel forms of lithium cobalt oxides". *Energy & Environmental Science*, 9(1), 184–192.
- Ge, J., Wu, J., Ye, B., Fan, L., Jia, J. 2019. "Hollow rod-like hybrid $\text{Co}_2\text{CrO}_4/\text{Co}_{1-x}\text{S}$ for high-performance asymmetric supercapacitor". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(2), 1045–1055.
- Ge, X., Liu, Y., Goh, F. W. T., Hor, T. S. A., Zong, Y., Xiao, P., ... Liu, Z. 2014. "Dual-phase spinel MnCo_2O_4 and spinel MnCo_2O_4 /nanocarbon hybrids for electrocatalytic oxygen reduction and evolution". *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(15), 12684–12691.
- Geletii, Y. V., Botar, B., Kågerler, P., Hillesheim, D. A., Musaev, D. G., Hill, C. L. 2008. "An All-Inorganic, Stable, and Highly Active Tetraruthenium Homogeneous Catalyst for Water Oxidation". *Angewandte Chemie International Edition*, 47(21), 3896–3899.
- Ghosh, D., Dutta, U., Haque, A., Mordvinova, N. E., Lebedev, O. I., Pal, K., ... Motin Seikh, M. 2017. "Evidence of low temperature spin glass transition in bixbyite type FeMnO_3 ". *Materials Science and Engineering: B*, 226, 206–210.
- Gowreesan, S., Ruban Kumar, A. 2017. "Structural, magnetic, and electrical property of nanocrystalline perovskite structure of iron manganite (FeMnO_3)". *Applied Physics A*, 123(11), 689.
- Grzelczak, M., Zhang, J., Pfrommer, J., Hartmann, J., Driess, M., Antonietti, M., Wang, X. 2013. "Electro- and Photochemical Water Oxidation on Ligand-free Co_3O_4 Nanoparticles with Tunable Sizes". *ACS Catalysis*, 3(3), 383–388.

- Guan, X. 2018a. "Magnesium Cobaltate Nanowires@magnanese Dioxide Nanoflakes Core-Shell Arrays on Graphene-Decorated Nickel Foam for High-Performance Supercapacitors". *International Journal of Electrochemical Science*, 5016–5030.
- Guan, X. 2018b. "Morphology-tuned Synthesis of MgCo_2O_4 Arrays on Graphene Coated Nickel Foam for High-Rate Supercapacitor Electrode". *International Journal of Electrochemical Science*, 2272–2285.
- Habibi, M. H., Mosavi, V. 2017. "Urea combustion synthesis of nano-structure bimetallic perovskite FeMnO_3 and mixed monometallic iron manganese oxides: effects of preparation parameters on structural, opto-electronic and photocatalytic activity for photo-degradation of Basic Blue 12". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(12), 8473–8479.
- Hao, M., Xiao, M., Qian, L., Miao, Y. 2018. "Synthesis of cobalt vanadium nanomaterials for efficient electrocatalysis of oxygen evolution". *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 12(3), 409–416.
- Hong, D., Murakami, M., Yamada, Y., Fukuzumi, S. 2012. "Efficient water oxidation by cerium ammonium nitrate with $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(4,4'\text{-bishydroxy-2,2'-bipyridine})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ as a precatalyst". *Energy Environ. Sci.*, 5(2), 5708–5716.
- Hosseini, S. A., Alvarez-Galvan, M. C., Fierro, J. L. G., Niaei, A., Salari, D. 2013. " MCr_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}$, Cu , and Zn) nanospinels for 2-propanol combustion: Correlation of structural properties with catalytic performance and stability". *Ceramics International*, 39(8), 9253–9261.
- Hosseini, S. G., Abazari, R., Gavi, A. 2014. "Pure CuCr_2O_4 nanoparticles: Synthesis, characterization and their morphological and size effects on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate". *Solid State Sciences*, 37, 72–79.
- Hou, X., Zhu, G., Niu, X., Dai, Z., Yin, Z., Dong, Q., ... Dong, X. 2017. "Ternary transition metal oxide derived from Prussian blue analogue for high-performance lithium ion battery". *Journal of Alloys and Compounds*, 729, 518–525.
- Hua, B., Li, M., Luo, J.-L. 2018. "A facile surface chemistry approach to bifunctional excellence for perovskite electrocatalysis". *Nano Energy*, 49, 117–125.
