



**T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**NİKEL BORAT BİLEŞİKLERİNİN SUYUN YÜKSELTGENMESİ
ALANINDA ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Semra ENEZ

**Danışman
Doç. Dr. Emine ÜLKER**

**RİZE
2022**

KABUL VE ONAY

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında, Doç. Dr. Emine ÜLKER danışmanlığında, Semra ENEZ tarafından hazırlanan *Nikel Borat Bileşiklerinin Suyun Yükseltgenmesi Alanında Elektrokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi* adlı bu tez çalışması, 18/07/2022 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı, Adı Soyadı

İmza

Başkan

: Prof. Dr. Oktay TORUL

Üye

: Doç. Dr. Emine ÜLKER

Üye

: Doç. Dr. Ferdi KARADAŞ

ETİK BEYAN

Kimya Tezli Yüksek Lisans Programından mezun olmak üzere teslim ettiğim “Nikel Borat Bileşiklerinin Suyun Yükseltgenmesi Alanında Elektrokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi” adlı tezim, bilim ve araştırma etiği prensiplerine riayet edilerek tarafımdan yazılmıştır.

Tez çalışmamda, başka kaynaklardan aktarılan bütün bilgi ve alıntılar, Enstitünüz Tez Yazım Kılavuzuna uygun olarak açıkça gösterilmiştir. Kaynağı gösterilenler dışında kalan bütün bilgiler uygun araştırma yöntemi kullanılarak tarafımdan edinilmiş ve esere bu şekilde yansıtılmıştır. Şahsıma ait olmayan hiçbir bilgi, kasıt veya kusurlar, şahsıma aitmiş gibi gösterilmemiştir. İnternet kaynakları dâhil, sahibine/kaynağına atıf yapılmaksızın hiçbir bilgi kullanılmamıştır. Aksinin ortaya çıkması halinde doğacak bütün hukuki, idari, akademik ve etik sorumluluk tarafıma ait olacaktır. Eserin tesliminden sonra herhangi bir zamanda, bilim etiğine aykırılık tespit edilmesi ve / veya eserimle ilgili intihal veya intihal şeklinde anlaşılabilecek bir durumun ortaya çıkması halinde; Üniversiteniz ve eğitim kadronuzun hiçbir şekilde sorumlu tutulmayacağını hür irademle kabul, beyan ve taahhüt ederim.

18/07/2022

Semra ENEZ

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılmasını öneren ve çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan, bilgi, tecrübe ve hoşgörüsüyle bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Emine ÜLKER'e,

Tezin laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan, Dr. Sara Samuei ve Veysel Karani KONUKSEVER'e,

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren sevgili ANNEM'e, ABLAM'a ve ABİM'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu Yüksek Lisans Tezi TÜBİTAK tarafından 119Z083 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Semra ENEZ

2022/RİZE

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	I
ETİK BEYAN.....	II
ÖN SÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
TÜRKÇE ÖZET	VII
ABSTRACT.....	VIII
KISALTMALAR.....	IX
TABLolar LİSTESİ.....	XI
ŞEKİLLER LİSTESİ	XII
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	2
1.1. Literatür Özet	2
1.1.1. Bor	2
1.1.2. Boratlar	4
1.1.3. Ortoboratlar	5
1.2. Katalitik Uygulamalar	6
1.2.1. Yapay Fotosentez	6
1.2.2. Suyun Ayrıştırılması.....	7
1.2.3. Suyun Yükseltgenmesinde Kullanılan Elektrokatalizörler.....	9
1.2.3.1. Geçiş Metal Oksitler	10
1.2.3.2. Metal boratlar	11
1.2.4. Metal Boratla Yapılan Çalışmalar	12
1.2.5. Elektrokatalizörün OER Performansının Değerlendirilmesi.....	21
1.2.6. Elektrokimyasal Yöntemler.....	23
1.2.6.1. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	23
1.2.6.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)	24
1.2.6.3. Kronopotansiyometri (CP)	25
1.2.6.4. Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS).....	26
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	28

2.1. Materyal	28
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeler	28
2.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	28
2.1.3. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	29
2.2. Yöntem.....	30
2.2.1. Katı Hal Sentezi.....	30
2.2.2. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması	30
2.2.2.1. FTO Modifiye Çalışma Elektrodunun Hazırlanması	31
2.2.2.2. CC Modifiye Çalışma Elektrodunun Hazırlanması	32
2.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler.....	32
2.2.3.1. Dönüşümlü Voltametri.....	32
2.2.3.2. LSV	33
2.2.3.3. Çift Tabaka Kapasitans Hesabı	33
2.2.3.4. Tafel Eşitliği ve Tafel Eğimi.....	33
2.2.3.5. Aşırı potansiyel (overpotential), (η).....	33
2.2.3.6. Katalizörlerin Kararlılık Testi	34
2.2.3.7. EIS Ölçümleri.....	34
2.3. Bulgular.....	35
2.3.1. Katı-Hal Yöntemi ile Sentezlenen Metal Borat Bileşiklerinin Karakterizasyonu	35
2.3.1.1. Toz X-Işını Kırınım (XRD) Çalışmaları	35
2.3.1.2. FT-IR Analizi	39
2.3.1.3. ICP-OES ile Element Analizi.....	41
2.3.1.4. SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumları.....	42
2.3.2. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	44
2.3.2.1. Metal borat @FTO elektrot ile yapılan çalışmalar.....	44
2.3.2.2. Metal borat @CC elektrot ile yapılan çalışmalar.....	49
2.3.2.3. NiCo ₂ (BO ₃) ₂ Katalizörü ve CNT ile hibrit Materyal Hazırlanması	54
2.3.2.3.1. NiCo ₂ (BO ₃) ₂ _CNT@CC Hibrit Materyal ile CP Testi.....	59

2.3.2.3.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	
Çalışmaları	61
2.3.2.3.3. NiCo ₂ (BO ₃) ₂ _CNT@CC Hibrit Elektrodunun	
Post-Karakterizasyonu	61
3. TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	63
3.1. Sonuç.....	63
3.2. Öneriler	65
KAYNAKÇA.....	66



Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ana Bilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı

Tez Türü : Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Doç. Dr. Emine ÜLKER

Hazırlayan : Semra ENEZ

Yıl : 2022

Sayfa Sayısı : 72

ÖZET

NİKEL BORAT BİLEŞİKLERİNİN SUYUN YÜKSELTGENMESİ ALANINDA ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Fosil-temelli yakıtların sınırlı olması ve çevreye karşı olumsuz etkilerinden dolayı, alternatif enerji kaynaklarına yönelmek zorunluluk olarak görülmektedir. Hidrojen, yüksek enerji yoğunluğundan dolayı iyi bir alternatif olarak görülmektedir. Hidrojen üretimindeki araştırmalar son zamanlarda suyun ayrıştırılması için uygun maliyetli ve dayanıklı heterojen katalizörlerin geliştirilmesine yönelmiştir. Oksit olmayan kobalt bazlı su yükseltgeme elektrokatalizörleri, hem asidik hem de bazik ortamlarda kararlı olduklarından son zamanlarda dikkat çekmiştir.

Bu çalışmada, Kotoite kristal yapısına sahip kararlı $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ olmak üzere dört nikel borat bileşiği katı hal yöntemi ile sentezlendi. Sentezlenen bileşikler toz XRD, XPS, FT-IR, ICP-OES ve SEM-EDX yöntemleri ile karakterize edildi. Bu bileşikler, elektrokimyasal su yükseltgeme katalizörleri olarak ilk kez kullanıldı. Bu bileşiklerin elektrokatalitik aktiviteleri; FTO elektrot üzerinde üç farklı pH çözeltisinde, CC elektrot üzerinde 1 M KOH çözeltisinde ve son olarak aktivitesi en yüksek çıkan $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ ve CNT ile hibrit materyal hazırlanarak CC elektrot üzerinde 1 M KOH çözeltisinde olmak üzere üç aşamada incelendi;

Anahtar Kelimeler: Nikel borat, Kotoite, Elektrokatalizör, Suyun yükseltgenmesi, oksijen oluşumu

Recep Tayyip Erdogan University Institute of Graduate Studies

Department : Department of Chemistry

Thesis Type : Master Thesis

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Emine ÜLKER

Author : Semra ENEZ

Year : 2022

Pages : 72

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF NICKEL BORATE COMPOUNDS FOR WATER OXIDATION

Due to the limited availability of fossil-based fuels and their negative impact on the environment, alternative energy sources are seen as a necessity. Hydrogen is seen as a good alternative due to its high energy density. Research on hydrogen production has recently been directed to the development of cost-effective and durable heterogeneous catalysts for water splitting. Non-oxide cobalt-based water oxidation electrocatalysts have attracted attention recently because they are stable in both acidic and basic environments.

In this study, four nickel borate compounds with Kotoite crystal structure, stable $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ and $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$, were synthesized by solid state method. The synthesized compounds were characterized by powder XRD, XPS, Infrared, ICP-OES and SEM-EDX methods. These compounds were used for the first time as electrochemical water oxidation catalysts. The electrocatalytic activities of these compounds were investigated in three stages including: in three different pH solutions on the FTO electrode; in 1 M KOH solution on the CC electrode and finally, hybrid material was prepared with $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$, which had the highest activity and CNT on the CC electrode in 1 M KOH solution.

Keywords: Nickel borate, Kotoite, Electrocatalyst, water oxidation, oxygen evolution

KISALTMALAR

Ag/AgCl	: Gümüş / Gümüş Klorür Referans Elektrodu
b	: Tafel eğimi
CC	: Karbon Kumaş
C _{dl}	: Çift Tabaka Kapasitans
CNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
CP	: Kronopotansiyometri
C _s	: Spesifik Kapasitansı
CV	: Dönüşümlü Voltametri
E ₁	: Başlangıç Potansiyeli
E _{1/2}	: Yarım dalga potansiyeli
E ₂	: Son Potansiyel
E _a	: Anodik Potansiyel
ECSA	: Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
E _k	: Katodik Potansiyel
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
FTO	: Flor katkılı Kalay Oksit
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
GO	: Grafen Oksit
HCl	: Hidroklorik Asit
HER	: Hidrojen oluşum reaksiyonu
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
ITO	: İndiyum kalay oksit
j	: Akım yoğunluğu
KNO ₃	: Potasyum Nitrat
KOH	: Potasyum Hidroksit
KPi	: Potasyum fosfat tamponu çözeltisi
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
LUMO	: En düşük boş moleküler orbitali

OER	: Oksijen oluşum reaksiyonu
Pt	: Platin
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TOF	: Devir Sayısı
WOC	: Su Yükseltgeme Katalizörleri
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını Kırınım
η	: Aşırı Potansiyel



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1. Bor minerallerin gösterimi	3
Tablo 2. Kotoite yapılarının sentezi için deneysel koşullar	31
Tablo 3. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri	36
Tablo 4. $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri	37
Tablo 5. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri	37
Tablo 6. $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{BO}_5$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri	38
Tablo 7. $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri	38
Tablo 8. Kotoite yapılarının a,b,c birim hücre parametreleri	39
Tablo 9. FTIR Spektrum Verileri	41
Tablo 10. Metal borat bileşiklerine ait ICP-OES verileri	41
Tablo 11. EDS spektrumlarından elde edilen sonuçlar ile beklenen element yüzdelерinin karşılaştırılması	43
Tablo 12. Bileşiklerinin pH 14'te elektrokatalitik performanslarının karşılaştırılması	47

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Dünya bor rezervinin yayılımı.....	3
Şekil 2. a) metaborat, b) tetraborat ve c) pentaborat yapıları	4
Şekil 3. Bor oksijen bileşiklerinin farklı yapıları a) ortoboratlar, b)piroboratlar, c) metaboratlar	5
Şekil 4. a) Kotoite kristal yapısı ve b) Kotoite minerali	6
Şekil 5. Yapay fotosentezin şematik gösterimi.....	7
Şekil 6. Suyun Elektrolizi	8
Şekil 7. Elektrokimyasal olarak biriktirilmiş CoPi filminin sem görüntüsü.....	10
Şekil 8. γ -NiOOH'in kristal yapısı	11
Şekil 9. Borat elektroliti kullanılarak elde edilen kobalt-temelli ince film içerisindeki nano kümelerin gösterimi (Kırmızı küme: oksijen, mavi küme: kobalt).....	12
Şekil 10. (a ve b) NiO/CC ve (c ve d) Ni-Bi/CC elektrotlarının SEM görüntüsü	14
Şekil 11. a) NiCo ₂ S ₄ /CC ve b) Ni-Co-Bi/CC elektrotların SEM görüntüsü.....	15
Şekil 12. Fe-Co ₃ O ₄ @Fe-Co-Bi/CC, Co ₃ O ₄ - türetilmiş katalizör, RuO ₂ /CC ve CC elektrotlarının 5 mV s ⁻¹ tarama hızı ile alınan doğrusal taramalı voltammogramları.....	15
Şekil 13. Ni ₂ P/CC ve Ni-Bi-Pi/CC elektrotlarının SEM görüntüleri ve katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması	16
Şekil 14. Fe-Pi-Bi/CC elektrodun OER'de kullanılması	16
Şekil 15. Co-Bi NS/G katalizör sentezinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 16. İndirgeme işlemi yoluyla grafen levhalar üzerinde oluşturulan Ni-Bi nanoparçacıklarının elde edilmesinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 17. Üç boyutlu nikel bor oksit/grafen (Ni-Bi/G) sandviç heteroyapısının sentezine ilişkin şematik gösterim	19
Şekil 18. Co ₃ (BO ₃) ₂ 'nin kristal yapısı	20
Şekil 19. a) Borat katkılı α -Ni(OH) ₂ nano tabakaları yapısı ve b) katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması	20
Şekil 20. Co-Bi NA/Ti katalizörünün üretiminin şematik gösterimi.....	21
Şekil 21. Co-Bi NA/CC elektrotunun SEM görüntüsü ve katalitik aktivitesinin karşılaştırılması.....	21

Şekil 22. a) Potansiyel- zaman b) Akım-potansiyel grafikleri.....	24
Şekil 23. LSV’ de a) Potansiyel-zaman b) Akım-potansiyel grafikleri	25
Şekil 24. CP’de a) uygulanan akım-zaman b) Potansiyel-zaman grafiği	26
Şekil 25. Çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve çift-tabaka kapasitans (C_{dl}) içeren bir elektrokimyasal hücre için Randles-Ershler eşdeğer devresi.	26
Şekil 26. EIS Şekilleri a) Nyquist b) Bode c) Bode faz.....	27
Şekil 27. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücre	29
Şekil 28. $Ni_3(BO_3)_2$ (pembe), $Ni_2Co(BO_3)_2$ (mavi), $NiCo_2(BO_3)_2$ (kırmızı) bileşiklerine ait XRD grafiği. Ayrıca $Co_3(BO_3)_2$ ait XRD grafiği de karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla verilmiştir.....	35
Şekil 29. $Ni_xMn_{(3-x)}BO_5$ bileşiğine ait XRD grafiği	35
Şekil 30. $Ni_2Cu(BO_3)_2$ bileşiğine ait XRD grafiği.....	36
Şekil 31. $Ni_3(BO_3)_2$, $Ni_2Co(BO_3)_2$ ve $NiCo_2(BO_3)_2$ bileşiklerine ait FTIR spektrumu.....	40
Şekil 32. $Ni_xMn_{(3-x)}BO_5$ ve $Ni_2Cu(BO_3)_2$ bileşiklerine ait FTIR spektrumu	40
Şekil 33. $Ni_3(BO_3)_2$ bileşiğine ait SEM görüntüsü (a) ve EDS spektrumu (b).....	42
Şekil 34. $Ni_2Co(BO_3)_2$ bileşiğine ait SEM görüntüsü (a) ve EDS spektrumu (b)	42
Şekil 35. $NiCo_2(BO_3)_2$ bileşiğine ait SEM görüntüsü (a) ve EDS spektrumu (b)	42
Şekil 36. $Ni_xMn_{(3-x)}BO_5$ bileşiğine ait SEM görüntüsü (a) ve EDS spektrumu (b)	43
Şekil 37. $Ni_2Cu(BO_3)_2$ bileşiğine ait SEM görüntüsü (a) ve EDS spektrumu (b)	43
Şekil 38. $Ni_3(BO_3)_2$, $Ni_2Co(BO_3)_2$, $NiCo_2(BO_3)_2$ ve $Ni_2Cu(BO_3)_2$ kaplı FTO elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması; a) pH 1, b) pH 7, c) pH 14. d) belirtilen elektrotlar ile pH 14’te doğrusal taramalı voltamogramdan elde edilen Tafel eğimi	45
Şekil 39. $Ni_2Co(BO_3)_2@FTO$ elektrot ile pH 7 KPi çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltammogram. İç grafik: 1.2 – 1.8 V arası yakın gösterimi.	46
Şekil 40. $NiCo_2(BO_3)_2@FTO$ elektrot ile pH 7 KPi çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltammogram. İç grafik: 1.2 – 1.7 V arası yakın gösterimi.	46

Şekil 41. a) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$ elektrot ile 1 M KOH çözeltisinde non-Faradayik bölgede farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar, b) 1.25 V'da anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkının ($\Delta j = j_a - j_k$), tarama hızına karşı grafiği. $C_{dl} = 1.61 \text{ mF cm}^{-2}$	47
Şekil 42. a) $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$ elektrotları ile 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda alınan kronopotansiyometri ölçümlerinin karşılaştırılması (1 M KOH çözeltisi, pH 14) b) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$ elektrot ile CP ölçümlerinden önce ve sonra alınan LSV karşılaştırılması	48
Şekil 43. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (kırmızı), $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (mavi) ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (siyah) elektrot ile 1 M KOH çözeltisinde alınan a) dönüşümlü voltamogramların b) doğrusal taramalı voltammogramların karşılaştırılması.	50
Şekil 44. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (siyah), $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (kırmızı) ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (mavi) elektrotları ile pH 14'te doğrusal taramalı voltamogramdan elde edilen Tafel eğimleri	51
Şekil 45. a) $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ b) $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve c) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ elektrotları ile 1 M KOH çözeltisinde non-Faradayik bölgede farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar, d) Anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkının ($\Delta j = j_a - j_k$), tarama hızına karşı grafiği.	52
Şekil 46. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ elektrodu ile 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda alınan kronopotansiyometri ölçümü (1 M KOH çözeltisi, pH 14)	53
Şekil 47. Deney öncesi ve sonrası alınan için XPS spektrumları Co2p için a) $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, b) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$, c) $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ ve Ni2p için d) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$, e) $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ f) $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$	54
Şekil 48. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}@\text{CC}$ elektrotlarına ait XRD grafiği.	55
Şekil 49. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ (siyah) ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}$ (kırmızı) için a) Ni2p, b) Co2p sinyallerinin XPS profilleri	56
Şekil 50. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}@\text{CC}$ elektrotları ile 1 M KOH çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (v : 50 mV s^{-1})	57
Şekil 51. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}@\text{CC}$ elektrotları ile pH 14'te doğrusal taramalı voltamogramdan elde edilen Tafel eğimleri	58

Şekil 52. a) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ b) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}@\text{CC}$ elektrotları ile 1 M KOH çözeltisinde non-Faradayik bölgede farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar c) Anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkının ($\Delta j = j_a - j_k$), tarama hızına karşı grafiği.	59
Şekil 53. a) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}@\text{CC}$ elektrotları ile 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda alınan kronopotansiyometri ölçümlerinin karşılaştırılması (1 M KOH çözeltisi, pH 14) b) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}@\text{CC}$ elektrot ile CP ölçümlerinden önce ve sonra alınan LSV karşılaştırılması	60
Şekil 54. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}@\text{CC}$ ile 1 M KOH çözeltisinde 0,290 V aşırı potansiyelde kaydedilen Nyquist grafiğinin karşılaştırılması	61
Şekil 55. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}@\text{CC}$ hibrit elektroduna ait CP testinden önce ve sonra alınan XRD grafiğinin karşılaştırılması. Ayrıca CC elektrot ve CNT'ye ait XRD grafiği de karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla verilmiştir.....	62

GİRİŞ

Günümüzde en önemli sorunlardan bir tanesi çevresel kirliliğe yol açan ve kaynakları tükenen fosil yakıta olan bağımlılığı azaltmak için temiz enerji ihtiyacıdır. Bu bağlamda, hidrojenin yüksek enerji yoğunluğu (143 MJ/kg) göz önüne alındığında, hidrojen bazlı yakıtlar, atık içermeyen temiz ve yenilenebilir enerji türü için en umut verici alternatiflerden biridir. Hidrojen eldesinin bir yolu elektrokimyasal olarak suyun ayrıştırılmasıdır. Suyun ayrıştırılmasında yarı reaksiyon olan su yükseltgenmesi yavaş kinetiği ve yüksek aşırı potansiyelinden dolayı diğer yarı reaksiyona göre daha kritik bir basamaktır. Bu amaçla suyun yükseltgenmesinde kullanılacak katalizör arayışı son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmaların odak noktası metal oksitler olsa da metal oksitlerin bazı dezavantajlarından dolayı, daha kararlı ve daha aktif yapılar da araştırılmaktadır.

Metal borat yapıları suyun yükseltgenerek oksijen oluşum reaksiyonunda kullanılan bir diğer yapı grubudur. Yapılan çalışmaların birçoğu amorf yapılı metal boratlar üzerine yoğunlaşmakta ve katalizörlerin net yapısı tam olarak bilinmemektedir. Kristal yapılı metal borat bileşiklerinin incelenmesi ise yapı hakkında bilgi vermesi açısından birkaç avantaja sahiptir: i) katalitik merkezin yapısı belirlenebilir ve ii) karakterizasyon çalışmaları ile katalizörün yapısal kararlılığı doğrulanabilir.

Bu çalışma, kristal yapılı nikel borat bileşiklerinin suyun yükseltgenmesi alanında elektrokatalitik aktivitelerinin incelenmesini kapsamaktadır. Ayrıca, yapıya eklenen ikinci bir metalin aktiviteye olan etkisi araştırılmıştır. Son olarak ise en yüksek aktivite gösteren nikel borat bileşiği ve CNT kullanılarak elde edilen hibrit malzemenin katalitik aktivitesi incelenmiş ve CNT'nin katalitik aktiviteye etkisi de araştırılmıştır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Literatür Özeti

1.1.1. Bor

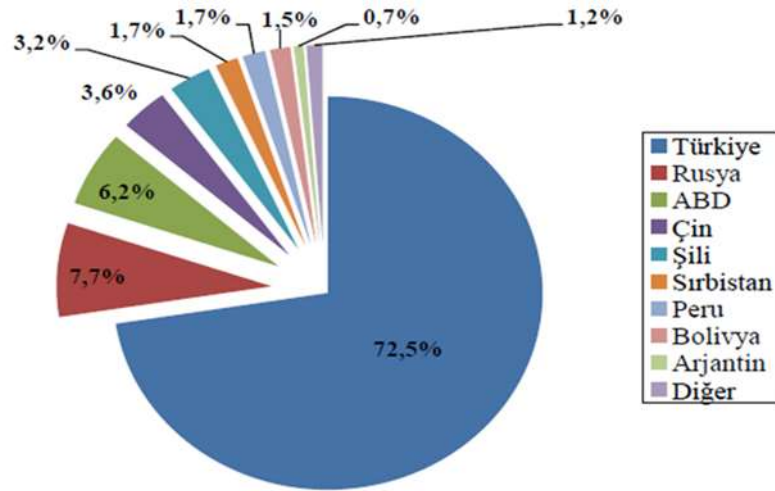
Periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen borun atom numarası 5, atom ağırlığı ise 10,81'dir. Yarı metal ve yarı iletken özelliğe sahip olan bor elementi periyodik cetvelin 13. grubunda yer almaktadır. Bor, metal ve ametal elementler arasında bulunur. Bu nedenle metal ve ametale ait bazı karakteristik özelliklere sahiptir. Örneğin; kovalent bağ oluşumu bor bileşiklerinde daha büyük önem taşır ve bu haliyle reaksiyonları ve özellikleri bakımından, ametal komşuları karbon ve silisyuma benzer. Fakat kimyası üzerinde baskın bir etkiye sahip olan “elektron eksikliği” olarak adlandırılan bir tane daha az değerlik elektronuna sahip olması Bor'u onlardan keskin bir şekilde ayırır. Bunlara ek olarak bor, düşük sıcaklıklarda son derece kararlı olduğu için ısıtılma işlemleriyle diğer kimyasallarla reaksiyona girer.

Bor elementi, yer katmanını oluşturan 92 elementten biridir. Doğada belli oranda bulunur. Bor elementi doğada serbest halde bulunmaz diğer elementler ve oksijen ile birleşerek bor tuzlarını oluşturur. 250'den fazla bor içeren mineral belirlenmiştir. Bor, doğada yaygın olarak bulunmasına rağmen ticari değeri yüksek yataklar İtalya, Kaliforniya'nın çeşitli bölgeleri ile Rusya, Tibet ve Türkiye'de bulunmaktadır. Diğer bölgelerde bulunan yatakların düşük mineral içeriği işletilmelerini ticari olarak mümkün kılmamaktadır (Durak, 2007). Bazı önemli bor mineralleri ile ticari önem taşıyan bor mineralleri ve bileşikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Bor madeni sadece Türkiye için değil dünya için de önemli bir madendir. Şekil 1, Dünya'da bor rezervinin şematik olarak dağılımını göstermektedir. Bor elementinin kullanımı ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir. Amerika bor elementini savunma sanayii ve uzay teknolojisinde kullanırken, Türkiye'de ise sabun ve deterjan imalatında, bilgisayar, inşaat sektörü, otomobil sektörü ve savunma sanayinde kullanılmaktadır (Özkan vd., 2016).

Tablo 1. Bor minerallerin gösterimi

Adı	Formülü	Bulunduğu yer
Sulu Boratlar		
Kernit (Rasorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Boron, Kaliforniya ve Arjantin.
Tinkalkonit(Mohavit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Boraksın dehidrasyon ürünü
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Tibet, Güney Amerika, Kaliforniya, Nevada
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Kaliforniya, Güney Amerika
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Kaliforniya
Bileşik Boratlar (Hidroksil ve/veya diğer tuzlarla birlikte)		
Bandylit	$\text{CuB}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuC}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Mina Quetena, Şili
Roweit	$(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn})\text{Ca}(\text{BO}_2)_2(\text{OH})_2$	Franklin , New Jersey.
Semanit	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)(\text{BO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Iron County, Michigan
Borik asit Sasolit	H_3BO_3	Larderello, Tuscany, Kaliforniya, Nevada
Susuz Boratlar		
Kotoit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$	Kore ve Macaristan
Nordenskioldit	$\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$	Norveç
Warwikit	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Ti B}_2 \text{O}_6$	Edenville, New York ve Macaristan

**Şekil 1.** Dünya bor rezervinin yayılımı**Kaynak:** Özkan vd., 2016

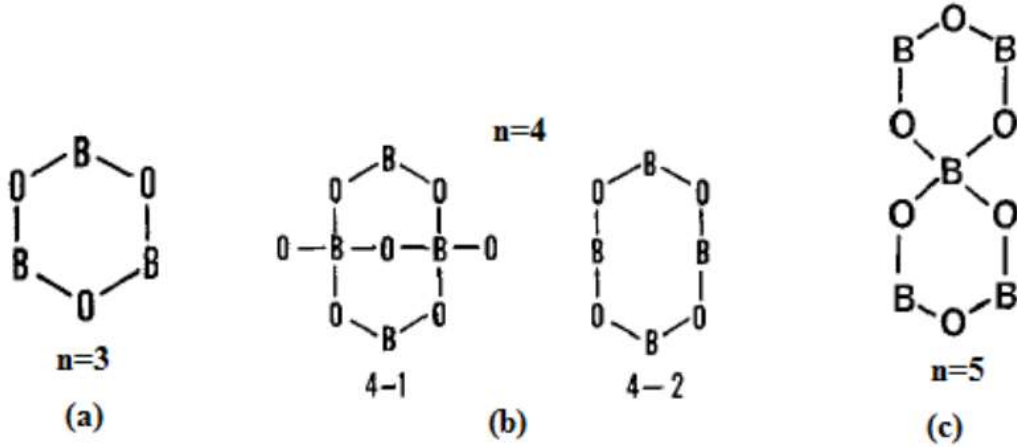
Bor minerali oldukça geniş kullanım alanına sahiptir ve günümüzde de artarak kullanılmaya devam etmektedir. Bor mineralleri ve ürünlerin kullanıldığı sanayi dalları şunlardır;

1. Cam sanayi
2. Seramik sanayi

3. Temizleme ve Beyazlatma sanayi
4. Yanmayı önleyici maddeler
5. Tarım
6. Metalürjü
7. Nükleer Tıp ve diğer kullanım alanları vb. (Durak, 2007)

1.1.2. Boratlar

Boratlar, borik oksit veya bor oksijen molekülleri içeren mineraller olarak tanımlanır. Boratlar, birçok yeni borat kristalinin keşfine yol açan zengin BO_n atom gruplarına sahiptir. Borat bileşikleri, esas olarak bor elementinin trigonal veya tetrahedral koordinasyonu ile elde edilebilen sayısız yapı tipi nedeniyle, geçen yüzyılın büyük bir bölümünde kristalografik çalışmaların konusu olmuştur. Carpeni'ye göre boratlar, Şekil 2'de gösterilen orto- veya metaboratlar, tetraboratlar ve pentaboratlar olmak üzere üç grupta sınıflandırılır. Sınıflandırma, anyondaki bor atomlarının sayısına ve anyonun bazikliğine göre yapılmıştır (Gül, 2013).

