

T.C.  
BİLECİK ŐEHY EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SUYUN ELEKTROLİZİNDE KULLANILMAK ÜZERE GEÇİŞ METALİ  
DİKALGOJENİTLERİNİN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE  
SENTEZLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİMGE GÜRİŐİK

TEZ DANIŐMANI  
DOŐ. DR. CİHAN KURU

BİLECİK, 2022

10492092

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SUYUN ELEKTROLİZİNDE KULLANILMAK ÜZERE GEÇİŞ METALİ  
DİKALGOJENİTLERİNİN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE  
SENTEZLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİMGE GÜRİŐİK

TEZ DANIŐMANI  
DOÇ. DR. CİHAN KURU

BİLECİK, 2022

10492092

## BEYAN

“Suyun Elektrolizinde Kullanılmak Üzere Geçiş Metali Dikalgojenitlerinin Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Sentezlenmesi” adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
<b>DESTEK ALINMIŞTIR</b>	<b>X</b>	<b>DESTEK ALINMAMIŞTIR</b>	
<b>Destek alındı ise;</b>			
<b>Destekleyen kurum; TÜBİTAK</b>			
<b>Desteğin Türü</b>		<b>Proje Numarası</b>	
<b>1- TÜBİTAK 3501 Projesi</b>		<b>117M257</b>	
<b>ETİK KURUL onayı var ise;</b>			
<b>ETİK KURUL karar tarih/sayı:</b>		...../..... .....	

**Simge Gürışık**

**Tarih**

**İmza**

## ÖN SÖZ

Bu tezin çalışmalarının yapılmasında ve yazımında emeği geçen değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Cihan KURU' ya ve Araç. Gör. Süleyman CAN' a teşekkür ederim. Ayrıca, değerli jüri üyelerine katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir (Proje No: 117M257). Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tezi deđerli aileme adıyorum.

**Simge Gürışık**

**2022**



## ÖZET

### SUYUN ELEKTROLİZİNDE KULLANILMAK ÜZERE GEÇİŞ METALİ DİKALGOJENİTLERİNİN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ

Endüstri devriminden bu yana atmosferdeki karbon dioksit seviyesinin önemli bir artış göstermesi küresel ısınmaya ve hızlı iklim değişikliklerine yol açmaktadır. Bunun yanı sıra, hızlı nüfus artışı ve fosil yakıtların giderek tükenmesi alternatif enerji kaynaklarına yönelimi zorunlu hale getirmiştir. Hidrojen, fosil yakıtlara alternatif, temiz bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak suyun elektrolizi ile üretilebilir. Suyun elektrolizini daha verimli hale getirmek için katalizörler kullanılır. Hidrojen oluşum reaksiyonu için bilenen en iyi katalizör platindir. Ancak, kısıtlı rezervleri ve yüksek maliyetinden dolayı platinin geniş ölçekli kullanımı mümkün görünmemektedir. Bu bağlamda, hidrojen üretim maliyetini azaltmak amacıyla yeryüzünde bolca bulunan elementlerden oluşan ve düşük maliyetli katalizör malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Son yıllarda ortaya çıkan geçiş metali dikalgojenitleri hidrojen oluşum reaksiyonunda umut vadeden katalitik özellikler göstermektedir. Ancak, bazal yüzeylerinin aktif olmaması ve kötü elektriksel iletkenlikleri katalitik performanslarını düşürmektedir. Bu tezde,  $\text{MoSe}_2$  değişen atomik oranlarda Ni ile katkılanmış ve katkılamanın hidrojen oluşum reaksiyonu performansına etkisi araştırılmıştır. Ni katkılı  $\text{MoSe}_2$  filmleri magnetron sıçratma yöntemiyle biriktirilen Ni-Mo alaşım filmlerinin termal selenürleme reaksiyonuna tabi tutulmasıyla elde edilmiştir. Elektrokimyasal ölçüm sonuçları genel olarak katkı atomlarının aşırı potansiyeli ve Tafel eğimini düşürerek  $\text{MoSe}_2$ 'nin katalitik aktivitesini arttırdığını göstermektedir. Ayrıca, selenürleme işleminde taşıyıcı gaz olarak azotla birlikte hidrojen kullanılarak hidrojenin oksitlenmeyi engellemedeki etkinliği incelenmiştir. Çeşitli fizikokimyasal karakterizasyon sonuçları hidrojenin oksit oluşumunu azalttığını veya tamamen engellediğini ortaya koymuştur. Bu etkinin  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen selenürleme işleminde daha belirgin olduğu ortaya çıkarılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen, Elektroliz, Katalizör, Geçiş Metali Dikalgojenitleri,  $\text{MoSe}_2$ , Katkılama, Kimyasal Buhar Biriktirme, Selenürleme.

## ABSTRACT

### CHEMICAL VAPOR DEPOSITION SYNTHESIS OF TRANSITION METAL DICHALCOGENIDES FOR WATER ELECTROLYSIS

Significant raise of carbon dioxide level in the atmosphere since the beginning of the industrial revolution has led to global warming and consequently rapid climate changes. In addition to that, rapid increase of the world population as well as the depletion of fossil fuels necessitate the transition to renewable energy sources. Hydrogen, an alternative to fossil fuels, is a clean energy carrier. Hydrogen can be produced by water electrolysis using renewable energy sources. Catalysts are employed to make the electrolysis process more efficient. Platinum is the best known catalyst for hydrogen evolution reaction. However, large scale use of platinum seems impossible due to its low abundance and high cost. Recently, transition metal dichalcogenides has emerged as promising catalysts for hydrogen evolution reaction. Yet, their inactive basal plane and poor electrical conductivity hinder their catalytic performance. In this thesis, the effect of varying amount of Ni doping on the hydrogen evolution reaction performance of MoSe<sub>2</sub> was investigated. Ni doped MoSe<sub>2</sub> films were prepared by the thermal selenization of the sputter deposited Ni-Mo alloy films. Electrochemical measurements indicate that Ni doping enhances the catalytic activity of the MoSe<sub>2</sub> by lowering the overpotential and Tafel slope. Furthermore, oxidation inhibitor role of hydrogen in the selenization reaction was studied by using nitrogen/hydrogen gas mixture as the carrier gas. Various physicochemical characterization results show that hydrogen decreases or completely prevents the oxide formation. This effect has been found to be more prominent at 800 °C selenization.