- Inoue, H., Shimada, T., Kou, Y., Nabetani, Y., Masui, D., Takagi, S., Tachibana, H. 2011. "The Water Oxidation Bottleneck in Artificial Photosynthesis: How Can We Get Through It? An Alternative Route Involving a Two-Electron Process". *ChemSusChem*, n/a-n/a.
- Jiao, F., Frei, H. 2009. "Nanostructured Cobalt Oxide Clusters in Mesoporous Silica as Efficient

- Oxygen-Evolving Catalysts". *Angewandte Chemie International Edition*, 48(10), 1841–1844.
- Jiao, F., Frei, H. 2010. "Nanostructured manganese oxide clusters supported on mesoporous silica as efficient oxygen-evolving catalysts". *Chemical Communications*, 46(17), 2920.
- Jiménez, V. M., Fernández, A., Espinós, J. P., González-Elipe, A. R. 1995. "The state of the oxygen at the surface of polycrystalline cobalt oxide". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 71(1), 61–71.
- Jin, C., Cao, X., Zhang, L., Zhang, C., Yang, R. 2013. "Preparation and electrochemical properties of urchin-like $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite oxide as a bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction". *Journal of Power Sources*, 241, 225–230.
- Jin, Z., Li, P., Jin, Y., Xiao, D. 2018. "Superficial-defect engineered nickel/iron oxide nanocrystals enable high-efficient flexible fiber battery". *Energy Storage Materials*, 13, 160–167.
- Kanazawa, T., Maeda, K. 2017. "Chromium-substituted hematite powder as a catalytic material for photochemical and electrochemical water oxidation". *Catalysis Science & Technology*, 7(14), 2940–2946.
- Khan, S. A., Khan, S. B., Asiri, A. M. 2015. "Core–shell cobalt oxide mesoporous silica based efficient electro-catalyst for oxygen evolution". *New Journal of Chemistry*, 39(7), 5561–5569.
- Kim, D.-W., Rhee, K.-Y., Park, S.-J. 2012. "Synthesis of activated carbon nanotube/copper oxide composites and their electrochemical performance". *Journal of Alloys and Compounds*, 530, 6–10.
- Kim, J., Yin, X., Tsao, K.-C., Fang, S., Yang, H. 2014. " $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ as Oxygen-Deficient Perovskite Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction". *Journal of the American Chemical Society*, 136(42), 14646–14649.
- Ko, J. W., Ryu, W.-H., Kim, I.-D., Park, C. B. 2013. "Bi-functional $\text{RuO}_2\text{--Co}_3\text{O}_4$ core–shell nanofibers as a multi-component one-dimensional water oxidation catalyst". *Chemical Communications*, 49(84), 9725.
- Kocabas, S., Cetin, A., Önal, A. M., Esenturk, E. N. 2019. "Chromium substituted iron oxide nanowires as affordable electrocatalysts for oxygen evolution reaction". *Journal of Nanoparticle Research*, 21(7), 143.
- Komurcu, P., Kaan Can, E., Aydin, E., Semiz, L., Sankir, M., Demirci Sankir, N. 2016. "Cost-

- effective fabrication of nanostructured zinc oxide based electrodes for photoelectrochemical water splitting". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 159–164.
- Krishnan, S. G., Reddy, M. V., Harilal, M., Vidyadharan, B., Misnon, I. I., Rahim, M. H. A., ... Jose, R. 2015. "Characterization of MgCo_2O_4 as an electrode for high performance supercapacitors". *Electrochimica Acta*, 161, 312–321.
- Kuo, C.-H., Mosa, I. M., Poyraz, A. S., Biswas, S., El-Sawy, A. M., Song, W., ... Suib, S. L. 2015. "Robust Mesoporous Manganese Oxide Catalysts for Water Oxidation". *ACS Catalysis*, 5(3), 1693–1699.
- Kurz, P., Berggren, G., Anderlund, M. F., Styring, S. 2007. "Oxygen evolving reactions catalysed by synthetic manganese complexes: A systematic screening". *Dalton Transactions*, (38), 4258.
- Kuznetsov, V. L., Edwards, P. P. 2010. "Functional Materials for Sustainable Energy Technologies: Four Case Studies". *ChemSusChem*, 3(1), 44–58.