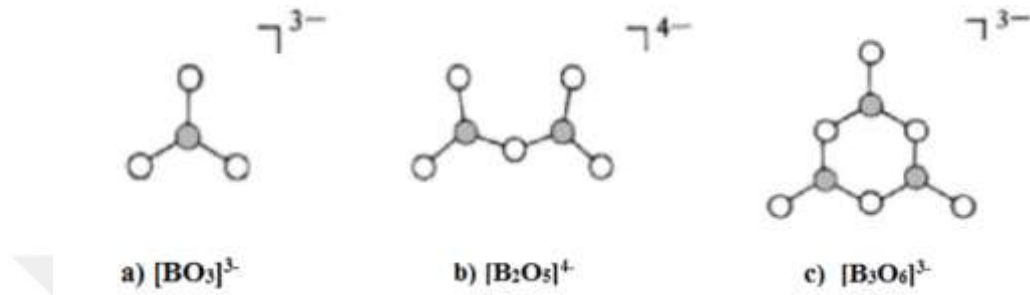


Şekil 2. a) metaborat, b) tetraborat ve c) pentaborat yapıları

Kaynak: Christ ve Clark, 1977

Kristal metal borat oluşumunda farklı bağlanma prensipleri vardır. Bor, bir üçgen (BO_3) oluşturmak için üç oksijeni veya bir tetrahedron (BO_4) oluşturmak için dört oksijeni bağlayabilir. Polinükleer anyonlar, yalnızca bor-oksijen üçgenleri ve dörtyüzlülerin köşe paylaşımıyla oluşturulur. Monomerik üçgen, BO_3^{3-} birimleri içeren mineral ve bileşiklerin örnekleri, Şekil 3(a)'da gösterilen nadir toprak

ortoboratlari $M^{III}BO_3$, $CaSn^{IV}(BO_3)_2$ mineralleri, kotoit $Mg_3(BO_3)_2$, hambergit ve ortoboratlardır. Binükleer trigonal düzlemsel birimler, $B_2O_5^{4-}$, Şekil 3 (b)'de gösterilen piroboratlar $Mg_2B_2O_5$, ThB_2O_5 , $Co^{II}_2B_2O_5$ ve $Fe^{II}_2B_2O_5$ 'te bulunur. Üç çekirdekli zincir birimleri, $B_3O_6^{3-}$, Şekil 3 (c)'de gösterilen $NaBO_2$, KBO_2 , metaborik asitte bulunur (Gül, 2013).

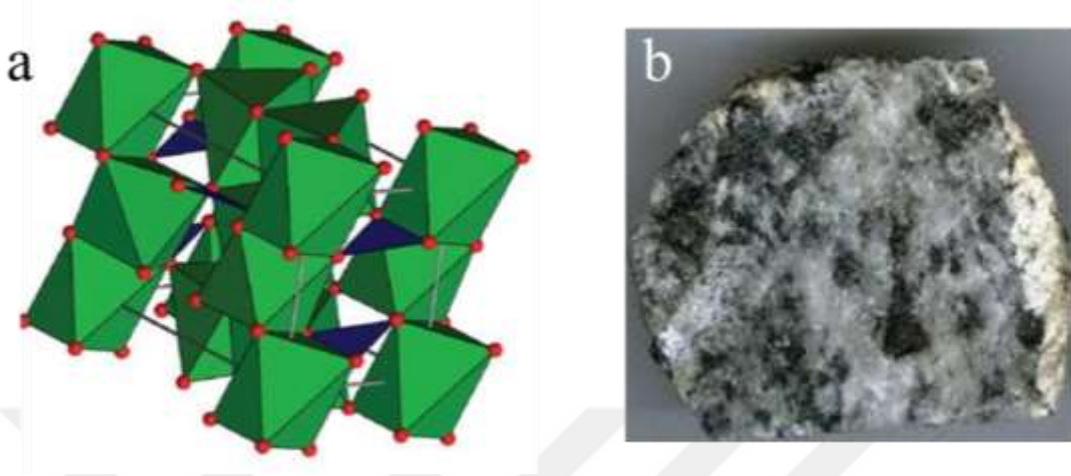


Şekil 3. Bor oksijen bileşiklerinin farklı yapıları a) ortoboratlar, b) piroboratlar, c) metaboratlar

1.1.3. Ortoboratlar

BO_3^{3-} ve BO_4^{5-} iyonunun izole edildiği ve bor:oksijen oranının 1:3 olduğu tuzlar ortoboratlar olarak adlandırılır. Ortoboratin yapısı nitrat ve karbonatlara benzer. Ortoboratlar genellikle MBO_3 molekül yapısına sahiptir. Waugh tarafından 1968 yılında mineral kalsit ile aynı yapısal formlara sahip olan $ScBO_3$, $InBO_3$, $GaBO_3$, $CrBO_3$, $TiBO_3$ ve VBO_3 gibi bazı susuz ortoboratlar rapor edilmiştir (Waugh, 1968). Başka bir geçiş metali ortoborat $Ni_3(BO_3)_2$, Götz (Götz, 1963) tarafından kobalt ve magnezyum ortoboratlarla (Berger vd., 1949) izomorf olarak rapor edilmiştir. Effenberger ve Pertlik, 1978 yılında Bondareva vd.'nin rapor ettiği $Mn_3(BO_3)_2$ (Bondareva vd., 1978) ile aynı kristal yapıya sahip $M_3(BO_3)_2$ 'nin ($M = Mg, Co$ ve Ni) üç bileşiğin sentezlemiştir (Effenberger ve Pertlik, 1984). Sentezlenen tüm metal ortoboratlar kotoite formunda kristal yapıya sahiptir. $Mg_3(BO_3)_2$, kotoite, magnezyum borat ailesine aittir. Kotoite'nin kristal yapısında, Mg atomları, Şekil 4 (a)'da gösterildiği gibi, her kristalde bir oktahedron oksijen atomu ile çevrilidir. Bor atomları, üçgen formda üç oksijen ile çevrilidir BO_3 ve tüm metal iyonları bir oksijen oktahedronunun içinde lokalizedir (Bezmaternykh vd., 2012; Gül, 2013). Geçiş metali içeren borat bileşikleri katalitik aktivite (Yang vd., 2017), eşsiz manyetik davranış (Attfield vd., 1999) ve geri dönüşümlü Li-iyon (Legagneur vd., 2001)

kullanımı gibi önemli özelliklere sahiptir. Şekil 4(b) Kotoite mineralinin resmini göstermektedir.



Şekil 4. a) Kotoite kristal yapısı ve b) Kotoite minerali

Kaynak: Gül, 2013

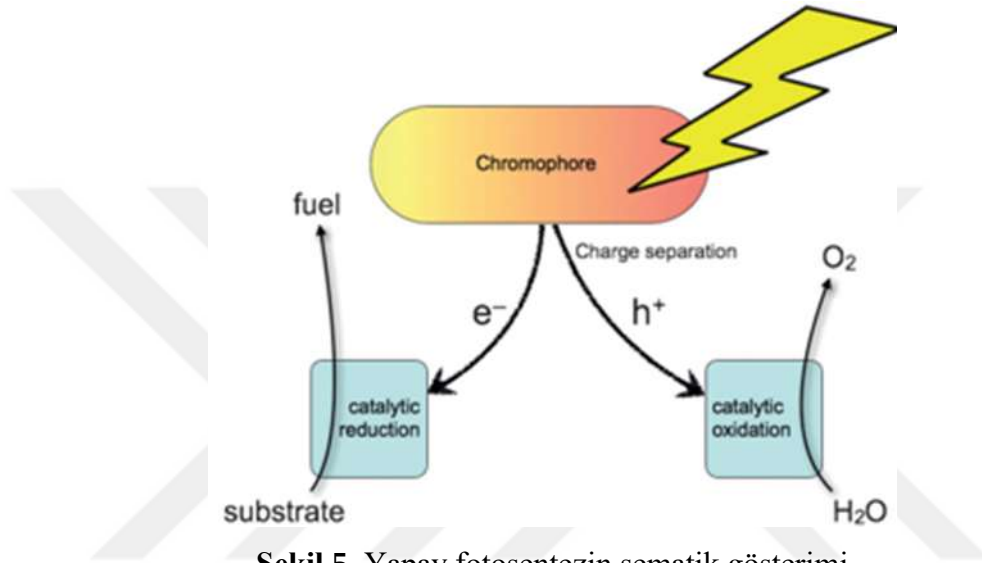
1.2. Katalitik Uygulamalar

Küresel enerji talebindeki katlanan artış ve karbon-bazlı fosil yakıtların yaygın kullanımının tetiklediği olumsuz iklim değişiklikleri, temiz ve sürdürülebilir alternatif enerji kaynaklarının önemini vurgulamaktadır. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip hidrojen, herhangi bir zararlı yan ürün içermeyen umut verici bir enerji taşıyıcısı gibi görünmektedir. Hidrojen eldesinin bir yolu elektrokimyasal olarak suyun ayrıştırılmasıdır. Suyun ayrıştırılmasında yarı reaksiyon olan su yükseltgenmesi yavaş kinetiği ve yüksek aşırı potansiyelinden dolayı diğer yarı reaksiyona göre daha kritik basamaktır. Bu amaçla suyun yükseltgenmesinde kullanılacak katalizör arayışı son yıllarda büyük ilgi görmektedir.

1.2.1. Yapay Fotosentez

Canlı organizmalarda bulunan metal oksit gruplarının suyu ayrıştırabilme özelliğinden etkin hidrojen üretimini geliştirmek amacı ile kataliz işlevini görebilecek yeni katalizörler geliştirme fikri araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Yapay fotosentez (Şekil 5), suyun moleküler oksijene yükseltgenmesi sırasında bir substratın, enerji bakımından zengin bir kimyasal maddeye (H_2 , CO , CH_3OH)

indirgenmesi için güneş enerjisinin kullandığı bir süreçte, doğal fotosentezde kullanılan katalizörleri taklit eden yeterince kararlı ve uygun maliyetli yeni katalizörün elde edilmesi için bilim insanlarının üzerinde çalışma yaptıkları yeni bir alandır. Yapay sistemlerde fotosentezi taklit etmede bazı ilerlemeler kaydedilmiş olsa da, bu alanda, kararlı, verimli ve ekonomik bir su yükseltgenme katalizörü (WOC) arayışı ana zorluklardan biri görünmektedir.

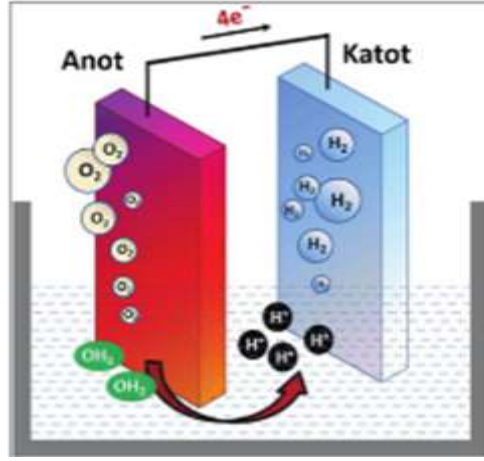


Şekil 5. Yapay fotosentezin şematik gösterimi

Kaynak: Galan-Mascaros, 2015

1.2.2. Suyun Ayrıştırılması

Elektrokimyasal su elektrolizi, katotta hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) ve anotta oksijen oluşum reaksiyonu (OER) dahil olmak üzere iki elektrotlu bir sistemdir (Şekil 6). Su, hidrojen ve oksijenden daha kararlı yapıya sahiptir. Bundan dolayı suyun ayrıştırılması için teorikte 1.23 V potansiyel gerekmektedir (Eşitlik 1,2). Ancak aşırı gerilimden dolayı daha büyük potansiyel uygulanmalıdır.



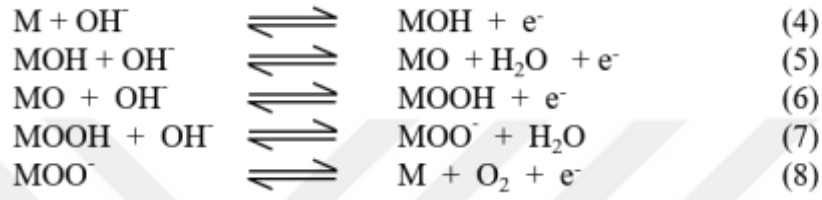
Şekil 6. Suyun Elektrolizi

Oksijen oluşum yarı reaksiyonunu içeren suyun yükseltgenme reaksiyonu, dört elektron gereksinimi ve reaksiyonun sürdürülebilmesi için yüksek elektrokimyasal aşırı potansiyel gerektirdiği için hidrojen oluşum sürecinden daha karmaşıktır (Pintado vd., 2013). Bu yüzden OER, bu sistemin pratik kullanımını engellemektedir. Bu nedenle, farklı elektrolit koşulları altında elektrot kinetiğini ve kararlılığını geliştirmek için OER elektrokatalizörü üzerinde çok yoğun araştırmalar yapılmıştır (Gong ve Dai, 2015; Hunter vd., 2016). Soy metal (Ir ve Ru) bazlı malzemeler, en iyi OER elektrokatalizörleri olarak kabul edilirken, yüksek maliyetleri ve zayıf kararlılıkları, büyük ölçekli uygulamalarını ciddi şekilde sınırlandırmaktadır (Reier vd., 2012). Bu nedenle, yüksek verimliliğe, makul katalitik aktiviteye ve uzun vadeli dayanıklılığa sahip, ekonomik OER katalizörü tasarlamak oldukça önemlidir. Hidrojen üretimi için suyun elektrokatalitik ayrıştırılmasında bol bulunan malzemelerin kullanımı, çevre dostu yenilenebilir enerji kaynak ihtiyacını karşılamak için en geçerli yollardan birisidir.



Oksijen oluşum reaksiyonu, su moleküllerinin veya hidroksil gruplarının dört elektron transfer işlemiyle oksijene yükseltgendiği elektrokimyasal su ayırma

işleminin anodunda gerçekleşen yarı reaksiyondur. OER, 1789 gibi çok eski bir tarihte tanımlanmış olmasına rağmen, OER'nin kesin mekanizması hala araştırılmayı beklemektedir. Sürecin karmaşık ve belirsiz olmasından dolayı birden fazla OER mekanizması vardır. Araştırmacılar tarafından daha başka mekanizmalar önerilmiş olsa da alkali çözeltide yaygın olarak kabul edilen OER mekanizması aşağıdaki gibidir (4-8) (Shinagawa vd., 2015). Mekanizmalarda yer alan M aktif bölgeleri simgelemektedir. Bu adımlarda aktif bölgenin (M) önemli bir rol oynadığı görülmektedir.



1.2.3. Suyun Yükseltgenmesinde Kullanılan Elektrokatalizörler

Suyun yükseltgenmesine aracılık edebilen elektrokatalizör araştırmaları, daha düşük aşırı potansiyelde çalışan katalizörlerin geliştirilmesini hedeflemiştir. Mevcut katalizörlerin; yüksek maliyeti, az bulunuyor olması ve düşük kararlılıklarına bağlı olarak büyük ölçekli uygulamalardaki kullanımlarının kısıtlı olmasından dolayı endüstriyel elektrokimyasal süreçlerin geliştirilmesi için yeni katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu alandaki çabaların büyük bir bölümü, asidik koşullar altında kullanılan RuO₂ ve IrO₂ gibi soy metal oksit katalizörlere alternatif olarak toprakta bol bulunan malzemelerden elde edilen elektrokatalizörlerin geliştirilmesine odaklanmıştır (Gerken vd., 2011). Bu amaçla; geçiş metal oksitler (Wang vd., 2015), metal organik kafes yapılar (Jahan vd., 2013), prusya mavisi yapıli sistemler (Aksoy vd., 2016; Alsaç vd., 2018) ve metal boratlar (Turhan vd., 2018) su yükseltgenme katalizörü olarak incelenen yapıların başında gelmektedir. Devam eden bölümde metal oksitler kısaca açıklanmış ve metal boratlar hakkında detaylı literatür çalışması verilmiştir.

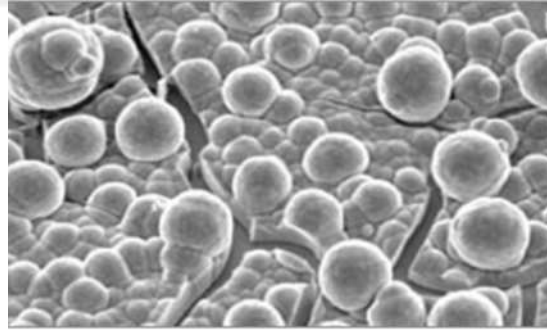
1.2.3.1. Geçiş Metal Oksitler

Metal oksitlerin elektrokatalitik özellikleri uzun yıllardır çalışılmaktadır (Matsumoto ve Sato, 1986). Bu amaçla kobalt başta olmak üzere mangan, nikel,

demir gibi 3d geçiş metallerinin oksitleri su yükseltgenme katalizörü olarak kullanılmaktadır. Metal oksitlerin yüksek katalitik aktivitelerine rağmen başlıca iki dezavantajı vardır;

- i) Asidik ortamda düşük kararlılık ve bozulma eğilimi
- ii) Amorf yapılarından dolayı yapı ile katalitik aktivite ilişkisinin belirlenmesindeki zorluk (Alsaç, 2017)

1980'lerin başından beri kobalt oksitler su yükseltgeme katalizörleri olarak kullanılmıştır. Co_3O_4 birçok uygulamada kullanılan elektrokatalizördür (Boggio vd., 1987). Tamponlanmış çözeltide CoO_x 'in elektrokimyasal olarak biriktirilmesi ilk olarak yaklaşık yüzyıl önce rapor edilmiştir (Coehn ve Gläser, 1902). Diğer metal oksitlerle birlikte CoO_x , 1970'lerden bu yana elektrokimyasal su ayrıştırılmasında katot olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Shafirovich ve Strelets, 1978). Kobalt temelli su yükseltgeme katalizörlerinde önemli bir atılım, Nocera ve ekibi tarafından nötr ortamda (pH 7), Co^{+2} tuzunun fosfat çözeltisi içerisinde elektrolizi ile yüksek oranda aktif kobalt fosfat (CoPi) ince filmlerin keşfedilmesi ile sağlanmıştır (Şekil 7) (Kanan vd., 2010, 2009; Kanan ve Nocera, 2008; Nocera, 2012).



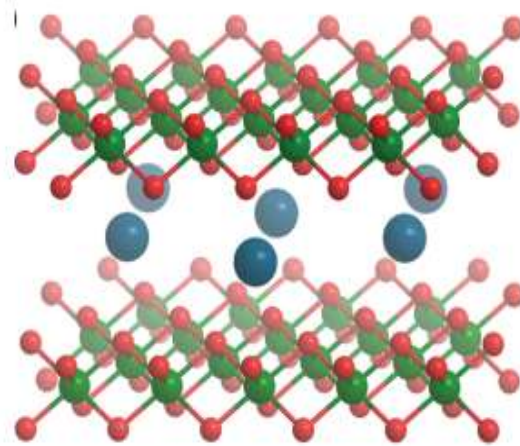
Şekil 7. Elektrokimyasal olarak biriktirilmiş CoPi filminin sem görüntüsü

Kaynak: Kanan ve Nocera, 2008

Fotosentetik organizmalar suyu parçalamak için fotosistem II'deki protein kompleksinin içinde bulunan mangan bileşiğinden dolayı mangan, suyun yükseltgenmesinde en çok çalışılan metallerden biridir (Dau ve Haumann, 2008). Doğayı taklit etmenin yanı sıra mangan oksitin yaygın kullanılmasının bir diğer nedeni de bol bulunması ve diğer aktif katalizörlerle kıyaslandığında göreceli olarak toksik özelliğinin olmamasıdır. Bununla birlikte, aktif MnO_x formlarının

tanımlanması zordur. Genel olarak, MnO_x katalizörleri aktif olmayan kararlı MnO_2 alanlarının oluşumundan dolayı CoO_x veya NiO_x katalizörlerinden daha düşük aktivite gösterirler.

Nikel oksitler ticari olarak kullanılmalarına rağmen, araştırma bağlamında CoO_x ile karşılaştırıldığında kullanımları çok daha sınırlı kalmıştır. Bunun nedeni, oldukça bazik ortama ihtiyaç duyulması ve zamanla kompleks oluşumudur (Gennero de Chialvo ve Chialvo, 1988). Nikel hidroksitin aktivitesi ağırlıklı olarak elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Dikkat çekici çalışmalar Nocera ve ekibi tarafından CoO_x 'lere benzer şekilde nikel-borat (Ni-Bi) filmler için gerçekleştirilmiştir (Dincă vd., 2010). Co-bazlı filmlere benzer şekilde, katalitik olarak aktif malzemenin yapısı katmanlı bir γ -NiOOH tabakasıdır. (Şekil 8) (Bediako vd., 2012).



Şekil 8. γ -NiOOH'in kristal yapısı

Kaynak: Bediako vd., 2012

1.2.3.2. Metal boratlar

Bu alanda ilk çalışma Nocera ve çalışma arkadaşları tarafından metal iyonları içeren borat tampon çözeltisi içerisine daldırılan elektrot yüzeyine elektrodpozisyon yöntemi ile geçiş metal borat biriktirilmesi ile gerçekleştirilmiştir (Surendranath vd., 2009). Nocera çalışma grubu aynı zamanda borat elektroliti varlığında Ni^{2+} iyonunun elektrolizi ile elde edilen Ni-Bi katalizörünün suyun yükseltgenmesi için katalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Bediako vd., 2013; Bediako vd., 2012; Dincă

vd., 2010). Şekil 9’da gösterildiği gibi bu amorf yapılarda borat gruplarının, katmanlı metal oksit oluşumunda yardımcı anyon olarak rol oynadığı düşünülmektedir (Farrow vd., 2013). Bu çalışmalarda, suyun yükseltgenmesinde elde edilen yüksek aktiviteler için borat gibi proton alıcı elektrolitlerin varlığının gerekliliği belirtilmiştir. Bu elektrolitlerin katalizör oluşumunu kolaylaştırmasının yanı sıra işlem sırasında katalizörün bozulmasını önlediği gözlenmiştir.



Şekil 9. Borat elektroliti kullanılarak elde edilen kobalt-temelli ince film içerisindeki nano kümelerin gösterimi (Kırmızı küme: oksijen, mavi küme: kobalt)

Kaynak: Farrow vd., 2013

Bir diğer yöntem ise borat gruplarının metal iyonlarına doğrudan koordine edildiği M-Bi katalizörlerinin hazırlanmasıdır. Bunun için bor kaynağı olarak ya BH_4^- indirgeyici maddesi kullanılmakta (Chen vd., 2016) ya da metal bazlı filmler (CoS_2 , CoSe_2 , CoFe_2O_4 , CoP) ile kaplanmış elektrotlar borat tampon çözeltisinde elektrokimyasal olarak işleme tabi tutularak yapıda borat oluşumu sağlanmaktadır (Cui vd., 2017; Ge vd., 2017; Ji, Hao, vd., 2017; Ren vd., 2017). Bununla birlikte, her iki yöntemle hazırlanan metal borat katalizörleri amorf yapısından dolayı yapının aydınlatılması mümkün olmamaktadır. Karadağ grubu tarafından katı hal yöntemi ile ilk kez kristal yapılı $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, ve çok-duvarlı karbon nanotüp ile hibrit türü $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CNT}$ başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve kristal metal borat bileşiği “su yükseltgeme” alanında ilk kez elektrokimyasal O_2 eldesi için kullanılmıştır (Turhan vd., 2018).

1.2.4. Metal Boratla Yapılan Çalışmalar

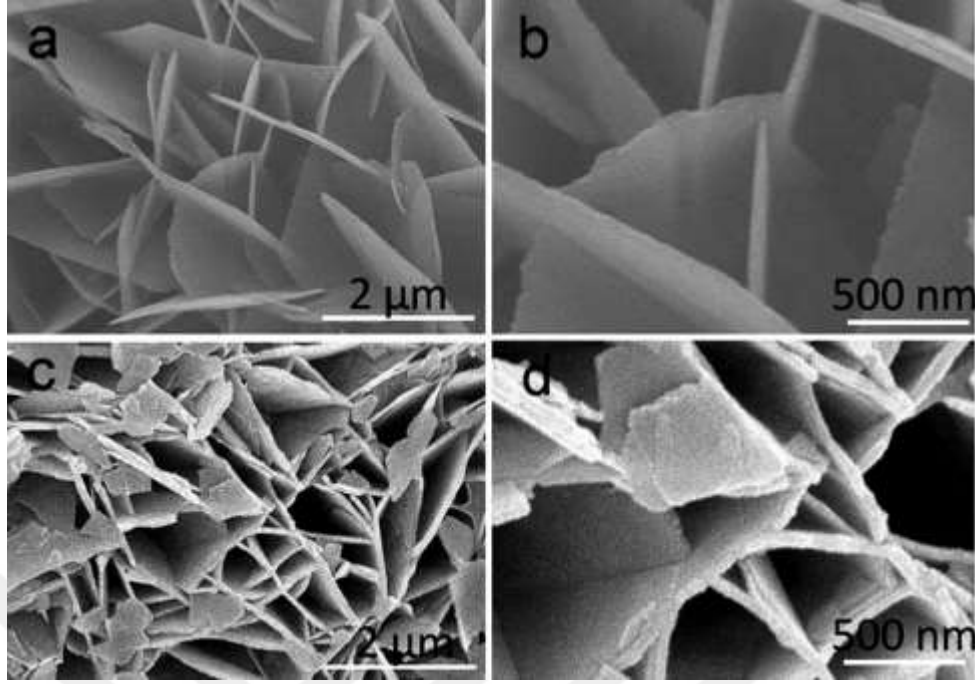
Geçiş metali boratlar, son yıllarda suyun yükseltgenmesi için elektrokatalizör olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Geçiş metali içeren boratların farklı sentez koşulları birçok araştırmacı tarafından uygulanmıştır. Özellikle, en yaygın olarak

kullanılan yöntemlerden biri elektrokimyasal olarak katalizörün elektrot yüzeyine biriktirilmesidir. Çok düşük Ni^{2+} konsantrasyonu içeren (17 nM) 0,5 M K-Bi elektrolit içerisinde FTO elektrot ile gerçekleştirilen elektroliz deneyi sonucunda elektrot yüzeyinde biriken nikel oksit katalizörü ile pH 9,2'de 540 mV, pH 13 çözeltisinde ise 400 mV aşırı potansiyelde 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşıldığı rapor edilmiştir (Roger ve Symes, 2015).

Dinca vd. pH 9.2'de borat (Bi) elektrolit içinde seyreltik Ni^{2+} çözeltisinde O_2 oluşum özelliklerine sahip ince bir filmin elektrokimyasal olarak ITO elektrot yüzeyine biriktirmişlerdir. Oluşan bu filmin Co-OER katalizörlerine alternatif olabileceği bildirilmiştir. Elde edilen Ni-Bi/ITO 58 mV dec^{-1} Tafel eğimi ile pH 9,2 çözeltide 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşabilmek için 425 mV aşırı potansile ihtiyaç duymaktadır (Dincă vd., 2010).

2012 yılında Surendranath ve ark. kobalt borat (Co-Bi) ve nikel borat (Ni-Bi) ince filmlerin elektrokatalitik mekanizmasını araştırmıştır (Surendranath vd., 2012). 0,1 M K-Bi çözeltisinde Co-Bi'nin Tafel eğimi (52 mV dec^{-1}) NiBi'nin tafel eğiminden (30 mV dec^{-1}) daha yüksek bulunmuştur. Co-Bi katalizör için hız sınırlayıcı adımından önce bir elektron gerekliliğinin aksine düşük Tafel eğimi, NiBi katalizörü için iki elektronlu bir dengeyi içeren bir mekanizmayı ifade eder (Surendranath vd., 2012, 2010).