**Keywords:** Hydrogen, Electrolysis, Catalyst, Transition Metal Dichalcogenides, MoSe<sub>2</sub>, Doping, Chemical Vapor Deposition, Selenization.

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Sera Etkisi ve Küresel Isınma .....	1
1.1.1. Kükürt Dioksit Gazı.....	3
1.1.2. Karbon Dioksit Gazı.....	3
1.1.3. Metan Gazı.....	3
1.1.4. Ozon Gazı.....	3
1.1.5. Karbon Monoksit Gazı.....	3
1.1.6. Azot Dioksit Gazı.....	4
1.1.7. Halokarbon Gazları.....	4
1.2. Hidrojenin Önemi.....	4
1.3. Hidrojenin Avantajları .....	5
1.4. Hidrojenin Kullanım Alanları.....	6
1.5. Hidrojen Üretim Metotları .....	6
1.5.1. Piroliz Yöntemi .....	7
1.5.2. Elektroliz Yöntemi.....	7
1.5.3. Termoliz Yöntemi.....	8
1.5.4. Fotoliz Yöntemi.....	8
1.5.5. Buhar-Metan Reformasyonu.....	8
1.6. Kuramsal Bilgiler .....	9
1.6.1. Faraday Kanunu.....	9

1.6.2. Hidrojen Adsorbsiyonunun Gibbs Serbest Enerjisi ( $\Delta G_H$ ) .....	9
1.6.3. Elektroliz Mekanizması .....	10
1.6.4. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları (HER).....	10
1.6.5. Katalizör Değerlendirme Kriterleri.....	11
1.6.5.1. Aşırı Potansiyel .....	11
1.6.5.2. Değişimli Akım Yoğunluğu.....	11
1.6.5.3. Tafel Eğimi.....	11
1.6.5.4. Stabilité .....	12
2. LİTERATÜR ÖZETİ .....	13
2.1. Geçiş Metali Dikalkojenitleri (TMD'ler).....	13
2.1.1. Bileşim, Kristal Fazlar ve Elektronik Yapı.....	14
2.3. TMD Üretim Yöntemleri .....	16
2.3.1. Sıvı Fazlı Yöntemler .....	16
2.3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi.....	17
2.3.3. Hidrotermal Yöntem .....	18
2.4. Hidrojen Oluşum Reaksiyonlarında TMD'ler .....	18
2.4.1. Katalitik özellikler .....	18
2.4.2. Katalitik Aktiviteyi Artırmak İçin Kullanılan Stratejiler .....	19
2.4.2.1. Fazların Kontrolü .....	20
2.4.2.2. Kusurların Kontrolü .....	21
2.4.2.3. Kimyasal Katkılama.....	21
2.4.2.4. Hibrit Yapılar .....	22
3. DENEYSEL YÖNTEMLER .....	23
3.1. Sıçratma Hedeflerinin Birikme Hızlarının Belirlenmesi:.....	23
3.2. Değişen Atomik Oranlarda Ni-Mo Alaşım Filmlerinin Biriktirilmesinde Kullanılan Sıçratma Güç Değerlerinin ve Sürelerinin Hesaplanması.....	23

3.3. İnce Filmlerin Biriktirilmesi.....	25
3.4. Ni-Mo Alaşım Filmlerinin Selenürlenmesi.....	26
3.5. Mo Filmlerinin Hidrojen Ortamında Selenürlenmesi .....	27
3.6. Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyon .....	27
3.7. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Ölçümler: .....	28
4. Ni KATKISI İLE MoSe <sub>2</sub> İNCE FİMLERİNİN HİDROJEN OLUŞUMREAKSİYONU AKTİVİTESİNİN GELİŞTİRİLMESİ .....	30
4.1. Giriş .....	30
4.2. Bulgular ve Tartışma .....	30
5. HİDROJENİN MOLİBDENİN SELENÜRLENME REAKSİYONUNA ETKİSİ ...	36
5.1. Giriş .....	36
5.2. Bulgular ve Tartışma .....	36
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	41
KAYNAKÇA .....	42

## TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
<b>Tablo 1.1.</b> Hidrojenin genel özellikleri.....	5
<b>Tablo 1.2.</b> Piroliz türleri ve özellikleri.....	6
<b>Tablo 2.1.</b> TMD'lerin elektronik karakteri.....	15
<b>Tablo 3.1.</b> Ni-Mo alaşım filmlerini biriktirmede kullanılan sıçratma gücü değerleri ve biriktirme süreleri.....	25



## ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
<b>Şekil 1.1.</b> 1880-2010 yılları arasındaki küresel sıcaklık değişimi.....	1
<b>Şekil 1.2.</b> Sera etkisinin şematik gösterimi.....	2
<b>Şekil 2.1.</b> TMD'lerin gösterildiği periyodik tablo.....	13
<b>Şekil 2.2.</b> (a) trigonal prizmatik (b) oktahedral veya trigonal antiprizmatik tek katmanlı TMD'nin kesit görünümü.....	15
<b>Şekil 2.3.</b> TMD'lerin katalitik özelliklerin geliştirilmesinde kullanılan bazı yöntemler.....	19
<b>Şekil 2.4.</b> TMD'lerde gözlenen en yaygın üç kristal yapı (2H: altıgen, 1T: oktahedral ve 1T': çarpık oktahedral).....	20
<b>Şekil 3.1.</b> Alaşım filmlerin biriktirilmesinde kullanılan Vaksis Angora magnetron sıçratma cihazının fotoğrafı.....	26
<b>Şekil 3.2.</b> Selenürleme işleminin gerçekleştirildiği MTI (OTF-1200X) marka tüp fırının fotoğrafı.....	27
<b>Şekil 3.3.</b> Elektrokimyasal analizler için hazırlanan elektrotun fotoğrafı.....	29
<b>Şekil 3.4.</b> Elektrokimyasal analizlerde kullanılan üç elektrotlu ölçüm hücresinin fotoğrafı.....	29
<b>Şekil 4.1.</b> a) MoSe <sub>2</sub> ve (b) Ni-Mo-Se (1:2) filmlerinin kuşbakışı SEM görüntüleri (c) Ni-Mo-Se (1:2) filminden alınan EDX spektrumu ile Mo, Ni ve Se elementleri için elde edilen EDX haritaları.....	31
<b>Şekil 5.1.</b> 600 °C'de (a) N <sub>2</sub> ve (b) N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (% 5 H <sub>2</sub> ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş Mo filmlerinin SEM fotoğrafları. 600 °C'de (c) N <sub>2</sub> ve (d) N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (% 5 H <sub>2</sub> ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş Mo filmlerinin EDX spektrumları.....	37
<b>Şekil 5.2.</b> 800 °C'de (a) N <sub>2</sub> ve (b) N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (% 5 H <sub>2</sub> ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş Mo filmlerinin SEM fotoğrafları. 800 °C'de (c) N <sub>2</sub> ve (d) N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (% 5 H <sub>2</sub> ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş Mo filmlerinin EDX spektrumları.....	38

## GRAFİKLER LİSTESİ

	Sayfa
<b>Grafik 1.1.</b> Bazı metallerin Volkan eğrisi.....	9
<b>Grafik 3.1.</b> (a) Mo ve (b) Ni için sıçratma gücü-birikme hızı grafikleri.....	23
<b>Grafik 4.1.</b> (a) Selenürlenmiş Mo, Ni ve 1:10, 3:10, 1:2 ve 1:1 Ni:Mo atomik oranlarındaki Ni-Mo alaşım filmlerinin XRD desenleri (b) (002) pikinin detaylı görünümü.....	31
<b>Grafik 4.2.</b> MoSe <sub>2</sub> ve Ni-Mo-Se (1:1) üçlü alaşım filmlerinin genel XPS spektrumları.....	32
<b>Grafik 4.3.</b> MoSe <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> ve Ni-Mo-Se alaşım filmlerinin (a) polarizasyon eğrileri (b) Tafel eğrileri ve (c) Nyquist grafikleri (d) Ni-Mo-Se (1:2) elektrotunun stabilite testi sonucu.....	34
<b>Grafik 4.4.</b> (a) MoSe <sub>2</sub> ve Ni-Mo-Se (1:2) alaşım filmi için Δj-tarama hızı grafikleri (b) MoSe <sub>2</sub> ve Ni-Mo-Se (1:2) elektrotlarının normalize edilmiş polarizasyon eğrileri.....	35
<b>Grafik 5.1.</b> (a) 600 °C’de ve (b) 800 °C’de N <sub>2</sub> ve N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (% 5 H <sub>2</sub> ) atmosferleri altında selenürlenmiş Mo filmlerinin XRD desenleri.....	36
<b>Grafik 5.2.</b> (a) 600 °C’de ve (b) 800 °C’de N <sub>2</sub> ve N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (% 5 H <sub>2</sub> ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş numunelerin Raman spektrumları.....	39
<b>Grafik 5.3.</b> (a) 600 °C’de ve (b) 800 °C’de N <sub>2</sub> ve N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (% 5 H <sub>2</sub> ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş numunelerin Mo 3d spektrumları (c) 600 °C’de ve (d) 800 °C’de N <sub>2</sub> ve N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (% 5 H <sub>2</sub> ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş numunelerin Se 3d spektrumları.....	40

## KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

**TMD:** Geçiş Metali Dikalgojenitleri

**HER:** Hidrojen Oluşum Reaksiyonu

**SEM:** Taramalı Elektron Mikroskobu

**XRD:** X-Işını Kırınımı

**EDX:** Enerji Dağışımı X-Işını Spektroskopisi

**XPS:** X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

**RHE:** Tersinebilir Hidrojen Elektrotu

**SCE:** Doygun Kalomel Elektrot

**ECSA:** Elektrokimyasal Yüzey Alanı

**LSV:** Liner Tarama Voltametri

**DC:** Doğru Akım

**RF:** Radyo Frekansı

**CV:** Dönüşümlü Voltametri

**2D:** İki Boyutlu

**$\Delta G_H$ :** Gibbs Serbest Enerjisi

**sccm:** Dakikadaki  $\text{cm}^3$ 'lük Gaz Akış Miktarı

**rpm:** Dakikadaki Dönüş Sayısı

**PDF#:** Kristalografik Kart Numarası

**E:** Potansiyel

**pH:** Potansiyel Hidrojen

**$\Delta j$ :** Belirli Bir Potansiyelde İleri ve Geri CV Taramalarında Okunan Akım Yoğunluğu Değeri Farkı

**$\alpha$ :** Birikme Hızı-Sıçratma Gücü Grafiğinin Eğimi

**d:** Özkütle

**P:** Sıçratma Gücü

**M:** Molar Kütle

**k:** Birikme Hızı

**t:** Süre

**w:** Film Kalınlığı

**I:** Akım

**m:** Kütle

**n:** Elektrokimyasal Reaksiyonda Transfer Edilen Elektron Sayısı

**F:** Faraday Sabiti

**b:** Tafel eğimi

**j:** Akım Yoğunluğu

**j<sub>0</sub>:** Değişimli Akım Yoğunluğu

**η:** Aşırı Potansiyel

**λ:** Dalgaboyu

**H<sub>ads</sub>:** Katalizör Yüzeyine Adsorbe Olan Hidrojen

**e<sup>-</sup>:** Elektron

**Cu-Kα:** Bakır-K alfa

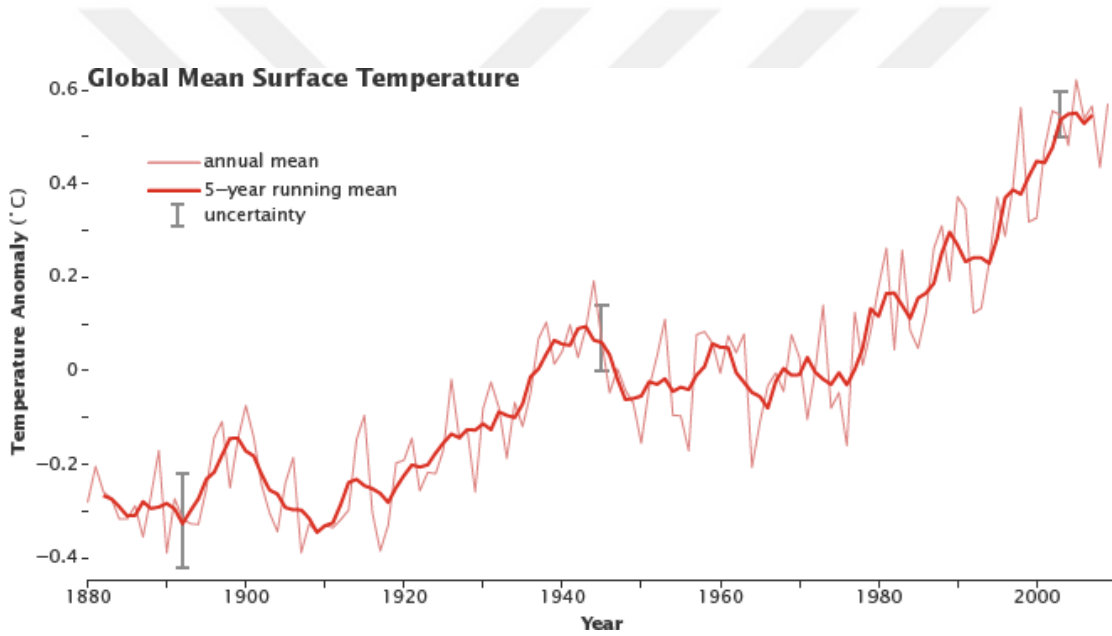
**Al-Kα:** Alüminyum-K alfa

**C<sub>dl</sub>:** Çift Katman Kapasitansı

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Sera Etkisi ve Küresel Isınma

Küresel ısınma ve iklim değişiklikleri yeryüzündeki yaşamı tehdit eden unsurlar arasındadır. İklim bilimcilerin verilerine göre dünyanın belirli periyotlarda sıcak ve soğuk dönemlerden geçtiği gözlemlenmiştir. Sanayi devrimi ile birlikte sanayileşmenin hızlı gelişimi insan faaliyetlerini ve atmosfere salınan gazlarda büyük ölçüde artışa sebep olmuştur. Küresel sıcaklık 1906-2005 yılları arasında ortalama 0,6-0,9 °C artarken bu artış son 50 yılda iki kat daha hızlı gerçekleşmiştir (Şekil 1.1). Küresel ısınma yeryüzünde buzulların erimesine, denizlerdeki su seviyelerinin yükselmesine, bölgesel yağış miktarlarında değişimlere ve tarımsal alanların değişmesine sebep olmaktadır (Demir, 2009: 37).

