

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**CuCoSe₂ YAPILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASTONU VE
ELEKROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Uğur GÜL

Danışman: Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2023
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CuCoSe₂ YAPILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Uğur GÜL

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

Bu tez çalışmasında, iki basamaklı hidrotermal yöntemle CuCoSe₂ sentezlenmiş ve karbon pasta elektrot yapımında kullanılmıştır. Ardından elektrot yüzeyi üzerine platin nanoparçacıklarla dekore edilmiştir. CuCoSe₂ nanoyapıların yapısal analizi PANanalytical Empyrean markalı cihazla X ışını difraktometresi(XRD), morfolojik özellikleri FESEM FEI Quanta 450 markalı cihazla Taramalı elektron mikroskobu (SEM), kimyasal yapısı Thermo Scientific K-Alpha markalı cihazla X ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ve Thermo Nicolet 6700 markalı cihazla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), ile karakterize edilmiştir. Elde edilen nanokompozitin elektrokimyasal etkinliği formaldehitin yükseltgenme tepkimesi incelenerek gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, elektrot kompozisyonu, Pt döngü sayısı, Pt derişimi ve destek elektrolit derişimi optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında, hazırlanan elektrot, yalnız CPE, CuCoSe₂/CPE, Pt/CPE ve Pt/ CuCoSe₂ /CPE elektrotlarına göre çok daha yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Bildiğimiz kadarıyla, bu çalışma, formaldehit oksidasyonunda CuCoSe₂ ve Pt nanokompozitlerinin kullanımı ile ilgili ilk çalışmadır. Sentezlenen bu katalizör yüzeyi formaldehit oksidasyonuna yönelik katalitik aktiviteyi geliştirdiğinden, bu malzeme yakıt hücresi uygulamalarında ve formaldehitin sulu çözeltilerden giderilmesi için umut verici bir adaydır.

2023, 51 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Formaldehit yükseltgenmesi, Metal kalkojenürler, Nanoteknoloji, Pt nanopartiküller.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND INVESTIGATION OF ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF CuCoSe_2 STRUCTURE

Uğur GÜL

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

In this thesis, CuCoSe_2 was synthesized by a two-step hydrothermal method and used in the construction of carbon paste electrodes. Then, the electrode surface was decorated with platinum nanoparticles. Structural analysis of CuCoSe_2 nanostructures X-ray diffractometry (XRD) with PANalytical Empyrean device, morphological features Scanning electron microscope (SEM) with FESEM FEI Quanta 450 device, chemical structure X-ray photoelectron spectrometry (XPS) with Thermo Scientific K-Alpha device and Thermo Nicolet Characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) with the 6700 branded device. The electrochemical activity of the obtained nanocomposite was carried out by examining the oxidation reaction of formaldehyde. For this purpose, electrode composition, Pt cycle number, Pt concentration and supporting electrolyte concentration were optimized. Under optimum conditions, the prepared electrode showed much higher electrocatalytic activity than the plain CPE, $\text{CuCoSe}_2/\text{CPE}$, Pt/CPE and $\text{Pt}/\text{CuCoSe}_2/\text{CPE}$ electrodes. To our knowledge, this is the first study on the use of CuCoSe_2 and Pt nanocomposites in formaldehyde oxidation. Since this synthesized catalyst surface improves the catalytic activity for formaldehyde oxidation, this material is a promising candidate in fuel cell applications and for the removal of formaldehyde from aqueous solutions.

2023, 51 Pages

Keywords: Formaldehyde oxidation, Metal chalcogens, Nanotechnology, Pt nanoparticles.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı titizlikle yöneten, çalışma süresince hoşgörü ve fedakârlığını hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve birikimini her aşamada bana sunan değerli danışmanım Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ ve saygı değer hocam Doç. Dr. Volkan ÖZDOKUR'a şükran ve saygılarımı sunuyorum.

Bilgi ve deneyiminde faydalandığım Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK, Dr. Öğr. Üyesi Emre YAVUZ, Dr. Öğr. Çiğdem EDEN ve aynı laboratuvarda destelerini esirgemeyen Zeynep DEMİR'e her türlü yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarım esnasında analizlerin yapılması, ölçümlerin alınması, verilerin saklanması hususunda benden yardımlarını esirgemeyen ve cihaz kullanımıyla alakalı her konuda yardımcı olan merkez laboratuvarlar sorumluları; Abdulaziz Güneş ve Harun Arslaner'e ayrıca teşekkür ederim.

Dr. Ayşegül Erdoğan, EGE MATAL XPS analizi yaptıkları için teşekkür ederim.

Uğur GÜL

Mart, 2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
3. KURAMSAL TEMELLER.....	5
3.1. Nanokompozitler	5
3.2. Geçiş Metalli Kalkojenitler	6
3.3. Yakıt Hücresi	8
3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	9
3.3.1. Bode ve nyquist diyagramı	11
3.3.2. EIS devrelerin modellenmesi.....	13
3.4. Kronoamperometri	15
3.5. Döngüsel Voltammetri.....	16
3.6. Nanomalzeme Karakterizasyon Yöntemleri	17
3.6.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	17
3.6.2. X-Işını difraktometresi (XRD).....	19
3.6.3. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	21
3.6.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	23
3.6.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	24
4. MATERYAL ve YÖNTEM	25
4.1. Hidrotermal Yöntemle CuCoSe ₂ Hazırlanması.....	25
4.2. Yalın CPE(Karbon Pasta Elektrot) Hazırlanması	26
4.4. CuCoSe ₂ Yüzde(%) Miktarının Optimizasyonu.....	27
4.5. Pt (Platin) Döngü Sayısının Optimizasyonu	29
4.6. KOH Değerinin Optimizasyonu	29

4.7. Tarama Hızının Optimizasyonu	29
4.8. NaOH Derişiminin Optimizasyonu	30
4.9. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi	30
4.11. KOH Derişiminin Optimizasyonu	30
4.12. Karakterizasyon.....	31
4.12.1. X-ışını difraktometresi analizi	31
4.12.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	31
4.12.3. X ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) analizi	32
4.12.5. Termogravimetrik (TGA) analizi.....	33
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	34
5.1. Yapısal Karakterizasyon	34
5.1.1. XRD analizi	34
5.1.2. SEM analizi	35
5.1.3. XPS analizi	36
5.1.4. TGA değerleri	37
5.2. Elektrotlara Pt(Platin) Kaplanması.....	38
5.3. Parametre Optimizasyon Grafikleri.....	39
5.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	43
5.4.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi değerleri	43
6. SONUÇLAR	46
KAYNAKLAR.....	47

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Periyodik tablo	6
Şekil 3.2. Geçiş metalli kalkojenitlerin yapısı.....	7
Şekil 3.3. Yakıt hücresi yapısı.....	8
Şekil 3.4. Gerçek ve sanal empedansların vektörel gösterimi.....	10
Şekil 3.5. Bode diyagramı ve devre modeli	11
Şekil 3.6. Nyquist diyagramı ve devre modeli	12
Şekil 3.7. Döngüsel voltammetri bağlantı şeması	16
Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu.....	17
Şekil 3.9. Auger elektronu.....	18
Şekil 3.10. X-Işını tüpü	19
Şekil 3.11. Bragg kırılımını	20
Şekil 3.12. XPS şeması	21
Şekil 3.13. Fotoelektrik etki	22
Şekil 3.14. FTIR şeması.....	23
Şekil 3.15. TGA şeması	24
Şekil 4.1. Hidrotermal otoklav reaktörü.....	25
Şekil 4.2. Otoklavın etüve konulması	25
Şekil 4.3. Santrifüj cihazı	26
Şekil 4.4. Saat camı.....	27
Şekil 4.5. Bakır çubuklar.....	27
Şekil 4.6. Deney düzeneği.....	28
Şekil 4.7. XRD spektrometresi	31
Şekil 4.8. SEM ve EDS.....	32
Şekil 4.9. TGA analizi.....	33
Şekil 5.1. CuCo_2O_4 ve CuCoSe_2 XRD grafiği	34
Şekil 5.2. a) CuCoSe_2 b) CuCo_2O_4 SEM görüntüleri.....	35
Şekil 5.3. a) Survey b) Kobalt c) Bakır d) Selenyum XPS grafikleri	36
Şekil 5.4. TG grafiği	37
Şekil 5.5. Yalın CPE Pt kaplama	38

Şekil 5.6. CuCoSe ₂ modifiye elektroda Pt kaplama	39
Şekil 5.7. CuCoSe ₂ yüzde miktarının elektrodun formaldehite etkisinin incelenmesi ...	40
Şekil 5.8. Pt döngü sayısı	40
Şekil 5.9. KOH derişiminin formaldehit yanıtına etkisi	41
Şekil 5.10. Tarama hızları	42
Şekil 5.11. a) Yüzey kontrollü b) Difüzyon kontrollü	42
Şekil 5.12. Elektrotların NaOH ortamında a) zemin, b) formaldehit değışimleri	43
Şekil 5.13. Nyquist diyagram değeri	44
Şekil 5.14. Eşdeğer devre modeli	45



TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. EIS devre elemanları	14
Tablo 4.1. Yüzde oranı.....	28
Tablo 5.1. Devre elemanlarının değeri.....	44



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

cm^2	Santimetrekare
$^{\circ}C$	Santigrat Derece
$\text{\AA}$	Angstrom
f	Frekans
g	Gram
kHz	KiloHerz
kV	Kilovolt
mA	Miliamper
$mbar$	Milibar
mg	Miligram
mHz	MiliHerz
mL	Mililitre
$mmol$	MiliMol
mol/cm^3	Mol/Santimetreküp
mV/s	miliVolt/Saniye
nm	Nanometre
V	Volt
Z	Empedans
λ	Dalga boyu
ϕ	Faz kayması

Kısaltmalar

CPE	Karbon Pasta Elektrot
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GA	Grafen Airojel
ORR	Oksijen Sulu Çözeltilerde İndirgenme Tepkimesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
TGA	Termogravimetrik Analiz
TMC	Geçiş Metalli Kalkojenit
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını difraktometresi

1. GİRİŞ

Günümüzde, elektrokimyanın farklı alanlardaki kullanımı giderek artan bir öneme sahiptir. Özellikle nano malzemelerin geliştirilmesi, analize yönelik sensörlerden enerji üretimine kadar birçok elektrokimyasal uygulamanın son derece verimli, ucuz maliyetli ve çevreci uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamıştır. Ayrıca, elektrokimyadaki gelişmeler de nanoteknolojik malzeme üretimi gibi birçok alanda nanoteknolojinin gelişimine katkıda bulunmaktadır. Bu sinerjik etki en çok da enerji alanında karşımıza çıkmaktadır. Bugün güneş pillerinden korozyona, Li-iyon pillerden yakıt hücrelerine kadar temiz çevreci üretim sistemleri üzerinde en çok araştırma yapılan alanlardandır. Bu alanlarda elektrokataliz önemli bir yer tutmaktadır. Elektrokatalizin en önemli uygulamalarından biri yakıt hücreleridir. Bir yakıt hücresi iki bölmeden oluşmaktadır. Katot bölmesinde oksijenin indirgenmesinden yararlanılırken, anot bölmesinde küçük organik moleküllerin (metanol, formik asit vb.) yükseltgenmesinden yararlanılmaktadır. Oksijenin sulu çözeltilerde indirgenme tepkimesi (ORR) kullanılan elektrot materyali ve ölçüm ortamına bağlı olarak iki mekanizma yoluyla gerçekleşir. Bunlardan birinci mekanizmada oksijen molekülü, her basamakta iki elektron alarak önce hidrojen peroksit, sonra suya kadar iki basamakta indirgenir. Diğer mekanizma ise elektrokatalitik indirgenme mekanizması olarak da bilinir ve oksijen molekülü 4 elektronu bir basamakta alarak doğrudan suya indirgenir. Enerji uygulamalarında elektrokatalitik mekanizma çok önemli yer tutar. Bu çalışmalarda, oksijenin indirgenme potansiyelinin pozitif potansiyellere kaydırılması ve elde edilen pik akımlarının artırılması hedeflenmektedir. Bu amaçla, birçok malzemenin bir arada kullanıldığı çalışmalar mevcuttur.

Elektrokatalizin çalışma ilkesini daha iyi anlamak için önce aşırı gerilim tanımlamak gerekir. Aşırı gerilim, elektrotta anodik veya katodik yönde yük aktarımını kısıtlayan olayların sonucu olarak, elektrokimyasal tepkimenin gerçekleşmesinde ek enerji isteminden kaynaklanır. Elektrokatalizin araştırma konusunu, genel olarak aşırı gerilimin düşürülerek daha verimli ve ucuz elektrokatalitik yüzeylerin oluşturulması ve karakterize edilmesi oluşturmaktadır. Elektrokataliz alanında platin katalizörler çok önemli bir yer tutmaktadır. Geçiş metallerinin birçok yükseltgenme basamağını aynı anda içeren metal-oksit filmler elektrokatalitik yüzeyler hazırlamada önemli bir yoldur.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Zhao vd. (2021) Verimli elektrokatalizörler üretmek için arayüz mühendisliği kullanılarak hidrojen enerjisi üretmede avantaj sağlar. Yaptıkları çalışmada XPS ve XAFS karakterize işlemi sonucunda ikincil tip Co_3Se_4 nanokristaller elektronik etkileşim aracılığıyla hibrit yapıdaki kalkojenitlerin çok değerlikli $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Co}_3\text{Se}_4$ hetero-arayüzleri oluşturarak, birincil tip Cu_2Se nanokristaller ile kimyasal olarak birleştirildiğini göstermektedir. $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Co}_3\text{Se}_4$ yüksek olan hetero-nanokristaller (CuCoSe-HNC's) yük transferini kolaylaştırarak çok düşük çalışma voltajlarında (1.11V) , CO_2 emisyonu oluşmadan kaliteli saf hidrojen gazı üretme olanağı sağlar.

Tian vd. (2021) Asimetrik süper kapasitörlerin(ACS) düşük enerji yoğunluğu ve yetersiz voltaj kullanımı performansını olumsuz etkilemektedir. Yapılacak olan anot ve katot elektrotlar sırasıyla $\text{CuCoSe}_2/\text{GA}$ ve FeSe_2/GA elektrotlar oluşturulmuş yapıları incelenmiştir. Grafen airojel (GA) yapısının elektron taşımada ve iyon transferinde kolaylaştırmaktadır. Selenitlerin elektrokimyasal olaylarda önemi artmaktadır. Deney sonucunda $\text{CuCoSe}_2/\text{GA}$ elektrot %73 kapasitans tutma, FeSe_2/GA elektrot %86 kapasitans turma avantajı sağlamıştır.

Li ve Tang (2016) Boyaya duyarlı güneş pillerinin (DSSC's) fotovoltaiik dönüşüm etkisini artırmak için şeffaf karşıt elektrotlar kullanılır. CuSe , CuFeSe ve CuCoSe şeffaf karşıt elektrotlar üretilmiştir. CuSe elektrotlarının 8,9,10 ve 11 pH değerlerindeki davranışları incelenmiştir. XRD desenleri ve XPS spektrumları karakterize edilmiştir. Sonuç olarak hücre verimliliği olarak CuFeSe için %7.22 ile %7.81, CuCoSe için %5.38 ile %5.95, CuSe için yaklaşı %4.72 avantaj sağlarlar.

Soonmin ve Anand (2015) Düşük maliyetli güneş pilleri olarak kullanılabilecek olan ikili, üçlü ve dörtlü metal kalkojenit ince film incelenmektedir. İnce film üretiminde fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, elektrodpozisyon, magnetron püskürtme teknikleri kullanarak ince film elde edilir. Elde edilen ince filmlerin, bant aralığı değerlerinin 1.0 ile 2.0 eV arasında değiştiğini gösterilir. Elde edilen filmler AFM, XRD, SEM, UV-Visible spektrofotometre, EDAX kullanılarak morfoloji, kompozisyon, yapı, optik ve elektriksel iletkenlik açısından karakterize edilir.

Mane ve Lokhande (2000) Kimyasal biriktirme yöntemi ile metal kalkojenit ince film yöntemleri anlatılmıştır. Kullanılacak olan metal kalkojenitlerin kullanım alanları hakkında bilgi vermektedir. Kalsiyum sülfür (CdS) ince filmler fotoiletken ve fotovoltaiik cihazlarda kullanılmıştır. Çinko sülfür (ZnS) ince filmler fotolüminesan ve elektrolüminesan cihazlarda kullanılmaktadır. Cıva sülfür (HgS) ince filmler 1±12 mm aralığında IR tespiti için umut verici yarı iletken malzemelerdir. Gümüş sülfür (Ag₂S) ince filmler fotovoltaiik ve fotoiletken hücrelerin üretilmesinde uygulamalar bulunmaktadır. Manganez sülfür (MnS) ince filmler seyreltik manyetik yarı iletkenler alanında tercih edilmektedir. Bizmut trisülfür (Bi₂S₃) ince filmler optoelektronik cihazlarda kullanılan yarı iletken malzemedir. Antimon trisülfür (Sb₂S₃) ışığa duyarlılığı ve termoelektrik özellikleri açısından önemli bir malzemedir. Arsenik trisülfür (As₂S₃) optik görüntüleme, hologram kaydı ve optik kütle hafızalarında uygulamalara sahip olması açısından önemlidir.