Ji ve ark. NiO 'in karbon kumaş elektrot (CC) üzerinde borat elektrolit içerisinde oksidatif yükseltgenmesi ile ilk kez 3D Ni-Bi katalizörünü (Ni-Bi/CC) geliştirmişlerdir (Şekil 10) (Ji, 2017). Ni-Bi/CC, 0,1 M K-Bi çözeltisinde 470 mV aşırı potansiyelde 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmıştır (Ji vd., 2017).

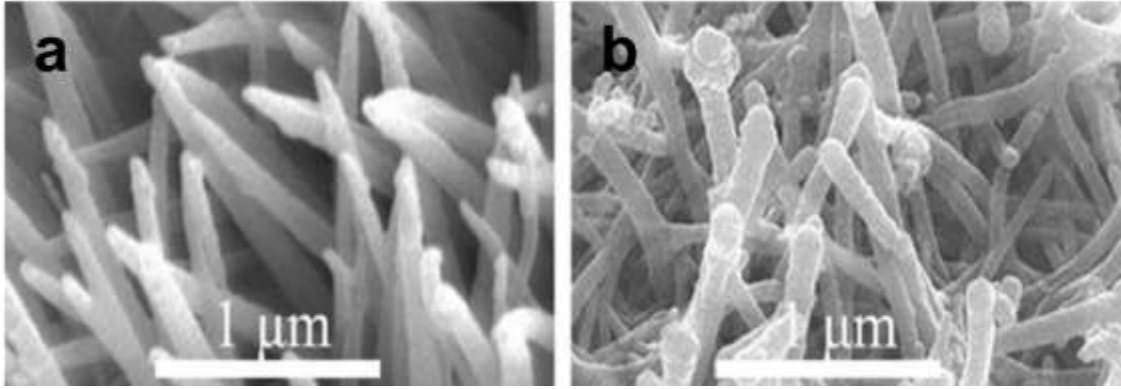


Şekil 10. (a ve b) NiO/CC ve (c ve d) Ni-Bi/CC elektrotlarının SEM görüntüsü

Kaynak: Ji vd., 2017

İkinci bir metal katkısı, borat katalizörlerin aktivitesini artırmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu malzemeler, OER işleminde oksijen içeren ara maddelere uygun adsorpsiyon/desorpsiyon yeteneği gösterirler (Meng vd., 2020). Chen ve ark. borat elektrolit içerisinde, nikel köpük (NF) elektrot üzerine NiCo katmanlı çift hidroksitin oksidatif yükseltgenmesi ile NiCoBi elektrokatalizörünü (NiCo-Bi/NF) elde etmişlerdir (Chen vd., 2017). Ni-Co-Bi/NF elektrokatalizörün, 0,1 M K-Bi çözeltisinde (pH 9,2), 92 mV dec^{-1} Tafel eğimi ile 430 mV aşırı potansiyelde 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşabildiği rapor edilmiştir.

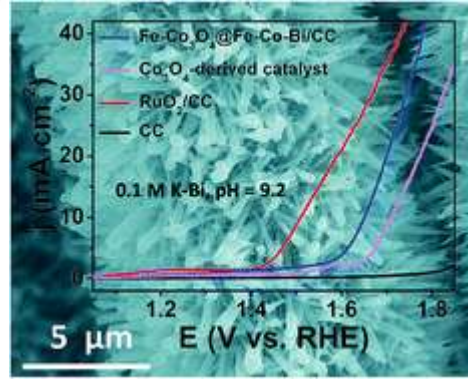
Ma ve ark. nikel katkısı ile kobalt borat katalizörünün OER için elektrokatalitik aktivitesini artırdığını rapor etmişlerdir. K-Bi elektrolit içinde CC elektrot üzerinde NiCo_2S_4 'ün oksidatif polarizasyonu yoluyla bimetalik Ni katkılı Co-Bi elektrokatalizörü (Ni-Co-Bi/CC) elde edilmiştir (Şekil 11). Elde edilen Ni-Co-Bi/CC katalizörü ile pH 9,2'de 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunu sağlamak için 388 mV aşırı potansiyele ihtiyaç olduğu bildirilmiştir (Ma vd., 2017).



Şekil 11. a) $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CC}$ ve b) $\text{Ni-Co-Bi}/\text{CC}$ elektrotların SEM görüntüsü

Kaynak: Ma vd., 2017

Zhu ve ark. CC elektrot üzerinde demir katkılı Co_3O_4 üzerine 4-7 nm kalınlığında Fe-Co- Bi katalizörünü hazırlamışlardır. 3D elektrot olarak Fe- $\text{Co}_3\text{O}_4@/\text{Fe-Co-Bi}/\text{CC}$), 0,1 M K-Bi çözeltisinde 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunu sağlamak için 420 mV aşırı potansiyel ile Co_3O_4 'ten türetilmiş katalizörünkinden daha üstün aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Şekil 12) (Zhu vd., 2017).

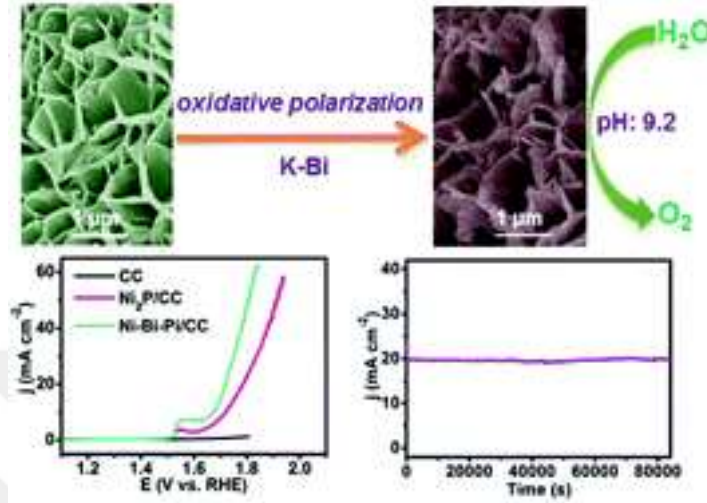


Şekil 12. Fe- $\text{Co}_3\text{O}_4@/\text{Fe-Co-Bi}/\text{CC}$, Co_3O_4 - türetilmiş katalizör, RuO_2/CC ve CC elektrotlarının 5 mV s^{-1} tarama hızı ile alınan doğrusal taramalı voltamogramları

Kaynak: Zhu vd., 2017.

İki anyonik grup (fosfat ve borat) içeren bileşimlerin elektrokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Bu sistemlerde, fosfat ve borat bileşenlerinin tek tek avantajlarının birleştirileceği ve her iki grubun dezavantajlarını en aza indirileceği düşünülmektedir. Ma ve ark., Ni_2P 'ın oksidatif polarizasyonu ile CC elektrot üzerinde bir 3D nikel borat fosfat ($\text{Ni-Bi-Pi}/\text{CC}$) katalizörü elde

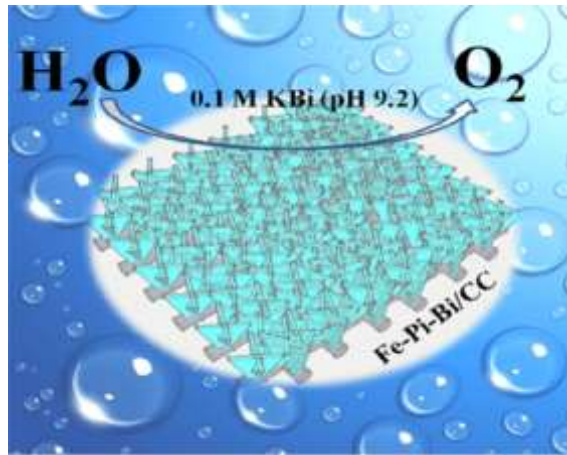
etmişlerdir (Şekil 13). Elde edilen Ni-Bi-Pi/CC katalizörü ile 0,1 M K-Bi çözeltisinde 440 mV aşırı potansiyelde 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşılmıştır (Ma vd., 2017).



Şekil 13. Ni₂P/CC ve Ni-Bi-Pi/CC elektrotlarının SEM görüntüleri ve katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması

Kaynak: Ma vd., 2017

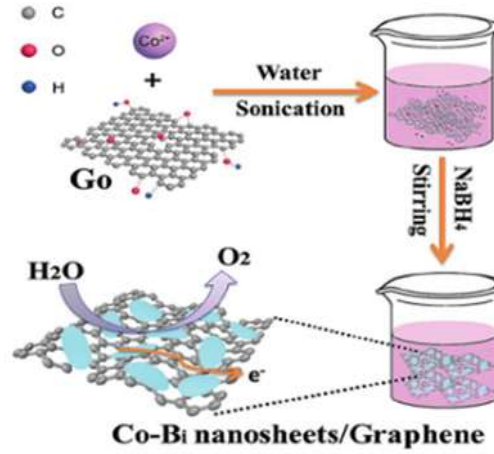
Wang ve ark. CC elektrot üzerinde demir fosfat-borat (Fe-Pi-Bi/CC) katalizörünü hazırlamışlardır (Şekil 14). Elde edilen Fe-Pi-Bi/CC elektrot ile 0,1 M K-Bi çözeltisinde 10 mA cm^{-2} 'lik bir akım yoğunluğuna ulaşılması için 434 mV'luk bir aşırı potansiyel gerektiği rapor edilmiştir (Wang vd., 2017).



Şekil 14. Fe-Pi-Bi/CC elektrodun OER'de kullanılması

Kaynak: Wang vd., 2017

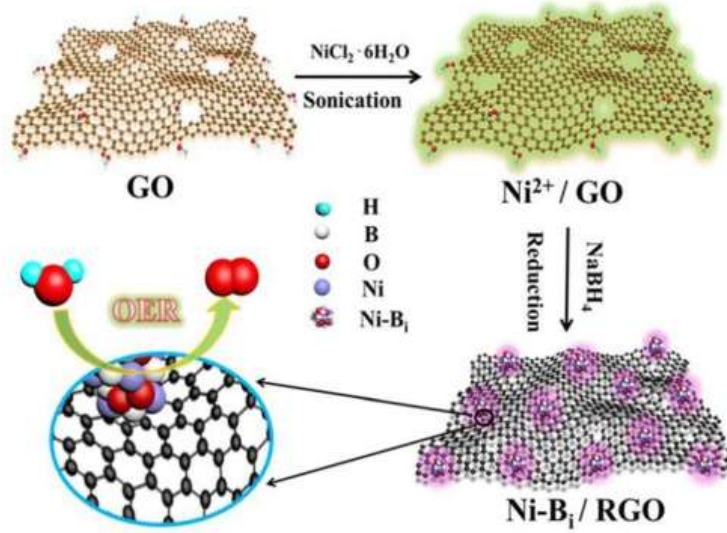
Geçiş metali boratların OER performansının artırılmasının bir başka yolu da yapıya karbon malzemelerinin eklenmesidir. Bunun yanı sıra, karbon bazlı destekler üzerinde oluşturulan elektrokatalizörlerin asidik, nötr ve alkali ortamlarda yüksek iletkenlik ve kararlılık göstermesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Grafen ve CNT, katalizörlerin agregasyonunu önlemek ve elektron transferini arttırmak için çok yaygın kullanılan karbon materyallerinden ikisidir. Kobalt borat nano tabakaları (Co-Bi NS/G), oda sıcaklığında Şekil 15'te gösterildiği gibi kimyasal sentez yöntemiyle grafen üzerine biriktirilmiştir (Şekil 15). Bunun için, 0,1 mM Co^{2+} içeren çözeltinin üzerine 5 ml grafen oksit (GO) (3 mg/ml) sulu karışımı damlatılmış ve 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Son olarak, Co^{2+} ve GO nano-tabakaları üzerine 5 ml 0,5 M sodyum borohidrit (NaBH_4) çözeltisi ilave edilerek 40 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılmış ve Co-Bi NS/G katalizörü elde edilmiştir. Ayrıca, karşılaştırma amacı ile GO içermeyen Co-Bi katalizörü de aynı işlem ile hazırlanmıştır. Katalizörlerin OER aktiviteleri camı karbon elektrot (GCE) üzerinde incelenmiştir. 1 M KOH çözeltisinde Co-Bi ve Co-Bi NS/G katalizörleri ile 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşabilmek için gerekli olan aşırı potansiyel sırasıyla 345 mV ve 290 mV olarak bulunmuştur. Ayrıca her iki katalizör için Tafel eğimleri sırasıyla 72 mV dec^{-1} ve 53 mV dec^{-1} olarak bulunmuştur. Co-Bi NS/G hibrit katalizörünün yüksek OER katalitik aktivitesine sahip olmasının nedeni olarak; Co-Bi amorf malzemelerin yüksek aktiviteye sahip olması, spesifik iki boyutlu nano tabaka yapısının yüzey alanının fazla olmasından dolayı daha fazla aktif bölgeler içermesi, grafen nano tabakalarının elektron transferini hızlandırması ve Co-Bi nanotabakaları ve grafen arasındaki güçlü etkileşimin, yük aktarımını iyileştirmeye yardımcı olması gösterilmiştir.



Şekil 15. Co-Bi NS/G katalizör sentezinin şematik gösterimi

Kaynak: Chen vd., 2016

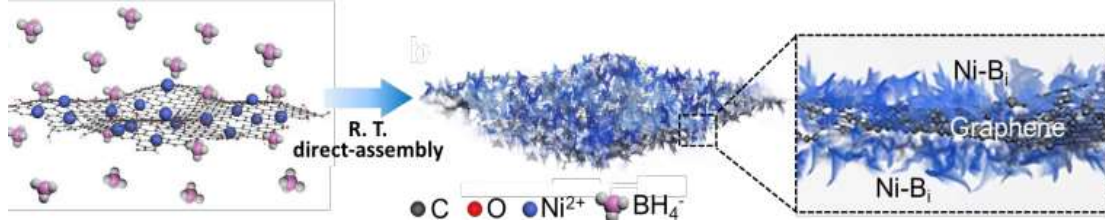
Başka bir çalışmada, Cao vd., indirgeme yöntemiyle indirgenmiş grafen oksit (RGO) üzerinde nikel-borat nanoparçacıkları (Ni-Bi/RGO) sentezlemiştir (Şekil 16). RGO tabakaları üzerinde eşit olarak dağılmış Ni-Bi nanopartiküller alkali ortamda 10 mA cm^{-2} 'de 329 mV aşırı potansiyel ve 79 mV dec^{-1} Tafel eğimi ile yüksek OER aktivitesi gösterir (Cao vd., 2018).



Şekil 16. İndirgeme işlemi yoluyla grafen levhalar üzerinde oluşturulan Ni-Bi nanoparçacıklarının elde edilmesinin şematik gösterimi

Kaynak: Cao vd., 2018

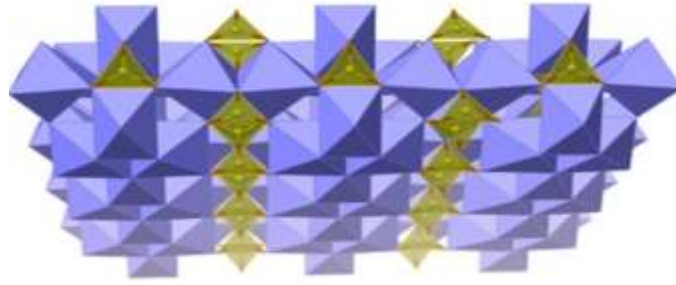
Yang vd. grafen desteği üzerinde dikey olarak hizalanmış ultra ince iki boyutlu Ni-Bi nanotabaka (Ni-Bi/G) sentezlemişlerdir (Şekil 17). Ni-Bi/G, 1 M KOH çözeltisinde 10 mA cm^{-2} 'ye ulaşmak için 338 mV aşırı potansiyeli ve 59 mV dec^{-1} Tafel eğimi ile yüksek OER performansı göstermiştir (Yang vd., 2017).



Şekil 17. Üç boyutlu nikel bor oksit/grafen (Ni-Bi/G) sandviç heteroyapısının sentezine ilişkin şematik gösterim

Kaynak: Yang vd., 2017

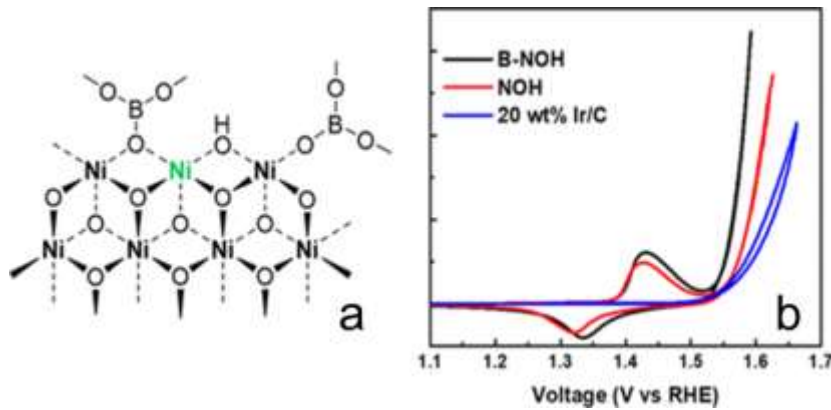
Yukarıda anlatılan amorf Co-Bi katalizörlerinin aksine Turhan vd. (2018) ilk kez Kotoite tipi kristal yapıya sahip kobalt borat katalizörünü $[\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2]$ iki aşamalı katı hal yöntemi ile sentezlemişlerdir (Şekil 18). Ayrıca, çok duvarlı karbon nanotüpler ile hibriti $[\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CNT}]$ oluşturularak FTO elektrot üzerinde pH 7 çözeltisinde OER performansları incelenmiştir. $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CNT}$ elektrot 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda, 487 mV aşırı potansiyel gerektirir ki bu potansiyel nötr koşullar altında FTO'da biriktirilen kobalt bazlı elektrokatalizörler arasında elde edilen en düşük aşırı potansiyellerden biridir. Yapıya CNT eklenmesi sadece katalizörün agregasyonunu önlemekle kalmayıp aynı zamanda OER işlemi sırasında yük taşınmasını hızlandırmasını sağlamıştır. Bu çalışma ile ayrıca kristal metal borat yapısında, her kobalt merkezinin, trigonal düzlemsel borat gruplarının oksijen atomları tarafından oluşturulan oktahedral bir çevreye sahip olduğu belirlendi. Bu çalışmada, teorik olarak biri borat grupları ve diğeri oksit grupları tarafından çevrelenmiş iki kobalt merkezinin elektronik özellikleri borat ve oksit sistemlerindeki katalitik olarak aktif bölgeleri belirlemek için incelendiğinde, Co-O bağının zayıf olduğu ve kobalt borat bölgesinde en düşük boş moleküler orbital (LUMO)'in daha elektrofilik olduğu ve bu sayede metal borat bölgesinin daha reaktif olduğu ortaya konulmuştur (Turhan vd., 2018)



Şekil 18. $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 'nin kristal yapısı

Kaynak: Turhan vd., 2018

Nanoyapılı malzemeler, muazzam katalitik aktif bölgeler sağlayabilen yüksek yüzey alanları nedeniyle yüksek OER aktivitesi gösterir ve araştırmacılar, geçiş metali borat elektrokatalizörlerinin OER performansını iyileştirmek için bu konuda birçok çalışma yapmıştır. Zhang vd., 2018 verimli OER işlemi için $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddeleri kullanarak hidrotermal yöntem ile borat katkılı $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nano tabakaları sentezlemişlerdir (Şekil 19). Sonuçlara göre ağırlıkça %12 borat katkısının, bazik çözeltide $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ katalizörünün OER aktivitesinde Tafel eğiminin 60 mV dec^{-1} 'den 43 mV dec^{-1} 'e, ve 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için aşırı potansiyeli 390 mV 'dan 340 mV 'a düşürebildiği gözlenmiştir (Zhang vd., 2018).

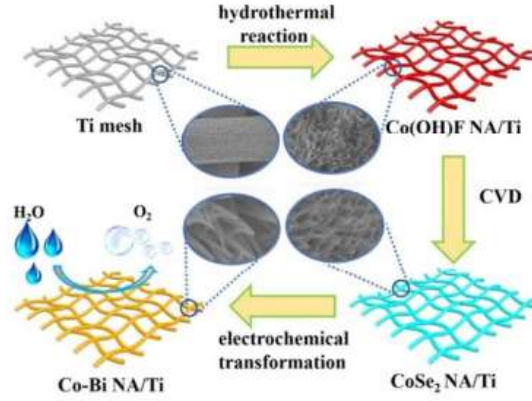


Şekil 19. a) Borat katkılı $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nano tabakaları yapısı ve b) katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması

Kaynak: Zhang vd., 2018

Başka bir çalışmada Ti elektrot üzerine CoSe_2 nanotelden ($\text{CoSe}_2 \text{ NA/Ti}$) 0,1 M potasyum borat (K-Bi) elektrolit içerisinde elektrokimyasal olarak Co-Bi nanotel

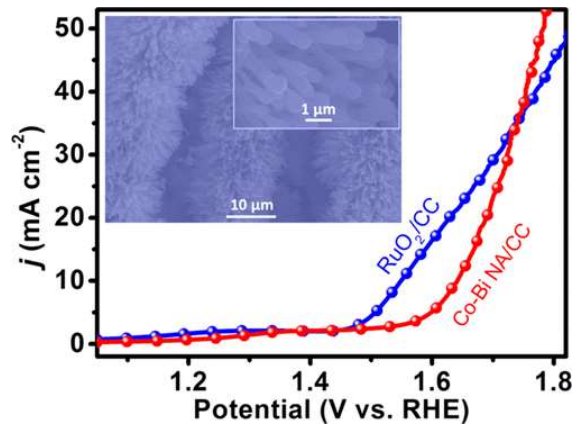
(Co-Bi NA/Ti) elde edilmiştir. Co-Bi NA/Ti katalizörünün üretiminin şematik gösterimi Şekil 20’de gösterilmiştir. Elde edilen üç boyutlu elektrot ile 0,1 M K-Bi içerisinde 195 mV dec-1 Tafel eğimi ve 10 mA cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmak için 420 mV’lık bir aşırı potansiyel ile iyi bir OER katalizörüne örnektir (Ren vd., 2017).



Şekil 20. Co-Bi NA/Ti katalizörünün üretiminin şematik gösterimi

Kaynak: Ren vd., 2017

Ge vd. CC elektrot üzerine CoS₂ üzerinden K-Bi elektrot içerisinde elektrokimyasal olarak Co-Bi katalizörünün (Co-Bi NA/CC) elde edilmesini rapor etmişlerdir (Şekil 21). Co-Bi NA/CC üç boyutlu elektrot 10 mA cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmak için 411 mV aşırı potansiyel gereksinimi ile OER için mükemmel elektrokatalitik performans sergilediği bildirilmiştir (Ge vd., 2017).



Şekil 21. Co-Bi NA/CC elektrotunun SEM görüntüsü ve katalitik aktivitesinin karşılaştırılması

Kaynak: Ge vd., 2017

1.2.5. Elektrokatalizörün OER Performansının Değerlendirilmesi

Bir OER elektrokatalizörünün performansını değerlendirmek için birkaç anahtar parametre vardır. Bunlar aşırı potansiyel, Tafel eğimi, devir sayısı (turnover frequency) (TOF) ve elektrokimyasal aktif yüzey alanıdır (ECSA) (Cui vd., 2020). Bu terimler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Aşırı potansiyel (overpotential), (η)

Aşırı potansiyel, en önemli parametredir ve belirli bir akım yoğunluğuna (genellikle 10 mA cm^{-2}) ulaşan potansiyeller ile OER için ihtiyaç duyulan teorik potansiyel (1,23 V vs. RHE) arasındaki fark olarak tanımlanır. Aşağıdaki denklem (9) ile hesaplanır. Genel olarak, 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için 400 mV'un altında düşük aşırı potansiyellere sahip olan katalizörler iyi bir OER elektrokatalizörü olarak kabul edilir.

$$\eta = E_{\text{uygulanan}} - E^0 \quad (9)$$

Tafel Eşitliği ve Tafel Eğimi

Tafel eğimi, elektrokatalizörün aktivitesini değerlendirmek için bir diğer önemli parametredir. Tafel eğimi, Tafel eşitliğinden (10) elde edilir. Tafel eşitliği;

$$\eta = a + b \log(j) \quad (10)$$

Bu eşitlikte, η : aşırı potansiyel, b : Tafel eğimi ve j : akım yoğunluğudur (Karkas vd., 2014)

Tafel eşitliği, akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak aşırı potansiyeli tanımladığından elektrokatalitik sistemlerin değerlendirilmesi için önemlidir. Yarı logaritmik potansiyel akım grafiklerinden türetilen Tafel eğimi, genel tüm yarı-hücre reaksiyonunun hız belirleme adımı ve mekanizma ile ilgili bilgi elde etmek için sıklıkla kullanılır (Karkas vd., 2014). Tafel eğimi, doğrusal tarama voltamogramı (LSV) eğrisinden hesaplanabilir ve daha küçük bir Tafel eğimi, aşırı potansiyel ile daha hızlı bir akım yoğunluğu artışı anlamına gelir. Bu da daha kolay bir elektrot kinetiğini gösterir. Tafel eğimlerinin birbirlerine benzer olması, benzer OER mekanizmasını; düşük Tafel eğimi, daha hızlı elektron transferine sahip olduğunu

ve yüksek Tafel eğimi ise daha yavaş elektron transferine sahip olduğunu belirtir. Bu nedenle iyi bir OER katalizörü, düşük bir Tafel eğimine ve büyük akım yoğunluğuna sahip olmalıdır.

TOF ve ECSA

TOF, her elektrokimyasal olarak aktif yüzey bölgesi (aktif metal) başına saniyede oluşan μmol oksijen miktarı olarak tanımlanır. TOF, elektrokatalizörlerin içsel OER aktivitesinin karşılaştırılmasında kullanılır. ECSA ise, yüzey aktif bölgelerinin toplam yüzey alanını gösterir. Katalizörlerin aktivitelerinin artmasında elektrokimyasal aktif yüzey alanının (ECSA) yüksek olması bir etkidir. ECSA çift tabaka kapasitans (C_{dl}) hesabı ile tahmin edilebilir (11).

$$ECSA = C_{dl}/C_s \quad (11)$$

formülü ile ECSA, C_{dl} yardımı ile hesaplanabilir. Buradaki C_{dl} , çift tabaka kapasitans, C_s ise spesifik kapasitansı göstermektedir. Kullanılan yapıların C_s değerleri birbirleri ile aynı olduğundan C_{dl} değeri yüksek olan elektrotun ECSA'nın yüksek olması dolayısı ile daha yüksek aktiviteye sahip olması beklenir (Hu vd., 2018). Sonuç olarak, iyi bir OER katalizörü yüksek TOF ve ECSA'ya sahip olmalıdır.

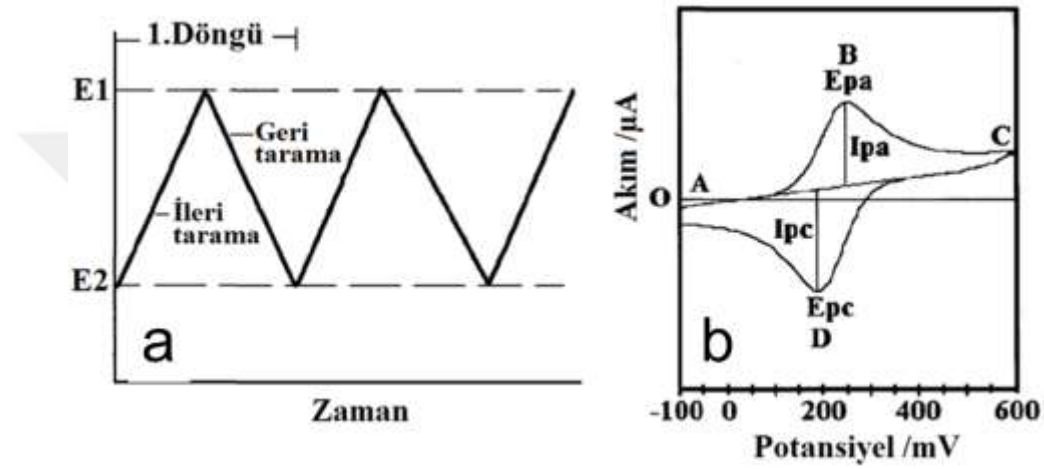
1.2.6. Elektrokimyasal Yöntemler

1.2.6.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Elektrokimyasal deneyler, bir potansiyostata bağlanmış, çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot içeren üç-elektrotlu bir sistemde yapılır. Bu sistemde reaksiyon, uygulanan potansiyel altında çalışma elektrotunda gerçekleşir. Çalışma elektrotundaki potansiyeli izlemek için kalomel elektrot veya Ag/AgCl gibi referans elektrotlar kullanılır. Öte yandan akım, Pt tel gibi inert bir metal olan karşıt elektrot ile ölçülebilir.