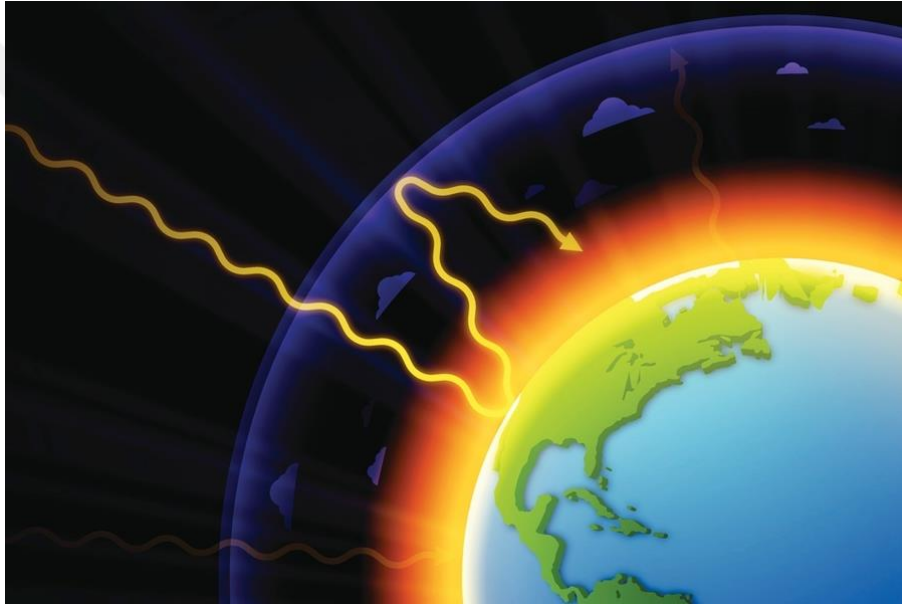


Şekil 1.1. 1880-2010 yılları arasındaki küresel sıcaklık değişimi

**Kaynak:** (NASA, 2010)

Küresel ısınmadaki artış sonraki yıllarda da devam etmektedir. Bu değişimin ana nedeni sera etkisidir. Sera gazlarının atmosferde belirli oranların üstünde olması sera etkisine yol açar. Sera etkisi Şekil 1.2’de şematik olarak gösterilmiştir. Güneşten gelen kısa dalga boylu ışınların bir kısmı atmosferden geçer ve yeryüzüne ulaşır. Kırmızı ötesi ışınların çoğu troposferde sera gazları tarafından emilerek salınır (Kweku vd., 2018: 1). Atmosferdeki gazlar gelen güneş ışınlarına karşı geçirgendir ancak yeryüzünden geri salınan uzun dalga boylu ışınlar karşı az geçirgendir (Kweku vd., 2018: 1). Kırmızıötesi ışınlar sera gazları tarafından tutulduğundan yerkürenin ısınmasına neden olur (Kweku vd., 2018: 1). Atmosferdeki gazlar

yerkürenin daha fazla ısınmasına yol açsa da ısı dengesini de düzenlemektedir. Bu döngüye doğal sera etkisi denir (Kweku vd., 2018: 1). Doğal sera etkisi sayesinde yeryüzü sıcaklıkları yaşanabilir derecelerdir. Ancak, atmosferdeki sera gazlarındaki aşırı artış ile küresel ısınma meydana gelir ve dünya ekosistemi olumsuz yönde etkilenir. Sera gazlarının küresel ısınmaya etkileri miktara, sıcaklık tutma kapasitesine ve atmosferdeki kalış süresine bağlıdır (Kweku vd., 2018: 1). Metan gazının kızıl ötesi ışınları tutma kapasitesi karbondioksit gazından daha yüksektir ve bu yüzden küresel ısınma potansiyeli de yüksektir (Howarth, 2014: 47). Fakat karbondioksit gazının en çok üretilen sera gazı olması sera etkisinin de ana sebebinin oluşturmaktadır.



**Şekil 1.2.** Sera etkisinin şematik gösterimi

**Kaynak:** (MIT, 2017)

Sanayi devriminden günümüze kadar olan süreçte dünya nüfusunun hızlı artışı ile birlikte sanayi tesislerinden, petrol ve doğalgaz tesislerinden, termik santrallerden ve taşıtlardan çıkan birçok gaz atmosferi olumsuz yönde etkilemektedir. Bunlar sera gazları olarak adlandırılan kükürt dioksit ( $\text{SO}_2$ ), karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ), metan ( $\text{CH}_4$ ), ozon ( $\text{O}_3$ ), karbon monoksit ( $\text{CO}$ ), azot dioksit ( $\text{NO}_2$ ) ve halokarbon gazlarıdır.

Sera gazlarının bir diğer olumsuz sonucu da asit yağmurlarıdır. Sera gazlarının atmosfere salımı ile gazların havada bir süre askıda kaldıktan sonra, çeşitli kimyasallar ile reaksiyonlara girerek atmosferin çeşitli tabakalarına salınır ve nem oranının dengesindeki değişimler sonucunda sülfüroz asit ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_2$ ) ve nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ )

oluşur. Bu kimyasal bileşenler yağmur ile çökelerek asit yağmurlarını meydana getirir. Asit yağmurları toprağın kimyasal yapısını olumsuz yönde etkilemektedir (Kant & Kızıloğlu, 2002: 217). Asit yağmurları toprağın yapısında bulunan faydalı mineralleri (kalsiyum, magnezyum vb.) yok ederek toprağın verimini ve tarım faaliyetlerini olumsuz yönde etkiler, ekolojik dengeyi bozar (Kant & Kızıloğlu, 2002: 217).

#### **1.1.1. Kükürt Dioksit Gazı**

Kömürün yakıt olarak kullanıldığı termik santraller, çimento fabrikaları, petrol rafinerileri, metalurjik tesisler, yangınlar ve volkanik faaliyetler kükürt dioksit salımına sebep olur (Zencirci & Işıklı, 2017: 24).

#### **1.1.2. Karbon Dioksit Gazı**

Sera gazları içinde bulunma oranı yaklaşık olarak % 82'dir (Akın, 2006: 29). Sanayi devriminden günümüze kadar olan süreçte yaklaşık % 31 oranında artmıştır (Akın, 2006: 29). İnsan faaliyetleri sonucu atmosfere salınan karbon dioksit gazının büyük kısmı fosil yakıt kullanımından kaynaklanmaktadır (Atmaca, 2019: 1616).

#### **1.1.3. Metan Gazı**

Sera etkisinin % 20'sinden sorumlu olan ve karbon dioksitten sonra en çok sera etkisi yapan diğer bir gaz ise metandır (Atmaca, 2019: 1616). Sanayi devriminden günümüze iki kattan fazla artış göstererek son yıllarda yaklaşık 1800 ppb seviyesine ulaşmıştır (Akın, 2006: 29; Atmaca, 2019: 1616). Toplam metan emisyonunun % 59,4'ü tarımsal faaliyetlerden, % 28,9'u atık yönetiminden ve % 11,7'si ise enerji ve endüstriyel proseslerin kullanımı sektörlerinden kaynaklanmaktadır (Atmaca, 2019: 1616).

#### **1.1.4. Ozon Gazı**

Atmosferde doğal olarak bulunan, stratosfer tabakasında en yüksek orana sahip olan gazdır. Güneşten gelen ultraviyole ışınlarını engelleyerek yeryüzü sıcaklıklarının yaşanabilir derecede olmasını sağlar.

#### **1.1.5. Karbon Monoksit Gazı**

Genel olarak karbon içeren yakıtların tam olarak yanmamasıyla meydana gelen, renksiz, kokusuz ve zehirli bir gazdır. Karbon monoksit fosil yakıt kullanımı, metal işleme ve kimya endüstrileri, odun kullanımı ve orman yangınları sonucu atmosfere salınır (HSGM, 2017).