- Landon, J., Demeter, E., İnoğlu, N., Keturakis, C., Wachs, I. E., Vasić, R., ... Kitchin, J. R. 2012. "Spectroscopic Characterization of Mixed Fe–Ni Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes". *ACS Catalysis*, 2(8), 1793–1801.
- Lee, S. Y., González-Flores, D., Ohms, J., Trost, T., Dau, H., Zaharieva, I., Kurz, P. 2014. "Screen-Printed Calcium-Birnessite Electrodes for Water Oxidation at Neutral pH and an "Electrochemical Harriman Series"". *ChemSusChem*, 7(12), 3442–3451.
- Lee, Y., Suntivich, J., May, K. J., Perry, E. E., Shao-Horn, Y. 2012. "Synthesis and Activities of Rutile IrO_2 and RuO_2 Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions". *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(3), 399–404.
- Leontie, L., Doroftei, C., Carlescu, A. 2018. "Nanocrystalline iron manganite prepared by sol–gel self-combustion method for sensor applications". *Applied Physics A*, 124(11), 750.
- Lewis, N. S., Nocera, D. G. 2006. "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(43), 15729–15735.
- Li, G., Liu, X., Bai, W. 2018. "Fabrication of porous MgCo_2O_4 with rod-like morphology and its superb catalytic activity towards ammonium perchlorate thermal decomposition". *Materials Research Express*, 5(3), 035036.
- Li, J.-Q., Zhou, F.-C., Sun, Y.-H., Nan, J.-M. 2018. " FeMnO_3 porous nanocubes/ Mn_2O_3 nanotubes hybrids derived from $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Prussian Blue Analogues as an anode material for lithium-ion batteries". *Journal of Alloys and Compounds*, 740,

346–354.

- Li, M., Xiong, Y., Liu, X., Bo, X., Zhang, Y., Han, C., Guo, L. 2015. "Facile synthesis of electrospun MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction". *Nanoscale*, 7(19), 8920–8930.
- Li, M., Xu, W., Wang, W., Liu, Y., Cui, B., Guo, X. 2014. "Facile synthesis of specific FeMnO_3 hollow sphere/graphene composites and their superior electrochemical energy storage performances for supercapacitor". *Journal of Power Sources*, 248, 465–473.
- Li, Z., Lv, L., Wang, J., Ao, X., Ruan, Y., Zha, D., ... Liu, M. 2018. "Engineering phosphorus-doped $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ perovskite oxide as robust bifunctional oxygen electrocatalysts in alkaline solutions". *Nano Energy*, 47, 199–209.
- Limburg, J. 1999. "A Functional Model for O-O Bond Formation by the O_2 -Evolving Complex in Photosystem II". *Science*, 283(5407), 1524–1527.
- Limburg, J., Brudvig, G. W., Crabtree, R. H. 1997. " O_2 Evolution and Permanganate Formation from High-Valent Manganese Complexes". *Journal of the American Chemical Society*, 119(11), 2761–2762.
- Lin, J.-Y., Shao, L., Si, F.-Z., Liu, S.-B., Fu, X.-Z., Luo, J.-L. 2018. " Co_2CrO_4 Nanopowders as an Anode Catalyst for Simultaneous Conversion of Ethane to Ethylene and Power in Proton-Conducting Fuel Cell Reactors". *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(8), 4165–4171.
- Liu, G., Gao, X., Wang, K., He, D., Li, J. 2016. "Uniformly mesoporous $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ biphasic nanorods as efficient oxygen evolving catalyst for water splitting". *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(40), 17976–17986.
- Liu, J., Nan, Y., Chang, X., Li, X., Fang, Y., Liu, Y., ... Ma, J. 2017. "Hierarchical nitrogen-enriched porous carbon materials derived from Schiff-base networks supported FeCo_2O_4 nanoparticles for efficient water oxidation". *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 10802–10812.
- Liu, X., Cui, S., Sun, Z., Du, P. 2015. "Copper oxide nanomaterials synthesized from simple copper salts as active catalysts for electrocatalytic water oxidation". *Electrochimica Acta*, 160, 202–208.