Deo vd. (2015) Metal kalkojenit nanokristallerin ince film üretim yöntemlerini anlatılmıştır. elektrodpozisyon yönteminde CdCl₂ , SeO₂ ve HCl içeren bir elektrolitten elektrodpozisyon yoluyla ITO substratları üzerine ince filmler oluşturulur. CdSe nanotellerinin morfolojisi SEM ile araştırılır. Bir kristal yapının tespiti için numune XRD ile karakterize edilir. Elektrokimyasal biriktirme tekniğı ile SnO₂ kaplı şeffaf iletken oksit (TCO) cam substratlar üzerinde PbS ince filmler hazırlanılır. Pb şeridi ve TCO cam substratı, bir bakır tel aracılığıyla harici olarak kısa devre edilir. Pb şeridi, kendi kendine çürüyen bir anot olarak ve TCO cam substratı katot olarak görev yapar. Biriktirilen PbS filmleri (80C'de biriktirilen) XRD ile karakterize edilir. Filmlerin yüzey morfolojisini incelemek için numunelerin SEM analizi yapılır. Filmlerin IR spektrumları, PbS'nin (0.3-0.5 eV) tipik bant aralığı çevresinde bir absorpsiyon özelliğı gösterilir.

Saha vd. (2020) Fotovoltaiik cihazlarda yaygın olarak kullanılan birkaç temsili kalkojenitin üretimi için elektrodpozisyon tekniğinin kullanımı hakkında bilgi vermektedir. Filmlerin morfolojisini, bileşimini, kristal yapısını ve elektrik ve fotovoltaiik özelliklerini etkileyen temel faktörleri anlatmaya çalışmaktadır. Kadmiyum sülfür (CdS), çinko sülfür (ZnS), kadmiyum tellürür (CdTe), bakır indiyum galyum selenit (CIGS) ve bakır çinko kalay sülfür (CZTS) gibi metal kalkojenitler, temelde 1–3 eV bant aralığına sahip yarı iletkenlerdir.

Elektrodepozisyon yönteminde ağır ekipman gerektirmemesi, filmleri verimli bir şekilde üretebilmesi, kompozisyonu kolayca ayarlayabilmesi, eşit derecede önemli olması ve oda sıcaklığında çalışabilmesi nedeniyle tercih edilmektedir. Elektrodepozisyonda, biriken malzemenin miktarı devreden geçen elektrik yükünün miktarı ile doğru orantılıdır.

Aliyev vd. (2016) Yapılan çalışmada florborik(HBF_4), sülfat(SO_3), tiyosülfat(S_2O_3) ve selenyum asit(H_2SeO_3) elektrolitleri kullanarak elektrodepozisyon kullanarak CdTe, CdSe, CdS gibi kadmiyum kalkojenitlerin ince filmlerini üretimini amaçlamaktadır. Cd-Te alaşımlarının TeO_2 , CdSO_4 ve H_2SO_4 içeren sulu çözeltilerden oluşmaktadır. CdTe fazının $(-0.3) - (-0.6)$ V potansiyel aralığında, aşağıdaki bileşime sahip elektrolitten oluştuğu gösterilmiştir: $(0.002-0.006) \text{ M } \text{TeO}_2 + (0.25-0.5) \text{ M } \text{Cd}(\text{BF}_4)_2 + 0.68 \text{ M } \text{HBF}_4 + 0.16 \text{ M } \text{H}_3\text{BO}_3 + 0.1 \text{ M } \text{NH}_4\text{F}$. Elde edilen CdTe filmleri 5 ila 10 μm kalınlığa sahiptir ve bileşimlerinde serbest tellür içermektedir. Katodik tortuların kalitesi üzerinde oluşan etkinin akım yoğunluğu, ana bileşimlerin konsantrasyonu ve elektroliz sıcaklığından etkilenmektedir.

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Nanokompozitler

Nanokompozitler, nanoboyutlarda iki veya daha fazla özelliklere sahip materyallerin birleştirilmesiyle oluşan malzemelerdir. Elde edilen hibrit nanokompozit farklı kullanım amaçlarına göre geliştirilir ve istenilen avantajı sağlayabilmektir. Nanokompozitlerin asıl kullanıma sebebi farklı özellikler sahip malzemelerin mevcut çalışma ortamı göre uyum sağlayabilmesi bu sayede uzun süreler çalışmasını amaçlamaktır. Nanokompozitler kullanım alanlarına göre esneklik, dayanıklılık, mekanik özellikler, boyutsal kararlılık, su geçirgenliği, optiksel, elektriksel, termal avantaj sağlamaktadır (Komarneni, 1992).

Nanokompozitler matris denilen bir ana materyal ve bir yan takviye olarak isimlendirilen yapıdan oluşmaktadır. Matris yapısı olarak üç temel yapıdan oluşmaktadır;

Seramik matrisli nanokompozitler: Seramikler yüksek aşınma dayanımı, yüksek sıcaklık dayanıklılığı ve kimyasal maddelere direnci nedeni ile tercih edilmektedir. En büyük dezavantajlı özelliği kırılma olmasıdır. Oluşan bu kırılma dayanıklılığı gidermek için Si_3N_4/SiC gibi nanokompozitle giderilmiştir. Mühendislik için uygun hale getirmek için matris, yumuşak bir metal faz veya başka bir seramikle bir araya getirilir. Bu kompozitin faz yapıları boyunca farklı fazların etkileriyle kırılma dayanıklılığı, sertlik ve çatlama gibi değişik mekanik özellikler gelişir (Palmero, 2015).

Metal matrisli nanokompozitler: Esneyebilir bir metal matris ile takviye malzemeden oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık(200-800°C) uygulamalarda tercih edilmektedir. Elektrik ve ısı iletkenlikleri yüksektir. Magnezyum, bakır, alüminyum ve titanyum gibi kullanılan süper alaşımlardır (Lateef ve Nazir, 2017).

Polimer matrisli nanokompozitler: Matris olarak polimer reçine ve fiberler takviye malzemesinden oluşmaktadır. Kompozit uygulamalarda en çok tercih edilendir. Gerilme kuvveti, kırılma, aşınma, delinme ve korozyona karşı dirençlidir. Dezavantajı termal direnci düşük ve termal genleşmesi yüksek olmasıdır. Kullanım alanları uzay araçları, uçak parçaları, medikal ekipmanlar gibi çeşitli alanlarda kullanılır (Winey ve Vaia, 2007).

3.2. Geçiş Metalli Kalkojenitler

Geçiş metalli kalkojenitler(TMC), birçok yapıda ve birçok stokiyometrik ölçümler yapılabilmektedir. Kalkojenlerin metalik olmayan özellikleri nedeniyle farklı yapıda metal kalkojenitler üretilebilir (Heine, 2015). Yapısal olarak bakıldığında periyodik tabloda geçiş metal serisinden 4-10 grubundaki geçiş metali(M) ile 6A grubu kükürt, selenyum ve tellür gibi kalkojenler(X) kullanılarak inorganik bir bileşik oluşturulur. Bu M-X yapısı 9-10 grup geçiş metalleri oluşturularak yapıldığında TMC'ler tabakasız olurken, 4-7 grup geçiş metalleri kullanılanlar tabakalı yapıdadır (Matthews vd., 2013).

1 H 1.008	2																2 He 4.0026
3 Li 6.94	4 Be 9.0122	M										5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.085	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.630	33 As 74.922	34 Se 78.97	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.95	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 *	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 #	104 Rf (265)	105 Db (268)	106 Sg (271)	107 Bh (270)	108 Hs (277)	109 Mt (276)	110 Ds (281)	111 Rg (280)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (289)	115 Mc (289)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)

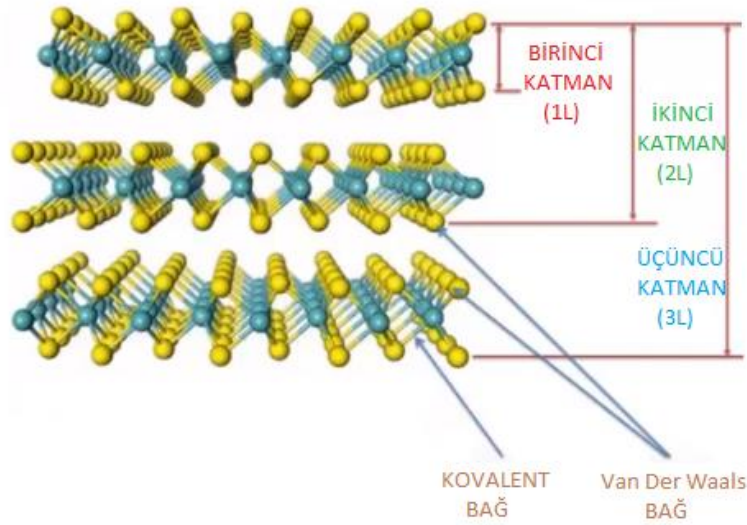
Şekil 3.1. Periyodik tablo (Wu, 2019)

Şekil.3.1’de gösterildiği gibi 3 farklı renkteki çerçevede açıklanmıştır, mavi çerçevedekiler tabakalı geçiş metalleri, yeşil çerçevedekiler tabakasız geçiş metalleri, kırmızı çerçevedekiler kalkojenlerdir. M-X yapısındaki atomların bağ uzunlukları yaklaşık 3,15 ile 4,03Å değişmektedir. Katmanlar zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanması hekzagonal tabakalar oluşturur. Kalkojen atomları ile geçiş metal atomlar arasında kovalent bağ oluşur. TMC’lerin istenilen amaca göre yapıları değiştirilerek yeni özellikler eklenir (Du vd., 2020).

Geçiş metalli kalkojenitler, süper kapasitörler de lityum iyon pillerde ve elektro-katalitik hidrojen cevrimi gibi depolama gerektiren çalışmalarda tercih edilir. Elektron transferi avantajı nedeniyle sensor ve biyosensör alanlarında uzanmaktadır.

Monokalkojenitler: Bir geçiş metal (M), bir kalkojen (X) ile MX yapısı oluşturularak açıklanır. Monokalkojenitlerin çoğu iletkenidir fakat bazı istisnalar yarı iletken veya yalıtkan olurken basınç kaynaklı bir etkide iletkenlik sergilemektedir. Kadmiyum sülfür (CdS), inko sülfür (ZnS), kadmiyum tellürür (CdTe), Magnezyum sülfür (MnS), Kadmiyum selenür(CdSe), Civa sülfür(HgS), inko sülfür(ZnS) yapılar örnek verilir (Sarkar ve Stratakis, 2020).

Dikalkojenitler: Bir geçiş metal(M) ile iki kalkojen(X) atomlarıyla MX₂ yapısı oluştururlar. En önemli bileşikleri sülfürlü yapılardır. Yarı iletkenlik ve diamanyetik özellikleri vardır. Metal-Kalkojenit bağları kuvvetlidir fakat tabakalarda kalkojenit-kalkojenit bağlar düşüktür. Bu nedenle oluşan zıt kuvvetler geçiş metallerin M(IV) merkezinde M(III)'e indirgeyerek yük transferi oluşur. Molibden disülfür(MoS₂), Tungsten disülfür(WS₂), Molibden diselenid(MoSe₂), Tungsten diselenid(WSe₂), Molibden ditellürid(MoTe₂) örnek verilir (Manzeli vd., 2017).



Şekil 3.2. Geçiş metalli kalkojenitlerin yapısı (Woods-Rabinson vd., 2020)

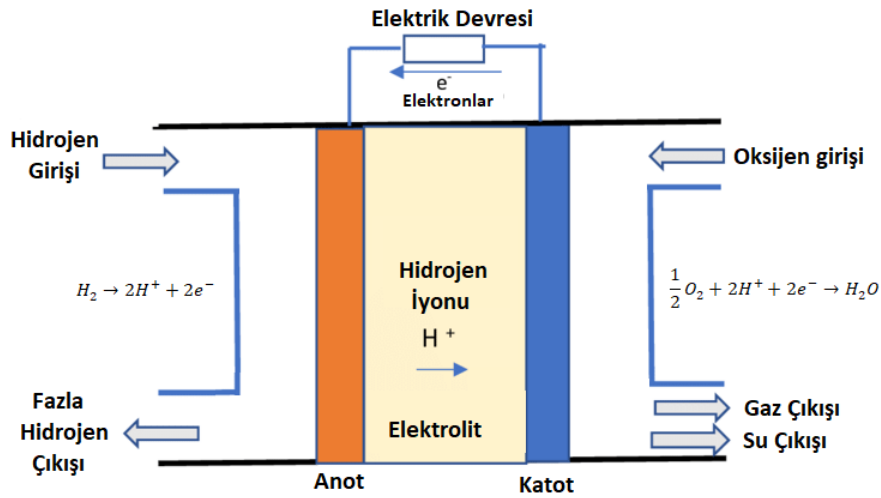
Tri ve tetra kalkojenitler : Yapısal olarak Trikalkojenitler MX₃ iken Tetrakalkojenitler MX₄ bağ oluştururlar. Kalınlığa bağlı olarak bant aralıkları değişmektedir. Molibden trisülfid(MoS₃), Titanyum trisülfid(TiS₃) ve Tantal triselenid(TaSe₃) trikalkojenitlere örneğidir (Wang vd., 2018). Niyobyon tetratellürid(NbTe₄), Tantal tetratellürid(TaTe₄) ve Molibden tetrasülfid(MoS₄) tetrakalkojenitlere örnektir (Monceau vd., 1985).

3.3. Yakıt Hücresi

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yöntemle elektrik enerjisine çevirir. Yakıt hücreleri anot, katot ve elektrolitten oluşmaktadır. Oksijen ve yakıt(hidrojen), devamlı reaksiyonun olduğu yakıt hücresinin iki ayrı elektrotuna aktarılır. Elektrolitte ise yakıt(hidrojen) beslemesinin yapıldığı anottan oksijenin bulunduğu katoda doğru bir iyon geçişi olur. Hava katot üzerinden geçerken hidrojen gazı anot üzerinden geçmektedir. Elektrolit ise pozitif iyonların geçirmeli fakat elektronların geçmesine izin vermemelidir. Reaksiyon sırasında anoda denklem 3.1, katoda denklem 3.2 gibi reaksiyonlar meydana gelir (Lucia, 2014).



Hidrojen protonları elektrolite akarken elektronlar elektrik devresinden akarlar. Elektronların katotta oksijen akışı ile hidrojen protonlarının birleşmesiyle su oluşumuyla birlikte ısı ve elektrik enerjisi de oluşmaktadır. Reaksiyon sırasında gerçekleşen termodinamik voltaj, açığa çıkan enerji ve katoda geçen elektron sayısına bağlıdır. Yakıt hücrelerinin atmosfer basıncı üzerinde çalışması daha avantajlı olmaktadır. Hidrojen ve havanın yakıt hücresinde 3-6 bar arasındadır. Reaksiyon sürekliliği sayesinde elektrik üretimi devam etmektedir. Hareketli parçalar içermediği içinde avantajlıdır (Daud vd., 2017).



Şekil 3.3. Yakıt hücresi yapısı (Murray-Smith, 2019)

3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS, Alternatif akım (AC) potansiyel frekansına göre sistemin empedansını ölçmeyi amaçlayan elektrokimyasal tekniktir. Empedans spektrumunu ölçümü için geniş frekans aralıklarında (10 kHz ile 1 mHz) ayarlanabilir potansiyostat kullanılır. Ölçüm sonucunda bir eşdeğer devre oluşturularak farklı elektriksel ve yapısal modellemeler yapılır heterojen sistemler karakterize edilir. Modellenen devre sistemi çalışma ortamında test edilerek avantajlar sağlar (Chang ve Park, 2010).

Uygulanan sinyal potansiyel ve ölçülen akım ise “potansiyostatik EIS” dir. Uygulanan sinyal akım ve ölçülen sinyal potansiyelse “galvanostatik EIS” dir. Denklem 3.3 de potansiyostatik EIS durumunda uygulanır. Denklem 3.3’de E_0 sinüs dalga genliği, açısal frekans $\omega = 2\pi f$, zaman t dir (Bertok vd., 2019).