### **1.1.6. Azot Dioksit Gazı**

Sera gazları içerisindeki payı yaklaşık % 6'dır (EPA, 2022). Katı veya sıvı yakıtların yüksek sıcaklıklarda yanması ile oluşan renksiz ve kokusuz bir gazdır. Gazın stabil yapıda olması atmosferde uzun süre kalmasına sebep olur (Ruiz-Martinez vd., 2004: 195). Tarım ve hayvancılık, motorlu taşıtlar, termik santraller, evsel yakıtlar başlıca azot dioksit kaynaklarıdır (Zencirci & Işıklı, 2017: 24). Atmosfere salınan azot oksitler oksidasyon sonucunda, azot dioksite dönüşerek yeryüzünde kahverengimsi veya kırmızımsı bir tabaka şeklinde gözle görülebilir (Zencirci & Işıklı, 2017: 24).

### **1.1.7. Halokarbon Gazları**

Parfüm sanayisinde ve soğutucularda kullanılan kloroflorokarbon gibi gazlardır. Halokarbon gazları ozon tabakasının incelmeye sebep olur. Çünkü bu gazlar ozonu oksijen ve türevlerine dönüştürmektedir. Ozon tabakasının incelmeye ile güneşten gelen zararlı ışınları tutarak küresel ısınmaya sebep olur (Türe, 2003: 19).

## **1.2. Hidrojenin Önemi**

Dünya nüfusunun hızla artması, fosil yakıtlarının tükenmesi, gelişen teknolojiyle birlikte enerji kullanımının artması ve küresel ısınmayı önlemeye yönelik alınan politik kararlardan dolayı yakın gelecekte enerji talebinin karşılanamayacağı ön görülmektedir. Bu bağlamda, yeni enerji kaynaklarının ve enerji taşıyıcılarının yaygınlaştırılması kritik önem arz etmektedir. Alternatifler arasında bulunan hidrojen gelecek vadeden önemli bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen evrende en bol bulunan elementtir. Hidrojen atomu bir proton ve elektrondan oluşur. Reaktif bir element olduğundan dolayı doğada molekül çiftleri şeklinde bulunmaktadır. Hidrojenin genel özellikleri Tablo 1.1'de belirtilmiştir.

Hidrojenin hafif, yüksek enerji yoğunluğuna sahip ve elektriğin aksine kolay depolanabilir olması tercih edilme sebeplerinden bazılarıdır. Ancak, hidrojen atmosferde serbest bir molekül olarak bulunmamasından dolayı birincil enerji kaynağı olarak değil, bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilir. Hidrojen oksijenle tepkimeye sokulduğunda enerji ve H<sub>2</sub>O elde edilir. Herhangi bir CO<sub>2</sub> salımı gerçekleşmediğinden temiz bir yakıt olarak nitelendirilir. Ancak, hidrojenin gerçek anlamda temiz bir yakıt olarak değerlendirilmesi için yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilmesi gerekmektedir. Fosil yakıtların kullanılması ile üretilen hidrojenin üretim sürecinde CO<sub>2</sub> salımı gerçekleştiğinden küresel ısınmanın önlenmesine bir katkı sağlamaz. Gelecekte sürdürülebilir enerji vizyonu, karbon dioksit

emisyonusunu azaltmak ve kentsel yaşamdaki hava kalitesini iyileştirmek için hidrojene duyulan ihtiyaç daha da artış gösterecektir.

### 1.3. Hidrojenin Avantajları

Hidrojenin yakıt olarak avantajları aşağıda sıralanmıştır;

- Hidrojen gazının sıvı bir şekilde depolanabilir olması ve boru hatları ile taşınabilir olması,
- Yeryüzünde bolca bulunan sudan elde edilebilmesi,
- Hafif olması,
- Enerji yoğunluğunun yüksek olması,
- Yüksek bir verimle elektriğe dönüştürülebilir olması,
- Temiz bir enerji taşıyıcısı olması,
- İnsan sağlığı için toksik etkilerinin olmaması,
- Yenilenebilir enerji kaynaklarının depolanmasında kullanılabilir olması,

Hidrojenin genel özelliklerine ve avantajlarına baktığımızda gelecek için ideal bir enerji taşıyıcısı olduğu görülmektedir.

**Tablo 1.1.** Hidrojenin genel özellikleri

ÖZELLİK	DEĞERİ	BİRİMİ
Molekül ağırlığı	2,016	kg/kmol
Yoğunluğu	0,0838	kg/m <sup>3</sup>
Üst ısı değer (kütlesel)	141,9	MJ/kg
Alt ısı değer (kütlesel)	119,9	MJ/kg
Kaynama sıcaklığı	20,3	K
Sıvı yoğunluğu	70,8	kg/m <sup>3</sup>
Kritik noktadaki sıcaklık	32,94	K
Kritik noktadaki basınç	12,84	bar
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	858	K
Havada stokiyometrik karışım	29,53	% hacimsel
Havadaki alev sıcaklığı	2318	K
Difüzyon katsayısı	0,61	cm <sup>2</sup> /s
Özgül ısı	14,89	kJ/kg.K