- Liu, X., Liu, J., Sun, X. 2015. " NiCo_2O_4 @ NiO hybrid arrays with improved electrochemical performance for pseudocapacitors". *Journal of Materials Chemistry A*, 3(26), 13900–13905.

- Liu, Y., Niu, Z., Lu, Y., Zhang, L., Yan, K. 2018. "Facile synthesis of CuFe_2O_4 crystals efficient for water oxidation and H_2O_2 reduction". *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 654–659.
- Liu, Y., Zhang, N., Yu, C., Jiao, L., Chen, J. 2016. " MnFe_2O_4 @C Nanofibers as High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries". *Nano Letters*, 16(5), 3321–3328.
- Lobo, L. S., Rubankumar, A. 2019. "Investigation on structural and electrical properties of FeMnO_3 synthesized by sol-gel method". *Ionics*, 25(3), 1341–1350.
- Lu, X.-F., Chen, X.-Y., Zhou, W., Tong, Y.-X., Li, G.-R. 2015a. " $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @PANI Core–Shell Nanowire Arrays as Negative Electrodes for Asymmetric Supercapacitors". *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(27), 14843–14850.
- Lubitz, W., Reijerse, E. J., Messinger, J. 2008. "Solar water-splitting into H_2 and O_2 : design principles of photosystem II and hydrogenases". *Energy & Environmental Science*, 1(1), 15.
- M. Enhessari, A. Salehabadi, K. Maarofian, S. K. 2016. "Synthesis and physicochemical properties of CuMn_2O_4 nanoparticles; a potential semiconductor for photoelectric devices". *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater.*, 5(2), 115.
- Mahala, C., Basu, M. 2017. "Nanosheets of NiCo_2O_4 /NiO as Efficient and Stable Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction". *ACS Omega*, 2(11), 7559–7567.
- Maiyalagan, T., Jarvis, K. A., Therese, S., Ferreira, P. J., Manthiram, A. 2014. "Spinel-type lithium cobalt oxide as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions". *Nature Communications*, 5(1), 3949.
- Mohammad, A. M., Awad, M. I., El-Deab, M. S., Okajima, T., Ohsaka, T. 2008. "Electrocatalysis by nanoparticles: Optimization of the loading level and operating pH for the oxygen evolution at crystallographically oriented manganese oxide nanorods modified electrodes". *Electrochimica Acta*, 53(13), 4351–4358.
- Momeni, M. M., Nazari, Z., Kazempour, A., Hakimiyan, M., Mirhoseini, S. M. 2014. "Preparation of CuO nanostructures coating on copper as supercapacitor materials". *Surface Engineering*, 30(11), 775–778.
- Monteverde Videla, A. H. A., Stelmachowski, P., Ercolino, G., Specchia, S. 2017. "Benchmark comparison of Co_3O_4 spinel-structured oxides with different morphologies for oxygen evolution reaction under alkaline conditions". *Journal of Applied Electrochemistry*, 47(3), 295–304.
- Nagamuthu, S., Vijayakumar, S., Lee, S.-H., Ryu, K.-S. 2016a. "Hybrid supercapacitor devices

- based on MnCo_2O_4 as the positive electrode and FeMn_2O_4 as the negative electrode". *Applied Surface Science*, **390**, 202–208.
- Nagamuthu, S., Vijayakumar, S., Lee, S. H., Ryu, K. S. 2016c. "Hybrid supercapacitor devices based on MnCo_2O_4 as the positive electrode and FeMn_2O_4 as the negative electrode". *Applied Surface Science*, **390**, 202–208.
- Najafpour, M. M., Ebrahimi, F., Abasi, M., Hołyńska, M., Hosseini, S. M. 2016. "Manganese oxides supported on nano-sized metal oxides as water-oxidizing catalysts for water splitting systems: 1-synthesis and characterization". *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**(41), 18465–18471.
- Najafpour, M. M., Moghaddam, A. N. 2012. "Nano-sized manganese oxide: a proposed catalyst for water oxidation in the reaction of some manganese complexes and cerium(IV) ammonium nitrate". *Dalton Transactions*, **41**(34), 10292.
- Naruta, Y., Sasayama, M., Sasaki, T. 1994. "Oxygen Evolution by Oxidation of Water with Manganese Porphyrin Dimers". *Angewandte Chemie International Edition in English*, **33**(18), 1839–1841.