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.3)$$

Denklem 3.4 de $i(t)$ ölçülen çıkış akımı sinyali. Giriş sinyali ile aynı frekans da olup ϕ miktarı kadar faz kayması gerçekleşir. Ölçülecek olan çıkış akım genliğini i_0 gösterilir, i_0 akımı belirli frekans durumunda elektrokimyasal sistemin empedansına göre değişir.

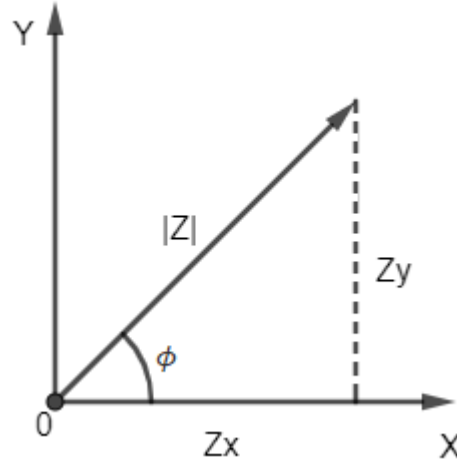
$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (3.4)$$

Denklem 3.3 ve denklem 3.4 kullanılarak sistem empedans denklem 3.5’deki gibi bulunur.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (3.5)$$

Denklem 3.5’deki empedansın büyüklüğü Z_0 ve faz kayması ϕ açıklanır. Empedans değerinin belirlenmesi elektriksel modellemede önem kazanmaktadır.

Alternatif akımda empedanslar hem gerç k(reel) hem de sanal(imaginary) oluşmaktadırdır. şekil 3.4’de görüldüğü gibi X eksenı gerç k(reel) kısımdır denklemler 3.6’deki gibidir, Y eksenı sanal(imaginary) kısımdır denklemler 3.7’deki gibidir (Retter ve Lohse, 2010).



şekil 3.4. Gerç k ve sanal empedansların vektörel gösterimi

$$Z_x = |Z| \cos \phi \quad (3.6)$$

$$Z_y = |Z| \sin \phi \quad (3.7)$$

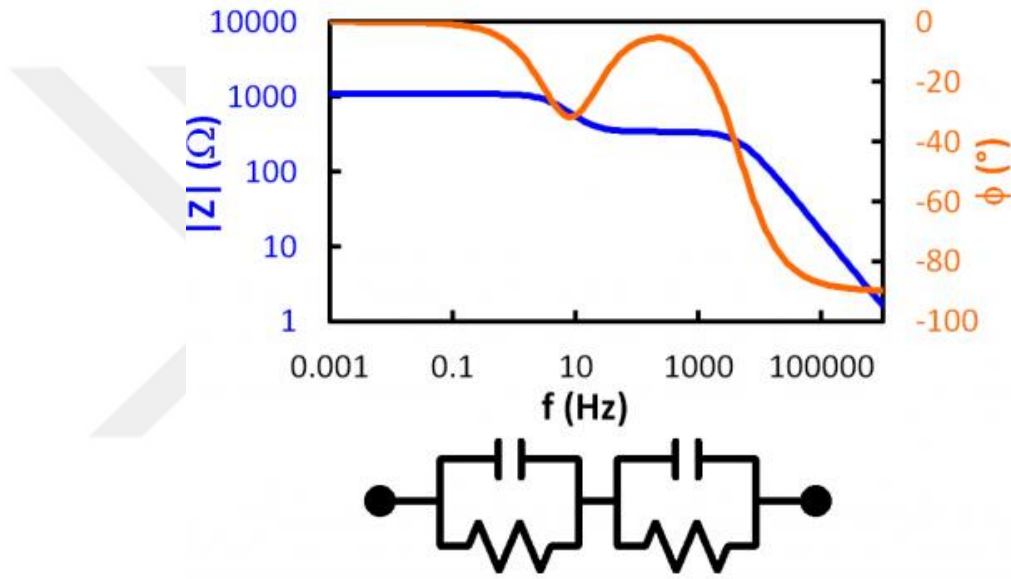
$$|Z| = \sqrt{(Z_x)^2 + (Z_y)^2} \quad (3.8)$$

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z_y}{Z_x} \quad (3.9)$$

Denklemler 3.8’de Pisagor teoremi kullanılarak gerç k ve sanal empedansları karelerinin toplamının kök alınmasıyla bulunur. Denklem 3.9’da faz açısı bulunur. Elektronik malzeme özellikleri empedans bileşenleri değişim olacağı için EIS analizinde tekrarlanabilir sistem olmalıdır. EIS kararlılığı sayesinde karakterizasyon süreçlerinde ölçülen empedans değerleriyle anlamlı grafikler oluşturulur.

3.3.1.Bode ve nyquist diyagramı

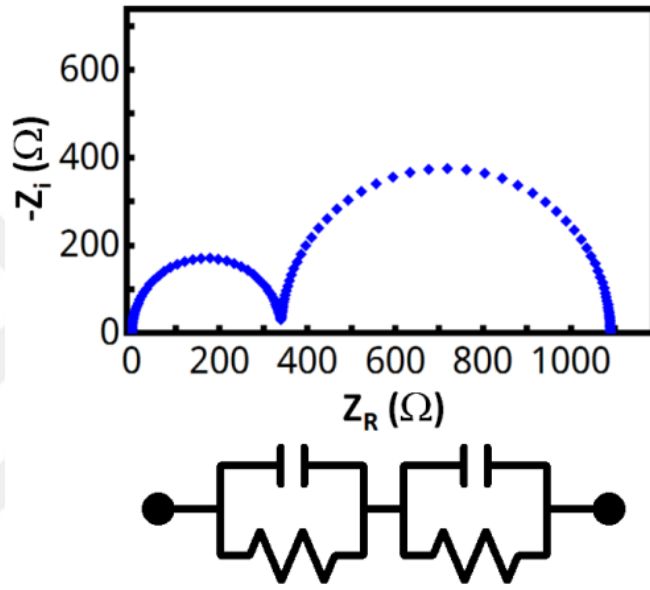
Bode diyagramında x ekseninde frekans(f), y ekseninde empedans(Z) ve faz kayması(ϕ) gösterilmektedir. Frekans ve empedans büyüklükleri logaritmik bir ölçekleme ile çizilirken faz açısı ise doğrusal gösterim çizilir. Bode grafiklerinde faz açısı belirlemek, sistemin herhangi bir frekans durumundaki yaşanan devre davranış türünü anlamlandırmada kolaylık sağlar. Faz kayması 0° ise ideal bir direnci, $+90^\circ$ ideal bir indüktör, -90° ideal bir kapasitörü karşılık gelirken aradaki değerler ise ideal olmayan davranışları temsil etmektedir (Atangana ve Akgül, 2020).



Şekil 3.5. Bode diyagramı ve devre modeli (Pine research, 2019)

Şekil 3.5’de örnek bir bode diyagramında mavi empedans çizgisini gösterirken, turuncu renktekiler faz kaymasını göstermektedir. Frekans aralığını 1mHz ile 100KHz ayarlanmıştır. Faz kayması eksi(-) olduğu için devre oluştururken kapasitör kullanılması gerekir fakat ideal bir eleman olmadığı da grafikler devreye göre modellenmektedir.

Nyquist diyagramında Şekil 3.6'daki gibi x eksenini gerçekte empedans gösterirken y eksenini sanal empedans göstermektedir. Grafik oluşurken her bir noktanın bir frekanstaki empedans değerini olarak tanımlanır. Yarım daire oluştuğunda tek bir zaman sabitinin karakteristiğini gösterir (Mei vd., 2018). Bode diyagramında elde edilen empedans(Z) ve faz farkı(ϕ) kullanarak denklem 3.6 ve denklem 3.7 formüllerine yerleştirilir elde edilen değerler Nyquist grafiklerine nokta nokta kaydedilerek yarım daireler ve eğik çizgiler oluşturulur.



Şekil 3.6. Nyquist diyagramı ve devre modeli (Pine research, 2019)

Şekil 3.6'daki resimde Nyquist diyagramı ve devresi görülmektedir. Şekil 3.5'deki ile aynı devredir. Grafiğin sağ tarafında düşük frekans değerlerini, sol tarafta da yüksek frekans değerini tanımlamaktadır. Bode diyagramına göre en büyük dezavantajı frekans değerlerini belirlemenin zor olmasıdır.

3.3.2. EIS devrelerin modellenmesi

Elektrokimyasal sistemin farklı parçaları, empedansı iyi karakterize edilen devre elemanları ile modellenir. Modellenecek olan devrelerin fiziksel elektrokimyasında bir temeli olmalıdır. Transistör, diyot gibi N ve P yapısına sahip elemanlar kullanılamaz, direnç, kapasitör, indüktör gibi yapılar kullanılır. Tablo 3.1’de modellemede kullanılan elemanlar bulunmaktadır. EIS modellemelerde birkaç öğeden oluşabilir bunları denklem 3.10’da seri veya denklem 3.11’deki paralel bağlantılar yaparak tek formülde açıklanır (Ciucci, 2019).

$$Z_{seri} = Z_1 + Z_2 \quad (3.10)$$

$$Z_{paralel} = \frac{Z_1 * Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (3.11)$$

Warburg elemanı, makroelektrot için karakterize edilen, sonsuz kalınlıktaki difüzyon tabakası için difüzyon akımıdır. Nyquist grafiklerinde 45° lik eğime sahip çapraz çizgi olarak görünürken, Bode grafiklerinde 45° faz kayması olarak görülür. Yüksek frekanslarda Warburg empedansı düşüktür. Düşük frekanslarda Warburg empedansı yüksektir (Cruz-Manzo ve Greenwood, 2020).

Gerischer elemanı, difüzyon yolu boyunca bir kimyasal reaksiyona dahil olduğu bir difüzyon tipi empedansı tanımlamak için kullanılır. Bu empedans tipi genellikle karışık iletkenli katı elektrolit sistemlerde gözlenir (Mosiori vd., 2015).

Bode ve Nyquist ile elde ettiğimiz grafikleri eğri uydurma programları kullanarak karmaşık eşdeğer devrelerinin empedans değerlerini bulmada kolaylık sağlar. Model ne kadar karmaşık olursa yazılımların eğri uydurma durumları da zorlaşır. Model oluşturulduktan sonra devre elemanların değerleri hesaplanır.

Tablo 3.1. EIS devre elemanları (Peroff, 2022)

DEVRE ELEMANI	SEMBOLÜ	ÖZELLİKLERİ	EMPEDANS MATEMATİĞİ
Direnç (R)		Bir arayüz boyunca elektron transferi eder.	$Z_r = R$
Kapasitör(C)		Bir arabirimde faradaik olmayan şarj temsil eder.	$Z_c = \frac{1}{j\omega C} = \frac{-j}{\omega C}$
İndüktör (L)		Manyetik endüktansı temsil eder.	$Z_L = j\omega L$
Sabit Faz Elemanı(CPE,Q)		İdeal olmayan bir kondansatörü temsil eder.	$Z_Q = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q}$
Warburg Elemanı (W,Ws,Wo)		Katı ve sıvı fazlarda elektrotların iyon hareketini difüzyonunu temsil eder.	$Z_w = \frac{W}{(j\omega)^{0.5}}$
Gerischer Elemanı (G)		Kimyasal reaksiyonla birleştirilmiş bir elektrokimyasal reaksiyonu temsil eder.	$Z_G = \frac{G}{(k + j\omega)^{0.5}}$

3.4. Krontoamperometri

Kimyasal reaksiyonlarda difüzyon proseslerini ve adsorpsiyonunu incelemede kullanılır. Bu teknikle çalışma elektrotunun potansiyel değeri kademelidir ve elektrot da oluşan faradaik süreçlerle elde edilen akımın zaman ekseninde grafikler oluşturularak tanımlanır. Deneyde solüsyon içine üçlü elektrot sistemi kullanılarak test edilir, çalışma elektrotuna girdi olarak kare sinyal uygulanır. Referans ve çalışma elektrotu arasında gerilim farkı, çalışma elektrotunda redoks reaksiyonunu indükleyecek kadar büyüktür. Redoks reaksiyonu, indirgeyiciyi artırırken elektron çevresindeki oksidantı hemen tüketir ve ortaya çıkan yoğunluk gradyanı, elektrota doğru bir oksitleyici akışı ile elektrottan uzağa indirgeyici akışına sebep olur. Bu olaylara difüzyon akımı denir. (Gueshi vd., 1978).

$$i(t) = \frac{n * F * A * C_0 * \sqrt{D_0}}{\sqrt{\pi * t}} \quad (3.12)$$

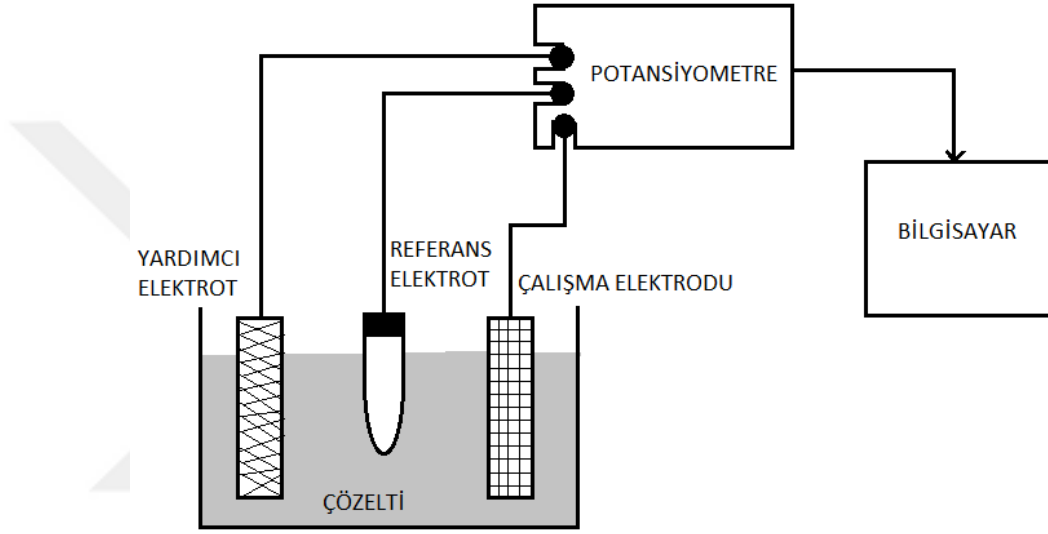
Difüzyon akımı diğer adı ile Cottrell eşitliği denklem 3.12’de gösterilir. $i(t)$: difüzyon akımı(A), n : mol başına aktarılan elektron sayısıdır. F : faraday sabitidir. A : elektrot alan(cm^2). C_0 : redoks türlerinin toplu konsantrasyonu(mol/cm^3). D_0 : redoks türlerinin difüzyon katsayısı(cm^2/s). t zaman(s) gösterir (Denualt vd., 1991).

Difüzyon akımı, $t^{-1/2}$ değeri ile grafikte gösterildiği zaman orijinden geçen bir doğru oluşur çünkü n ve D_0 değerler spesifik ve sabit değerler olduğu içindir. Oluşan grafik sayesinde elektrot reaksiyonların difüzyon kontrolünü, difüzyon katsayısını ve aktarılan elektron sayısını tespit edilir.

Krontoamperometry yöntemi kullanarak, maddelerin difüzyon katsayıları öğrenilir. Elektrot yüzey alanını bulunur ve adsorpsiyon işleminin oluşumunu belirlenir. Elektron aktarımında meydana gelen reaksiyon hız sabiti hesaplanır.

3.5. Döngüsel Voltammetri

Döngüsel voltammetri, sisteminde sabit potansiyel uygulamayı amaçlamaktadır. Sabit potansiyel uygulayabilmesi için şekil 3.7’deki gibi 3 elektrotlu sistem kullanılır. Sabit potansiyel uygulayan potansiyostat referans elektrot üzerine düşen potansiyeli ölçerek akım miktarını artırıp azalması sağlar ve kayıt eder. Kullanılacak olan referans elektrotların iletkenlikleri yüksek olan gümüş elektrotlar kullanılarak kararlı ölçümler yapmayı sağlar (Elgrishi dv., 2017).