**Kaynak:** (Oral & Çelik, 2005: 30)

#### 1.4. Hidrojenin Kullanım Alanları

Hidrojen roketlerde ve otomobillerde yakıt olarak kullanılmaktadır. Roket yakıtı olarak kullanımı eskiye dayansa da otomobil endüstrisindeki kullanımı henüz çok yenidir. Toyota'nın ürettiği hidrojen otomobilleri (Toyota Mirai) yakıt pilleri ile hidrojeni elektrığe çevirerek çalışır. Bu otomobiller oldukça sessiz bir sürüşe, yüksek performans kabiliyetine ve nispeten yüksek bir menzile sahiptir. Ayrıca hidrojen, konutlarda yakıt olarak kullanılabilir. Nitekim, Avrupa Birliği ülkeleri bu kapsamda pilot ölçekli uygulamalar (Power-to-Gas) gerçekleştirmektedir (NEL, 2022). Buradaki amaç, ihtiyaç fazlası yenilebilir enerjiyi elektroliz hücrelerinde hidrojene çevirip halihazırda var olan doğal gaz hatlarıyla konutlara dağıtarak enerji israfını engellemektir. Bunun yanı sıra, hidrojen kimya ve gıda endüstrilerinde kullanım bulunmaktadır. Hidrojenin yanıcı ve patlayıcı özelliğinden dolayı depolanırken gerekli güvenlik tedbirlerinin sağlanması gerekmektedir. Hidrojen gazı, tanklarla, nanotüplerde, metal hidrürlerle ve bor esaslı depolama yöntemleriyle depolanabilmektedir (Züttel, 2004: 157).

#### 1.5. Hidrojen Üretim Metotları

Hidrojen kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtların yanı sıra su ve biyokütle gibi doğal kaynaklardan termokimyasal (biyofotoliz, fotoelektroliz, elektroliz, piroliz ve termoliz) yöntemlerle üretilebilir.

**Tablo 1.2.** Piroliz türleri ve özellikleri

Piroliz Türü	Zaman	Isıtma Hızı	Sıcaklık (°C)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
Yavaş piroliz	Saat-gün	Çok Düşük	200-600	30	35	35
İlımlı piroliz	20-60 dk	Düşük	230-300	50	25	25
Orta Piroliz	5-30 dk	Orta	500	40	30	30
Hızlı Piroliz	<2 s	Yüksek	500-950	75	12	13
Flash piroliz	ms	Çok Yüksek	1050-1300	85	5	10

**Kaynak:** (Kambo & Dutta, 2015: 359)

### 1.5.1. Piroliz Yöntemi

Piroliz yöntemi endüstriyel olarak ilk defa kömür ile başlamıştır. Dünyadaki enerji kaynaklarının yetersiz olması biyokütlenin pirolizine önem kazandırmıştır. Pirolize maruz kalan biyokütle, yüksek sıcaklık ve oksijensiz ortamda termal olarak bozunmaya uğrar. Yaygın olarak 500 °C sıcaklıkta ve atmosfer basıncı altında gerçekleştirilir. Ürünlerin miktarı ve cinsi biyokütle çeşidi, sıcaklık ve ısıtma hızına bağlıdır. Piroliz prosesleri zaman, ısıtma hızı ve sıcaklık parametrelerine göre beş gruba ayrılır; yavaş, ılımlı, orta, hızlı ve flash. Bu prosesler Tablo 1.2’de özetlenmiştir.

Piroliz ile hidrojen üretiminde ham organik maddeler havasız bir ortamda 500-900 °C bir sıcaklık aralığında 0,1-0,5 MPa basınçta oksijen ile ısıtılır ve gazlaştırılır. Proseste su ve hava kullanılmadığından CO ve CO<sub>2</sub> oluşmaz (Kalamaras & Efstathiou, 2013: 1).

### 1.5.2. Elektroliz Yöntemi

Yüksek saflıkta hidrojen üretimini hedefleyen ve endüstriyel uygulamalarda çok yaygın olarak kullanılan elektroliz, elektrik akımı ile elektrolit bileşenlerin indirgenmesi ve oksidasyonu ile hidrojen ve oksijene dönüştürülmesidir. Özellikle, yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak gerçekleştirilen elektroliz temiz hidrojen üretimine olanak sağladığından teknolojik olarak büyük önem arz etmektedir. Elektroliz ayrıca çalışma şartları, kullanılan malzeme ve teknolojik açıdan alkalın, polimer membran ve katı oksit elektrolizörleri olmak üzere üç gruba ayrılır. (Hu vd., 2022: 118788).

Bu üç teknolojiye de bir çift elektrot ve iyon transferinin gerçekleştiği bir elektrolit kullanılır. Alkalın elektrolizi ve polimer membran elektrolizi günümüzde ticari amaçlarla yaygın olarak kullanılmasına rağmen katı oksit elektrolizörleri henüz gelişme aşamasındadır. Alkalın elektrolizinde sodyum ve potasyum hidroksit gibi elektrolitler kullanılır. Polimer membran elektrolizinde ise anot ve katot arasında sadece hidrojen iyonlarının geçişine izin veren bir membran kullanılır. Böylece, hidrojen ve oksijen tekrar birleşmeden ayrı bölmelerde toplanabilir. Katı oksit elektrolizörlerinde ise elektrolit olarak oksijen iyonlarını ileten katı fazdaki seramik malzemeler kullanılır. Alkali ve membran elektrolizörleri 100 °C’nin altındaki sıcaklıklarda çalışırken, katı oksit elektrolizörler 800-1000 °C aralığındaki sıcaklıklarda su buharı ile çalışırlar (Smolinka vd., 2015: 103). Elektroliz yönteminin çalışma prensibi kuramsal bilgiler bölümünde verilmiştir.

### 1.5.3. Termoliz Yöntemi

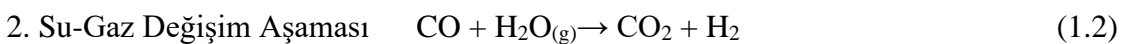
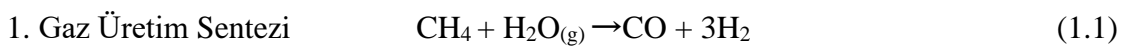
Yüksek sıcaklıklarda su moleküllerinin oksijen ve hidrojene parçalanması prensibine dayanır. 2500 K'de atmosfer basıncı altında su teorik olarak % 4 oranında parçalanabilir (Ihara, 1979: 59). Prosesin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesinden dolayı özel refrakter malzemelere ihtiyaç duyulur. Bunun yanı sıra, reaksiyon tersinebilir olduğundan hidrojen ve oksijenin birleşmeden kazanılması gerekmektedir. Soğutma sıvıları kullanılarak ortaya çıkan hidrojenin % 90'ı kazanılabilmektedir ( Baykara, 2004: 1459).