- Nepal, R., Zhang, Q., Dai, S., Tian, W., Nagler, S. E., Jin, R. 2018. "Structural and magnetic transitions in spinel FeMn_2O_4 single crystals". *Physical Review B*, **97**(2), 024410.
- Nikam, R., Rayaprol, S., Goyal, P. S., Babu, P. D., Radha, S., Siruguri, V. 2018. "Structural and Magnetic Properties of Fe-Doped Mn_2O_3 Orthorhombic Bixbyite". *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **31**(7), 2179–2185.
- Ozkendir, O. M. 2013. "Electronic and crystal structure analysis of the FeCrO_3 oxide". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **191**, 54–59.
- Parent, A. R., Sakai, K. 2014. "Progress in Base-Metal Water Oxidation Catalysis". *ChemSusChem*, **7**(8), 2070–2080.
- Peng, S., Han, X., Li, L., Chou, S., Ji, D., Huang, H., ... Ramakrishna, S. 2018. "Electronic and Defective Engineering of Electrospun CaMnO_3 Nanotubes for Enhanced Oxygen Electrocatalysis in Rechargeable Zinc-Air Batteries". *Advanced Energy Materials*, **8**(22), 1800612.
- Pham, M.-H., Dinh, C.-T., Vuong, G.-T., Ta, N.-D., Do, T.-O. 2014. "Visible light induced hydrogen generation using a hollow photocatalyst with two cocatalysts separated on two surface sides". *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**(13), 5937.
- Pukazhselvan, D., Nasani, N., Pérez, J., Hortigüela, M. J., Yang, T., Bdikin, I., Fagg, D. P. 2016. "Two step mechanochemical synthesis of Nb doped MgO rock salt nanoparticles

- and its application for hydrogen storage in MgH_2 ". *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**(27), 11716–11722.
- Rayaprol, S., Kaushik, S. D. 2015. "Magnetic and magnetocaloric properties of FeMnO_3 ". *Ceramics International*, **41**(8), 9567–9571.
- Rocha, H. H. B., Freire, F. N. A., Silva, R. R., Gouveia, D. X., Sasaki, J. M., Santos, M. R. P., ... Sombra, A. S. B. 2009. "Structural properties study of the magneto-dielectric composite: $\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$ (CRFO): $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.75}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ (FCTO)". *Journal of Alloys and Compounds*, **481**(1–2), 438–445.
- Sala, X., Maji, S., Bofill, R., García-Antón, J., Escriche, L., Llobet, A. 2014. "Molecular Water Oxidation Mechanisms Followed by Transition Metals: State of the Art". *Accounts of Chemical Research*, **47**(2), 504–516.
- Saravanakumar, B., Ramachandran, S. P., Ravi, G., Ganesh, V., Guduru, R. K., Yuvakkumar, R. 2018. "Electrochemical characterization of FeMnO_3 microspheres as potential material for energy storage applications". *Materials Research Express*, **5**(1), 015504.
- Schley, N. D., Blakemore, J. D., Subbaiyan, N. K., Incarvito, C. D., D'Souza, F., Crabtree, R. H., Brudvig, G. W. 2011. "Distinguishing Homogeneous from Heterogeneous Catalysis in Electrode-Driven Water Oxidation with Molecular Iridium Complexes". *Journal of the American Chemical Society*, **133**(27), 10473–10481.
- Schlögl, R. 2010. "The Role of Chemistry in the Energy Challenge". *ChemSusChem*, **3**(2), 209–222.
- Selcuk, M. Z., Boroglu, M. S., Boz, I. 2012. "Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using nitrogen and metal co-doped TiO_2 powder photocatalyst". *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **106**(2), 313–324.
- SHARMA, Y., SHARMA, N., SUBBARAO, G., CHOWDARI, B. 2008. "Studies on spinel cobaltites, FeCo_2O_4 and MgCo_2O_4 as anodes for Li-ion batteries". *Solid State Ionics*, **179**(15–16), 587–597.
- Shin, H., Lee, W.-J. 2016. "Multi-shelled MgCo_2O_4 hollow microspheres as anodes for lithium ion batteries". *Journal of Materials Chemistry A*, **4**(31), 12263–12272.