Şekil 3.7. Döngüsel voltammetri bağlantı şeması

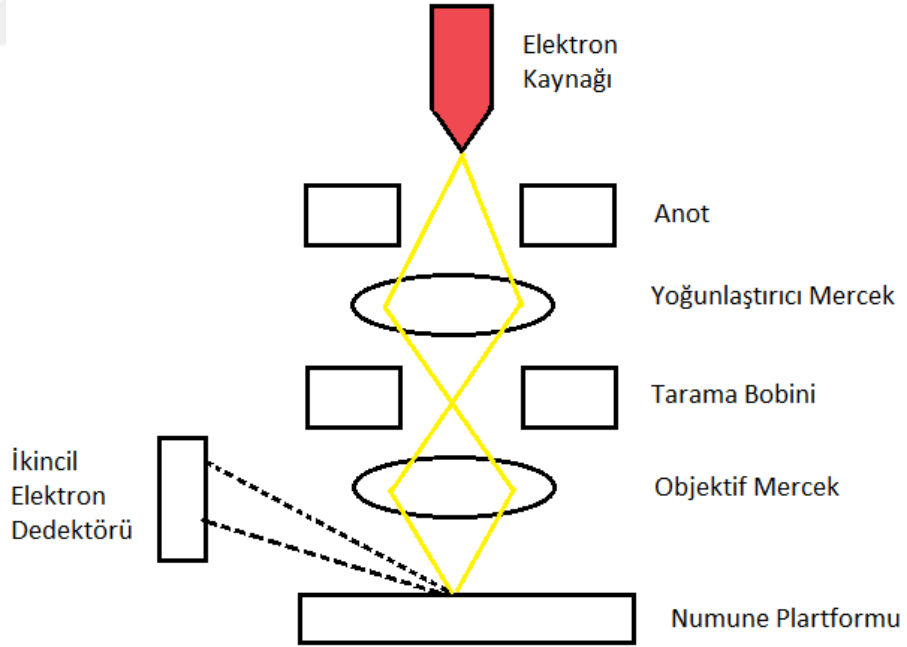
Grafikte değişen akım miktarı y ekseninde, döngüsel olarak ayarlanan potansiyel değerler x eksenine gösterilir. Parametre ayarlarken uygulanacak potansiyelin başlangıç ve bitiş değerleri belirlenir. Belirtilen voltaj aralığında döngü sayısı ve voltaj artış miktarı ayarlanır. Döngü sayısı artıktıkça kaplanacak yüzeyin üzerinde katmanlar oluşur bu sayede yüzey direnci değişecek ve akımda değişeceği için grafikte katmanlı bir yapı oluşur. Grafikteki değişimleri bakarak kaplamanın olup olmadığını anlaşılr (Andrienko, 2008).

3.6. Nanomalzeme Karakterizasyon Yöntemleri

3.6.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM, elektronları üreten bir elektron kaynağı, elektronları hızlandıran bir gerilim, elektron demetini örnek üzerinde elektromanyetik mercekler, elektron demetinin örnek üzerinde taranmasını sağlayan tarama makaraları, örneğin bulunduğu oda ve elektronların örnek ile etkileşmesini algılayan algılayıcılardan oluşur (Zonnevylle vd., 2013).

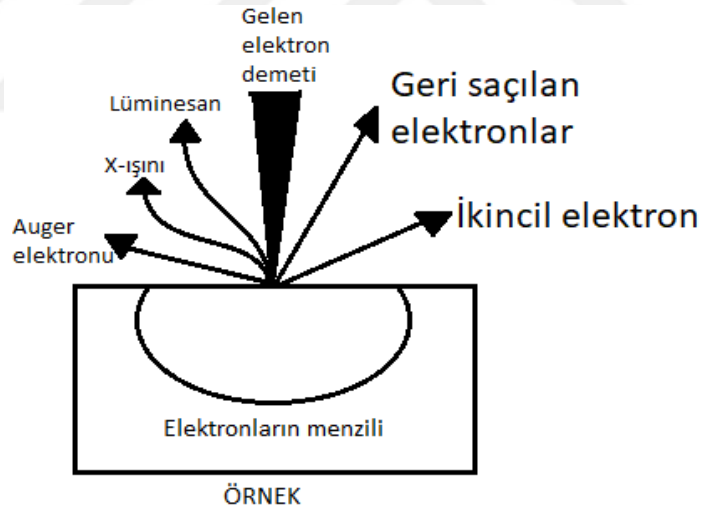
SEM’de iki tip elektron tabancası kullanılmaktadır bunlar termoiyonik veya alan yayma tabancalarıdır. Termoiyonik elektron tabancaları ısıtılmış bir tungsten filamandan elektron yayılmasıyla üretilir. Tungsten atomunun dış yörünge elektronları elektron kaçması için olan engeli aşacak kadar sıcaklık enerjisine sahip olduklarında çıkarlar. Sıcaklık arttıkça elektron yayılma miktarı artmaktadır. Termoiyonik tabancaların parlaklıkları düşüktür. Alan yaymalı elektron tabancası yüksek elektrik alan uygulanarak elektronlar keskin bir uçtan yayılır. Elektron miktarı yoğunluğunu ısı yoluyla değil yüksek elektrik alan uygulayarak sağlanır (Bonard vd., 2002).



Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu (Ata scientific, 2019)

SEM’de görüntünün daha iyi yoğun elektron demeti oluşturulmalı hızlı çarpmalıdır. Dalga boyu küçüldükçe görüntü netliği de artar. SEM mikroskopu elektron tabancasının ürettiği elektronlar kaynaktan çıkarken saçılmış olarak çıkar anot bölümünden geçen elektronlar düzgün olarak devam eder. Elektronlar yoğunlaştırma merceklelerinden geçerek odaklanır, yoğunlaştırma mercekler gelen elektron demetlerini odaklar. SEM de 2 tane manyetik mercek bulunmaktadır. Tarama yapılabilmesi için tarama bobinleri veya örneğin konulduğu düzeneğin hareket etmesiyle tarama yapılabilir (Gavrilenko vd., 2008).

Örneğe çarpan elektronlar şekil 3.9’da görülmektedir. Çarpma sırasında oluşan ikincil elektronlar, elektron dedektörü sayesinde yakalanarak bilgisayara gönderilir. İkincil elektronların enerjisi düşüktür böylece yüzeye çıkıp örneği terk edemez. İkincil elektronlar yüzeye yakın (<10nm) olduğu için örneğin iyi bir topografik bilgilerini oluşturur. Auger elektronları yayınladığı örneğe özgüdür, örneğin elementel çözümlemesinde ve kimyasal olarak belirginleşmesinde kullanılır.



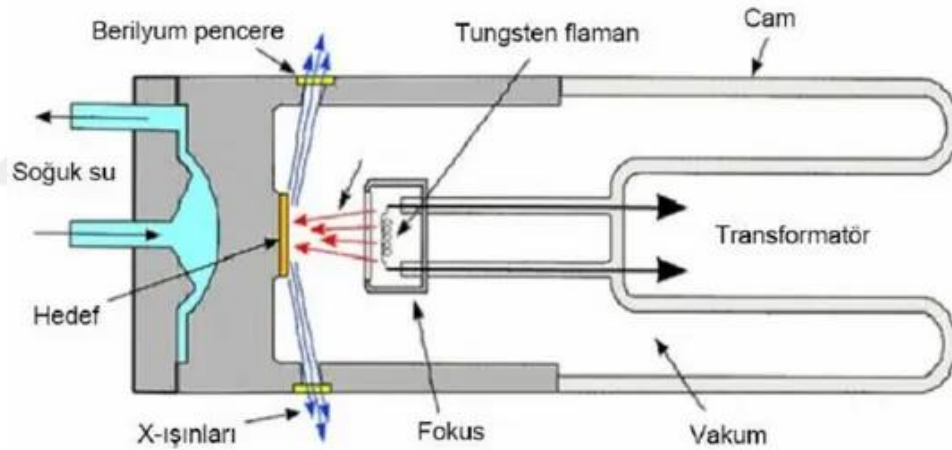
Şekil 3.9. Auger elektronu (Köksal ve Köseoğlu, 2019)

Taramalı elektron mikroskopunda hızlandırıcı tipik gerilim birkaç bin voltur. Enerjili bir elektron demetiyle yüzey taranırken elektronların örneğin atomları ile etkileşmesi yüzünden birtakım olaylar olur. Yüzeye gelen elektronlar, atomların elektronları ile çarpışabilir veya atomların çekirdekleri ile çarpışır (Keller ve Geiss, 2012).

3.6.2. X-Işını difraktometresi (XRD)

Bir kristal yapının tespitinde o kristalin fazı kendine özgü atomik dizilişi ve karakterine sahiptir. XRD analizinde ise her bir kristal yapının tespit edilmesinde kırınım kendine özgü olmaktadır bu sayede tespiti kolaydır (Thamaphat vd., 2008).

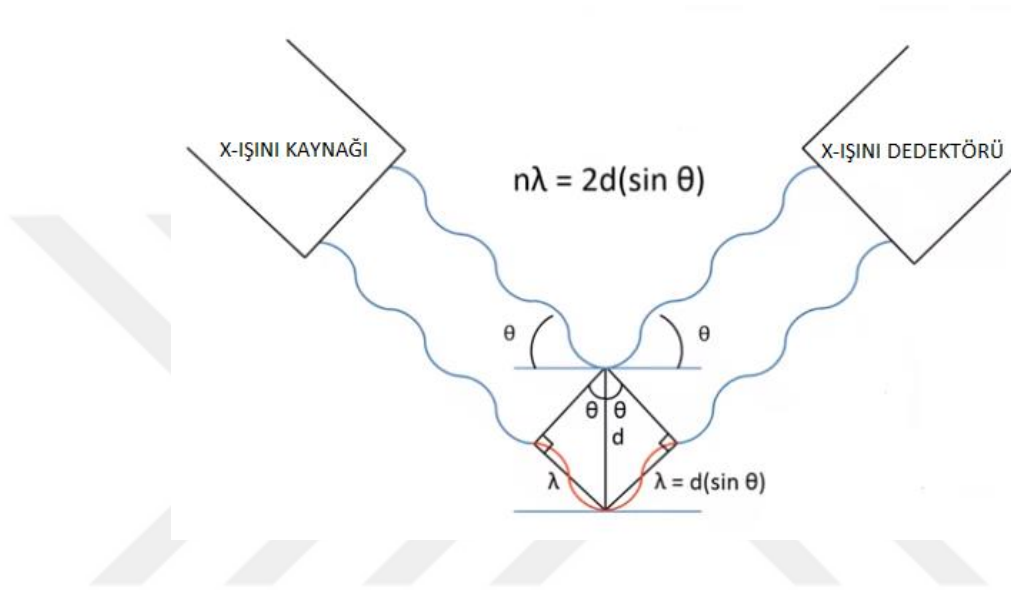
XRD bir X-Işını tüpü, bir örnek tutucu ve X-Işını detektöründen oluşmaktadır. Yüksek vakum ortamında havası alınmış X-Işını tüpünde ısıtılmış tungsten filamanlar termiyonik emisyon yolu ile elektron yayarlar, elektronlar yüksek voltla (30 keV) hızlandırılır, elektronların kinetik enerjisiyle metal bir hedefe çarptırılarak elektronu atomun iç kabuğundan elektron çıkarır bir boşluk bırakır, boşluğu doldurmak için elektronlardan biri düşer sırasında hedef malzemeye özgü karakteristik X-Işını yayar. Hedef malzemenin yüksek sıcaklıklara çıkmaması için soğutucu su kullanılır (Corbany vd., 2002).



Şekil 3.10. X-Işını tüpü (Emiroğlu, 2014)

Anottan, X-ışınları elektron geliş yoluna 90° açıyla salınır. Bu nedenle X-ışınlarının istenen bir yönde çıkmasını sağlamak için katot belli bir eğimde yapılır. Berilyum pencere kullanılmasının nedeni atom numarası 4'tür böylece çok düşük soğurma olur. Üretim sırasında harcama enerjini sadece %1 X-Işını üretilmektedir.

X-Işını tüpünden elde edilen x-ışınları örneğe çarpar ve bazı x-ışınlarını emerek yeni x-ışınları yayarlar elastik saçılma ile yeniden yayılan radyasyon örneğe özgü olmaktadır. Çarpışan X-Işınları birbirleriyle etkileşime girerek girişim oluştururlar dalgalar aynı hızdaysalar sinyal güçlenerek yapıcı girişim oluşur fakat dalgalar uyumsuzsa yıkıcı girişim oluşur. Bu girişimler sayesinde dedektörde algılanarak grafikte piklerin oluşumu veya oluşmaması görülür (Ermrich ve Oppen, 2013).



Şekil 3.11. Bragg kırımını (Ermrich ve Oppen, 2013)

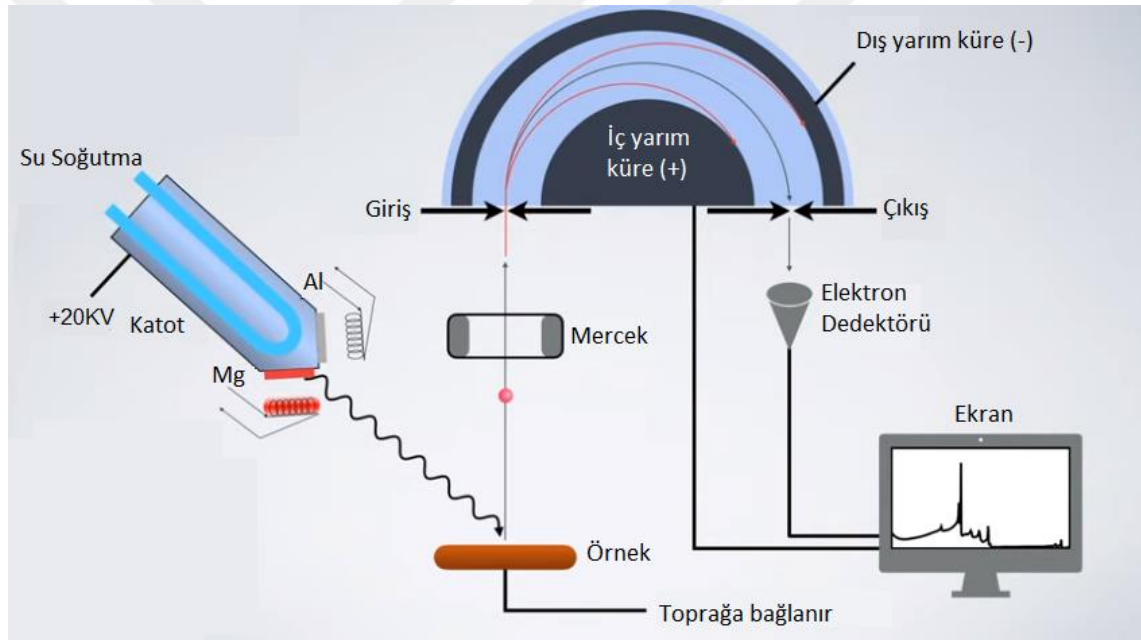
Şekil 3.11’de gelen X-Işınları θ açısıyla atoma çarparak θ açısıyla dedektöre gitmektedir. Atomların arasındaki mesafe d , X-Işının dalga boyunu λ , n ise bir tam sayıyı gösterilir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.13)$$

Aynı fazda yayılan tüm demetlerin toplam şiddeti, gelen x-ışını demetine göre çok düşük olur nedeni ise saçılma sırasında atomlar, gelen x-ışını büyük kısmı elektronları titreştirerek absorpsiyon yapar bu nedenle elektronları ileri geri hareket yaparak enerji paketleri saçılmasına neden olur. X-ışını demetini enerjisi atomların zayıf dış yörüngedeki elektronlarında bir hareketlilik kazandırır ve yerlerini değiştirir veya koparır bu durumdan dolayı saçılan X-ışını demetinin enerjisinde saçılma açısına bağlı olarak belirgin azalma meydana gelir (Bunaciu vd., 2015).

3.6.3. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

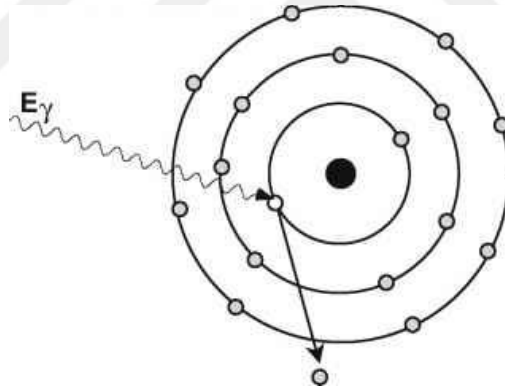
Elektromanyetik bir radyasyon bir malzemeye çarptığında da yüzeyden elektron yayılır bu da elektronun malzeme yüzeyinden fırlatabileceği anlamına gelir bu olaya fotoelektrik etki denir. Fotoelektrik etki Albert Einstein ve Robert Millikan çalışmalarıyla önem kazanmıştır. Işık fotonlarının enerjisinin elektronların bağlanma enerjisinden büyük olması gerekir. Elektron çarptığında elektromanyetik radyasyon enerjisinin bir kısmı elektronu çıkarmak için kullanılır ve kalan enerji elektronları yüzeyden uzaklaştırmak için kullanılır, bu da elektronun kinetik enerjisidir. XPS cihazının analizörü elektronun kinetik enerjisini ölçer ve eğer gelen elektromanyetik radyasyonun foton enerjisini bilirse yayılan elektronun bağlanma enerjisini kolayca bulunabilir (Venezia, 2003).