Dönüşümlü voltametri yöntemi elektrokimyasal yöntemler içinde kalitatif bilgi elde etmek için en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin esası, elektroaktif madde içeren durgun bir çözeltide, çalışma elektrotu ve referans elektrotu arasında zamanla doğrusal olarak değişen bir potansiyel uygulanması ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülmesine dayanmaktadır. Potansiyel programı

E_1 başlangıç potansiyelinden başlar ve zamanla doğrusal olarak değişen ileri yöndeki potansiyel taraması E_2 potansiyel değerine ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilerek ilk tarama potansiyel değerine (E_1) ulaşıldığında sonlanır (Şekil 22). CV'nin önemi, redoks işlemlerinin termodinamiği ve heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği ve birleştirilmiş kimyasal reaksiyonlar veya adsorbsiyon işlemleri hakkında hızlı bir şekilde önemli bilgiler sağlama yeteneğinden kaynaklanır.

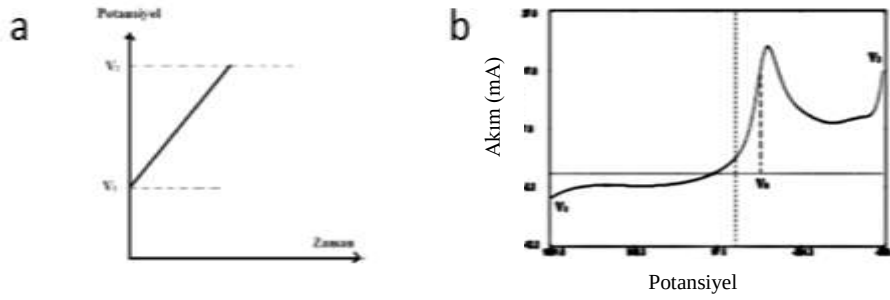


Şekil 22. a) Potansiyel-zaman b) Akım-potansiyel grafikleri

Döngüsel bir voltamogramdaki önemli parametreler, sırasıyla katodik ve anodik pik potansiyelleri (E_{pc} , E_{pa}) ve pik akımlarıdır (I_{pc} , I_{pa}). Dönüşümlü voltametri deneyleri, bileşiğin iyi bir su yükseltgeme katalizörü olup olmadığının belirlenmesine olanak sağlar. Bileşik varlığında alınan voltamogramda oksijen yükseltgenme pikinde belirgin bir akım artışının gözlenmesi ile bileşiğin iyi bir katalizör adayı olduğu söylenebilir.

1.2.6.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)

Potansiyel tarama sadece bir yöne doğru uygulandığı redoks reaksiyonlarını incelemek için yaygın olarak kullanılan diğer bir voltametrik yöntemdir. Bu yöntemde elektrotlar arasına zamanla doğrusal artan ya da azalan potansiyel uygulanır. Başlangıç V_1 potansiyelinden V_2 bitiş potansiyel aralığı sabit hız ile değiştirilir. Değişim potansiyele karşı akım değerinin ölçülmesi Şekil 23-a'daki gibi gerçekleşir.

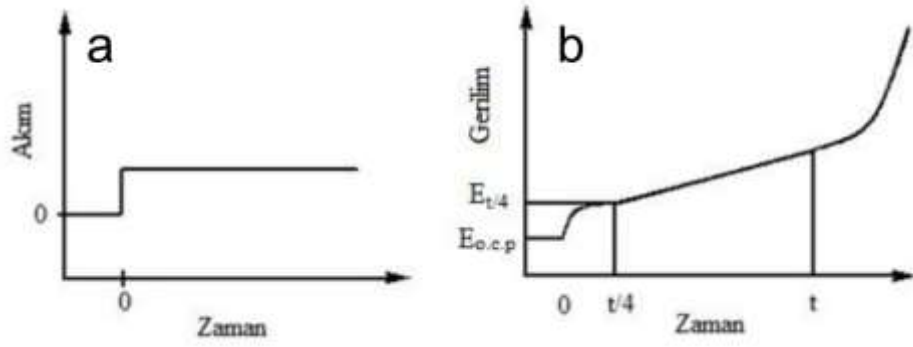


Şekil 23. LSV’ de a) Potansiyel-zaman b) Akım-potansiyel grafikleri

Potansiyel tarama işlemi, analizi yapılacak türün tepkime vermesi V_0 ’dan başlatılarak V_1 tepkimenin gerçekleştiği potansiyel aralığı, V_2 aşılan potansiyel aralığına kadar sürdürülebilir. Voltamogramı üzerinde V_1 , V_2 ve V_0 noktalarını göstermektedir (Şekil 23-b). LSV’de elde edilen akım potansiyel eğrileri bileşiğin iyi bir su yükseltgeme katalizörü olup olmadığının belirlenmesine olanak sağlar.

1.2.6.3. Kronopotansiyometri (CP)

Kronopotansiyometri (CP), çalışma elektrodundaki akımın belirli bir süre boyunca sabit bir seviyede tutulduğu galvanostatik bir yöntemdir. Bu yöntem, kimyasal reaksiyonların mekanizmasını ve kinetiğini incelemek için sıklıkla kullanılır. Bu yöntemde çalışma ve karşı elektrotlar arasında uygulanan sabit akıma karşı, referans elektrota göre çalışma elektrotunda potansiyel ölçümü yapılır. Uygulanan akım, tek veya birden fazla basamaktan oluşabilir. Genellikle karıştırılmayan bir çözeltide gerçekleştirilir. Çalışma elektrot potansiyeli ve akımı, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir (Şekil 24-a,b) (Kılıç, 2014). Şekil 24-b’de gösterilen $E_{o.c.p}$ açık devre potansiyeli ya da dinlenme potansiyeli olarak tanımlanır.

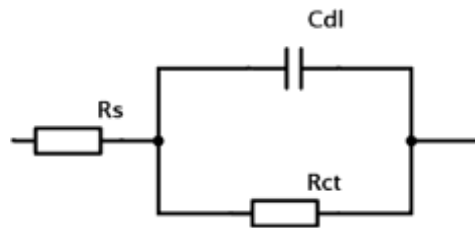


Şekil 24. CP’de a) uygulanan akım-zaman b) Potansiyel-zaman grafiği

Kaynak: Kılıç, 2014

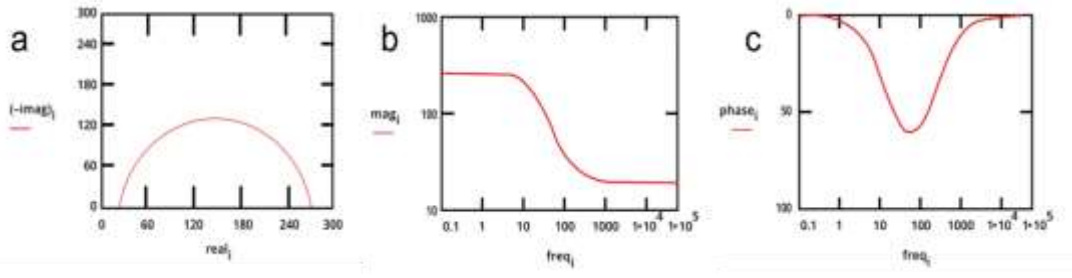
1.2.6.4. Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS)

Bir elektrokimyasal sistem, çözelti yığınının elektrodada kütle aktarımı, elektrolit direnci, elektroaktif türlerin adsorbsiyonu ve elektrot yüzeyinde yük aktarımından oluşur ve bunlar seri veya paralel konfigürasyonda hep birlikte direnç, kapasitans veya indüktör kapsayan eşdeğer bir elektrik devresi olarak hizmet edebilir. Basit bir elektrokimyasal reaksiyon için en yaygın eşdeğer devre Randles-Ershler modeli olarak adlandırılır (Şekil 24). Bu modelde yer alan R_s , C_{dl} ve R_{ct} sırasıyla, çözelti direncini, çift-tabaka kapasitans etkisini gösteren kapasitörü ve yük transfer direncini göstermektedir. Herhangi bir elektrik eşdeğer devresinin elemanları, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile ölçülebilir (Sheidaei, 2021). EIS’nin temel prensibi frekansa dayalıdır ve bir elektrokimyasal hücreyi temsil eden elektrik devresine özgüdür. EIS’ye göre, Şekil 25’te gösterildiği gibi Nyquist, Bode ve Bode faz diyagramları çizilebilir (Gamry instrument, 2017).



Şekil 25. Çözelti direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve çift-tabaka kapasitans (C_{dl}) içeren bir elektrokimyasal hücre için Randles-Ershler eşdeğer devresi

Kaynak: Gamry instrument, 2017.



Şekil 26. EIS Şekilleri a) Nyquist b) Bode c) Bode faz

Kaynak: Gamry instrument, 2017

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeler

Kullanılan kimyasal maddeler ve sarf malzemeler; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KOH, CNT, DMF, HNO_3 , HCl, KNO_3 , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , Etanol, Nafyon çözeltisi ve alümina krezeller Sigma, Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Metal borat bileşiklerinin katı-hal yöntemi ile sentezleri için Protherm marka kamara fırın kullanıldı. Tez kapsamında sentezlenen malzemeler aşağıda verilen yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

X-ışını kırınım desenleri (XRD): Sentezlenen toz malzemelerin istenen kristal yapıya sahip olup olmadıklarının incelenmesi ve varsa kristal yapıya sahip başka safsızlıkların tespit edilmesi için Rigaku SmartLab X-Işını Difraktometresi kullanıldı.

FT-IR Spektrumu: B-O ve M-O bağlarını araştırmak için Perkin-Elmer Spectrum 100 cihazı kullanıldı.

SEM görüntüleme ve EDS ölçümleri: Sentezlenen bileşiklerin SEM görüntüleri için Rigaku Jeol JSM-6610 ve EDS ölçümleri için Oxford Instruments 51-Add0013 kullanıldı.

ICP-OES: Bileşiklerin metal içeriklerini belirlemek için Perkin-Elmer Optima 7000 DV cihazı kullanıldı. ICP-OES analizi için örneklerden 0,025 gram alındı ve 3:1 HCl- HNO_3 asit karışımında teflon kaplarda ısıtılarak çözüldü. Balon joje içerisinde 100 ml'ye saf su ile seyreltildi. Daha sonra bu çözeltiden uygun seyreltme işlemleri yapıldı. Hazırlanan standart çözeltilerden yararlanılarak ICP-OES'de metal analizi gerçekleştirildi.

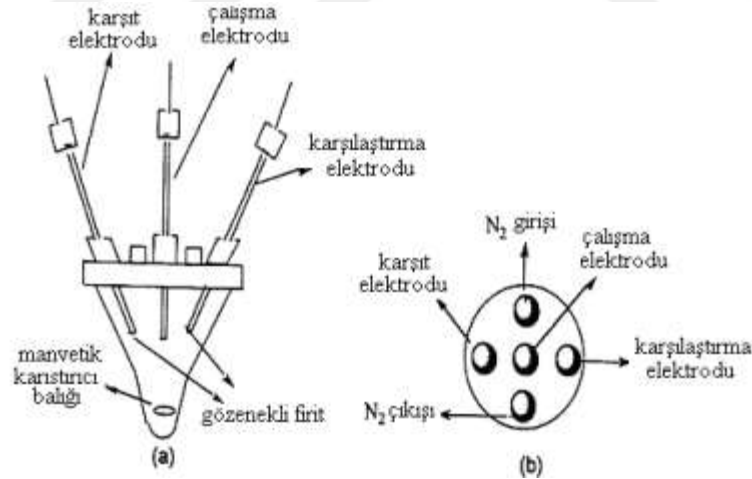
XPS: X-ışını fotoelektron spektroskopisi ölçümleri Thermo Scientific K-Alpha XPS sistemi ile Al $\text{K}\alpha$ monokromator kaynak ile 400 mm spot boyutuna ve

$h\nu=1486.6$ eV enerjiye sahip cihaz ile yapılmıştır. Genel taramalar 200 eV ile ve özel taramalar 30 eV ile yapılmıştır.

2.1.3. Elektrokimyasal Çalışmalar

Elektrokimyasal ölçümler için Gamry Instruments Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalar, rodajlı beş girişi bulunan bir cam hücrede yapıldı (Şekil 27). Bu girişlerin üç tanesi çalışma, karşıt ve referans elektrotlar için, kalan iki giriş ise gaz giriş ve çıkış musluğu için kullanıldı. Elektrokimyasal deneylerin tümü oksijenden arıtılmış azot gazı (Linde) ortamında yapıldı. Ölçümlerden önce ortamdaki O_2 'nin uzaklaştırılması için, elektrot daldırılmış çözeltiye 15 dakika boyunca azot gazı geçirildi. Referans elektrot için Ag/AgCl (doy, KCl), karşıt elektrot için Pt tel veya Pt levha (1x2 cm) ve çalışma elektrotu için katalizör ile modifiye edilmiş flor katkılı kalay oksit (FTO) (1 cm^2) ve karbon kumaş (CC) (1 cm^2) elektrot kullanıldı. Tüm potansiyeller Ag/AgCl referans elektroda karşı ölçüldü ve eşitlik 12 kullanılarak RHE elektroda karşı rapor edildi.

$$E_{(RHE)} = E_{(Ag/AgCl)} + 0.197 + 0.059 \times pH \quad (12)$$



Şekil 27. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal çalışmalar üç farklı pH çözeltisinde gerçekleştirildi. Kullanılan çözeltiler ve hazırlanışı aşağıda verilmiştir.

Hidroklorik asit çözeltisi (pH 1): 0,1 M HCl çözeltisi kullanıldı.

Potasyum fosfat tamponu (K-Pi; pH 7 çözeltisi): Destek elektrolit olarak 1 M KNO_3 içeren 0,05 M Potasyum fosfat (K-Pi) tamponu kullanıldı. Bunun için

hesaplanan miktarlarda alınan K_2HPO_4 , KH_2PO_4 ve KNO_3 tuzları uygun hacimde suda çözüldü. H_3PO_4 ve KOH çözeltisi kullanılarak pH 7'ye ayarlandı.

Potasyum hidroksit çözeltisi (KOH; pH 14): 1 M KOH çözeltisi kullanıldı.

2.2. Yöntem

2.2.1. Katı Hal Sentezi

$M_3(BO_3)_2$ yapılarının sentezi yüksek sıcaklıkta katı-hal yöntemi ile gerçekleştirildi. Deneysel koşullar Tablo 2'de verilmiştir. Bunun için $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ($M = Co$ ve Ni) ve H_3BO_3 tabloda belirtilen stokiometrik mol oranlarında olacak şekilde uygun miktarlarda tartılarak havanda karıştırıldı ve öğütülen karışım alumina krozeyle alınarak kül fırına yerleştirildi ve literatürde bahsedildiği şekilde kül fırınında katı hal yöntemi ile sentezlendi (Tekin, 2007). Kısaca, karışımlar $15^\circ C/d.$ 'lık artışla $450^\circ C$ 'de 3 saat ısıtma, $1^\circ C/d.$ 'lık artışla $600^\circ C$ 'de 3 saat ısıtma, $1^\circ C/d.$ 'lık artışla $950^\circ C$ 'de 24 saat ısıtma sonunda $3^\circ C/d.$ 'lık azalışla oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen ürünler bir havanda ezilerek toz haline getirildi, sonra sıcak saf su ile yıkandı ve $60^\circ C$ 'de 4 saat süre ile kurutuldu. Ürünler FT- IR ve XRD spektrumlarının alınması için desikatörde muhafaza edildi.

2.2.2. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Sentezlenen bileşiklerin elektrokatalitik özelliklerinin belirlenmesi için ilk önce bileşikler çalışma elektrodu üzerine modifiye edildi. Bunun için FTO ve CC olmak üzere iki çeşit elektrot kullanıldı.

Tablo 2. Kotoite yapılarının sentezi için deneysel koşullar

Hedeflenen Bileşik	Başlangıç maddeleri	Mol oranları	Elde Edilen Ürün	Deney Sonucu
$\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:2	Kına yeşili renğinde toz ürün	Kotoite yapısı
$\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	Açık gül kurusu renğinde toz ürün	Kotoite yapısı
$\text{Mn}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	Siyah renkte toz ürün	-
$\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	Mor renkte toz ürün	Kotoite yapısı
$\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{BO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	Toprak renğinde toz ürün	$\text{Ni}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{BO}_5$ Ludwigite yapısı elde edildi
$\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	Kına renğinde toz ürün	Kotoite yapısı
$\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	Kına renğinde toz ürün	-

2.2.2.1. FTO Modifiye Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

FTO elektrotlar (1x2 cm) kaplanmadan önce sırasıyla sabunlu su, deiyonize su ve isopropanol içerisinde 10'ar dakika ultrasonik banyoda karıştırma işlemi yapıldı. Daha sonra 400 °C'de 30 dakika tavlandı. Katalizör kaplı elektrotlar damlatma buharlaştırma yöntemi ile hazırlandı. Bunun için, 5 mg katalizör, 900 µL etanol ve 100 µL Nafyon çözeltisi (bağlayıcı olarak kullanıldı) içeren karışım kararlı süspansiyon elde edilinceye kadar 60 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırma işlemi yapıldı. Süspansiyon karışımından alınan 50 µL'lik kısım temiz FTO (1 cm²) elektrot üzerine damlatıldı ve 80 °C'deki etüvde çözücünün uzaklaşması için 10 dakika bekletildi. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Kaplanmış elektrotlar 150 °C'de 60 dakika ısıtıldı. Tüm elektrotlar elektrokimyasal ölçümlerde kullanılıncaya kadar desikatörde saklandı.

2.2.2.2. CC Modifiye Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Elektrot üzerine metal boratlar damlatılmadan önce CC elektrodu temizlendi ve aktifleştirildi. Bunun için, CC (1x2 cm) elektrotlar behere konuldu ve sırasıyla aseton, su ve etanol ile 10'ar dakika ultrasonik banyoda karıştırma işlemi yapıldı. Oda sıcaklığında kuruduktan sonra temizlenmiş CC elektrotlarının aktifleştirilmesi için elektrotlar teflon içerisine yerleştirildi, 10 mL derişik nitrik asit ilave edildi ve 100 °C'de 3 saat tutuldu. Asidi uzaklaştırmak için elektrotlar bol su ile yıkandı ve kurutuldu. Daha sonra 5 mg katalizör, 900 µL su/100 µL Nafion içeren karışım, homojenliği sağlamak için 30 dakika süreyle ultrasonik banyoda karıştırma işlemi yapıldı. Bu çözelti elektrot yüzeyine (1x1 cm) 50 µL damlatıldı. Hazırlanan elektrot, çözücünün uzaklaştırılması için 80 °C'deki bir fırında 10 dakika tutuldu. Bu işlem üç kez tekrarlandı.

NiCo₂(BO₃)₂_CNT hibrit elektrot hazırlamak için, ilk önce CNT aktifleştirildi. Bunun için, 50 mg CNT tartıldı ve havanda ezildi. Behere alınarak 25 ml 6 M nitrik asit eklenerek 30 dakika sonike edildi. Bu karışım 50 ml teflon içerisine konuldu ve 110 °C'de 5 saat tutuldu. Daha sonra bu karışım süzöldü ve distile su ile pH 7 olana kadar yıkandı ve kurutuldu. Hibrit elektrot hazırlamak için, 45 mg katalizör, 15 mg CNT ve 10 mL su içeren karışım 60 dakika ultrasonik banyoda karıştırma işlemi yapıldı. ve daha sonra teflon konularak 150 °C'de 3 saat tutuldu. Soğuduktan sonra süzöldü ve kurutuldu. 5 mg katalizör-CNT/900 µL su/100 µL Nafion içeren karışım, homojenliği sağlamak için 2 saat boyunca ultrasonik banyoda karıştırma işlemi yapıldı. Elektrot, saf katalizörde uygulanan yukarıda bahsedilen prosedürle hazırlandı.

2.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

2.2.3.1. Dönüşümlü Voltametri

Sentezlenen maddelerin redoks özellikleri üç elektrotlu hücre sisteminde dönüşümlü voltametri tekniği ile sulu ortamda incelendi. Elektrokatalitik çalışmalara geçmeden önce sulu ortamda farklı potansiyel aralıklarında (pH 7 için 0-1,5 V; pH 9,2 için 0-1,3 V ve pH 14 için 0-1 V (vs. Ag/AgCl)) alınan dönüşümlü voltamogram ile bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri, M^{II/III} ve M^{III/IV} piki incelenerek redoks özellikleri belirlendi.

2.2.3.2. LSV

Bu yöntem sadece CC elektrot üzerine modifiye edilmiş katalizörlerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde kullanıldı. Bunun için 1 M KOH çözeltisinde 5 mV s^{-1} tarama hızında doğrusal taramalı voltamogramlar alındı. Ayrıca bileşiklerin kararlılığının bir diğer kanıtı olarak ölçüm öncesinde ve sonrasında LSV ölçümleri alındı ve karşılaştırıldı.

2.2.3.3. Çift Tabaka Kapasitans Hesabı

Katalizörlerin aktivitelerinin artmasında elektrokimyasal aktif yüzey alanının (ECSA) yüksek olması bir etkindir. Bu yüzden elektrot yüzeyindeki aktif yüzey alanının tahmin edilmesi için C_{dl} , kullanışlı bir araçtır. C_{dl} 'nin hesaplanması için, non-Faradaik bölgede (1,1 ile 1,4 V vs. RHE) farklı tarama hızlarında ($10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$) dönüşümlü voltamogramlar alındı. Belirtilen potansiyeldeki anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkının, tarama hızına karşı grafiği çizildi ve C_{dl} değerinin iki katına eşit olan grafik eğiminden C_{dl} değerleri hesaplandı.

2.2.3.4. Tafel Eşitliği ve Tafel Eğimi

Tafel analizi her bileşiğin elektrokatalitik özelliklerini karşılaştırma için yapıldı. Bunun için, belirtilen pH çözeltisinde düşük tarama hızında (5 mV/s) alınan doğrusal taramalı voltametri (LSV) yöntemi kullanıldı. Reaksiyon mekanizmasını aydınlatmada önemli bir parametre olan Tafel eğimini elde etmek için, akım yoğunluğunun logaritması aşırı potansiyele karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen grafikte, bileşiğin katalitik olarak aktivite gösterdiği lineer bölge belirlendi.

2.2.3.5. Aşırı potansiyel, (η) Hesabı

Aşırı potansiyel, uygulanan potansiyel ile termodinamik potansiyel arasındaki farktır. Sistem üzerinden akımın akması için gereken itici gücü gösterir. Daha önceki bölümde anlatılan eşitlik 9 ile hesaplanır. Bu çalışmada, katalitik aktivite için 1 mA cm^{-2} ve 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna erişmek için gerekli aşırı potansiyeller karşılaştırıldı.

2.2.3.6. Katalizörlerin Kararlılık Testi

Bileşiklerin kararlılığını test etmek için CP yöntemi kullanıldı. Bunun için 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 1 ve 10 mA cm⁻² sabit akım yoğunluğu altında elde edilen aşırı potansiyel ölçümü yapıldı. Elde edilen sabit potansiyel değeri, bileşiğin kararlılığını göstermektedir.

2.2.3.7. EIS Ölçümleri

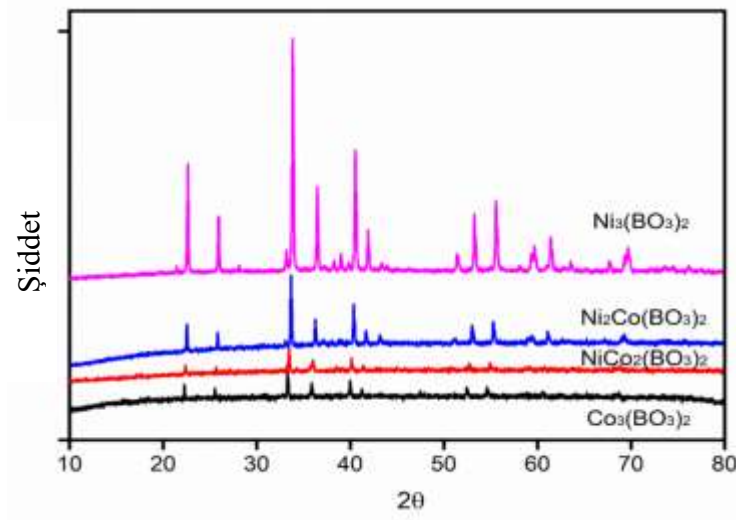
Katalizör/elektrolit temasındaki elektron transfer direnci, EIS yöntemi ile ölçüldü. EIS ölçümleri, 5 dakikalık bir şartlandırma periyodundan sonra 1,52 V'da (RHE'ye karşı) gerçekleştirilmiştir. EIS deneyleri, 5,0 mV'luk bir alternatif akım (AC) pertürbasyonu ile 0,01 ila 100 kHz arasında değişen frekanslarda kaydedildi. Sonuçlar Gamry EIS 300/Fiziksel elektrokimya programı kullanılarak analiz edildi.

2.3. Bulgular

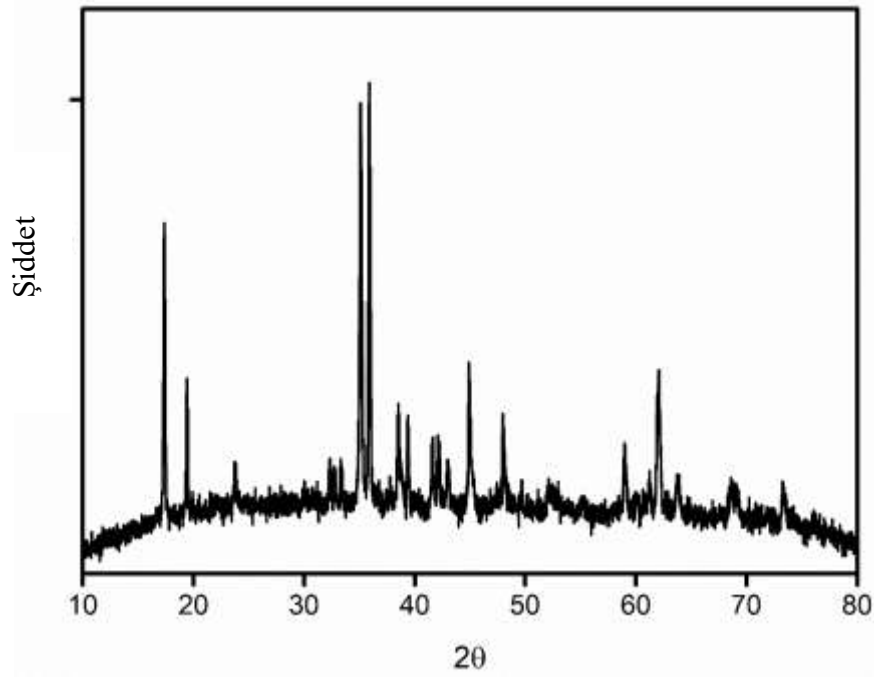
2.3.1. Katı-Hal Yöntemi ile Sentezlenen Metal Borat Bileşiklerinin Karakterizasyonu

2.3.1.1. Toz X-Işını Kırınım (XRD) Çalışmaları

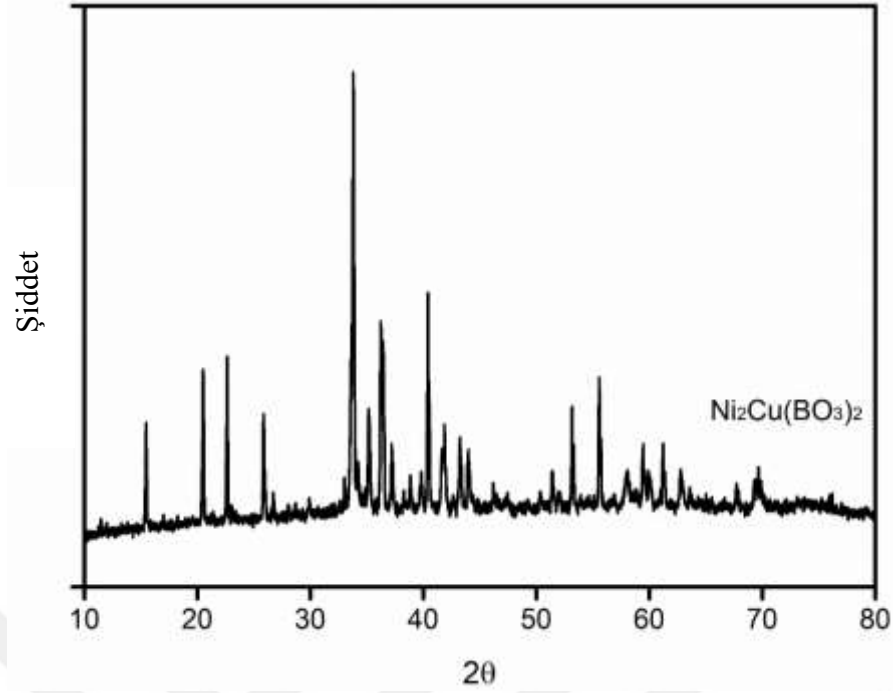
Katı-hal yöntemi ile sentezlenen Kotoite yapısına sahip metal boratlar ilk önce toz XRD yöntemi ile karakterize edildi. Sentezlenen Ni₃(BO₃)₂, Ni₂Co(BO₃)₂, NiCo₂(BO₃)₂, Ni_xMn_(3-x)BO₅ ve Ni₂Cu(BO₃)₂ bileşiklerine ait XRD analiz sonuçlarının, sırasıyla, Ni₃(BO₃)₂ (PDF card no: 9011451), Co₃(BO₃)₂ (PDF card no: 9011450), Co₃(BO₃)₂ (PDF card no: 9011450), Mn_{5.64}Ni_{6.36}B₄O₂₀ (PDF card no: 1529271) ve NiCu₂(BO₃)₂ (PDF card no: 1510654) bileşiklerinin kristal yapısı ile aynı çıkması sentezlenen bileşiklerin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir (Şekil 28-30). CoNi₂(BO₃)₂ ve Co₂Ni(BO₃)₂ bileşiklerinin kristal yapılarının, sırasıyla Ni₃(BO₃)₂ ve daha önce Turhan tarafından sentezlenen Co₃(BO₃)₂ (Turhan vd., 2018) bileşikleriyle eş yapıya olduğu Şekil 28'de açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, Ni₂Mn(BO₃)₂ Kotoite yapısına sahip metal borat bileşiği yerine Ni_xMn_(3-x)BO₅ Ludwigite yapısı elde edildi (Şekil 29). Ayrıca her bir bileşiğin XRD verilerinin literatür ile kıyaslanması Tablo 3-7'de verilmiştir.