- Silambarasan, M., Ramesh, P. S., Geetha, D., Venkatachalam, V. 2017. "A report on 1D MgCo_2O_4 with enhanced structural, morphological and electrochemical properties". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**(9), 6880–6888.
- Singh, A., Spiccia, L. 2013. "Water oxidation catalysts based on abundant 1st row transition metals". *Coordination Chemistry Reviews*, **257**(17–18), 2607–2622.

- Srirapu, V. K. V. P., Kumar, A., Srivastava, P., Singh, R. N., Sinha, A. S. K. 2016. "Nanosized CoWO₄ and NiWO₄ as efficient oxygen-evolving electrocatalysts". *Electrochimica Acta*, 209, 75–84.
- Stracke, J. J., Finke, R. G. 2011. "Electrocatalytic Water Oxidation Beginning with the Cobalt Polyoxometalate [Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]₁₀₋: Identification of Heterogeneous CoO_x as the Dominant Catalyst". *Journal of the American Chemical Society*, 133(38), 14872–14875.
- Su, Y.-Z., Xu, Q.-Z., Chen, G.-F., Cheng, H., Li, N., Liu, Z.-Q. 2015. "One dimensionally spinel NiCo₂O₄ nanowire arrays: facile synthesis, water oxidation, and magnetic properties". *Electrochimica Acta*, 174, 1216–1224.
- Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.-J., Chen, H. M. 2017. "Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives". *Chemical Society Reviews*, 46(2), 337–365.
- Sun, C., Yang, J., Dai, Z., Wang, X., Zhang, Y., Li, L., Chen, P. 2016. "Nanowires assembled from MnCo₂O₄@C nanoparticles for water splitting and all-solid-state supercapacitor". *Nano Research*, 9(5), 1300–1309.
- Sun, K., Park, N., Sun, Z., Zhou, J., Wang, J., Pang, X., ... Wang, D. 2012. "Nickel oxide functionalized silicon for efficient photo-oxidation of water". *Energy & Environmental Science*, 5(7), 7872.
- Sun, S., Zhou, Z., Zhang, L., Tang, R. 2018. "Oxidation behavior and Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Fe₂₇Ni₁₆Cr_{3.5}Al based AFA Alloy in Supercritical Water". *Materials Research Express*, 5(6), 066525.
- Teng, Y., Wang, X.-D., Liao, J.-F., Li, W.-G., Chen, H.-Y., Dong, Y.-J., Kuang, D.-B. 2018. "Atomically Thin Defect-Rich Fe-Mn-O Hybrid Nanosheets as High Efficient Electrocatalyst for Water Oxidation". *Advanced Functional Materials*, 28(34), 1802463.
- Tholkappiyan, R., Naveen, A. N., Sumithra, S., Vishista, K. 2015a. "Investigation on spinel MnCo₂O₄ electrode material prepared via controlled and uncontrolled synthesis route for supercapacitor application". *Journal of Materials Science*.
- Vijayakumar, S., Lee, S.-H., Ryu, K.-S. 2015. "Hierarchical CuCo₂O₄ nanobelts as a supercapacitor electrode with high areal and specific capacitance". *Electrochimica Acta*, 182, 979–986.
- Wasylenko, D. J., Ganesamoorthy, C., Borau-Garcia, J., Berlinguette, C. P. 2011. "Electrochemical evidence for catalytic water oxidation mediated by a high-valent cobalt

- complex". *Chemical Communications*, 47(14), 4249.
- Xie, Y., Wang, X., Tang, K., Li, Q., Yan, C. 2018. "Blending Fe₃O₄ into a Ni/NiO composite for efficient and stable bifunctional electrocatalyst". *Electrochimica Acta*, 264, 225–232.
- Xu, J., Wang, L., Zhang, J., Qian, J., Liu, J., Zhang, Z., ... Liu, X. 2016. "Fabrication of porous double-urchin-like MgCo₂O₄ hierarchical architectures for high-rate supercapacitors". *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 933–938.
- Xu, K., Yang, J., Hu, J. 2018. "Synthesis of hollow NiCo₂O₄ nanospheres with large specific surface area for asymmetric supercapacitors". *Journal of Colloid and Interface Science*, 511, 456–462.
- Xu, S., Dong, D., Wang, Y., Doherty, W., Xie, K., Wu, Y. 2014. "Perovskite chromates cathode with resolved and anchored nickel nano-particles for direct high-temperature steam electrolysis". *Journal of Power Sources*, 246, 346–355.