Şekil 3.12. XPS şeması (Chemistnotes, 2019)

Cihaz çalışmadan önce yüksek vakum altında olmalıdır X-Işınları vakum alınmamış ortamda gaz moleküllerine çarparak hareket etmesi zorlaşır. Vakum sırasında su moleküllerinin hazneye yapışmasını önlemek için 120°C de 24 saat ısınması gerekir. Isına su molekülleri buharlaşır turbo moleküller pompa 1×10^{-8} mbar vakum uygulanmalıdır fakat hidrojen molekülleri çok küçük olduğundan titanyum süblimasyon pompası kullanılarak 1×10^{-10} mbar vakum gereklidir (Korin vd., 2017).

X-Işını kaynağı metal bir tüpten yapılmıştır. Tüp bir magnezyum diğeri alüminyum kaplı iki yüzeye sahip ve bu kaplamalara çok yakınında iki flaman yerleştirilir. Bu filamanlara akım verildiğinde ısınır ve elektron yayılır. Metal tüp üzerine 20 KV yüksek voltaj uygulanır X-Işını üretilir. Magnezyumun α radyasyonuna ihtiyaç duyduğumuzdan dolayı Magnezyum tarafındaki flamanı ısıtılır. Su soğutma sistemi kullanılarak katodun fazla ısınmasını önlemiş olunur. X-Işını örneğe çarptığında elektronları çıkarır, yüzeyde pozitif yük indüklenir bu yüzden örnek toprağa bağlanmalıdır. Mercek sayesinde ayrılan elektronlar toplanır. Elektronlar içi boş iki yarım küreden oluşan analizöre gelir. Analizörün iç kısmı pozitif yüklü iken dışı negatif yüklüdür. Elektronlar yarım analizöre girdiklerinde az veya fazla bükülenler yüzeye çarparken sabit hız ve kinetiğe sahip elektronlar çıkışa varır. İki elektrot boyunca uygulanan voltajı değiştirerek belirli kinetiğe sahip elektronlar geçirilir. Elektron dedektörü sayesinde çıkan elektron sayısını ve analizörden elektron kinetiğini bilgisayara gönderilir. Bilgisayarda x ekseninde kinetik enerji, y ekseninde elektron sayısını olacak şekilde grafiğini çizerek ekrana yansıtır.

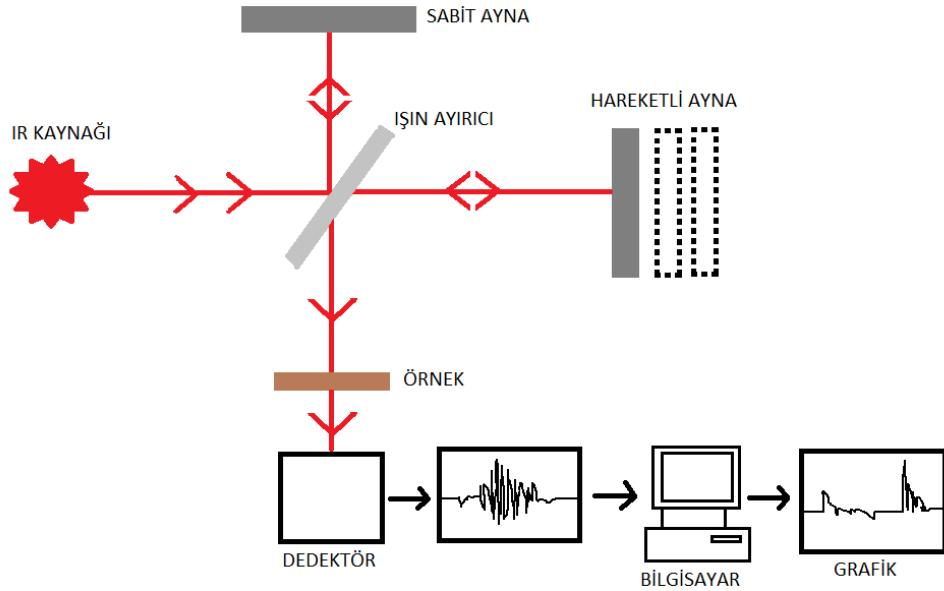


Şekil 3.13. Fotoelektrik etki (European Medical, 2022)

XPS cihazı metallerin oksidasyon seviyesinin belirlenmesinde, metaller ve alaşımların yüzeylerin mikro analizinde, ince filmlerin nitelik ve nicelik bakımından tayin edilmesinde, tıbbi malzemelerin analizinde, yüzey araştırmalarında kullanılmaktadır (Stevie ve Donley, 2020).

3.6.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizinde bir örnek malzemenin kızılötesi radyasyon (IR) uygulayarak örneğin IR emme yeteneğini malzemenin moleküller bileşimini ve yapısını belirlemek için ölçülür. Referans spektrum veri tabanı kullanılarak bilinmeyen malzemenin yapısı öğrenilir. Test edilecek olan malzemeler bilinen standart bir eğri oluşturduğu sürece FTIR cihazında tanımlanır. Fourier dönüşümü olarak bilinen matematiksel bir teknik uygulanarak sinyalin kodu çözülür. Bu bilgisayar tarafından oluşturulan süreç daha sonra spektral bilginin bir haritalamasını üretir. Ortaya çıkan grafik, daha sonra tanımlama için referans kitaplıklarına karşı aranan spektrumdur (Berthomieu ve Hienerwadel, 2009).

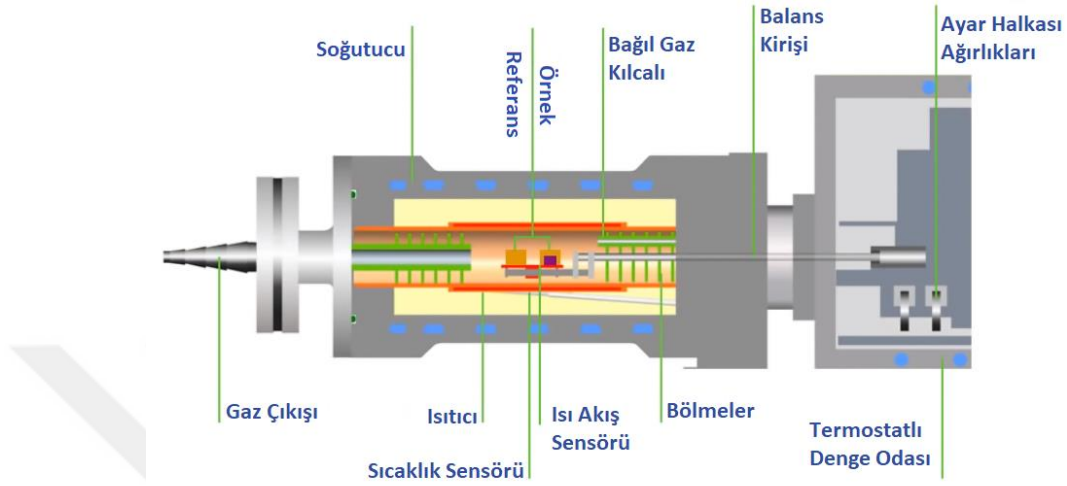


Şekil 3.14. FTIR şeması (Chemistry libretexts, 2019)

Şekil 3.14’de görüldüğü gibi Michelson-Morley deneyinde bir IR (kızıl ötesi) ışık ayırıcısına gelerek bir kısmı yansır bir kısmı da içeri geçer, tekrardan aynalara çarparak örneğe çarparlar dedektör sayesinde sinyal üretir ve bilgisayar Fourier dönüşümü yaparak anlamlı sinyallere dönüştürür. FTIR analizörü tüm kızılötesi spektrumunu aynı anda tarayarak örneğin her bir yapısı hesaplanır. FTIR, hücrelerin oluşturan temel biyomoleküllerin analizlerinde, numune içerisindeki bileşenlerin miktar analizinde, saflık kontrolünde, molekül yapısının belirlenmesinde kullanım alanları vardır (Fadlelmoula vd., 2022).

3.6.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA, ölçülecek örneğin sıcaklık değişimini bağlı olarak oluşacak ağırlık değişimlerini tanımlamak için kullanılır. Yanma sırasındaki kütle kayıplarını hassas tartarak öğrenilir.



Şekil 3.15. TGA şeması (Haz vd., 2013)

Şekil 3.15’de görüldüğü gibi TGA cihazının şeması görülmektedir. Orta kısımda özel bir fırın ve sağda hassas tartı vardır. Yatay tasarımın nedeni tahliye gaz akışıyla birlikte oluşacak olan türbülansları en aza indirmektir. Fırın sıcaklığını sıcaklık sensörü ile kontrol edilir. Fırın her iki taraftan bölmelerle korunur çünkü fırının tüm hacmi sabit gaz akışıyla temizlenir. Örnekten çıkan uçucu gazlar, tahliye gazları ve reaktif gazlar sol tarafta bulunan gaz çıkışından uzaklaştırılır. Referans ve örnek arasındaki sıcaklık farkını potanın altında bulunan termokupla ölçülür. Referans malzeme kullanarak sıcaklık kalibre edilir. Örnek ağırlığını ölçmek için ultra mikro terazi kullanılır. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilerek TG grafiği oluşturulur. DTG grafiği ise ağırlık kaybının hangi sıcaklıkta olduğunu belirlemeyi kolaylaştırmaktadır. DTA grafiği ise referans ve örnek sıcaklıkları arasındaki farkı ölçerek örnek sıcaklığın fonksiyonu olarak grafiğe aktarır (Wróblewsk ve Ceran, 2016).

TGA, ilaç ve kimya endüstrisinde, metallerin oksidasyonunda, Polimerlerin bozunumunda, Organik maddelerin, kömür, yağ ve yakıtların yanma ürünleri analizlerin de maddelerin yapı analizinde, saflık kontrolünde kullanılmaktadır.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Hidrotermal Yöntemle CuCoSe₂ Hazırlanması

İki aşamalı hidrotermal yöntem kullanarak gerçekleştirilir. İlk aşamada Emir markalı 0,125 mmol Cu(NO₃)₂ . 6H₂O (Bakır(II) nitrat hekzahidrat) 36,95 mg , Merck markalı 0,25 mmol Co(NO₃)₂ . 6H₂O (Kobalt(II) nitrat hekzahidrat) 72,75 mg hassas tartıda tartılır. Merck markalı 40 mL CH₃CH(OH)CH₃ (2-propanol) ile Tekkim markalı 8 mL C₃H₈O₃ (gliserin) çözeltisine 15 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır.



Şekil 4.1. Hidrotermal otoklav reaktörü

WiseVen markalı etüvde 6 saat 180°C’de hidrotermal yapıldıktan sonra santrifüjle C₂H₅OH (etanol) kullanarak durulanır. Durulamadan sonra 8 saat 80°C’de kurutulur.



Şekil 4.2. Otoklavın etüve konulması

İkinci aşamada elde edilen CuCo-gliserin tozundan 20 mg ve 60 mg Sigma-Alrich markası Na_2SeO_3 (sodyum selenit) ile 30 mL ultra saf suda manyetik karıştırıcıda çözünür. Karışım sırasında Sigma-Alrich markası 2 mL $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hidrazin hidrat) eklenir. Karışımdan sonra 8 saat 140°C 'de hidrotermal yapılır.



Şekil 4.3. Santrifüj cihazı

Hidrotermal işleminden sonra santrifüjle $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol) kullanarak durulanır. Durulamadan sonra da vakum ortamında 12 saat boyunca 70°C 'de kurutulur.

4.2. Yalın CPE(Karbon Pasta Elektrot) Hazırlanması

Yalın CPE hazırlanma işleminde Sigma-Aldrich markalı 0,7 gr grafit tozu, 0,3 gr $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}_7$ (parafin yağı) ve 10 mL $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (aseton) bir beher içine aktarılır. Beherin içine manyetik balık atılarak manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca çeker ocakta çalıştırıldı. İşlem bittikten sonra kurumaması için üzeri parafilm kaplanır.

4.4. CuCoSe₂ Yüzde(%) Miktarının Optimizasyonu

CuCoSe₂ yüzde miktarını ayarlarken boş, %2, %5, %10, %15, %20 oranları kullanılır. Kalan yüzde miktarını ise yalnız CPE kullanılır. Oran hazırlarken tablo 4.1'deki oran kullanarak şekil 4.4'deki gibi saat camı üzerine konulup iyice yoğuruldu. Şekil 4.5'deki gibi bakır elektrotların üzerine bastırılarak üzerinde biriktirme yapılır, üzeri pürüzsüz olması için düz yüzeye sürülür.



Şekil 4.4. Saat camı

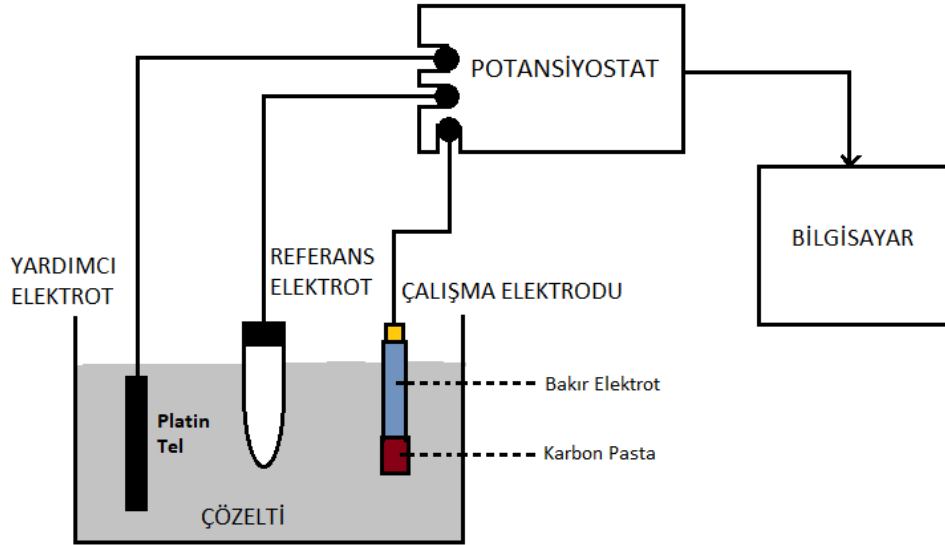


Şekil 4.5. Bakır çubuklar

Tablo 4.1. Yüzde oranı

YÜZDE ORANI	CuCoSe ₂ MİKTARI	YALIN CPE MİKTARI
BOŞ	0 mg	50 mg
%2	1 mg	49 mg
%5	2,5 mg	47,5 mg
%10	5 mg	45 mg
%15	7,5 mg	42,5 mg
%20	10 mg	40 mg

Her oran için bir elektrot hazırlanır. Toplamda 6 elektrot hazırlanır. Şekil 4.6'daki deney düzeneği oluşturulur. Döngüsel voltametre kullanarak 0,6V ile -1,0 V arasında bir döngü olacak şekilde 50mL behere 0,1 M KOH ortamında ölçüm alınır, sonrada 0,1M KOH + 1 mL formaldehit ayrı ayrı eklenerek ölçüm alınır.



Şekil 4.6. Deney düzeneği

4.5. Pt (Platin) Döngü Sayısının Optimizasyonu

Yüzde miktarı da en iyi sonucu %10 sağlanır ve bundan sonra yapılacak deneyler %10 oranına göre yapılır. Elektrotlar tekrardan %10 oranına göre hazırlanır. Pt döngü sayısı 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25 olacak şekilde toplam 7 tane elektrot hazırlanarak döngüsel voltmetreyle 1V ile -1 V aralığında 2,5 mV/s tarama hızında elektrotların üzerine ince Pt kaplama yapılır.

Pt kaplamadan sonra sırasıyla oluşturulan elektrota her işlemde farklı olacak şekilde 50 mL behere 0,1M KOH eklenerek döngüsel voltmetre ile 0,6V ile -1,0V arasında 1mV/s tarama hızında ölçümler alınır daha sonrada 1 mL formaldehit eklenerek tekrar ölçümler alınır her elektrot için denenir.