Şekil 28. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ (pembe), $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ (mavi), $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ (kırmızı) bileşiklerine ait XRD grafiği. Ayrıca $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ ait XRD grafiği de karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla verilmiştir.



Şekil 29. $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{BO}_5$ bileşiğine ait XRD grafiği



Şekil 30. $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait XRD grafiği

Tablo 3. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri

$\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$			$\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ (pdf card: 9011451)			hkl
2θ	d	Intensity	2θ	d	Intensity	
21.46	4.13	2.13	21.40	4.14	2.3	020
22.654(3)	3.9220(5)	41.8	22.62	3.92	40.3	011
25.932(4)	3.4331(5)	22.8	25.90	3.43	22.6	101
33.18	2.697	8	33.18	2.698	8.7	200
33.8624(19)	2.64504(14)	100	33.84	2.64	100	121
36.489(3)	2.46046(16)	36.7	36.48	2.46	37.4	130
40.556(3)	2.22260(15)	50.2	40.53	2.22	51.4	211
41.887(2)	2.15500(10)	19	41.89	2.15	16.7	131
53.257(3)	1.71862(9)	28	53.26	1.71	29.9	202
55.574(3)	1.65235(9)	33.8	55.57	1.65	39.8	132
59.687(6)	1.54792(14)	11.4	59.70	1.548	14.4	321
61.432(5)	1.50807(10)	16	61.4	1.508	21	330
69.692(7)	1.34815(11)	10.6	69.74	1.347	13.3	251

Tablo 4. $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri

$\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$			$\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ (Tekin, 2007)			hkl
2 θ	d	Intensity	2 θ	d	Intensity	
22.554(6)	3.9391(10)	33.6	22.537	3.94	44	
25.824(7)	3.4472(10)	21.1	25.8	3.45	24	101
33.07	2.706	6.26	33.02	2.71	8	200
33.687(2)	2.65839(17)	100	33.678	2.65	100	
36.272(5)	2.4747(3)	35.7	36.259	2.47	37	
40.377(5)	2.2320(3)	53.3	40.341	2.23	54	
41.648(7)	2.1668(4)	17.6	41.64	2.16	16	
43.155	2.0946	11.88	43.34	2.088	1	040
53.022(7)	1.7257(2)	27.2	53.02	1.72	27	
55.270(6)	1.66071(17)	32.4	55.26	1.66	35	
59.394(17)	1.5548(4)	10.2	59.38	1.55	13	
61.084(6)	1.51582(14)	17	61.1	1.51	18	

Tablo 5. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri

$\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$			$\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ (Tekin, 2007)			hkl
2 θ	d	Intensity	2 θ	d	Intensity	
22.388(7)	3.9679(13)	34.5	22.378	3.9699	32	011
32.91(7)	2.720(6)	4.82	32.876	2.7221	9	200
33.473(4)	2.6749(3)	100	33.458	2.6760	100	121
36.054(8)	2.4891(5)	26.5	36.019	2.4914	38	130
40.133(11)	2.2450(6)	49.8	40.119	2.2458	53	211
41.400(12)	2.1792(6)	22	41.363	2.1811	22	131
52.737(18)	1.7343(5)	25.6	52.700	1.7355	33	202
54.926(14)	1.6703(4)	31.88	54.919	1.6705	41	132

Tablo 6. $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{BO}_5$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri

Ni _x Mn _(3-x) BO ₅			B ₄ Mn _{5.64} Ni _{6.36} O ₂₀			hkl
152-9271						
2θ	d	Intensity	2θ	d	Intensity	
17.358(7)	5.1049(19)	59	17.33	5.11	56.7	120
19.411(11)	4.569(3)	29	19.33	4.588	22.1	200
23.734(7)	3.7459(11)	10	23.72	3.747	11.8	130
32.32(3)	2.767(2)	9	32.22	2.776	15.2	111
33.313(11)	2.6874(8)	11.4	33.21	2.695	11.9	021
35.089(5)	2.5553(4)	100	35.07	2.557	100	240
35.876(4)	2.5010(2)	99	35.75	2.510	79.2	201
38.48(2)	2.3375(12)	19	38.42	2.341	27.6	
39.363(9)	2.2872(5)	19	39.24	2.294	16.1	400
42.109(14)	2.1442(7)	17	42.84	2.109	22.4	
44.896(7)	2.0173(3)	31.8	44.78	2.022	31.9	
47.981(15)	1.8946(5)	21.2	47.88	1.898	34.7	
58.961(13)	1.5652(3)	16.9	58.85	1.568	23.6	
61.969(13)	1.4963(3)	31.6	61.93	1.497	28.9	

Tablo 7. $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait X-Işınları toz kırınımı verileri

Ni ₂ Cu(BO ₃) ₂			B ₂ Cu _{2.04} Ni _{0.96} O ₆ card number: 1510654			hkl
2θ	d	Intensity	2θ	d	Intensity	
15.492(7)	5.715(3)	25.3	15.45	5.731	41	0 2 1
20.522(5)	4.3243(10)	38.93	20.50	4.329	50.9	
33.8235(14)	2.64799(10)	100	33.33	2.686	100	
35.175(8)	2.5493(5)	25.2	35.23	2.545	49	1 0 2
36.259(4)	2.4755(2)	54	36.24	2.477	83	0 5 2
39.81	2.2627	7.32	39.66	2.271	16.1	0 0 4
41.678(19)	2.1653(9)	14.65	41.60	2.169	27	1 5 0
43.962(10)	2.0580(4)	16	44.07	2.053	20.6	1 2 3
53.167(5)	1.72132(14)	33				
55.581(4)	1.65215(10)	40				

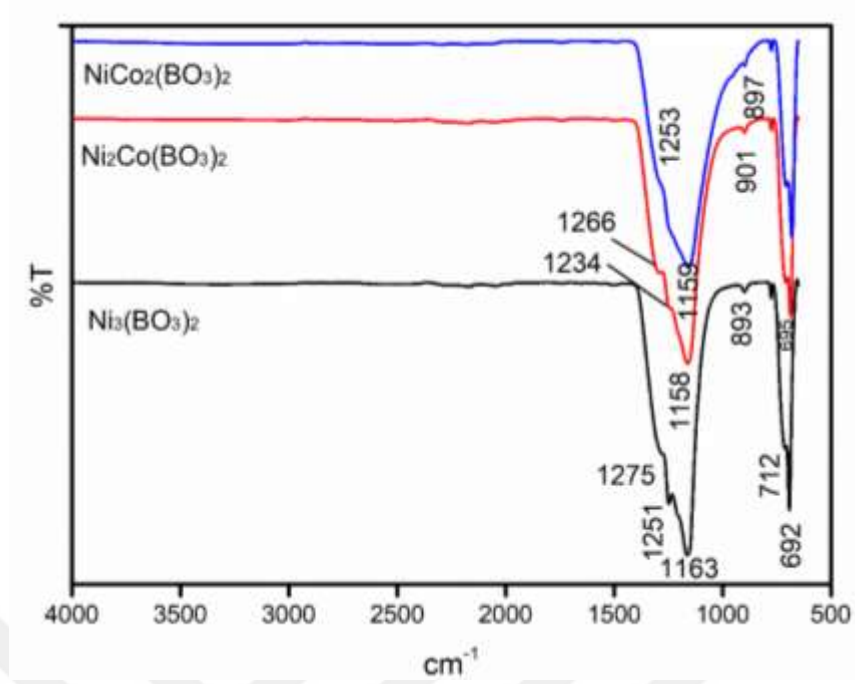
Kotoite yapılarının karakteristikleri d ve hkl değerleri kullanılarak hesaplanıp Tablo 8’de verilmiştir. Hesaplanan değerlerin Kotoite yapıları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Tablo 8. Kotoite yapılarının a,b,c birim hücre parametreleri

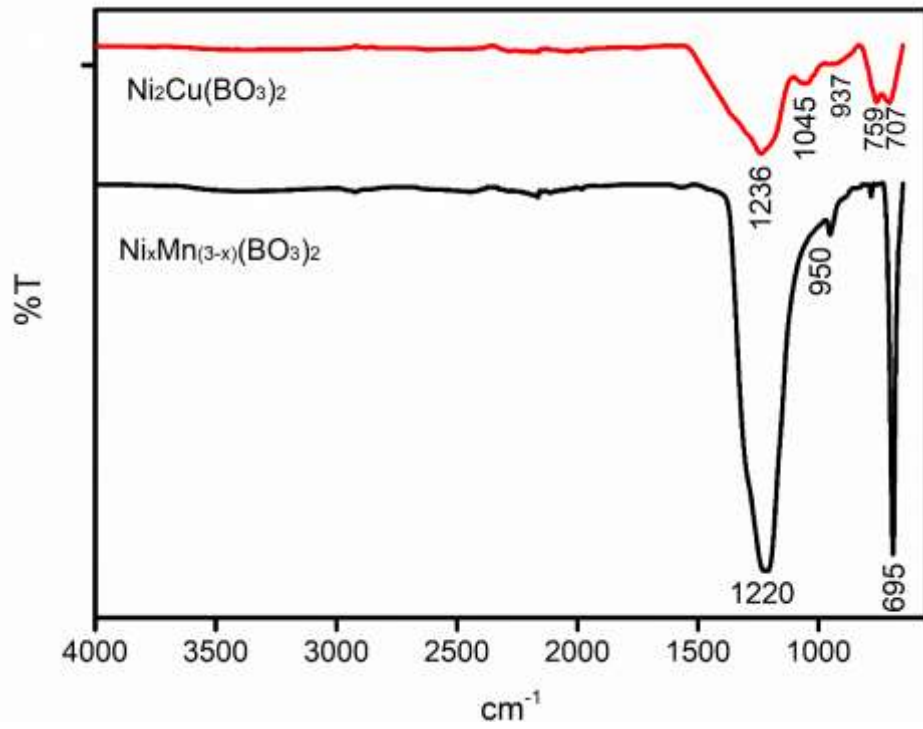
Bileşik	Birim hücre parametreleri	Referans	Hesaplanan
$\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$	a	5.396	5.394
	b	8.297	8.260
	c	4.459	4.444
$\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$	a	5.4207	5.412
	b	8.3538	8.378
	c	4.4796	4.471
$\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$	a	5.444	5.44
	b	8.404	8.4
	c	4.504	4.502
$\text{Ni}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{BO}_5$	a	9.1757	9.1488
	b	12.3163	12.3178
	c	2.9978	2.986
$\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$	a	3.2003	3.0855
	b	14.7750	14.7403
	c	9.0970	9.0508

2.3.1.2. FT-IR Analizi

Sentezlenen metal borat yapılarında bulunan $(\text{BO}_3)^{3-}$ fonksiyonel grupların varlığını belirlemek için $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında FT-IR spektrumları alındı. Elde edilen $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{BO}_5$ ve $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ bileşiklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 31 ve 32’de, spektrum verileri ise Tablo 9’da verilmiştir. Düzlem üçgen yapıya sahip $(\text{BO}_3)^{3-}$ fonksiyonel grubu temel olarak 4 titreşim frekansına sahiptir. Bunlar; $\nu_3=1164\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ (B-O bağı asimetrik gerilme, geniş ve güçlü), $\nu_1=898\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ (B-O bağı simetrik gerilme, zayıf), $\nu_2=700\text{-}785\text{ cm}^{-1}$ (düzlem-dışı bükülme, keskin ve güçlü) ve $\nu_4=480\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ (düzlem-içi bükülme, orta) titreşim frekanslarıdır (Güler ve Tekin, 2009; Marincea, 1999; Zhang vd., 2001)). Tablo 9’da özetlenen spektrum verileri ile $(\text{BO}_3)^{3-}$ fonksiyonel grubuna ait titreşim frekansları uyum içerisinde olup, bu veriler belirtilen yapıların başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir.



Şekil 31. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ bileşiklerine ait FTIR spektrumu



Şekil 32. $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{BO}_5$ ve $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ bileşiklerine ait FTIR spektrumu

Tablo 9. FTIR Spektrum Verileri

Bileşğin Formülü	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
Ni ₃ (BO ₃) ₂	$\nu_3 = 1251, 1163$ $\nu_1 = 893$ $\nu_2 = 685$
Ni ₂ Co(BO ₃) ₂	$\nu_3 = 1266, 1158$ $\nu_1 = 901$ $\nu_2 = 695$
Co ₂ Ni(BO ₃) ₂	$\nu_3 = 1253, 1159$ $\nu_1 = 897$ $\nu_2 = 674$
Ni _x Mn _(3-x) BO ₅ - Ludwigite	$\nu_3 = 1220,$ $\nu_1 = 950$ $\nu_2 = 695$
Ni ₂ Cu(BO ₃) ₂	$\nu_3 = 1236$ $\nu_1 = 1045, 937$ $\nu_2 = 759, 707$

2.3.1.3. ICP-OES ile Element Analizi

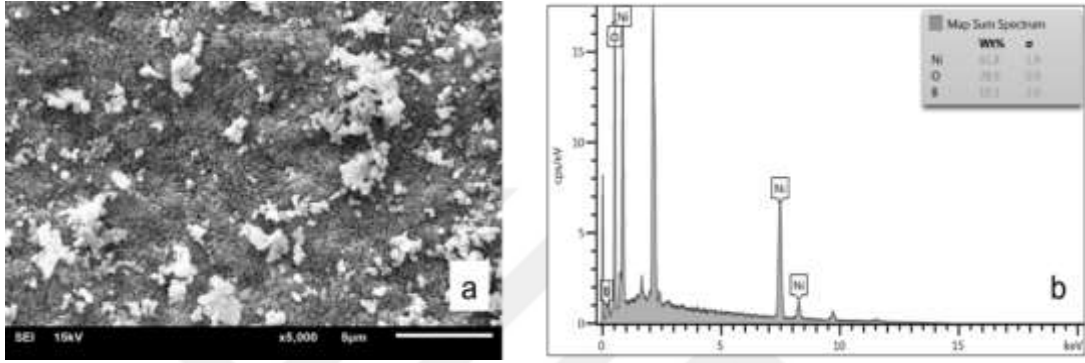
Bileşiklerin metal içeriklerini belirlemek için ICP-OES analizi yapıldı. Bunun için örneklerden 0,025 gram alındı ve 3:1 HCl-HNO₃ asit karışımında teflon kaplarda ısıtılarak çözüldü. Balon joje içerisinde 100 ml'ye saf su ile seyreltildi. Daha sonra bu çözeltiden uygun seyreltme işlemleri yapıldı. Hazırlanan standart çözeltilerden yararlanılarak ICP-OES'de metal analizi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 10'da gösterildi. Tablo 10'da görüldüğü gibi sentezlenen bileşiklerin deneysel mol oranları kimyasal formüldeki atomik mol oranları ile uyumlu olduğu gözlemlendi.

Tablo 10. Metal borat bileşiklerine ait ICP-OES verileri

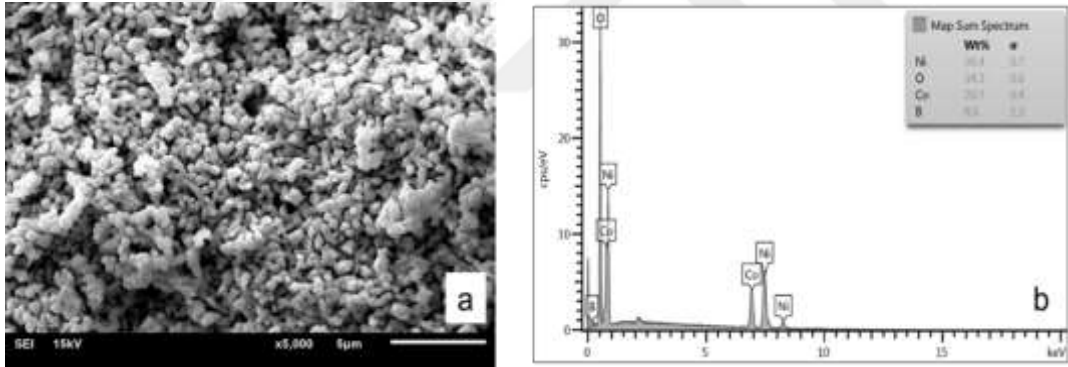
Bileşğin formülü	Metal	Beklenen (ppm)	ICP-OES (ppm)
Ni ₃ (BO ₃) ₂	Ni	0,945	0,952
Ni ₂ Co(BO ₃) ₂	Ni	0,543	0,540
	Co	0,272	0,270
Co ₂ Ni(BO ₃) ₂	Co	0,701	0,620
	Ni	0,350	0,310
Ni _x Mn _(3-x) BO ₅ - Ludwigite	Ni	Çözünmedi	Çözünmedi
	Mn		
Ni ₂ Cu(BO ₃) ₂	Ni	0,540	0,440
	Cu	0,292	0,270

2.3.1.4. SEM Görüntüleri ve EDS Spektrumları

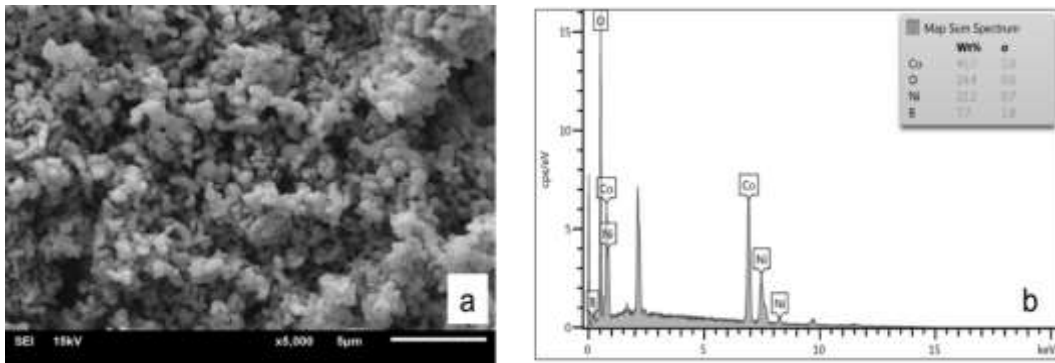
Bileşiklerin SEM görüntüleri ve elementlerin yüzdeleri belirlemek için EDS spektrumları alındı ve sırasıyla Şekil 33-37 (a,b)'de gösterildi. Ayrıca EDS spektrumlarından elde edilen sonuçlar ile beklenen element yüzdeleri Tablo 11'de karşılaştırıldı. EDS spektrumlarından elde edilen metal oranları ve bor elementinin yüzdesi XRD ve ICP-OES analizlerinden elde edilen sonuçları desteklemektedir.



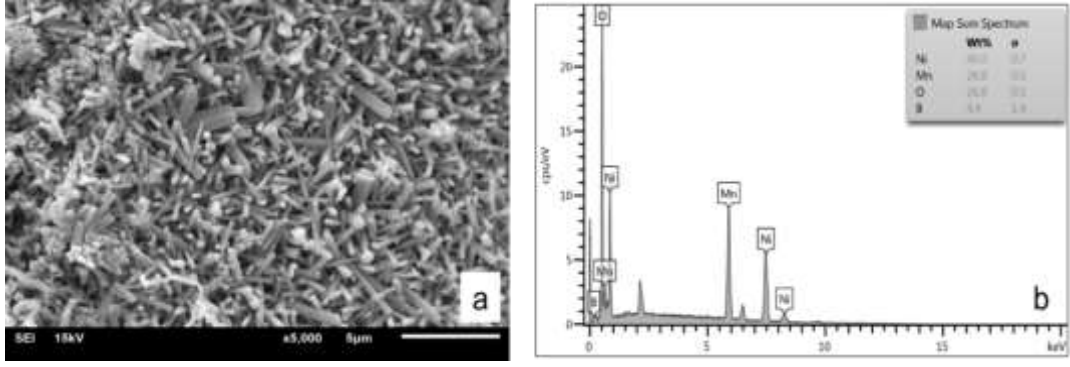
Şekil 33. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait a) SEM görüntüsü ve b) EDS spektrumu



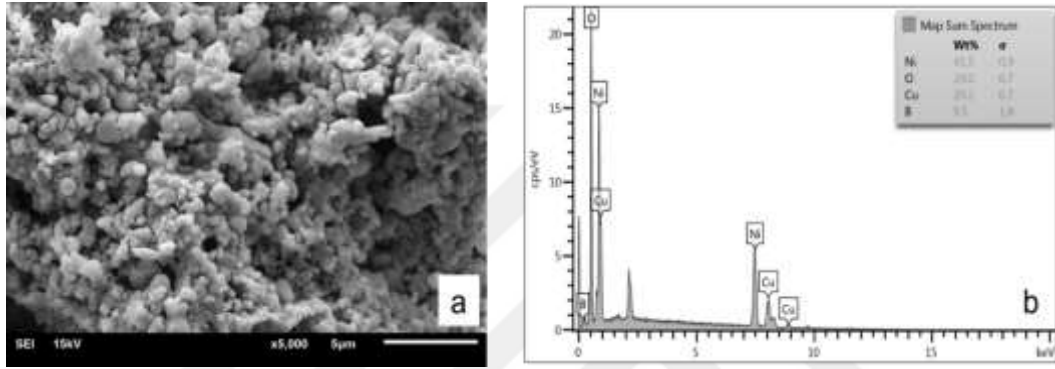
Şekil 34. $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait a) SEM görüntüsü ve b) EDS spektrumu



Şekil 35. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait a) SEM görüntüsü ve b) EDS spektrumu



Şekil 36. $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{BO}_5$ bileşiğine ait a) SEM görüntüsü ve b) EDS spektrumu



Şekil 37. $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ bileşiğine ait a) SEM görüntüsü ve b) EDS spektrumu

Tablo 11. EDS spektrumlarından elde edilen sonuçlar ile beklenen element yüzdelерinin karşılaştırılması

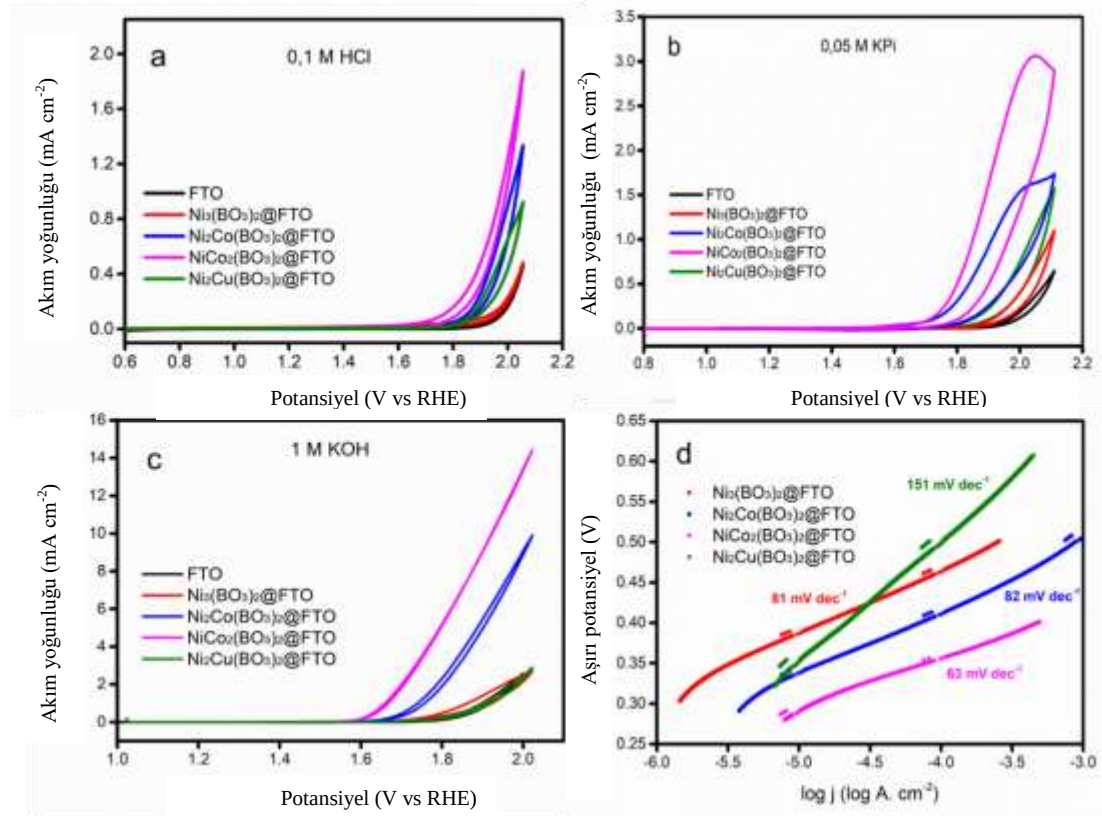
Elementler	% Beklenen	%EDS analizi
Ni	60	62
B	7,4	10
Ni	40	36
Co	20	20,7
B	7,4	8,6
Co	40	45,2
Ni	20	22,2
B	7,4	7,7
Ni	40	40
Mn	29	28,8
B	4	4,4
Ni	39,3	41,5
Cu	21,3	20
B	7,2	9,5

2.3.2. Elektrokimyasal Çalışmalar

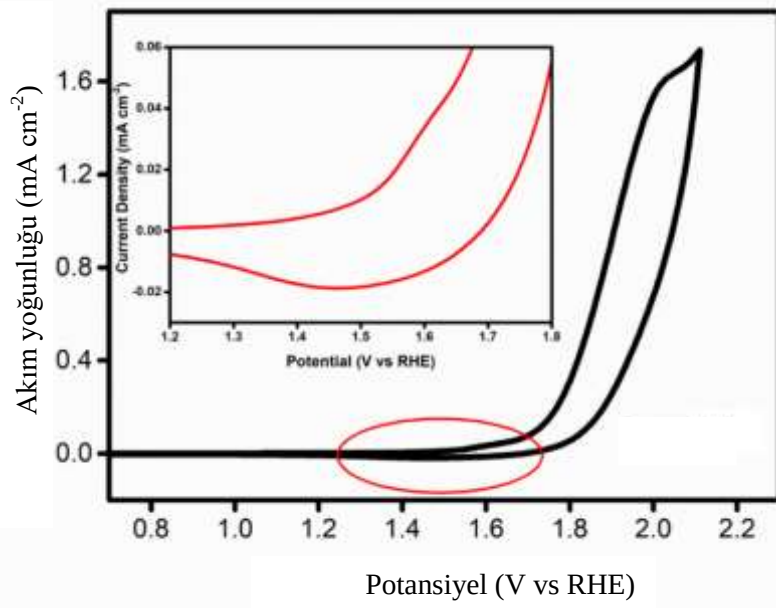
2.3.2.1. Metal borat @FTO elektrot ile yapılan çalışmalar