- Yan, W., Cao, X., Ke, K., Tian, J., Jin, C., Yang, R. 2016. "One-pot synthesis of monodispersed porous CoFe₂O₄ nanospheres on graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions". *RSC Advances*, 6(1), 307–313.
- Yang, H., Liu, Y., Luo, S., Zhao, Z., Wang, X., Luo, Y., ... Ma, J. 2017. "Lateral-Size-Mediated Efficient Oxygen Evolution Reaction: Insights into the Atomically Thin Quantum Dot Structure of NiFe₂O₄". *ACS Catalysis*, 7(8), 5557–5567.
- Yang, Q., Yang, X., Yan, Y., Sun, C., Wu, H., He, J., Wang, D. 2018. "Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by different ferromanganese oxides for tetracycline degradation: Structure dependence and catalytic mechanism". *Chemical Engineering Journal*, 348, 263–270.
- Yang, Y., Lun, Z., Xia, G., Zheng, F., He, M., Chen, Q. 2015. "Non-precious alloy encapsulated in nitrogen-doped graphene layers derived from MOFs as an active and durable hydrogen evolution reaction catalyst †". *Energy Environ. Sci*, 8, 3563.
- Yao, W., Duan, T., Li, Y., Yang, L., Xie, K. 2015. "Perovskite chromate doped with titanium for direct carbon dioxide electrolysis". *New Journal of Chemistry*, 39(4), 2956–2965.
- Yazdanbakhsh, M., Khosravi, I., Mashhoori, M.-S., Rahimizadeh, M., Shiri, A., Bakavoli, M. 2012. "Synthesis, characterization and application of nano-sized Co₂CrO₄ spinel catalyst for selective oxidation of sulfides to sulfoxides". *Materials Research Bulletin*, 47(2), 413–418.
- Zhang, B., Zheng, X., Voznyy, O., Comin, R., Bajdich, M., Garcia-Melchor, M., ... Sargent, E. H. 2016. "Homogeneously dispersed multimetal oxygen-evolving catalysts". *Science*,

352(6283), 333–337.

- Zhang, H., Li, H., Wang, H., He, K., Wang, S., Tang, Y., Chen, J. 2015. "NiCo₂O₄/N-doped graphene as an advanced electrocatalyst for oxygen reduction reaction". *Journal of Power Sources*, 280, 640–648.
- Zhang, Y., Ding, F., Deng, C., Zhen, S., Li, X., Xue, Y., ... Sun, K. 2015. "Crystal plane-dependent electrocatalytic activity of Co₃O₄ toward oxygen evolution reaction". *Catalysis Communications*, 67, 78–82.
- Zhao, J., Li, X., Cui, G., Sun, X. 2018. "Highly-active oxygen evolution electrocatalyzed by an Fe-doped NiCr₂O₄ nanoparticle film". *Chemical Communications*, 54(43), 5462–5465.
- Zhao, Q., Wu, C., Cong, L., Zhang, Y., Sun, G., Xie, H., ... Liu, J. 2017. "Yolk–shell Co₂CrO₄ nanospheres as highly active catalysts for Li–O₂ batteries: understanding the electrocatalytic mechanism". *Journal of Materials Chemistry A*, 5(2), 544–553.
- 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, Y., Zhou, X., Ding, Y., Huang, J., Zheng, M., Ye, W. 2016. "A study of photocatalytic, chemical, and electrocatalytic water oxidation on ACo₂O₄ (A=Ni, Cu, Zn) samples through doping different metal ions". *Journal of Catalysis*, 338, 30–37.
- Zhou, F., Izgorodin, A., Hocking, R. K., Spiccia, L., MacFarlane, D. R. 2012. "Electrodeposited MnO_x Films from Ionic Liquid for Electrocatalytic Water Oxidation". *Advanced Energy Materials*, 2(8), 1013–1021.
- Zhu, C., Wen, D., Leubner, S., Oschatz, M., Liu, W., Holzschuh, M., ... Eychmüller, A. 2015. "Nickel cobalt oxide hollow nanospheres as advanced electrocatalysts for the oxygen evolution reaction". *Chemical Communications*, 51(37), 7851–7854.