4.6. KOH Değerinin Optimizasyonu

Elektrotların yüzde oranını %10, Pt döngü sayısında en iyi 5 döngü ile sağlandı. KOH miktarını 0,1 M, 0,2 M, 0,5M, 1M, 2M oranları 50 mL beherlerde KOH'a 1mL formaldehit eklenir. Toplamda 5 çözelti oluşturup farklı elektrotlarla kullanılır, Gamry markalı potansiyostat cihazından döngüsel voltmetre 0,6 V ile -1,0 V aralığında 2,5 mV/s tarama hızıyla, 1 döngülük ölçümler yapılır. En iyi sonucu 0,1M KOH sağlanmıştır.

4.7. Tarama Hızının Optimizasyonu

Tarama hızı döngüsel voltmetredeki saniyedeki voltaj artış miktarını sağlar. Tarama hızını belirlemek için 2 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 300 mV/s denemeler yapılır. Elektrotlar %10 CuCoSe₂ oranı, 5 döngü Pt kaplaması yapılır. Çözelti 50 mL beherlerde 1M KOH ile 1mL formaldehit eklenerek hazırlanır. Toplamda 9 deneme döngüsel voltmetrede 0,6V ile -1,0 V arasında 1 döngü yapılır tarama süreleri değiştirilir. En iyi sonucu 2mV/s tarama hızında sağlanmıştır.

4.8. NaOH Derişiminin Optimizasyonu

Elektrotları hazırlarken 4 tip elektrot oluşturulur. Bunlar; yalın CPE, CPE üzerine 5 döngü Pt kaplama, %10 CuCoSe₂ oranı, %10 CuCoSe₂ üzerine 5 döngü Pt kaplama yapılır. Çözelti 50 mL behere 0,1 M NaOH hazırlıyoruz. Deneyde döngüsel voltmetrede -1,0 V ile 0,5 V arasında tarama hızı 2mV/s her biri için 1 döngü olacak şekilde 4 tanesi 0,1M NaOH, 4 tanesi 0,1M NaOH + 1 mL formaldehit ekleyerek toplamda 8 ölçüm alınır.

4.9. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi

Elektrotlar 4 tip olacak şekilde tekrar hazırlanır. Çözelti 50 mL beherde 0,1M KCl (Potasyum Klorür), 0,001M K₄Fe(CN)₆ (Potasyum Ferrosiyanür), 0,001M K₃Fe(CN)₆ (Potasyum Ferrisiyanür) hazırlanır. Gamry markalı potansiyostat kullanarak üçlü elektrot bağlantısında, platin tel yardımcı elektroduna, gümüş prob referansa elektroduna, bakır çubuk çalışma elektroduna bağlanır. Yazılım üzerinde potansiyostatik EIS seçilir, başlangıç frekansını 50 kHz, bitiş frekansını 0,5 Hz, DC voltajı 0,2 V ayarlıyoruz. Deney sonucunda nyquist diyagramları oluşur. Bir eş değer devre modeli belirliyoruz deneyde elde edilen diyagrama uygun eğri uydurarak devre modelinin elektriksel elemanların değerleri belirlenir.

4.11. KOH Derişiminin Optimizasyonu

Elektrotları hazırlarken 4 tip elektrot oluşturulur. Bunlar; yalın CPE, CPE üzerine 5 döngü Pt kaplama, %10 CuCoSe₂ oranındaki pasta, %10 CuCoSe₂ üzerine 5 döngü Pt kaplama yapılır. Çözelti 50 mL behere 0,1 M KOH hazırlıyoruz. Deneyde döngüsel voltmetrede -1,0 V ile 0,5 V arasında tarama hızı 2mV/s her biri için 1 döngü olacak şekilde 4 tanesi 0,1M KOH, 4 tanesi 0,1M KOH + 1 mL formaldehit ekleyerek toplamda 8 ölçüm alınır.

4.12. Karakterizasyon

4.12.1. X-ışını difraktometresi analizi

Hidrotermal yöntemi ile oluşturduğumuz CuCoSe_2 toz numunesinin faz analizlerini Cu- $K\alpha$ radyasyonunda ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA) kullanarak $0,053^\circ$ döndürme hızıyla 10° - 90° açıları arasında X-ışını difraktometresiyle (XRD) (PANalytical, Empyrean) ile yapılmıştır.



Şekil 4.7. XRD spektrometresi

4.12.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Oluşturulan CuCoSe_2 toz numunesinin yüzey morfolojisini taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FESEM, FEI Quanta 450) kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 4.8.SEM ve EDS

4.12.3. X ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) analizi

Elemental analizler, monokromik bir Al anot x-ışını tabancası (1486,6 eV) kullanılarak, x-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) sistemi (Thermo Scientific, K-Alpha) ile yapıldı. Spektrumun bağlanma enerjileri, C1'in çekirdek seviyesi tepe pozisyonunun 284,8 eV'ye ayarlanmasıyla kalibre edildi. XPS analizini Ege Üniversitesi merkezi test ve araştırma analiz laboratuvarı uygulama ve araştırma merkezinde yapıldı.

4.12.5. Termogravimetrik (TGA) analizi

Hazırlanan CuCoSe_2 toz numune 800°C sıcaklıklarda 10 dakika boyunca Exstar(TG/DTA7300) markalı TGA cihazı ile yakılarak ağırlık değişimleri kaydedilir.



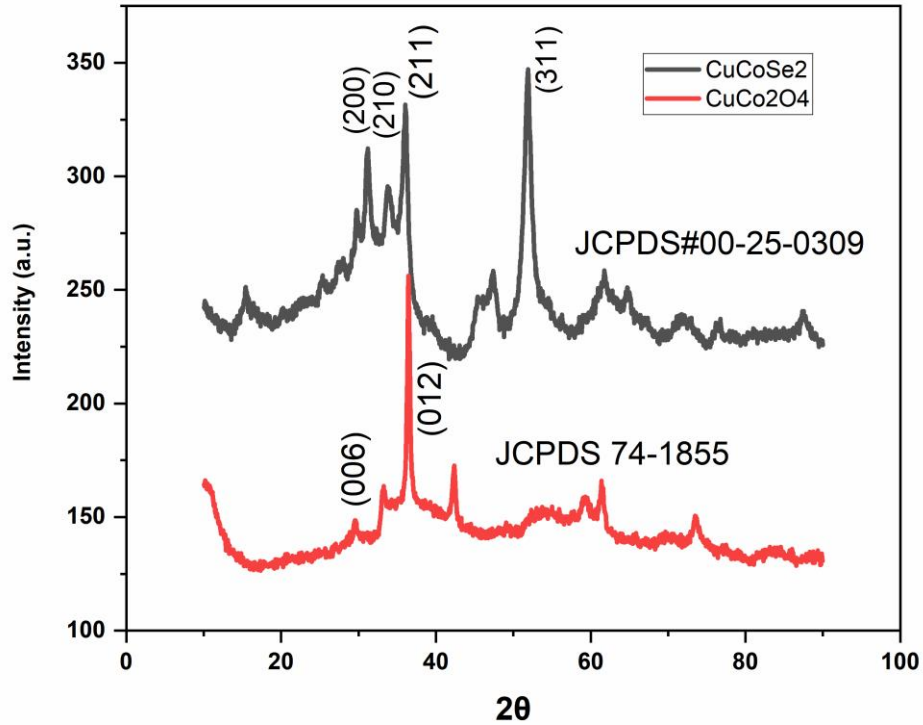
Şekil 4.9. TGA analizi

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Yapısal Karakterizasyon

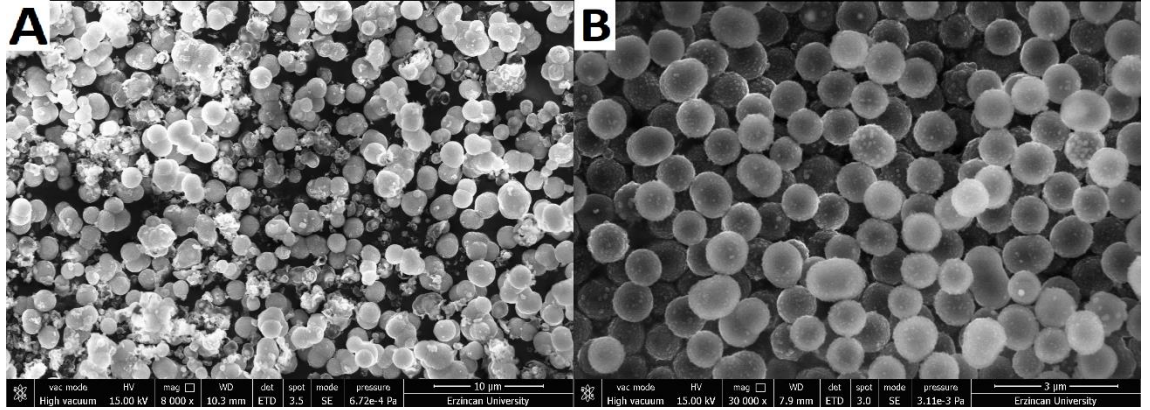
5.1.1. XRD analizi

Sentez aşamasından sonra yapılan ilk çalışmalar elde edilen malzemelerin karakterizasyonu üzerine olmuştur. Bu bağlamda ilk önce sentezlenen çıkış maddesinin (CuCo_2O_4 ve CuCoSe_2 maddesinin XRD spektrumları kaydedilerek kristallografik yapısı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre CuCo_2O_4 bileşiğine ait kırınım pikleri 32.0° , 37.1° , 42.8° ve 65° lerde görülmektedir (Frag vd., 2021). Bu çıkış maddesi selenlendikten sonra elde edilen maddenin XRD spektrumu alınmış ve çıkış maddesiyle karşılaştırılmıştır. CuCo_2O_4 bileşiği selenlendiğinde 42.8° 'deki kırınım pikinin kaybolduğu ve 51.7° 'de yeni bir pik oluştuğu görülmektedir. Bu durum CuCoSe_2 'nin başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Nithiananth vd., 2022).



Şekil 5.1. CuCo_2O_4 ve CuCoSe_2 XRD grafiği

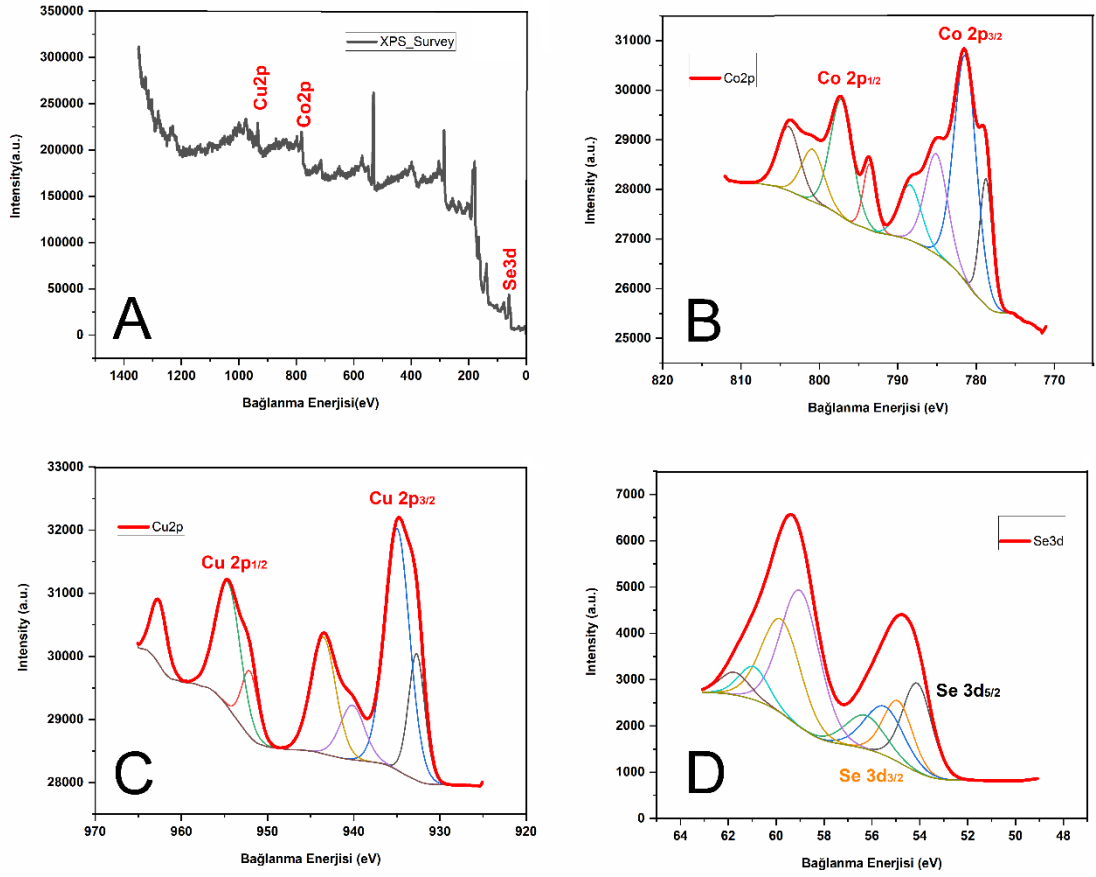
5.1.2. SEM analizi



Şekil 5.2. a) CuCo₂O₄ b) CuCoSe₂ SEM görüntüleri

Çıkış maddesinin ve CuCoSe₂'nin SEM görüntüleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Her iki yapısında yuvarlak şekilli olduğu ve ortalama partikül çapının 450 nm olduğu görülmektedir. Öte yandan, CuCo₂O₄ parçacıklarının başlangıçta daha düzensiz farklı büyüklüklerde olduğu görülmektedir. Selenleme işleminden sonra parçacıklar homojen büyüklüğe sahip olduğu görülmektedir.

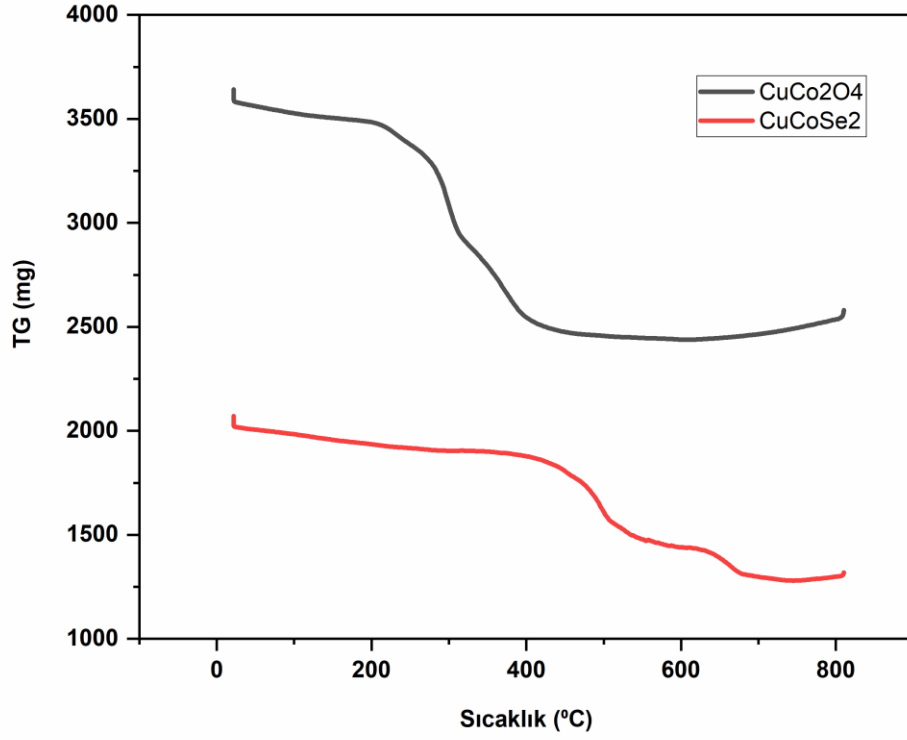
5.1.3. XPS analizi



Şekil 5.3. a) Survey b) Kobalt c) Bakır d) Selenyum XPS grafikleri

CuCoSe_2 'nin kimyasal yapısı XPS tekniğiyle incelenmiş ve Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Tarama spektrumunda Cu, Co ve Se elementlerinin pikleri görülmektedir. Öte yandan, Cu^{2+} , Co^{2+} ve Se^{2-} ait ayrıntılı spektrumlar sırasıyla Şekil 5.3 B, Şekil 5.3 C ve Şekil 5.3 D'de gösterilmiştir. Elde edilen spektrumlar literatürle uyum göstermektedir (Hang ve Zhang, 2019).