Tüm elektrokimyasal çalışmalar ilk önce metal borat ile kaplanmış FTO elektrot ile gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal davranışları üç farklı pH çözeltisinde (pH 1 için 0,1 M HCl; pH 7 için 1 M KNO₃ içeren 50 mM potasyum fosfat tamponu (K-Pi); pH 14 için 1 M KOH çözeltileri); 50 mV s⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar (CV) ile değerlendirildi. Bununla birlikte, katalizör içermeyen FTO elektrot ile aynı koşullar altında alınan dönüşümlü voltamogram aynı şekil içerisinde karşılaştırıldı (siyah veri). Ni_xMn_(3-x)BO₅ bileşiğinin kristal yapısı Ludwigite olduğu için elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmamıştır. Şekil 38 a-c’de Ni₂Co(BO₃)₂ ve NiCo₂(BO₃)₂ bileşiklerine ait yaklaşık 1,6 V’ta gözlenen anodik akımdaki artış, katalitik oksijen oluşumuna aittir. Bu artış, katalitik aktivite göstermeyen Ni₃(BO₃)₂ ve Ni₂Cu(BO₃)₂ bileşiklerinin dönüşümlü voltamogramlarında gözlenmemiştir. Bununla birlikte, yapısında Co bulunan Ni₂Co(BO₃)₂ ve NiCo₂(BO₃)₂ bileşiklerinin pH 7 çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramında Co²⁺/Co³⁺ redoks çiftine ait yaklaşık sırasıyla 1,61 V ve 1,58 V’ta yükseltgenme piki ve 1,49 V ve 1,44 V’ta (vs. RHE) indirgenme piki gözlenmiştir (Ni₂Co(BO₃)₂ için; E_{1/2} = 1,55 V E_a-E_k=120 mV, NiCo₂(BO₃)₂ için; E_{1/2} = 1,51 V E_a-E_k=140 mV) (Şekil 39, 40). Bu iki bileşiğe ait yaklaşık 2 V’ta gözlenen ikinci bir yükseltgenme piki Co^{IV} türünün oluşumuna aittir (Nune vd., 2017; Wasylenko vd., 2011)). Şekil 38’de görüldüğü gibi metal borat bileşiklerinin katalitik etkileri çözeltinin pH’sı arttıkça artmaktadır. Bununla birlikte, Ni₃(BO₃)₂ ve Ni₂Cu(BO₃)₂ bileşikler tüm pH çözeltilerinde katalitik etki göstermezken, Ni₂Co(BO₃)₂ ve NiCo₂(BO₃)₂ bileşikler özellikle 1 M KOH çözeltisinde kayda değer bir etki göstermektedir (Şekil 38-c). Bu dört bileşiğin katalitik aktivitelerinin daha detaylı incelenmesi için 1 M KOH çözeltisinde düşük tarama hızında (v= 5 mV s⁻¹) alınan doğrusal taramalı voltamogramları kullanılarak Tafel eğrileri elde edildi. Akım yoğunluklarının logaritması aşırı potansiyellere karşı grafiğe geçilerek Tafel eğimleri hesaplandı (Şekil 38-d). Şekil 38-d’ye göre Ni₃(BO₃)₂, Ni₂Co(BO₃)₂, NiCo₂(BO₃)₂ ve Ni₂Cu(BO₃)₂ bileşiklerin Tafel eğimleri sırasıyla 81, 82, 63 ve 151 mV dec⁻¹ olarak hesaplandı. Bu eğimlere göre 63 mV dec⁻¹ Tafel eğimi ile

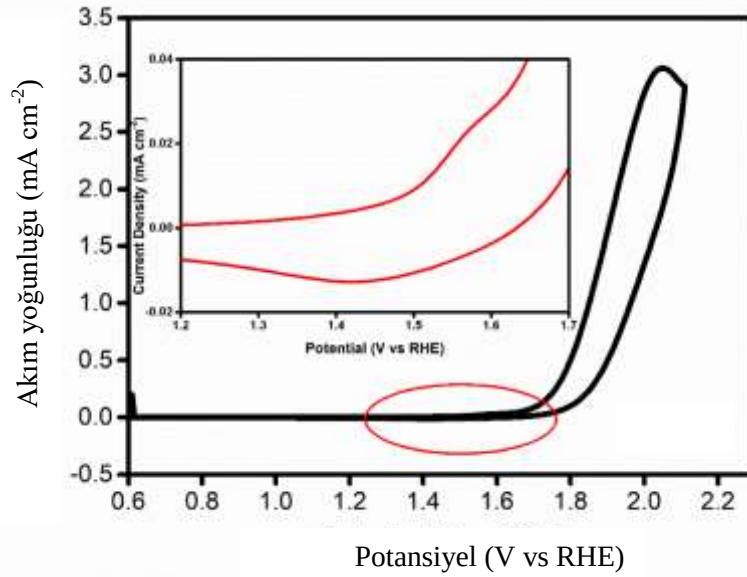
$\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin en hızlı elektron transferine sahip olduğu, $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin ise en yavaş elektron transferine sahip olduğu söylenebilir. Tafel grafiğinin doğrusallığının başlangıcı olarak kabul edilen suyun yükseltgenmesi için gerekli olan başlangıç aşırı potansiyeli sırasıyla 303 mV, 291, 280 ve 322 mV ve 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli olan aşırı potansiyel sırasıyla 548, 497, 417 ve 558 mV olarak hesaplandı (Tablo 12).



Şekil 38. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ kaplı FTO elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması; a) pH 1, b) pH 7, c) pH 14. d) belirtilen elektrotlar ile pH 14’te doğrusal taramalı voltamogramdan elde edilen Tafel eğimi



Şekil 39. $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$ elektrot ile pH 7 KPi çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram. İç grafik: 1,2 – 1,8 V arası yakın gösterimi.



Şekil 40. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$ elektrot ile pH 7 KPi çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram. İç grafik: 1,2–1,7 V arası yakın gösterimi.

Tablo 12. Bileşiklerinin pH 14'te elektrokatalitik performanslarının karşılaştırılması

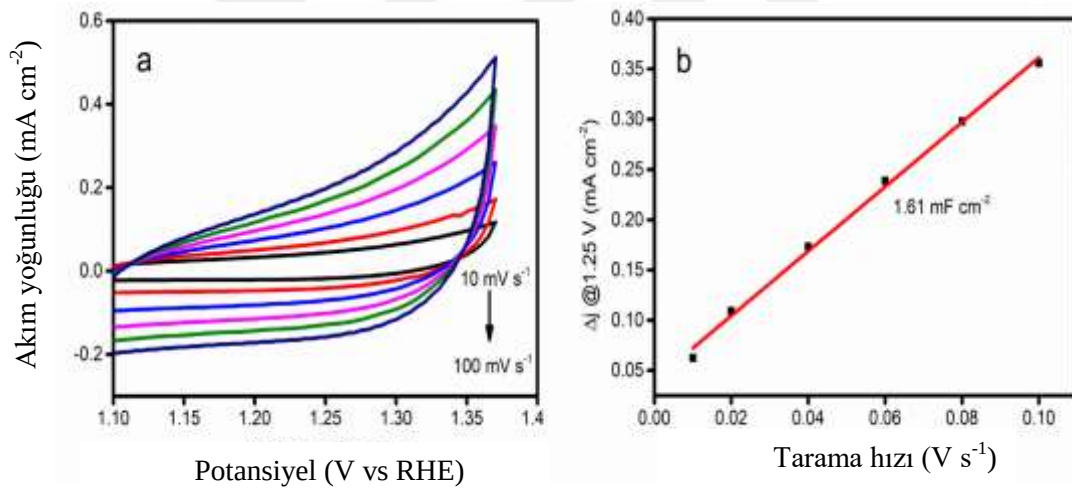
Bileşik	η_{onset}	$\eta^*_{1\text{mA cm}^{-2}}$ (mV)	$\eta^{**}_{1\text{mA cm}^{-2}}$ (mV)	Tafel eğimi (mV dec ⁻¹)
Ni ₃ (BO ₃) ₂	303	548	-***	81
Ni ₂ Co(BO ₃) ₂	291	497	628	82
NiCo ₂ (BO ₃) ₂	280	417	384	63
Ni ₂ Cu(BO ₃) ₂	322	558	-***	151

* Tafel denkleminde elde edilen aşırı potansiyel

** CP deneylerinden elde edilen aşırı potansiyel

*** CP deneyleri gerçekleştirilmedi

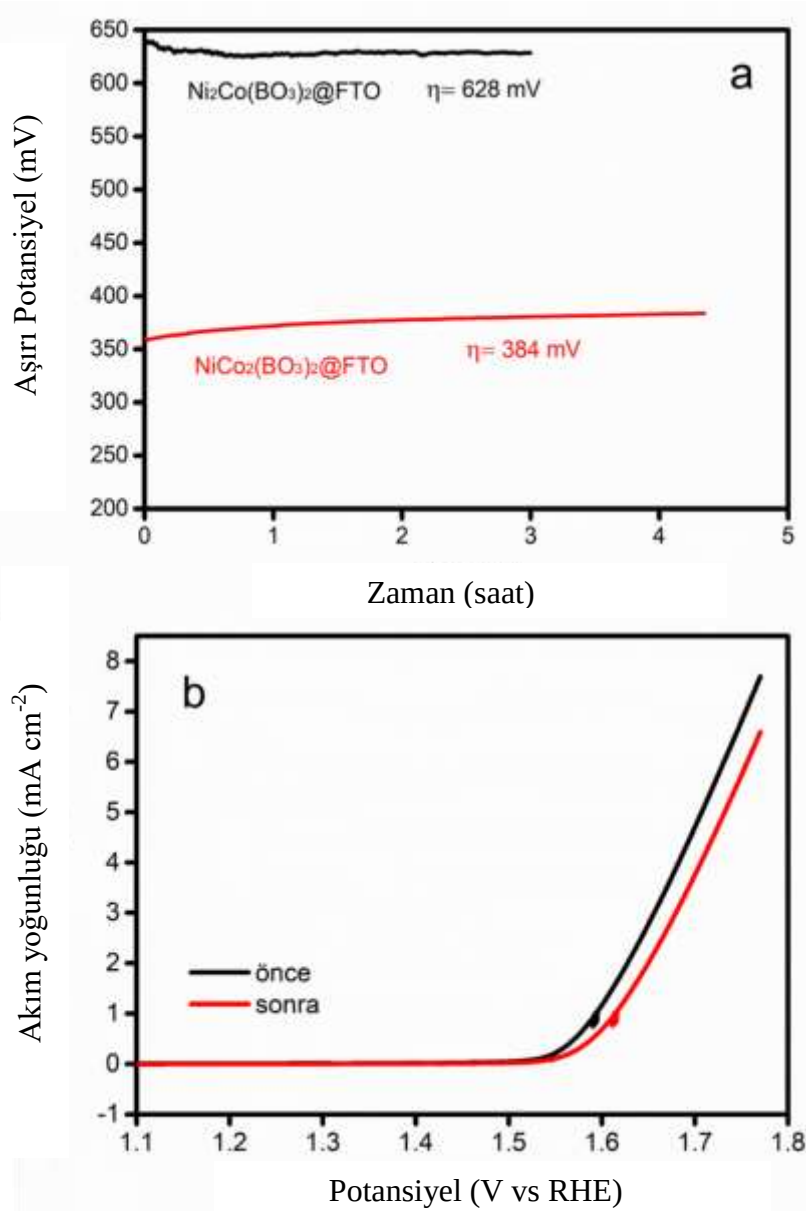
Aktivitesi çıkan yüksek çıkan NiCo₂(BO₃)₂ bileşiğinin C_{dl} değeri 1,1 V ile 1,38 V arasında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogram ile belirlendi (Şekil 41-a). Şekil 41-b, tarama hızına karşı 1.25 V'te elde edilen anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkına karşı çizilen lineer grafiği göstermektedir. Bu grafiğin eğiminin yarısına karşı gelen C_{dl} değeri 1,61 mF cm⁻² olarak hesaplanmıştır.



Şekil 41. a) NiCo₂(BO₃)₂@FTO elektrot ile 1 M KOH çözeltisinde non-Faradayik bölgede farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar, b) 1.25 V'da anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkının ($\Delta j = j_a - j_k$), tarama hızına karşı grafiği. C_{dl} = 1.61 mF cm⁻²

Elektrotlarının kararlılık testi ve 1 mA cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli aşırı potansiyel CP ölçümleri ile belirlendi. Bunun için aktivitesi yüksek çıkan Ni₂Co(BO₃)₂ ve NiCo₂(BO₃)₂ bileşikler tercih edildi. Şekil 42-a, Ni₂Co(BO₃)₂@FTO ve NiCo₂(BO₃)₂@FTO elektrotları ile alınan sabit 1 mA cm⁻² akım yoğunluğu altında 1 M KOH çözeltisinde yaklaşık 4 saat boyunca ölçülen aşırı

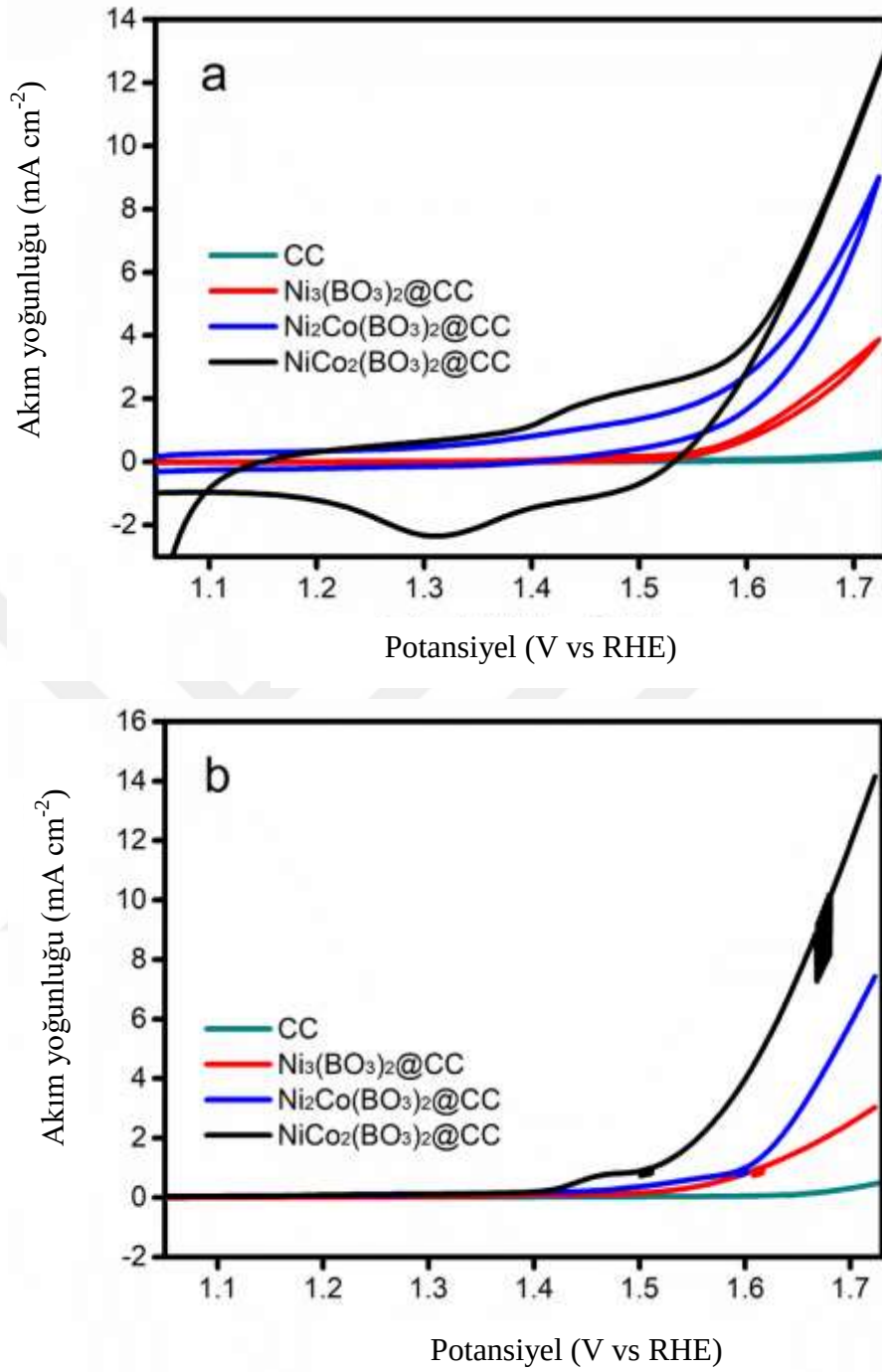
potansiyel cevabını göstermektedir. Şekil 42-a'da görüldüğü gibi, 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğu için gerekli aşırı potansiyel sırasıyla 628 mV ve 384 mV olarak bulundu. Bu değerlerin Tafel grafiğinden elde edilen verilerle uygun olduğu gözlemlendi (Tablo 12). Şekil 42-b, $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@ \text{FTO}$ elektrot ile CP ölçümlerinden önce ve sonra alınan LSV'lerin karşılaştırılmasını göstermektedir. Akım yoğunluğunda çok az gözlenen düşüş katalizörün mekanik olarak elektrottan ayrılmasına atfedilebilir.



Şekil 42. a) $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@ \text{FTO}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@ \text{FTO}$ elektrotları ile 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda alınan kronopotansiyometri ölçümlerinin karşılaştırılması (1 M KOH çözeltisi, pH 14) b) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@ \text{FTO}$ elektrot ile CP ölçümlerinden önce ve sonra alınan LSV karşılaştırılması

2.3.2.2. Metal borat @CC elektrot ile yapılan çalışmalar

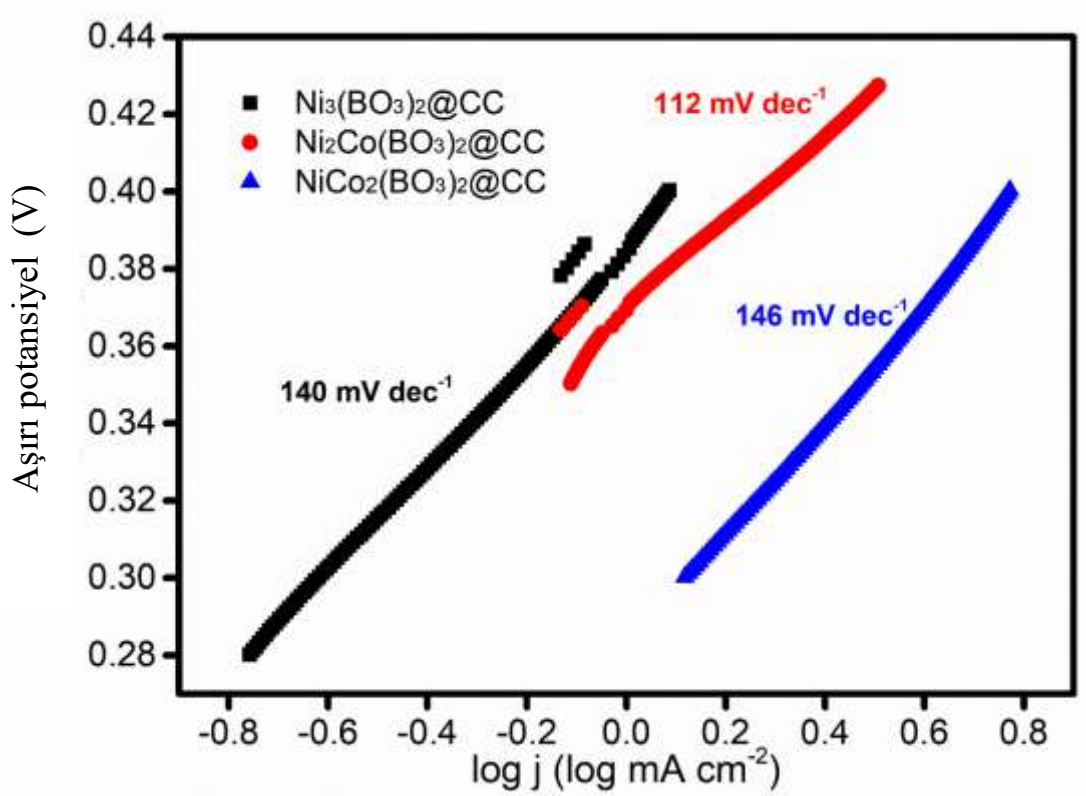
$\text{Ni}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{BO}_5$ bileşiğinin Ludwigite kristal yapısına sahip olması ve $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin ise FTO elektrot üzerinde katalitik etki göstermemesinden dolayı CC elektrot ile elektrokimyasal çalışmalar sadece $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ bileşikleriyle yapılmıştır. Bunun için öncelikle CC elektrot teflon içerisine 10 mL derişik nitrik asit ile 100 °C’de 3 saat tutularak aktifleştirilmiştir. Daha sonra 30 dakika süreyle ultrasonik banyoda karıştırma yapıldı. 5 mg katalizör, 900 µL su/100 µL Nafion içeren karışımdan üçer kez 50 µL çözelti elektrot yüzeyine (1x1 cm) damlatılarak yöntem kısmında anlatıldığı şekilde elektrot katalizör ile kaplandı. Hazırlanan bu elektrotlar ile 1 M KOH çözeltisinde 1 V ile 1,75 V (vs RHE) potansiyel aralığında 50 mV s⁻¹ tarama hızında CV ve 5 mV s⁻¹ tarama hızında ise LSV alındı (Şekil 43-a,b). $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ @CC ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ @CC elektrotları ile alınan dönüşümlü voltamogramlarda $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redoks çiftine ait yaklaşık sırasıyla 1,44 V ve 1,48 V’da yükseltgenme piki ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ @CC için 1,32 V’da (vs. RHE) indirgenme piki gözlenmiştir ($\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ için; $E_{1/2} = 1,4 \text{ V}$ $E_a - E_k = 160 \text{ mV}$). Ayrıca, alınan CV ve LSV’lerden görüldüğü gibi $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiği çok az katalitik etkiye sahiptir. pH 14 çözeltisinde, katalitik aktiviteleri $\text{Co}_2\text{Ni} > \text{CoNi}_2 > \text{Ni}_3$ olarak değişmektedir. Yapılardaki Co yüzdesi artıp Ni yüzdesi azaldıkça aktivitenin arttığı gözlenmektedir. Bu sonuç, FTO elektrot ile yapılan deneylerle benzer özellik göstermektedir.



Şekil 43. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (kırmızı), $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (mavi) ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (siyah) elektrot ile 1 M KOH çözeltisinde alınan a) dönüşümlü voltamogramların b) doğrusal taramalı voltamogramların karşılaştırılması.

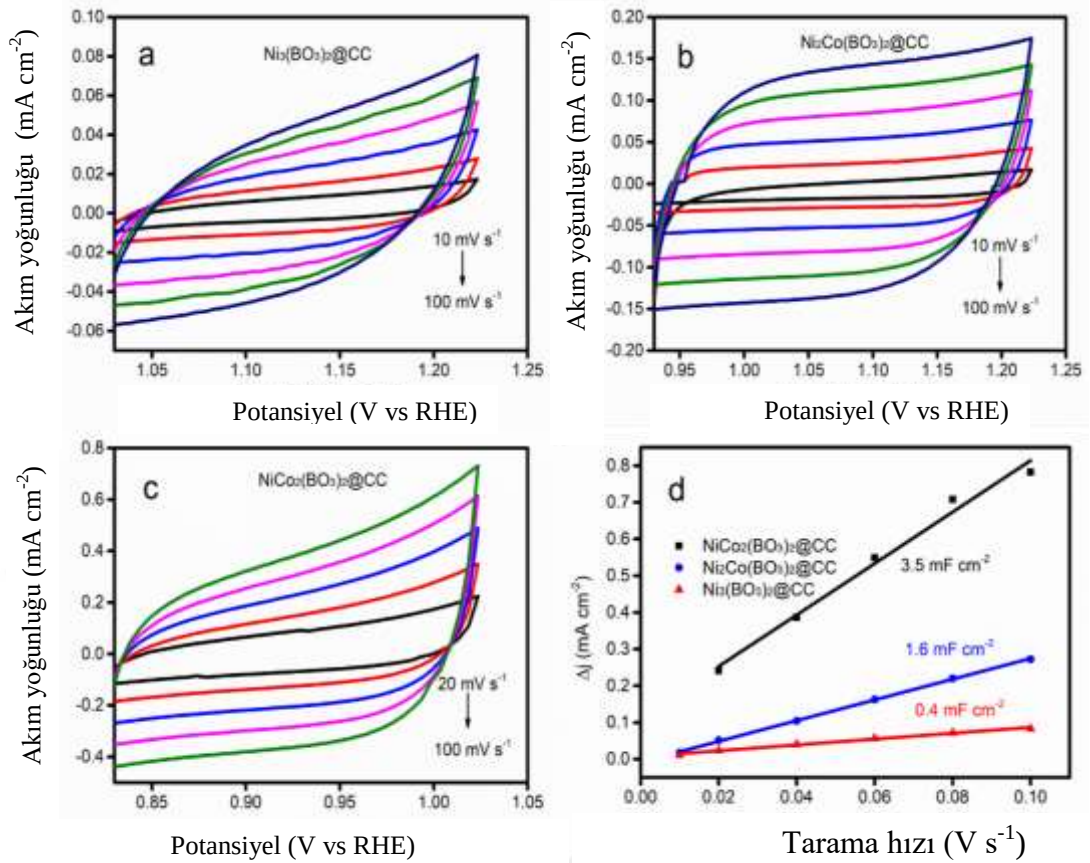
Bu üç bileşiğin katalitik aktivitelerinin daha detaylı incelenmesi için 1 M KOH çözeltisinde düşük tarama hızında ($v=5 \text{ mV s}^{-1}$) alınan doğrusal taramalı voltamogramları kullanılarak Tafel eğrileri elde edildi. Akım yoğunluklarının logaritması aşırı potansiyellere karşı grafiğe geçilerek Tafel eğimleri hesaplandı

(Şekil 44). $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ elektrotlarının Tafel eğimleri sırasıyla 140, 112 ve 146 mV dec^{-1} olarak hesaplandı.



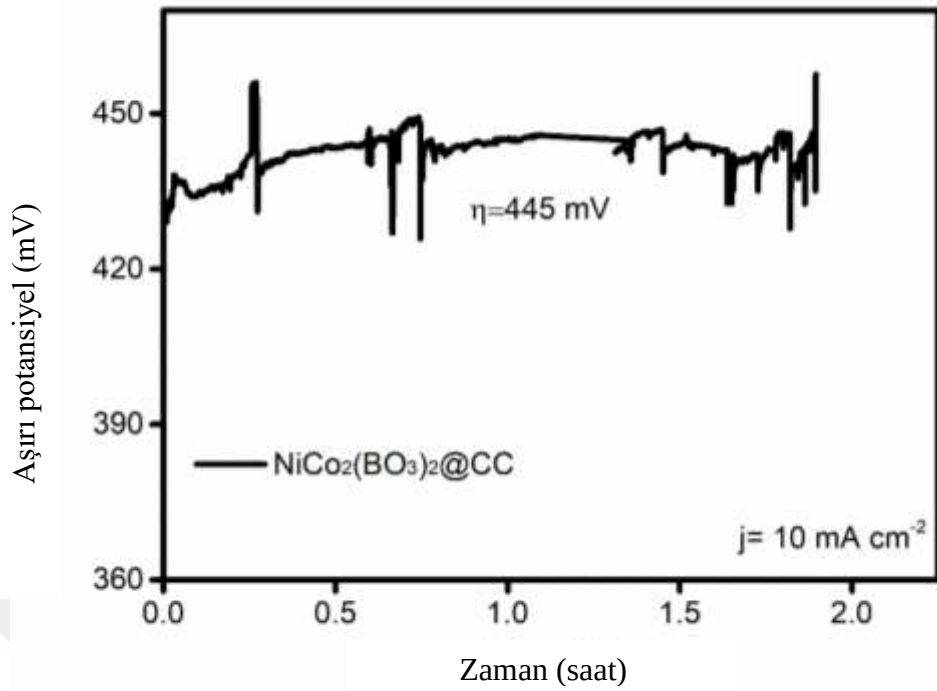
Şekil 44. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (siyah), $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (kırmızı) ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ (mavi) elektrotları ile pH 14'te doğrusal taramalı voltamogramdan elde edilen Tafel eğimleri

Katalizörlerin aktivitelerinin artmasında elektrokimyasal aktif yüzey alanının (ECSA) yüksek olması bir etkindir. Bu yüzden $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ elektrotlarının katalitik aktiviteleri üzerine elektrot yüzeyindeki aktif yüzey alanının etkisini incelemek için C_{dl} hesabı yapıldı. Bunun için non-faradaik bölgede farklı tarama hızlarında ($10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$) dönüşümlü voltamogramlar alındı (Şekil 45 a-c). Tarama hızına karşılık $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ için sırasıyla 1,13 V, 1,05 V ve 0,95 V'ta elde edilen anodik ve katodik akım yoğunluklarının farkı grafiğe geçirildi (Şekil 45-d). Elde edilen doğrusal bölgenin eğiminin yarısına eşit olan C_{dl} değerleri sırasıyla $0,4 \text{ mF cm}^{-2}$, $1,6 \text{ mF cm}^{-2}$ ve $3,5 \text{ mF cm}^{-2}$ olarak hesaplandı (Şekil 45-d).