5.1.4. TGA değerleri

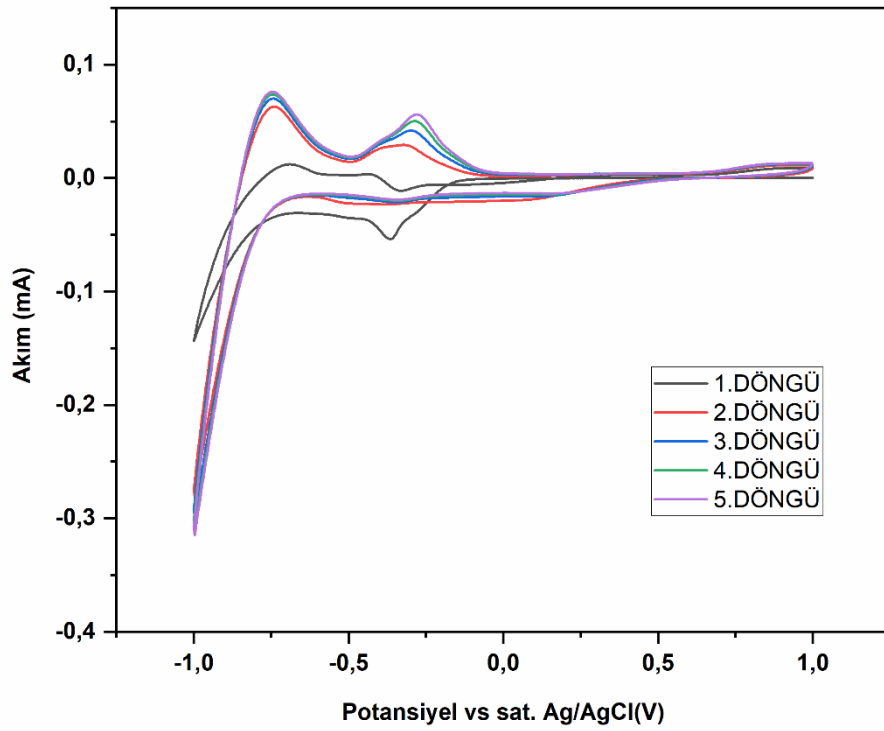


Şekil 5.4. TG grafiği

Şekil 5.4’de CuCoSe₂ ve CuCo₂O₄ TG eğrileri gösterilmiştir. CuCo₂O₄ eğrisi incelendiğinde 250 ve 400°C’da % 14’lük bir kütle kaybı olduğu görölmektedir. Se ile muamale edildikten sonra, 400°C’a kadar herhangi bir kütle kaybı görölmemektedir. CuCoSe₂’ye ait termogram incelendiğinde 500 ve 650°C’da %12’lik bir kütle kaybı olduğu görölmektedir ve 400°C’a kadar herhangi bir kütle kaybı olmaması CuCo₂O₄’ün başarıyla CuCoSe₂’ye dönüştüğünü göstermektedir.

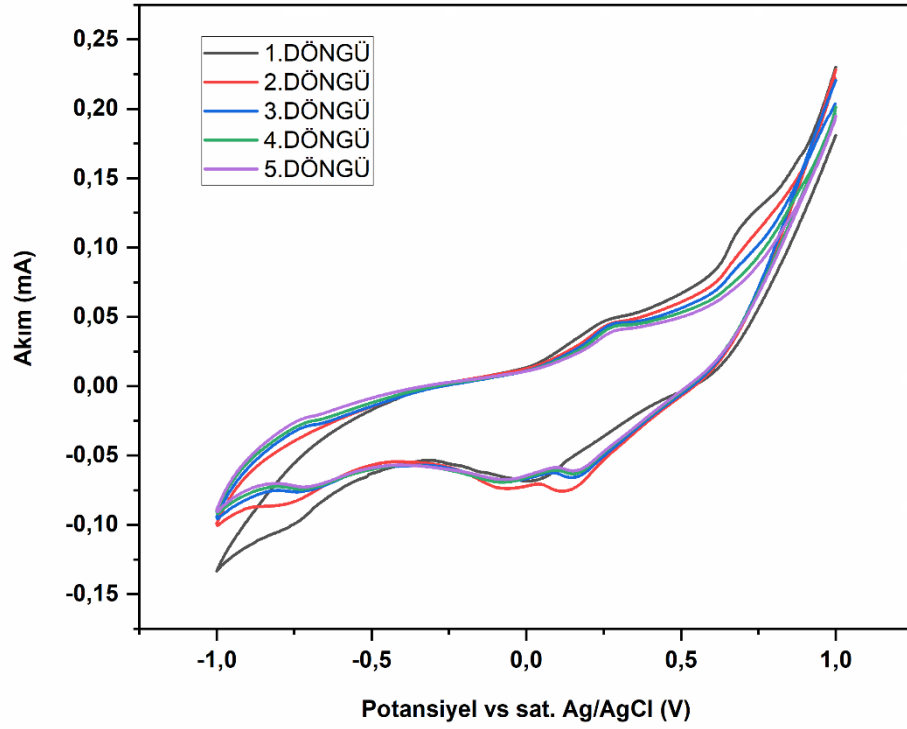
5.2. Elektrotlara Pt(Platin) Kaplanması

Pt kaplamada yalın CPE üzerine ve %90 CPE + %10 CuCoSe₂ oranındaki elektrotların üzerine ince kaplama yapıldı. Bu kaplamalar ince olduğu için her deneyde tekrar tazelenmesi gerekir. Kaplamayı Gamry potansiyostat cihazından döngüsel voltammetri cihazı ile yapılır.



Şekil 5.5. Yalın CPE Pt kaplama

Şekil 5.5'deki Grafikte Yalın CPE üzerine 5 döngü Pt kaplama gösterir. Her kaplama döngüsünde yüzeyin direnci değiştiği için akım değişmesi nedeniyle -0,4 V'daki pik döngü sayısı arttıkça azalmaktadır. Öte yandan, -0,27 V'da ki pik döngü sayısı arttıkça artmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir (Yavuz vd., 2015).

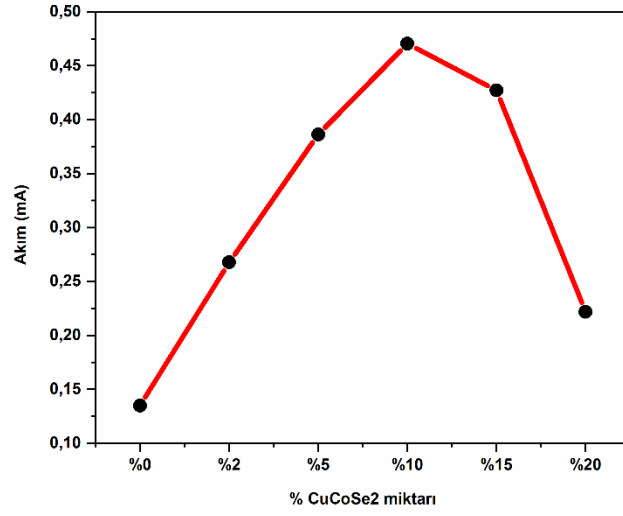


Şekil 5.6. $CuCoSe_2$ modifiye elektroda Pt kaplama

Şekil 5.6'daki grafikte %90 CPE + %10 $CuCoSe_2$ oranındaki pastadan oluşturulan elektrodun 5 döngü Pt kaplama gösterilir. Döngüsel voltametre -1 V ile +1V aralığında 50 mV/s tarama hızıyla üçlü elektrot bağlantısı yapılarak kaplama yapılır.

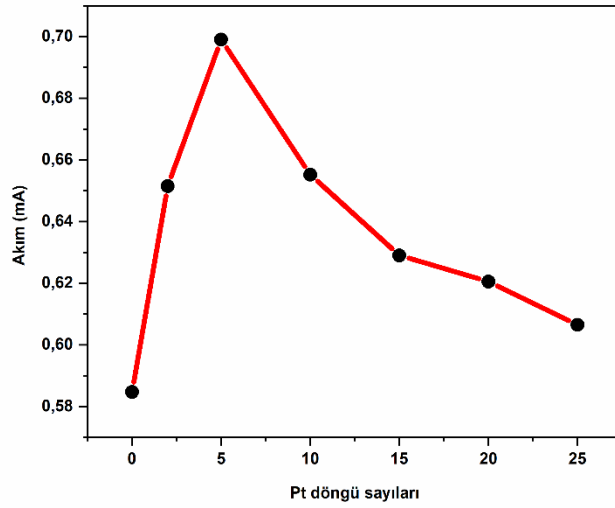
5.3. Parametre Optimizasyon Grafikleri

Deney yaparken optimum koşulları sağlamak için belirlediğimiz parametreler;



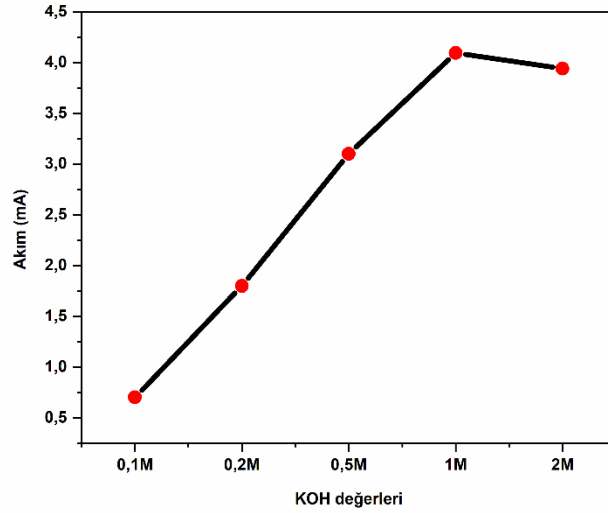
Şekil 5.7. $CuCoSe_2$ yüzde miktarının elektrodun formaldehite etkisinin incelenmesi

Şekil 5.7'deki grafikte hidrotermal yöntemiyle üretilen toz $CuCoSe_2$ kullanılarak oluşturulan pastanın formaldehit yükseltgenme akımına olan etkisini göstermektedir. Grafikte en iyi sonucu %10'da sağlanmıştır.



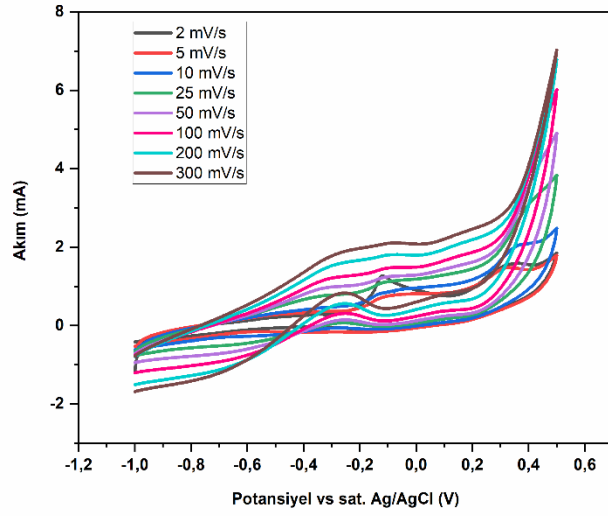
Şekil 5.8. Pt döngü sayısı

Şekil 5.8'deki grafik en uygun Pt döngü sayısının 5 döngülü olmaktadır. Kaplamanın bakır çubuk üzerindeki pasta üzerine ince bir kaplama oluşturur. Ele edilen elektrotlar bir sonraki aşamada tekrar kullanılır.



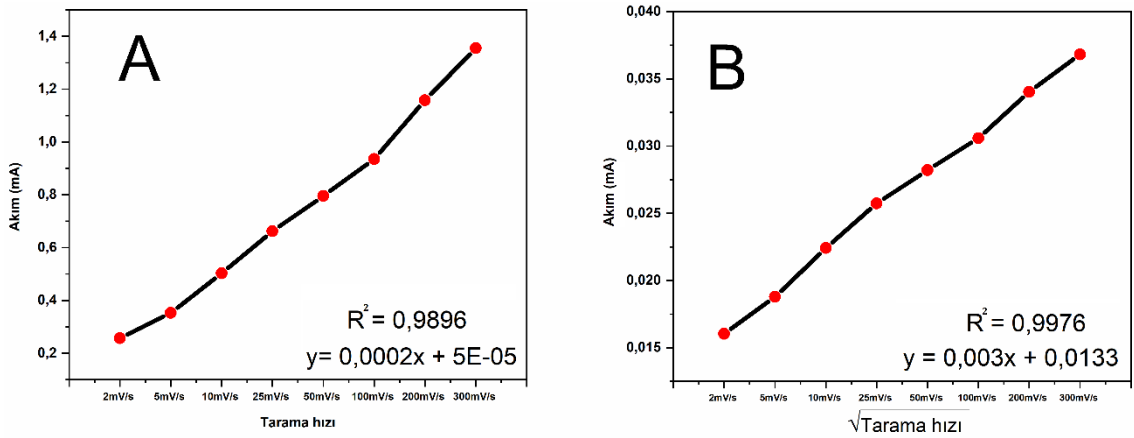
Şekil 5.9. KOH derişiminin formaldehit yanıtına etkisi

Şekil 5.9'daki grafikte en uygun KOH çözeltisinin mollar derişimine bağımlılığı gösterilmiştir. Derişim 0.1'dan 1.0M'a doğru arttırıldığında akımın arttığı görülmüştür. Formaldehit sulu çözeltelerde farklı formlara sahip olabilmektedir. Baz derişimi arttıkça elektro aktif tür baskın hale gelmektedir. Bu durum akım değerindeki artışa neden olmaktadır. Öte yandan, destek elektrolitin derişimi arttıkça elektrot yüzeyinde oluşan çift katman kalınlığı artmaktadır. Bu durum kapasitif akımı artırır ve belli derişimden sonra akımda azalma görülmesine neden olmaktadır.

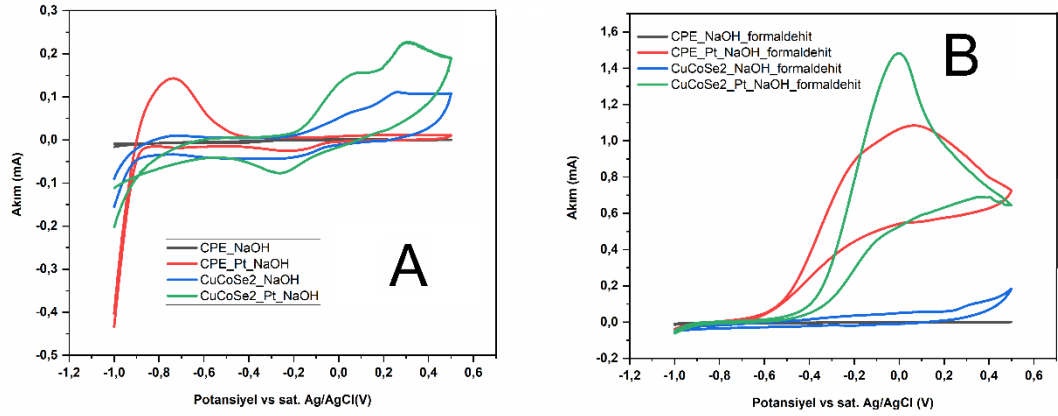


Şekil 5.10. Tarama hızları

Şekil 5.10'daki grafikte Döngüsel voltammetri tekniği kullanılarak tarama hızının formaldehitin yükseltgenme akımına etkisi incelenmiştir. Burada tarama hızı arttıkça yükseltgenme akımının arttığı görülmektedir. Elde akım değerleri, tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 5.11B'de görüldüğü üzere en iyi doğrusallık tarama hızının kareköküne karşı elde edildiğinden formaldehit yükseltgenmesinin difüzyon kontrollü bir süreç olduğu görülmektedir.