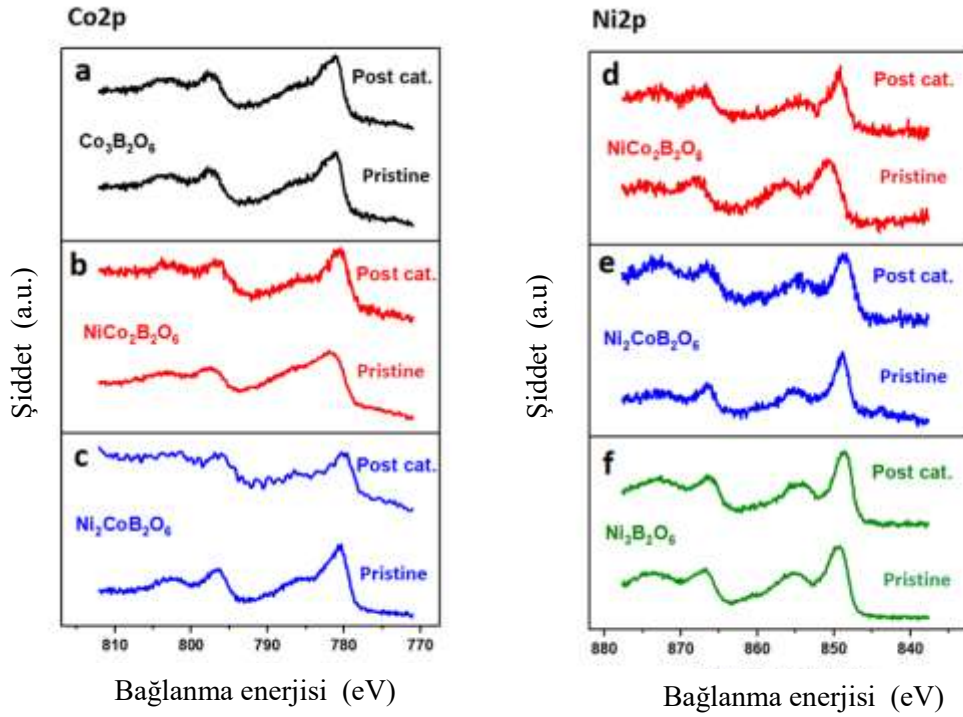
Şekil 45. a) $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ b) $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve c) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ elektrotları ile 1 M KOH çözeltisinde non-Faradaik bölgede farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar, d) Anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkının ($\Delta j = j_a - j_k$), tarama hızına karşı grafiği.

$\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ elektrodunun kararlılığı ve bu elektrot ile 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli aşırı potansiyel CP ölçümleri ile belirlendi (Şekil 46). $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ için 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli aşırı potansiyel 445 mV gerekirken, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ elektrotları için bu değer LSV ölçümlerinden de görüldüğü gibi 500 mV üzerinde elde edilememiştir.



Şekil 46. NiCo₂(BO₃)₂@CC elektrodu ile 10 mA cm⁻² akım yoğunluğunda alınan kronopotansiyometri ölçümü (1 M KOH çözeltisi, pH 14)

Katalizörlerin kararlılığının detaylı incelenmesi ve ispatlanması için deney öncesi ve sonrası karşılaştırmalı XPS çalışmaları yapılmıştır. Özellikle Co ve Ni elementlerinin katalitik prosesin aktif merkezi olması nedeniyle, deney öncesi ve sonrasında bu elementlerin XPS analiz sonuçları karşılaştırıldı (Şekil 47). XPS spektrumu yapıda deney sonrası önemli bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Co 2p ve Ni 2p bantlarının deney öncesinde ve sonrasında değişiklik göstermemesi, katalizörün deney boyunca yapısını koruduğunu ve katalitik aktivitenin katalizörden kaynaklandığını göstermektedir.

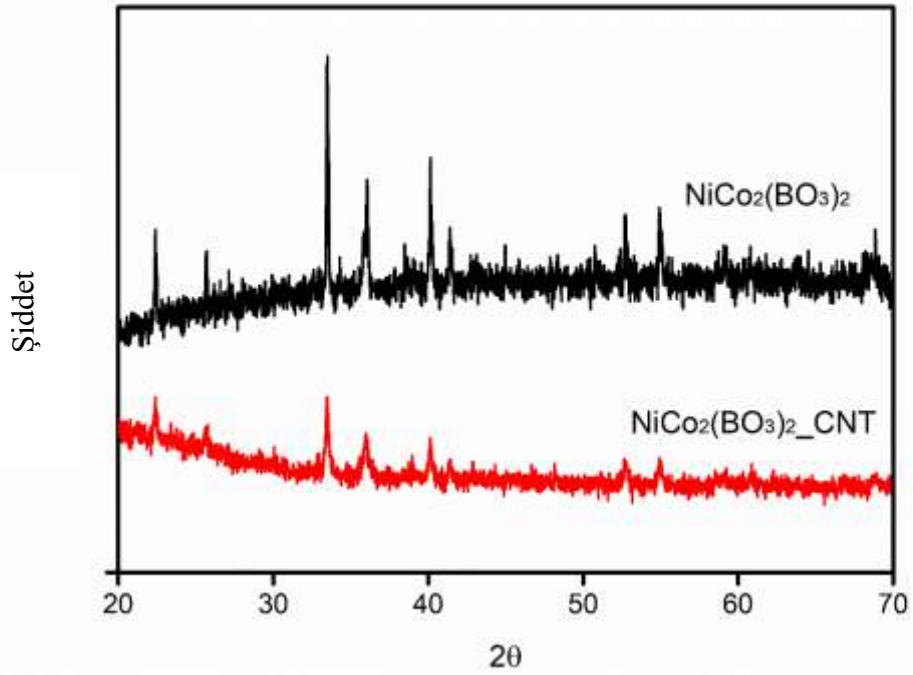


Şekil 47. Deney öncesi ve sonrası alınan için XPS spektrumları Co2p için a) $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, b) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$, c) $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ ve Ni2p için d) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$, e) $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$ f) $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$.

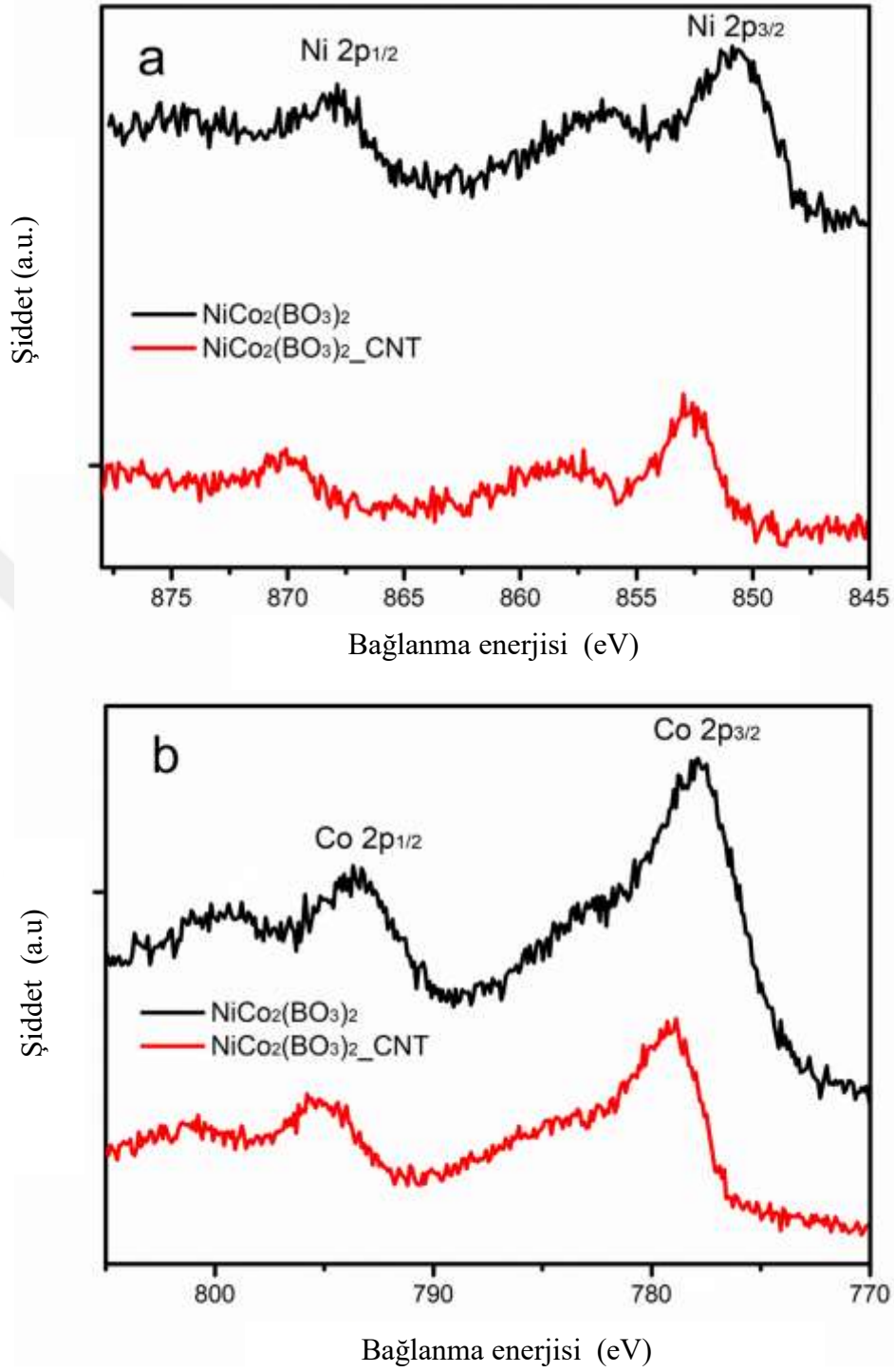
2.3.2.3. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ Katalizörü ve CNT ile hibrit Materyal Hazırlanması

Aktivitesi en yüksek çıkan $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin yüzey alanını dolayısıyla aktivitesini artırmak amacıyla CNT ile hibrit malzeme hazırlandı. Bu amaçla ilk önce CNT'ün aktifleştirildi ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ bileşiği ile muamele edilerek CC elektrot üzerine sentezi gerçekleştirildi. Yöntem kısmında açıklandığı gibi, 50 mg CNT tartıldı ve bir havanda ezildi. Behere alınarak 25 ml 6 M nitrik asit eklendi ve 30 dakika ultrasonik banyoda karıştırma yapıldı. Bu karışım 50 ml teflon içerisine konuldu ve 110 °C'de 5 saat tutuldu. Daha sonra bu karışım süzüldü ve distile su ile pH 7 olana kadar yıkandı ve kurutuldu. Hibrit elektrot hazırlamak için, 45 mg katalizör, 15 mg CNT ve 10 mL su içeren karışım 60 dakika ultrasonik banyoda karıştırma yapıldı. Ve daha sonra teflon konularak 150 °C'de 3 saat tutuldu. Soğuduktan sonra süzüldü ve kurutuldu. 5 mg katalizör-CNT/900 μL su/100 μL Nafion içeren karışım, homojenliği sağlamak için 2 saat boyunca ultrasonik banyoda karıştırma işlemi yapıldı. Bu karışımdan 50 μL çözelti elektrot yüzeyine (1x1 cm) damlatıldı. Hazırlanan elektrot, çözücünün uzaklaştırılması için 80 °C'deki bir

fırında 10 dakika tutuldu. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Hazırlanan hibrit elektrot ile saf katalizörün toz XRD Şekil 48’de gösterilmiştir. Ayrıca her iki elektrotun XPS spektrumları Ni2p ve Co2p bantları sırasıyla Şekil 49-a,b’de karşılaştırılmıştır. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ için Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2} sinyali sırasıyla 851 eV civarında ve yaklaşık 868 eV civarında gözlenirken, Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2} sinyali ise 778 eV civarında ve yaklaşık 793 eV civarında gözlenmiştir. Hibrit elektrot için ise Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2} sinyali sırasıyla 852 eV civarında ve yaklaşık 870 eV civarında gözlenirken, Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2} sinyali ise 779 eV civarında ve yaklaşık 795 eV civarında gözlenmiştir (Şekil 49-a,b). Hibrit elektrotta gözlenen yüksek bağlanma enerjilerine doğru hafif bir kayma, CNT’den kaynaklanan karbon atomlarının elektron yoğunluğunun etkisinden olduğu düşünülmektedir (Turhan vd., 2018).



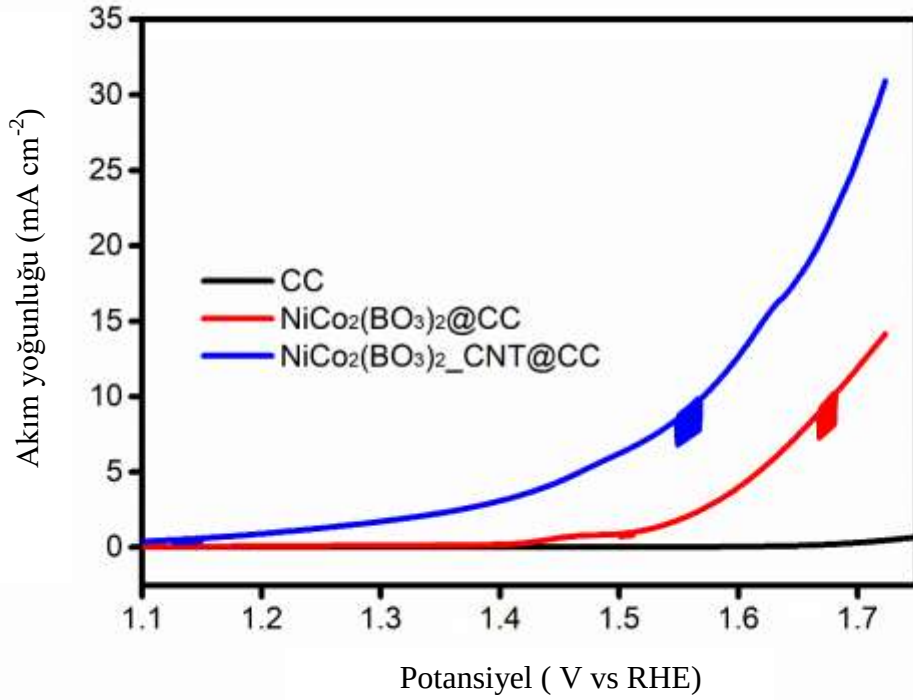
Şekil 48. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@CC$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_CNT@CC$ elektrotlarına ait XRD grafiği.



Şekil 49. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ (siyah) ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}$ (kırmızı) için a) Ni2p, b) Co2p sinyallerinin XPS profilleri

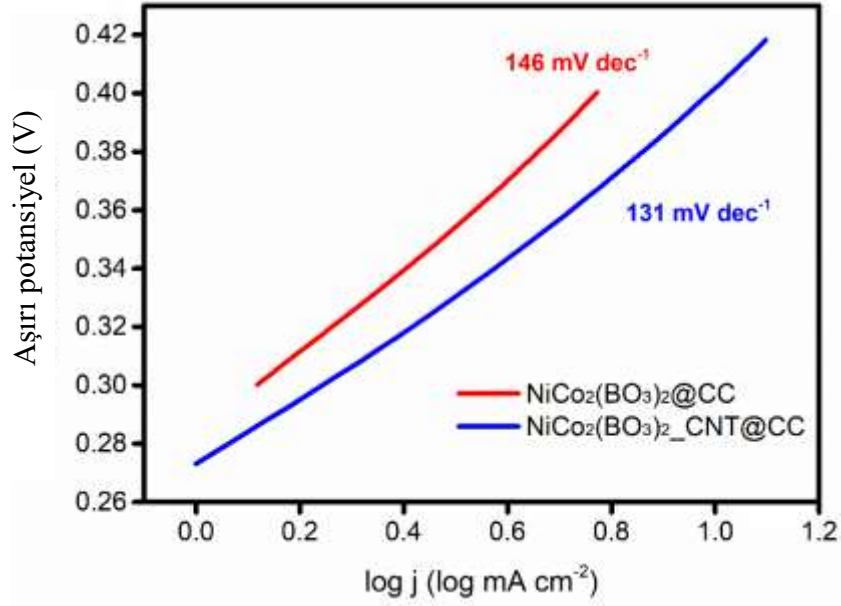
$\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}$ kaplanmış CC elektrodunun aktivitesi, 1 M KOH çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram ile değerlendirildi (Şekil 50). $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT}@\text{CC}$ CV'leri

karşılaştırıldığında, $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ 'e CNT'nin eklenmesi üzerine katalitik akımda dikkate değer bir artışın yanı sıra başlangıç aşırı potansiyelinin daha negatif potansiyele kaydığı göstermiştir.



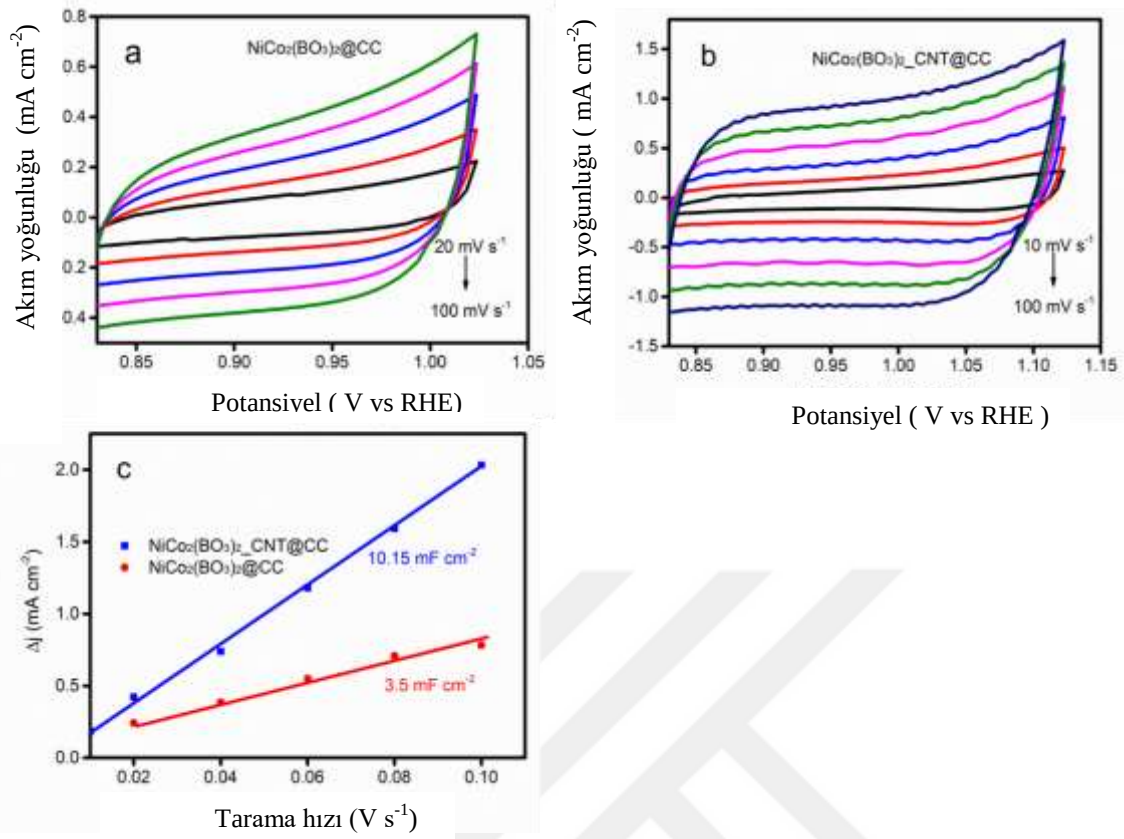
Şekil 50. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@CC$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_CNT@CC$ elektrotları ile 1 M KOH çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (v : 50 mV s^{-1})

Katalitik aktivitelerinin daha detaylı incelenmesi için 1 M KOH çözeltisinde düşük tarama hızında ($v=5 \text{ mV s}^{-1}$) alınan doğrusal taramalı voltamogramları kullanılarak Tafel eğrileri elde edildi. Akım yoğunluklarının logaritması aşırı potansiyellere karşı grafiğe geçilerek Tafel eğimleri hesaplandı (Şekil 51). $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@CC$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_CNT@CC$ elektrotlarının Tafel eğimleri sırasıyla 146 ve 131 mV dec^{-1} olarak hesaplandı. Tafel eğimindeki bu düşüşün CNT'nin iletken davranışından ve CNT katkılamaının yüzey alanını artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 51. NiCo₂(BO₃)₂@CC ve NiCo₂(BO₃)₂_CNT@CC elektrotları ile pH 14'te doğrusal taramalı voltamogramdan elde edilen Tafel eğimleri

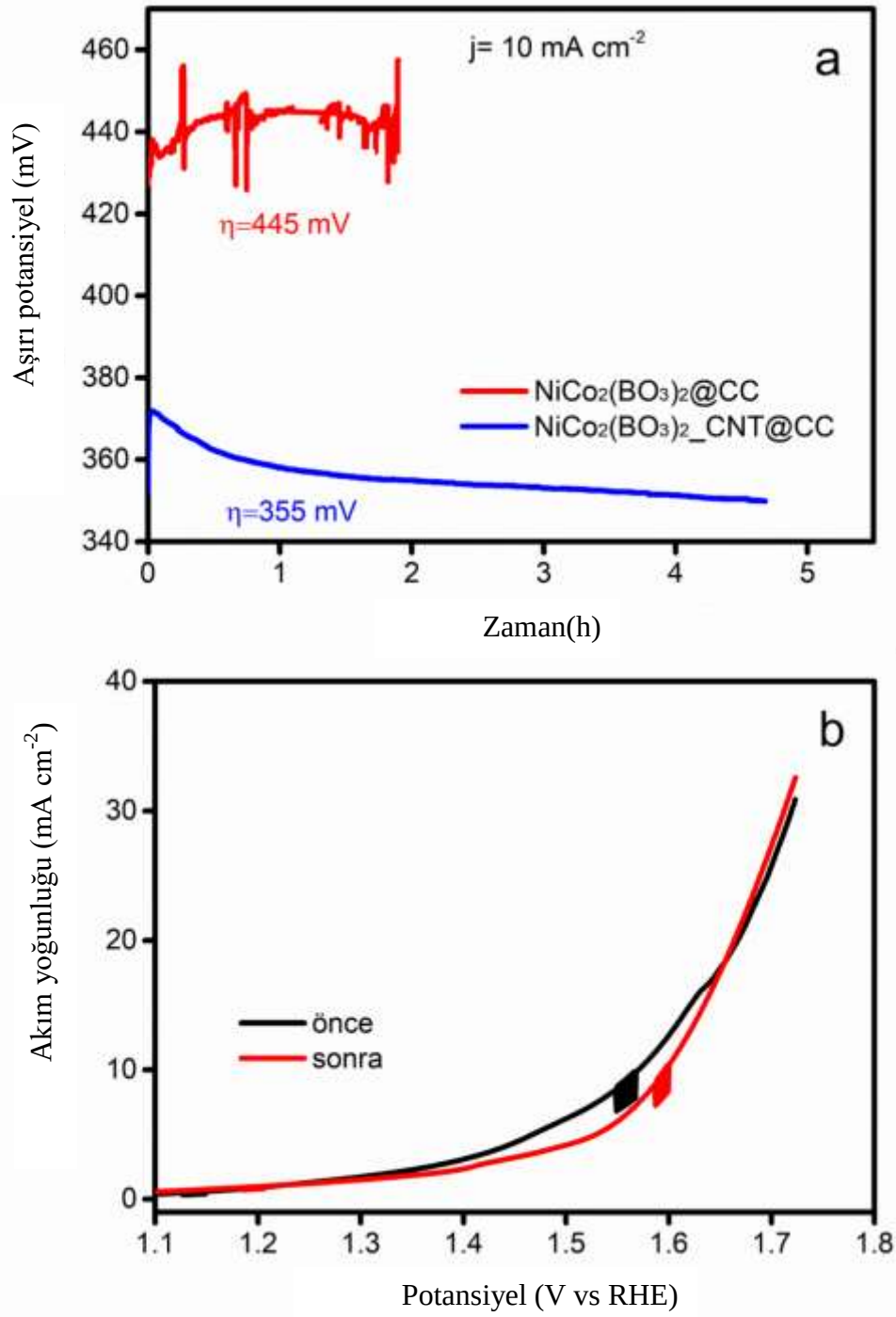
Aktivitenin artışında elektrot yüzeyindeki aktif yüzey alanının etkisini incelemek için C_{dl} hesabı yapıldı. Non-faradaik bölgede farklı tarama hızlarında (10-100 mV s⁻¹) dönüşümlü voltamogramlar alındı (Şekil 52-a,b). Tarama hızına karşılık NiCo₂(BO₃)₂@CC ve NiCo₂(BO₃)₂_CNT@CC için 0,95 V'da elde edilen anodik ve katodik akım yoğunluklarının farkı grafiğe geçirildi (Şekil 52-c). Elde edilen doğrusal bölgenin eğiminin yarısına eşit olan C_{dl} değeri sırasıyla 3,5 mF cm⁻² ve 10,1 mF cm⁻² olarak hesaplandı. Hibrit yapının aktif yüzey alanının saf katalizörden daha büyük çıkması CNT'nin gözenekli yapısından kaynaklanmakta ve bu da aktivitenin artmasının nedeni olarak görülmektedir.



Şekil 52. a) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ b) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_ \text{CNT}@\text{CC}$ elektrotları ile 1 M KOH çözeltisinde non-Faradayik bölgede farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar c) Anodik ve katodik akım yoğunluğunun farkının ($\Delta j = j_a - j_k$), tarama hızına karşı grafiği.

2.3.2.3.1. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_ \text{CNT}@\text{CC}$ Hibrit Materyal ile CP Testi

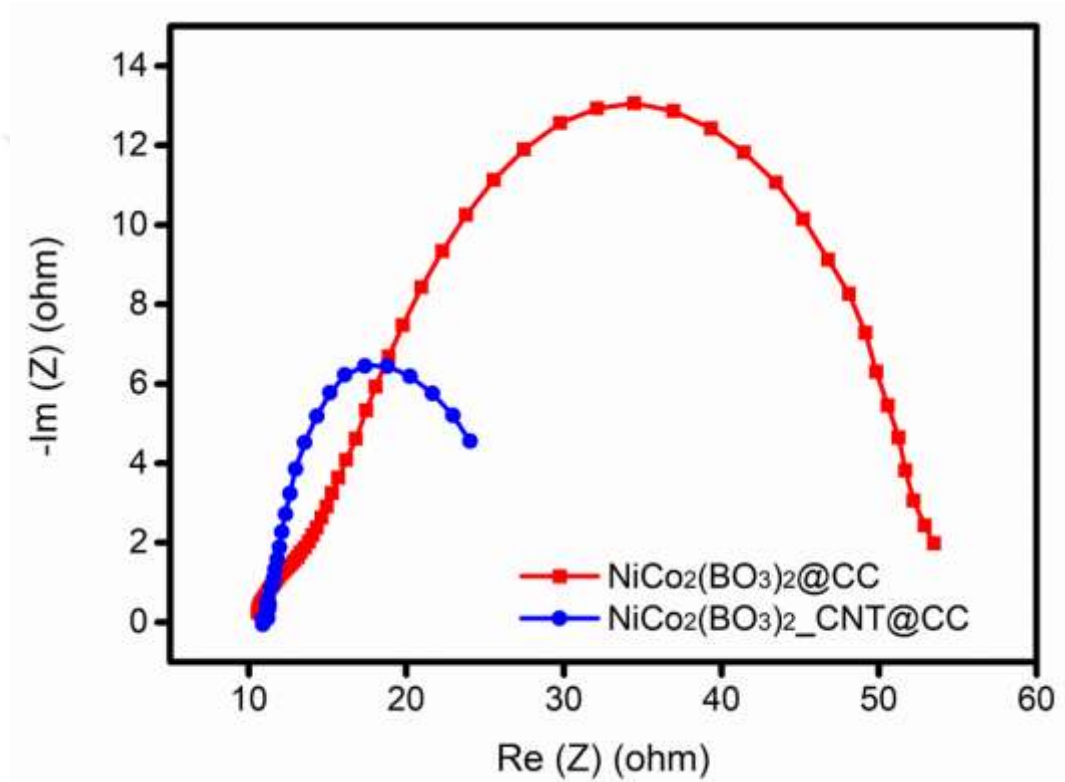
Kararlılık testi ve 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli aşırı potansiyel CP ölçümleri ile belirlendi. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_ \text{CNT}@\text{CC}$ için 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli aşırı potansiyel sırasıyla 445 mV ve 355 mV olarak bulundu (Şekil 53-a). Şekil 53-b, hibrit elektrotun CP deneylerinden önce ve sonra alınan LSV ölçümlerinin karşılaştırılmasını göstermektedir. Şekil 53-b'ye göre LSV'lerin aynı olması hibrit elektrotun kararlılığını göstermektedir.