Şekil 5.11. a) Yüzey kontrollü b) Difüzyon kontrollü



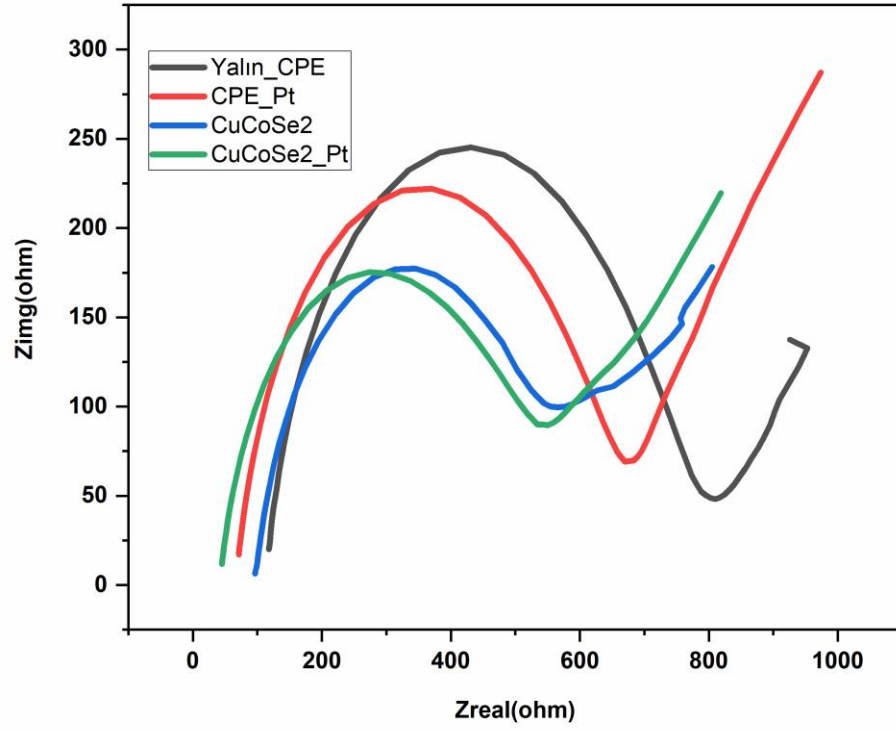
Şekil 5.12. Elektrotların NaOH ortamında a) zemin, b) formaldehit değişimleri

Şekil 5.12'deki grafikte oluşturulan 4 tip elektrotun 50mL beherde 0,1M NaOH ortamında döngüsel voltammetri yöntemiyle ölçümler alındı. Elektrotlara Pt kaplamada değişiklikler belirgindir. Şekil 5.12'deki grafikte 1mL formaldehit eklenerek tekrarlandı. Burada yalın elektrodun yanıtının çok düşük olduğu görülmektedir. CuCoSe₂ eklenerek hazırlanan elektrodun ise yanıtının yaklaşık 0.25 mA yanıt verdiği görülmektedir. Yalın elektroda 5 döngü Pt kaplanarak hazırlanan elektrotta formaldehitin yükseltgenmesi 0 V'da görülmektedir ve 1 mA'lık pik akımı elde edilmiştir. Öte yandan, CuCoSe₂ ile hazırlanan elektrot Pt ile kaplandığında yükseltgenme piki -0.1 V'a kaymış ve pik akımı 1.4 mA'e çıkmıştır. Bu durum, hazırlanan elektrodun elektrokatalitik özelliklerinin çok iyi olduğunu göstermektedir.

5.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

5.4.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi değerleri

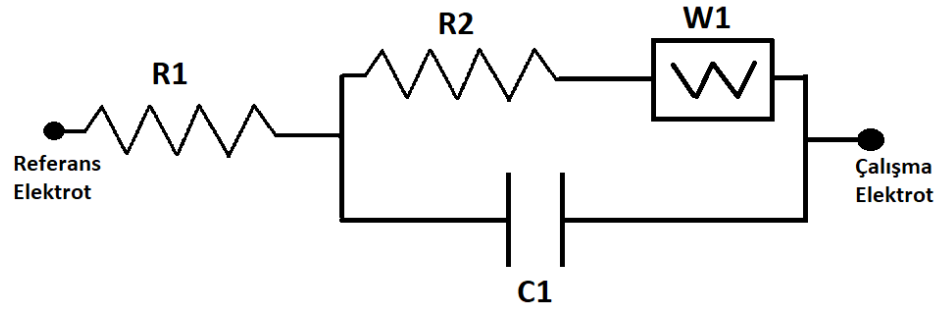
EIS analizince Gamry markalı potansiyostat değerlerini ölçümünden sonra yazılım üzerinden bode ve nyquist diyagramı oluşur. Şekil 5.13'de Nyquist diyagramı görülmektedir. Şekil 5.14'de eş değer devre modelinde R1 çözeltinin direnci, C1 ve R2 elektrotların devre elemanıdır. W ise 45° eğimde tanımlanır. Tablo 5.1'de 4 tip hazırlanan elektrotların devre elemanlarının değerleri göstermektedir.



Şekil 5.13. Nyquist diyagram değerleri

Tablo 5.1. Devre elemanlarının değeri

	R1(ohm)	R2(ohm)	C1(F)	W1(S*s ^{1/2})
Yalin CPE	127,8	6,04E+02	2,34E-07	1,97E-03
CPE/Pt	77,82	520,2	2,87E-07	1,22E-03
CuCoSe ₂	103,5	389,7	1,62E-06	1,48E-03
CuCoSe ₂ /Pt	50,48	216,9	4,54E-07	1,29E-03



Şekil 5.14. Eşdeğer devre modeli

6. SONUÇLAR

Karbon pasta ve hidrotermal yöntemle üretilen CuCoSe_2 tozu ile üretilen elektrotlar kullanıldı. Elektrotlar 4 tip (CPE, CPE_Pt, CuCoSe_2 , CuCoSe_2 _Pt) olarak hazırlandı. Gamry markalı potansiyostatın referans ucuna gümüş elektrodu, çalışma ucuna deneyde gözlemleyeceğimiz 4 tip elektrot ve yardımcı ucuna platin tel bağlandı. Deneyde boyunca CuCoSe_2 yüzde (%) miktarını %10, Pt döngü sayısını 5 döngü, KOH değerini 1,0 M KOH ve tarama hızını 2mV/s en ideal sonuçlar olarak bulundu. Parametreler belirlendikten sonra NaOH ortamında değişimi, NaOH ortamında formaldehit değişimi, KOH ortamında değişimi, KOH ortamında formaldehit değişimi, KOH ortamında oksijen değişimi incelendi. EIS analizi yapılarak eş değer devre modeli oluşturularak değerler belirlendi. Deney süresince elde edilen değerler grafik üzerine aktarıldı. Yapısal karakterizasyonunda XRD, SEM, XPS ve TGA analizleri yapıldı.

KAYNAKLAR

- Aliyev, A., Majidzade, V., Eminov, S., Guliyev, J., and Babanly, D. (2016) "Electrochemical deposition of thin films of cadmium chalcogenides", *Azerbaycan Kimya Jurnalı*, 140-154.
- Andrienko, D. "Cyclic Voltammetry", https://www2.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/cyclic_voltammetry.pdf, Son erişim tarihi: 07.06.2022.
- Ata Scientific Instruments, " Taramalı Elektron Mikroskobu", <https://www.atascientific.com.au/sem-imaging-applications-practical-uses-scanning-electron-microscopes/> , Son erişim tarihi: 02.08.2022.
- Atangana, A., and Akgül, A. (2020) "Can transfer function and Bode diagram be obtained from Sumudu transform", *Alexandria Engineering Journal*, 1971-1984.
- Berthomieu, C., and Hienerwadel, R. (2009) "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy", *Photosynth Res.*, 157–170.
- Bertok, T., Lerencova, L., Chocholova, E., and Jane, E. (2019) "Electrochemical Impedance Spectroscopy Based Biosensors: Mechanistic Principles, Analytical Examples and Challenges towards Commercialization for Assays of Protein Cancer Biomarkers", *ChemElectroChem*, 989-1003.
- Bonard, J.-M., Dean, K., Coll, B., and Klinke, C. (2002) "Field Emission of Individual Carbon Nanotubes in the Scanning Electron Microscope", *Physical Review Letters*, 1-4.
- Bunaciu, A., Udriștioiu, E., and Aboul-Enein, H. (2015) "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 289-299.
- Chang, B.-Y., and Park, S.-M. (2010) "Electrochemical Impedance Spectroscopy", *The Annual Review of Analytical Chemistry*, 207-229.
- Chemistnotes, " XPS şeması ", <https://chemistnotes.com/physical/x-ray-photoelectron-spectroscopy-principle-instrumentation-application/>, Son erişim tarihi: 18.05.2022.
- Chemistry libretexts. " FTIR şeması ", https://chem.libretexts.org/Courses/Howard_University/Howard%3A_Physical_Chemistry_Laboratory/14._Fourier_Transform_Infrared_Spectroscopy_%28FTIR%29 , Son erişim tarihi: 05.07.2022
- Ciucci, F. (2019) "Modeling electrochemical impedance spectroscopy" *ScienceDirect*, 132–139.
- Cornaby, S., Reyes-Mena, A., Moody, P., and Hughes, T. (2002) "Simultaneous XRD/XRF with low-power X-ray tubes", *JCPDS-International Centre*, 34-40.

- Cruz-Manzo, S., and Greenwood, P. (2020) "Frequency Transition from Diffusion to Capacitive Response in the Blocked-Diffusion Warburg Impedance for EIS Analysis in Modern Batteries", *Electrochemical Society*, 1-36.
- Daud, W., Rosli, R., Majlan, E., and Hamid, S. (2017) "PEM fuel cell system control: A review" *Renewable Energy*, 620-638.
- Denuault, G., Mirkin, M., and Bard, A. (1991) "Direct determination of diffusion coefficients by chronoamperometry at microdisk electrodes", *J. Electroanal. Chem*, 27-38.
- Deo, S., Singh, A., Deshmukh, L., and Susan, H. (2015) "Metal Chalcogenide Nanocrystalline Solid Thin Films", *Journal of Electronic Materials*, 4098-4127.
- Du, Z., Yang, S., Li, S., and Lou, J. (2020) "Conversion of non-van der Waals solids to 2D transition-metal chalcogenides", *Nature*, 492-493.
- Emiroğlu, Ç. (2014) "4-Metoksifenol grubu içeren bazı schiff bazı bileşiklerin kristal yapısı ve moleküler özelliklerinin belirlenmesi", *Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Giresun.
- Ermrich, M., and Oppen, D. (2013) "X-Ray powder diffraction", *PANalytical*, 1-92.
- European Medical. " Fotoelektrik etki ", <https://www.europeanmedical.info/emission-tomography/interaction-of-photons-with-matter.html> , Son erişim tarihi: 05.07.2022.
- Fadlelmoul, A., Pinho, D., Carvalho, V., and Catarino, S. (2022) "Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy to Analyse Human Blood over the Last 20 Years: A Review towards Lab-on-a-Chip Devices", *Micromachines*, 1-20.
- Farag, N.M., Deyab, M.A., El-naggar, A.M., and Aldhafiri, A.M. (2021) " Exploring the functional properties of CuCo₂O₄/CuS nanocomposite as improved material for supercapacitor electrode", *Journal of Materials Research and Technology*, 1415-1426.
- Gavrilenko, V., Novikov, Y., Rakov, A., and Todua, P. (2008) "Measurement of the parameters of the electron beam of a scanning electron microscope", *SPIE Digital Library*, 1-11.
- Gueshi, T., Tokuda, K., and Matsuda, H. (1978) "Chropotentiometry and chronoamperometry at model electrodes", *J. Electroanal. Chem*, 247-260.
- Hang, W., and Zhang, J. (2019) "Enhanced electrochemical performance of hollow Cu-Co selenide for hybrid supercapacitor applications", *Springer Nature*, 2011-2020.

- Haz , A., Jablonsky, M., Orsagova, A., and Surina, I. (2013) "Determination of temperature regions in thermal degradation of lignin", *Conference Paper*, 21-23.
- Heine, T. (2015) "Transition Metal Chalcogenides: Ultrathin Inorganic Materials with", *American Chemical Society*, 65-72.
- Keller, R., and Geiss, R. (2012) "Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope", *Journal of Microscopy*, 245-251.
- Komarneni, S. (1992) "Nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, 1219-1230.
- Korin, E., Froumin, N., and Cohen, S. (2017) "Surface Analysis of Nanocomplexes by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)", *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 882–889.
- Köksal, F., and Köseoğlu, R. (2019) Nanobilim ve Nanoteknoloji 2nd ed., *Nobel yayınları*, Ankara, 120-125.
- Lateef, A., and Nazir, R. (2017) "Metal Nanocomposites: Synthesis, Characterization and their Applications", *Science and applications of Tailored Nanostructures*, 239-256.
- Li, P., and Tang, Q. (2016) "Highly transparent metal selenide counter electrodes for bifacial dyesensitized solar cells", *Journal of Power Sources*, 43-48.
- Lucia, U. (2014) "Overview on fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 164–169.
- Mane, R., and Lokhande, C. (2000) "Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films", *Materials Chemistry and Physics*, 1-31.
- Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O., and Kis, A. (2017) "2D transition metal dichalcogenides", *Nature Reviews Materials*, 1-15.
- Matthews, P., McNaughten, P., Lewis, D., and O'Brien, P. (2013) "Shining a Light on Transition Metal Chalcogenides for Sustainable Photovoltaics" *Royal Society of Chemistry*, 1-10.
- Mei, B.-A., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B., and Pilon, L. (2018) "Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices", *Physical Chemistry*, 194-206.
- Monceau, P., Renard, M., Richard, J., Saint-lager, M., and Wang, Z. (1985) "Non-Linear Response of Transition Metal Tri- and Tetra Chalcogenides", *Taylor & Francis*, 39-46.
- Mosiori, C., Maera, J., Njoroge, W., Shikambe, T., Munji, M., and Magare, R. (2015) "Modeling Transfer of Electrons between Energy States of an Electrolyte and CdS Thin Films using Gerischer Model", *Engineering International*, 35-44.

- Murray-Smith, D. (2019) "A Review of Developments in Electrical Battery, Fuel Cell and Energy Recovery Systems for Railway Applications A Report for the Scottish Association for Public Transport", *ResearchGate*, 1-32.
- Palmero, P. (2015) "Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods", *Nanomaterials*, 656-696.
- Peroff, A. "EIS BASICS", <https://pinersearch.com/shop/kb/theory/eis-theory/eis-basics/> Son erişim tarihi: 24.02.2022.
- Retter, U., and Lohse, H. (2010) "Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Springer*, 159-177.
- Saha, S., Johnson, M., Altayaran, F., Wang, Y., Wang, D., and Zhang, Q. (2020) "Electrodeposition Fabrication of Chalcogenide Thin Films for Photovoltaic Applications", *Electrochem*, 286–321.
- Sarkar, A. S., and Stratakis, E. (2020) "Recent Advances in 2D Metal Monochalcogenides", *Advanced Science News*, 1-36.
- Soonmin, H., & Anand, T. S. (2015) "A Review of Chalcogenide Thin Films for Solar Cell Applications", *Indian Journal of Science and Technology*, 67499.
- Pine research. "Nyquist diyagramı ve devre modeli ", " Bode Diyagramı ve devre modeli ", <https://pinersearch.com/dev/shop/kb/theory/eis-theory/eis-data-plotting/> Son erişim tarihi: 07/05/2019.
- Stevie, F., and Donley, C. (2020) "Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy", *J. Vac. Sci. Technol.*, 1-20.
- Thamaphat, K., Limsuwan, P., and Ngotawornchai, B. (2008) "Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM", *Kasetsart J.*, 357 - 361.
- Tian, Z., Zhao, Z., Wang, X., Chen, Y., Li, D., Linghu, Y., and Wang, C. (2021) "A high-performance asymmetric supercapacitorbased (CuCo)Se₂/GA cathode and FeSe₂/GA anode with enhanced kinetics matching", *The Royal Society of Chemistry*, 6489–6498.
- Venezia, A. (2003) "X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization", *Catalysis Today*, 359–370.
- Wang, F., Shifa, T., Yu, P., He, P., and Liu, Y. (2018) "New Frontiers on van der Waals Layered Metal Phosphorous Trichalcogenides", *Advanced Functional Materials*, 1-24.
- Winey, K., and Vaia, R. (2007) "Polymer Nanocomposites", *Mrs Bulletin*, 314-322.
- Woods-Robinson, R., Han, Y., Zhang, H., and Ablekim, T. (2020) "Wide band gap chalcogenide semiconductors", *ResearchGate*, 1-98.
- Wróblewski, R., and Ceran, B. (2016) "Thermogravimetric analysis in the study of solid fuels", *E3S Web of Conferences*, 1-6.

- Wu, L. (2019) "Transition metal chalcogenide based functional materials for renewable energy conversion", *Technische Universiteit Eindhoven*, 1-195.
- Yavuz, E., Özdokur, K.V., Çakar, İ., Koçak, S., Ertas, F.N., (2015) "Electrochemical Preparation, Characterization of Molybdenum-Oxide/ Platinum Binary Catalysts and Its Application to Oxygen Reduction Reaction in Weakly Acidic Medium ", *Electrochimica Acta*, 72-80.
- Zhao, B., Liu, J., Xu, C., Feng, R., Sui, P., Luo, J.-X., and Fu, X.-Z. (2021) "Interfacial engineering of Cu₂Se/Co₃Se₄ multivalent hetero-nanocrystals for energy-efficient electrocatalytic co-generation of value-added chemicals and hydrogen", *Applied Catalysis B: Environmental*, 285.
- Zonneville, A., Vantol, R., and Liv, N. (2013) "Integration of a high-NA light microscope in a scanning electron microscope", *Journal of Microscopy*, 58-70.