Şekil 53. a) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@CC$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_CNT@CC$ elektrotları ile 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda alınan kronopotansiyometri ölçümlerinin karşılaştırılması (1 M KOH çözeltisi, pH 14) b) $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_CNT@CC$ elektrot ile CP ölçümlerinden önce ve sonra alınan LSV karşılaştırılması

2.3.2.3.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Çalışmaları

Katalizörlerin yük transfer direnci (R_{ct}), Nyquist grafikleri kullanılarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile belirlendi (Şekil 54). Nyquist grafikleri, hibrit malzemenin saf katalizörden daha düşük bir R_{ct} 'ye sahip olduğunu göstermektedir. Daha düşük R_{ct} değeri hibrit elektrot ile daha hızlı yük taşınmasını ve elektrokatalitik aktivitenin arttığını göstermektedir. Bu sonuç aynı zamanda C_{dl} sonuçlarını da desteklemektedir.

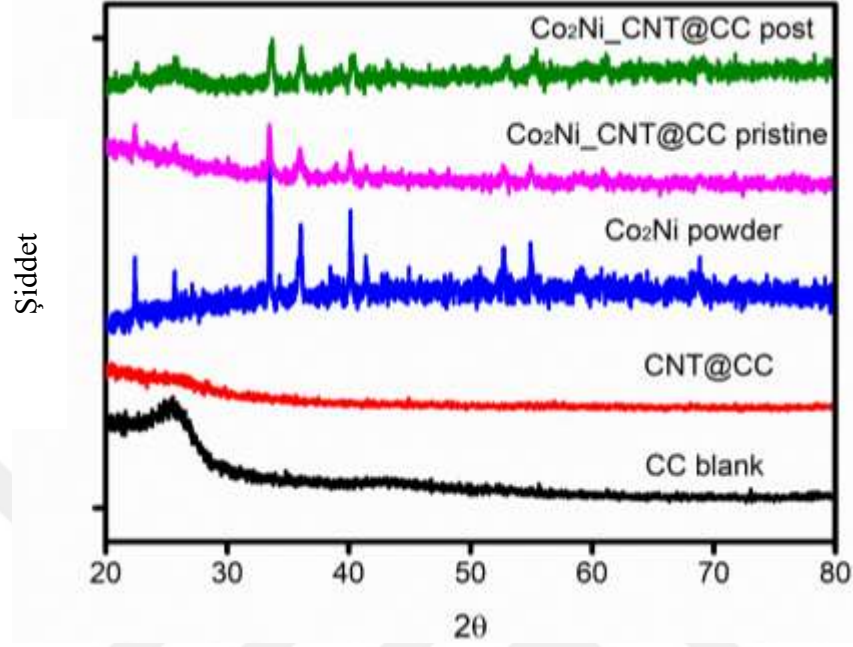


Şekil 54. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@CC$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_CNT@CC$ ile 1 M KOH çözeltisinde 0,290 V aşırı potansiyelde kaydedilen Nyquist grafiğinin karşılaştırılması

2.3.2.3.3. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_CNT@CC$ Hibrit Elektrodunun Post-Karakterizasyonu

Bu bölümde, suyun yükseltgenmesinde katalizör olarak kullanılan ve aktivitesi diğer elektrotlara göre daha yüksek çıkan $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_CNT$ hibrit materyalinin katalitik çalışmalar sonucunda bileşiğin yapısında herhangi bir değişimin olup olmadığının incelenmesi için CC elektrot üzerinde post katalitik karakterizasyonları incelenmiştir. Bunun için XRD yöntemi kullanılmıştır. CP testi sonrası, elektrot üzerinden direkt alınan XRD analizlerinde hiçbir ek pik

gözlenmemesi ve Kotoite yapısına karşılık gelen piklerin var olması, katalizörlerin kararlılığını göstermektedir (Şekil 55).



Şekil 55. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2\text{-CNT@CC}$ hibrit elektroduna ait CP testinden önce ve sonra alınan XRD grafiğinin karşılaştırılması. Ayrıca CC elektrot ve CNT'ye ait XRD grafiği de karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla verilmiştir.

3. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

3.1. Sonuç

Bu çalışma kapsamında $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ olmak üzere dört tane Kotoite kristal yapısına sahip nikel borat bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu bileşikler, elektrokimyasal su yükseltgeme katalizörleri olarak ilk kez kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin katalitik aktivitelerinin belirlenmesi üç çerçevede incelenmiştir. Bunlar;

- Sentezlenen bileşiklerin FTO elektrot üzerinde üç farklı pH çözeltisinde elektrokatalitik aktivitelerinin incelenmesi;
- Sentezlenen bileşiklerin CC elektrot üzerinde 1 M KOH çözeltisinde elektrokatalitik aktivitelerinin incelenmesi;
- Son olarak aktivitesi en yüksek çıkan bileşik ve CNT ile hibrit materyal hazırlanarak CC elektrot üzerinde 1 M KOH çözeltisinde elektrokatalitik aktivitelerinin incelenmesi;

FTO elektrot üzerinde yapılan elektrokatalitik çalışmalar sonucunda $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ bileşiklerinin tüm pH çözeltilerinde katalitik etki göstermediği, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ bileşiklerinin katalitik aktivitelerin ise çözeltinin pH'sı arttıkça arttığı gözlenmiştir. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ yapısına ikinci bir metal olarak bakır katılmasının katalitik aktiviteye etkisinin olmadığı, bununla birlikte, $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ bileşiklerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında ise yapıda kobalt yüzdesi arttıkça katalitik aktivitenin arttığı gözlemlendi.

$\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$, $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$ ve $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$ elektrotları ile elde edilen Tafel eğimleri sırasıyla 81, 82, 63 ve 151 mV dec^{-1} olarak hesaplandı. Bu eğimlere göre 63 mV dec^{-1} Tafel eğimi ile $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$ elektrotunun en hızlı elektron transferine sahip olduğu, $\text{Ni}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2@\text{FTO}$ bileşiğinin ise en yavaş elektron transferine sahip olduğu bulundu.

CC elektrot üzerinde yapılan elektrokatalitik çalışmalar sonucunda FTO elektrot ile yapılan çalışmalarda gözlemlendiği gibi bileşiklerin katalitik aktivitelerinin

$\text{Co}_2\text{Ni} > \text{CoNi}_2 > \text{Ni}_3$ olarak değişmektedir. Yapılardaki kobalt yüzdesi artıp nikel yüzdesi azaldıkça aktivitenin arttığı gözlenmektedir. Bu durumun literatürde ikincil metalin etkisine yönelik çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür. $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$, $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ ve $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2@\text{CC}$ elektrotlarının 1 M KOH çözeltisinde alınan düşük taramalı LSV ölçümlerinden elde edilen Tafel eğimleri sırasıyla 140, 112 ve 146 mV dec^{-1} olarak hesaplandı. C_{dl} değerleri ise sırasıyla 0,4 mF cm^{-2} , 1,6 mF cm^{-2} ve 3,5 mF cm^{-2} olarak hesaplandı. Dolayısıyla yapıda kobalt yüzdesinin artmasının elektrot yüzey alanında artışa neden olduğu söylenebilir.

Son olarak, $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2_ \text{CNT}$ hibrit materyali ile CC elektrot hazırlanarak 1 M KOH çözeltisinde elektrokatalitik aktivitesi incelendi. $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ ile kıyaslandığında yapıya CNT katılması katalitik aktivitenin artışına, Tafel eğiminde bir azalmaya ve CNT'nin iletken davranışına atfedilen daha hızlı yük transferine neden olduğu gözlemlendi. 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli olan aşırı potansiyel saf katalizöre göre (445 mV), hibrit bileşik ile daha düşük potansiyelde (355 mV) elde edilmiştir. Bu durum hibrit yapının aktif yüzey alanındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Kapsamlı karakterizasyon çalışmaları ile birlikte uzun vadeli elektroliz çalışmaları, katalizörün yapısını katalitik süreç boyunca koruduğunu doğrulamaktadır. Genel olarak, 10 mA cm^{-2} 'de 400 mV'un altında düşük aşırı potansiyellere sahip olan yapıların iyi bir su yükseltgeme elektrokatalizörü olduğu literatürde belirtilmiştir (Cui vd., 2020). Dolayısı ile hibrit yapının iyi bir su yükseltgeme elektrokatalizörü olduğu, bununla birlikte 10 mA cm^{-2} 'de aşırı potansiyeli 400 mV'un çok az üzerinde olan $\text{NiCo}_2(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin de bu alanda kullanılabileceği söylenebilir.

Yapılan çalışma sonucunda, iki metalli nikel kobalt borat bileşiklerinin ve yapıya karbon materyali eklenerek oluşturulan hibrit materyalin elektrokatalitik su yükseltgeme katalizörü olarak kullanılabileceği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar karbon bazlı desteğin etkisinin iki yönlü olduğunu göstermektedir: i) Yüzey alanını ve dolayısıyla elektrot yüzeyinde aktif metal konsantrasyonunu artırır. ii) CNT'nin iletkenliğinden dolayı, destek aynı zamanda materyalin elektronik iletkenliğini de geliştirir ve bu da her bir metal bölgesinin katalitik aktivitesini artırır.

Bu çalışmada gösterilen deneysel çalışmalar, borat gruplarının nikel ve kobalt bazlı katalizörlere dahil edilmesinin, etkili ve kararlı su oksidasyon elektrokatalizörlerinin geliştirilmesi için uygun bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak bu çalışma, metal borat yapılarının kararlılıkları ve yüksek aktivitelerinden ötürü bu alanda sıklıkla kullanılan metal oksit yapılarına alternatif olabileceklerini göstermiştir. Çalışma sonucunda, metal borat yapılarına ikinci bir metal olarak kobalt eklendiğinde yapının elektrokatalitik aktivitesinin arttığı gözlenmiştir.

3.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında nikel bazlı borat bileşikleri ile hazırlanan elektrotlar suyun yükseltgenmesinde elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. Özellikle CNT ile hazırlanan hibrit elektrot iyi bir su yükseltgeme elektrokatalizörüne aday olarak gösterilebilir. Nikel dışında farklı metal borat bileşikleri ile aynı çalışma yapılabilir. Ayrıca CNT yerine grafen gibi farklı karbon materyalleri ile çalışmalar zenginleştirilebilir. Tez kapsamında kullanılan metot, kimya bölümünün farklı disiplinlerinde sentezlenen organik ve anorganik maddelerin bu alanda çalışılmalarına zemin oluşturacaktır. Yapılan bu çalışma sonucunda hazırlanan katalizörlerin literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünüldüğünün yanında, ileriki aşamalarda araştırma laboratuvarımızda lisansüstü çalışmalara yeni ufuklar açacaktır.

KAYNAKÇA

- Aksoy, M., Nune, S. V. K. ve Karadas, F. 2016. "A Novel Synthetic Route for the Preparation of an Amorphous Co/Fe Prussian Blue Coordination Compound with High Electrocatalytic Water Oxidation Activity" *Inorganic Chemistry*, 55(9), 4301–4307.
- Alsaç, E. P. 2017. Investigation of Electrocatalytic Performance of Prussian Blue Analogues for Water Splitting. Bilkent Üniversitesi.
- Alsaç, E. P., Ülker, E., Nune, S. V. K., Dede, Y. ve Karadas, F. 2018. "Tuning the Electronic Properties of Prussian Blue Analogues for Efficient Water Oxidation Electrocatalysis: Experimental and Computational Studies" *Chemistry - A European Journal*, 24(19), 4856–4863.
- Attfield, J. P., Bell, A. M. T., Rodriguez-Martinez, L. M., Greneche, J. M., Retoux, R., Leblanc, M., ... Perkins, D. A. 1999. "Synthesis, structure and properties of a semivalent iron oxoborate, Fe₂OBO₃" *Journal of Materials Chemistry*, 9(1), 205–209.
- Bediako, D. K., Surendranath, Y. ve Nocera, D. G. 2013. "Mechanistic studies of the oxygen evolution reaction mediated by a nickel-borate thin film electrocatalyst" *Journal of the American Chemical Society*, 135(9), 3662–3674.
- Bediako, D K., Lassalle-Kaiser, B., Surendranath, Y., Yano, J., Yachandra, V. K. ve Nocera, D. G. 2012. "Structure-activity correlation in a nickel-borate oxygen evolution catalyst" *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 6801–6809.
- Berger, S. V., Hägg, G. ve Sillén, L. G. 1949. "The Crystal Structure of the Isomorphous Orthoborates of Cobalt and Magnesium." *Acta Chemica Scandinavica*, 3, 660–675.
- Bezmaternykh, L. N., Sofronova, S. N., Volkov, N. V., Eremin, E. V., Bayukov, O. A., Nazarenko, I. I. ve Velikanov, D. A. 2012. "Magnetic properties of Ni₃B₂O₆ and Co₃B₂O₆ single crystals" *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 249(8), 1628–1633.
- Boggio, R., Carugati, A. ve Trasatti, S. 1987. "Electrochemical surface properties of Co₃O₄ electrodes" *Journal of Applied Electrochemistry*, 17, 828–840.
- Bondareva, O. S., Simonov, M. A., Egorov-Tismenko, Y. K. ve Belov, N. V. 1978. "Crystal structure of LiZn[BO₃] and LiMn[BO₃]" *Kristallografiya*, 23(3), 487–490.

- Cao, X., Cui, L., Wang, X., Yang, W. ve Liu, J. 2018. "Nickel-Borate/Reduced Graphene Oxide Nanohybrid: A Robust and Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline and Near Neutral Media" *ChemCatChem*, 10(13), 2826–2832.
- Chen, L., Ren, X., Teng, W. ve Shi, P. 2017. "Amorphous Nickel-Cobalt-Borate Nanosheet Arrays for Efficient and Durable Water Oxidation Electrocatalysis under Near-Neutral Conditions" *Chemistry - A European Journal*, 23(41), 9741–9745.
- Chen, P., Xu, K., Zhou, T., Tong, Y., Wu, J., Cheng, H., ... Xie, Y. 2016. "Strong-Coupled Cobalt Borate Nanosheets/Graphene Hybrid as Electrocatalyst for Water Oxidation under Both Alkaline and Neutral Conditions" *Angewandte Chemie - International Edition*, 55(7), 2488–2492.
- Christ, C. L. ve Clark, J. R. 1977. "A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates" *Physics and Chemistry of Minerals*, 2, 59–87.
- Coehn, A. ve Gläser, M. 1902. "Studien über die Bildung von Metalloxyden I. Über das anodische Verhalten von Kobalt- und Nickel-Lösungen" *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 33(1), 9–24.
- Cui, L., Qu, F., Liu, J., Du, G., Asiri, A. M. ve Sun, X. 2017. "Interconnected Network of Core-Shell CoP@CoBiPi for Efficient Water Oxidation Electrocatalysis under Near Neutral Conditions" *ChemSusChem*, 10(7), 1370–1374.
- Cui, L., Zhang, W., Zheng, R. ve Liu, J. 2020. "Electrocatalysts Based on Transition Metal Borides and Borates for the Oxygen Evolution Reaction" *Chemistry – A European Journal*, 26(51), 11661–11672.
- Dau, H. ve Haumann, M. 2008. "The manganese complex of photosystem II in its reaction cycle-Basic framework and possible realization at the atomic level" *Coordination Chemistry Reviews*, 252(3–4), 273–295.
- Dincă, M., Surendranath, Y. ve Nocera, D. G. 2010. "Nickel-borate oxygen-evolving catalyst that functions under benign conditions" *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(23), 10337–10341.
- Durak, D. 2007. Bazı Metal Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu. Kırıkkale Üniversitesi.
- Effenberger, H. ve Pertlik, F. 1984. "Verfeinerung der Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $M_3(BO_3)_2$ mit $M = Mg, Co$ und Ni (Strukturtyp : Kotoit)" *Zeitschrift für Kristallographie*, 166, 129–140.

- Farrow, C. L., Bediako, D. K., Surendranath, Y., Nocera, D. G. ve Billinge, S. J. L. 2013. "Intermediate-Range Structure of Self-Assembled Cobalt-Based Oxygen-Evolving Catalyst" *J. Am. Chem. Soc.*, *135*, 6403–6406.
- Galan-Mascaros, J. R. 2015. "Water Oxidation at Electrodes Modified Galan-Mascaros, Jose Ramon. 2015. "Water Oxidation at Electrodes Modified with Earth-Abundant Transition-Metal Catalysts." *ChemElectroChem* 2 (1). WILEY-VCH Verlag: 37–50. doi:10.1002/celec.201402268.with Earth-Abundan" *ChemElectroChem*, *2*(1), 37–50.
- Gamry instrument. 2017. "Common Equivalent Circuit Models Part 3" Gamry Instruments. <https://www.gamry.com/assets/Uploads/resources/The-Basics-of-EIS-Part-3.pdf> adresinden erişildi.
- Ge, R., Du, H., Tao, K., Zhang, Q. ve Chen, L. 2017. "Cobalt-Borate Nanoarray: An Efficient and Durable Electrocatalyst for Water Oxidation under Benign Conditions" *ACS Applied Materials & Interfaces*, *9*(18), 15383–15387.
- Gennero de Chialvo, M. R. ve Chialvo, A. C. 1988. "Oxygen evolution reaction on thick hydrous nickel oxide electrodes" *Electrochimica Acta*, *33*(6), 825–830.
- Gerken, J. B., McAlpin, J. G., Chen, J. Y. C., Rigsby, M. L., Casey, W. H., Britt, R. D. ve Stahl, S. S. 2011. "Electrochemical water oxidation with cobalt-based electrocatalysts from pH 0-14: The thermodynamic basis for catalyst structure, stability, and activity" *Journal of the American Chemical Society*, *133*, 14431–14442.
- Gong, M. ve Dai, H. 2015. "A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts" *Nano Research*, *8*(1), 23–39.
- Götz, W. 1963. "Raumgruppenbestimmung des Nickelborates $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ " *Naturwissenschaften*, *50*, 567.
- Gül, E. 2013. Synthesis and characterization of novel-mixed- metal-orthoborates. Abant İzzet Baysal Üniversitesi.
- Güler, H. ve Tekin, B. 2009. "Synthesis and crystal structure $\text{CoNi}_2(\text{BO}_3)_2$ " *Inorganic Materials*, *45*(5), 538–542.
- Hu, Q., Liu, X., Tang, C. ve Fan, L. 2018. "Facile fabrication of a 3D network composed of N- doped carbon-coated core–shell metal oxides/ phosphides for highly efficient water splitting" *Sustainable Energy & Fuels*, *2*, 1085–1092.
- Hunter, B. M., Gray, H. B. ve Müller, A. M. 2016. "Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts" *Chemical Reviews*, *116*(22), 14120–14136.
- Jahan, M., Liu, Z. ve Loh, K. P. 2013. "A graphene oxide and copper-centered metal organic framework composite as a tri-functional catalyst for HER, OER, and ORR" *Advanced Functional Materials*, *23*(43), 5363–5372.

- Ji, X., Cui, L., Liu, D., Hao, S., Liu, J., Qu, F., ... Sun, X. 2017. "A nickel-borate nanoarray: a highly active 3D oxygen-evolving catalyst electrode operating in near-neutral water" *Chemical Communications*, 53(21), 3070–3073.
- Ji, X., Hao, S., Qu, F., Liu, J., Du, G., Asiri, A. M., ... Sun, X. 2017. "Core-shell CoFe₂O₄@Co-Fe-Bi nanoarray: a surface-amorphization water oxidation catalyst operating at near-neutral pH" *Nanoscale*, 9, 7714–7718.
- Kanan, M. W. ve Nocera, D. G. 2008. "In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co²⁺." *Science*, 321, 1072–1075.
- Kanan, M. W., Surendranath, Y. ve Nocera, D. G. 2009. "Cobalt-phosphate oxygen-evolving compound" *Chemical Society Reviews*, 38(1), 109–114.
- Kanan, M. W., Yano, J., Surendranath, Y., Dinca, M., Yachandra, V. K. ve Nocera, D. G. 2010. "Ja1023767.Pdf", (25), 13692–13701.
- Karkas, M. D., Verho, O., Johnston, E. V. ve Akermark, B. 2014. "Artificial photosynthesis: Molecular systems for catalytic water oxidation" *Chemical Reviews*, 114, 11863–12001.
- Kılıç, R. 2014. Farklı Elektrokimyasal Yöntemlerle Sentezlenen Poli(1-5,Diaminonaftalin) Filmlerinin Süperkapasitör Özelliklerinin İncelemesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Legagneur, V., An, Y., Mosbah, A., Portal, R., Le Gal La Salle, A., Verbaere, A., ... Piffard, Y. 2001. "LiMBO₃ (M = Mn, Fe, Co): Synthesis, crystal structure and lithium deinsertion/insertion properties" *Solid State Ionics*, 139(1–2), 37–46.
- Ma, M., Liu, D., Hao, S., Kong, R., Du, G., Asiri, A. M., ... Sun, X. 2017. "A nickel-borate-phosphate nanoarray for efficient and durable water oxidation under benign conditions" *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(5), 840–844.
- Ma, M., Qu, F., Ji, X., Liu, D., Hao, S., Du, G., ... Sun, X. 2017. "Bimetallic Nickel-Substituted Cobalt-Borate Nanowire Array: An Earth-Abundant Water Oxidation Electrocatalyst with Superior Activity and Durability at Near Neutral pH" *Small*, 13(25), 1700394.
- Marincea, S. 1999. "Ludwigite from the type locality, Ocna de Fier, Romania: New data and review" *Canadian Mineralogist*, 37(6), 1343–1362.
- Matsumoto, Y. ve Sato, E. 1986. "Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction" *Mater. Chem. Phys.*, 14(5), 397. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0254058486900453> adresinden erişildi.

- Meng, Y., Ni, G., Jin, X., Peng, J. ve Yan, Q. Y. 2020. "Recent advances in the application of phosphates and borates as electrocatalysts for water oxidation" *Materials Today Nano*, 12.
- Nocera, D. G. 2012. "The artificial leaf" *Accounts of Chemical Research*, 45(5), 767–776.
- Nune, S. V. K., Basaran, A. T., Ülker, E., Mishra, R. ve Karadas, F. 2017. "Metal Dicyanamides as Efficient and Robust Water-Oxidation Catalysts" *ChemCatChem*, 9(2), 300–307.
- Özkan, Ş. G., Tombal, T. D., Ünver, İ. K. ve Erdal, O. A. 2016. "Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi" *Bor Dergisi*, 1(2), 86–95. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/boron/issue/24508/259751%0A> adresinden erişildi.
- Pintado, S., Goberna-Ferrón, S., Escudero-Adán, E. C. ve Galán-Mascarós, J. R. 2013. "Fast and Persistent Electrocatalytic Water Oxidation by Co–Fe Prussian Blue Coordination Polymers" *Journal of the American Chemical Society*, 135(36), 13270–13273.
- Reier, T., Oezaslan, M. ve Strasser, P. 2012. "Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials" *ACS Catalysis*, 2(8), 1765–1772.
- Ren, X., Ge, R., Zhang, Y., Liu, D., Wu, D., Sun, X., ... Wei, Q. 2017. "Cobalt-borate nanowire array as a high-performance catalyst for oxygen evolution reaction in near-neutral media" *Journal of Materials Chemistry A*, 5(16), 7291–7294.
- Roger, I. ve Symes, M. D. 2015. "Efficient Electrocatalytic Water Oxidation at Neutral and High pH by Adventitious Nickel at Nanomolar Concentrations" *Journal of the American Chemical Society*, 137(43), 13980–13988.
- Shafirovich, V. Y. ve Strelets, V. V. 1978. "No Title" *New J. Chem.*, 2, 199–201.
- Sheidaei, Y. 2021. Application of Covalent Organic Framework Based on Porphyrin and Cucurbit [6] Uril As a Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution. Bilkent University.
- Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A. T. ve Takanabe, K. 2015. "Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion" *Scientific Reports*, 5, 1–22.
- Surendranath, Y., Bediako, D. K. ve Nocera, D. G. 2012. "Interplay of oxygen-evolution kinetics and photovoltaic power curves on the construction of artificial leaves" *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(39), 15617–15621.

- Surendranath, Y., Dincă, M. ve Nocera, D. G. 2009. "Electrolyte-dependent electrosynthesis and activity of cobalt-based water oxidation catalysts" *Journal of the American Chemical Society*, 131(7), 2615–2620.
- Surendranath, Y., Kanan, M. W. ve Nocera, D. G. 2010. "Mechanistic studies of the oxygen evolution reaction by a cobalt-phosphate catalyst at neutral pH" *Journal of the American Chemical Society*, 132(46), 16501–16509.
- Tekin, B. 2007. Synthesis And Structural Characterizations of Certain Compound of Metal Borates, Phosphates And Borophosphates. Balıkesir University.
- Turhan, E. A., Nune, S. V. K., Ülker, E., Şahin, U., Dede, Y. ve Karadas, F. 2018. "Water Oxidation Electrocatalysis with a Cobalt-Borate-Based Hybrid System under Neutral Conditions" *Chemistry - A European Journal*, 24(41), 10372–10382.
- Wang, H., Lee, H.-W., Deng, Y., Lu, Z., Hsu, P.-C., Liu, Y., Cui, Y. 2015. "Bifunctional non-noble metal oxide nanoparticle electrocatalysts through lithium-induced conversion for overall water splitting" *Nature Communications*, 6, 7261.
- Wang, W., Liu, D., Hao, S., Qu, F., Ma, Y., Du, G., ... Sun, X. 2017. "High-Efficiency and Durable Water Oxidation under Mild pH Conditions: An Iron Phosphate-Borate Nanosheet Array as a Non-Noble-Metal Catalyst Electrode" *Inorganic Chemistry*, 56(6), 3131–3135.
- Wasylenko, D. J., Ganesamoorthy, C., Borau-Garcia, J. ve Berlinguette, C. P. 2011. "Electrochemical evidence for catalytic water oxidation mediated by a high-valent cobalt complex." *Chemical communications*, 47(14), 4249–4251.
- Waugh, L. T. 1968. Structural chemistry and molecular biology (A. Rich ve N. Davidson, Ed.). San Francisco: W.H. Freeman.
- Yang, L., Liu, D., Hao, S., Kong, R., Asiri, A. M., Zhang, C. ve Sun, X. 2017. "A cobalt-borate nanosheet array: an efficient and durable non-noble-metal electrocatalyst for water oxidation at near neutral pH" *Journal of Materials Chemistry A*, 5(16), 7305–7308.
- Yang, M. Q., Dan, J., Pennycook, S. J., Lu, X., Zhu, H., Xu, Q. H., ... Ho, G. W. 2017. "Ultrathin nickel boron oxide nanosheets assembled vertically on graphene: A new hybrid 2D material for enhanced photo/electro-catalysis" *Materials Horizons*, 4(5), 885–894.
- Zhang, G., Wu, Y., Fu, P., Wang, G., Liu, H., Fan, G. ve Chen, C. 2001. "A new sodium samarium borate $\text{Na}_3\text{Sm}_2(\text{BO}_3)_3$ " *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(1), 145–149.
- Zhang, Z., Zhang, T. ve Lee, J. Y. 2018. "Enhancement Effect of Borate Doping on the Oxygen Evolution Activity of α -Nickel Hydroxide" *ACS Applied Nano Materials*, 1(2), 751–758.

Zhu, G., Ge, R., Qu, F., Du, G., Asiri, A. M., Yao, Y. ve Sun, X. 2017. "In situ surface derivation of an Fe–Co–Bi layer on an Fe-doped Co_3O_4 nanoarray for efficient water oxidation electrocatalysis under near-neutral conditions" *Journal of Materials Chemistry A*, 5(14), 6388–6392.