### 1.5.4. Fotoliz Yöntemi

Hidrojen üretiminde güneş kaynağından iki şekilde faydalanabilir. Bunlar; termal ve fotonsal. Termal işlemlerde güneş enerjisi ısı enerjisini hapsedebilen eriyik tuzları ısıtmada kullanılır. Daha sonra, elde edilen ısı mangan oksit ve seryum oksit gibi oksitlerin termal olarak indirgenmesinde kullanılır. İndirgenen oksit su ile reaksiyona sokulduğunda hidrojen gazı açığa çıkar (Abanades & Flament, 2006: 1611). Güneşin fotonsal kullanımı ise foto-elektrokimyasal ve foto-biyolojik yöntemleri içerir. Foto-elektrokimyasal yöntemlerde bir yarıiletken yüzey üzerine entegre edilmiş katalizörler kullanılır. Yarıiletken ışığı absorbe ederek elektron-hol çiftlerinin oluşmasına yol açar. Elektronlar ve holler katalizörler üzerinden elektrolite transfer edilerek suyun indirgenme ve oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirir. Diğer bir deyişle, fotonların absorbe edilmesiyle oluşan foto-voltaj suyun hidrojen ve oksijene parçalanmasını sağlar (Şenaktaş, 2005: 238114). Foto-biyolojik yöntemde, alglerden ve bakterilerden faydalanılmaktadır. Belirli koşullarda, bazı alglerin pigmentleri güneş enerjisini soğurur. Soğurulan bu enerji, su moleküllerinin ayrıştırılması için katalizör görevini üstlenir. Ancak algler az miktarda hidrojen üretir. Foto-biyolojik sistemler arasında en verimli alglerin yeşil algler olduğu belirlenmiştir (Yıldızbilir, 2006: 185463).

### 1.5.5. Buhar-Metan Reformasyonu

Günümüzde var olan üretim yöntemleri içerisinde en düşük maliyetli olmasından dolayı dünya hidrojen üretiminin % 50'si buhar-metan reformasyonu ile gerçekleştirilmektedir (Dincer vd., 2015: 11096). Buhar-metan reformasyon iki aşamada gerçekleşmektedir (DOE, 2022):



700-1100 °C sıcaklığa ısıtılan metan nikel katalizörü eşliğinde su buharı ile reaksiyona sokulduğunda karbon dioksit ve hidrojen gazına parçalanır. Daha sonra, ortaya çıkan karbon dioksit demir oksit katalizörü eşliğinde su buharı ile 360 °C'de reaksiyona sokularak daha fazla hidrojen elde edilir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı atmosfere büyük miktarda karbon dioksit salımı yapmasıdır (Press vd., 2008: 249).

## 1.6. Kuramsal Bilgiler

### 1.6.1. Faraday Kanunu

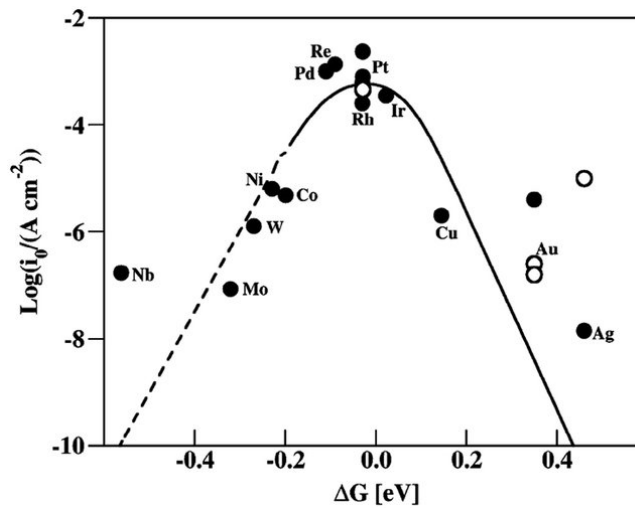
Bir elektrot/elektrolit arayüzeyinde meydana gelen kimyasal değişimin miktarı elektrokimyasal hücreden akan akımla doğru orantılıdır. Faraday yasası kuantatif olarak aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$m = I \cdot t \cdot M / n \cdot F \quad (1.3)$$

Burada, m biriken ya da çözünen madde miktarı (g), I akım (A), M maddenin molekül ağırlığı (g), n reaksiyonda transfer edilen elektronların mol sayısı ve F ise Faraday sabitidir (96,485 C/mol).

### 1.6.2. Hidrojen Adsorbsiyonunun Gibbs Serbest Enerjisi ( $\Delta G_H$ )

Katalizör yüzeyine adsorbe olan hidrojenin Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G_H$ ) hidrojen oluşum reaksiyonunda katalizörün içsel aktivesini kontrol eden en önemli faktördür. Bir katalizörün aktifliği ile  $\Delta G_H$  arasındaki ilişki Volkan eğrisi ile verilir. Grafik 1.1 bazı metallerin Volkan eğrisini göstermektedir.



**Grafik 1.1.** Bazı metallerin Volkan eğrisi

**Kaynak:** (Sapountzi vd., 2017: 1)

Volkan eğrisinin solunda bulunan metaller (  $\Delta G_H < 0$  ) protonlar ile çok güçlü bir etkileşimde bulunmaktadır. Bu metaller üzerinde adsorbsiyon hızlı gerçekleşirken, desorbsiyon yavaş gerçekleşmektedir (Sapountzi vd., 2017: 1). Volkan eğrisinin sağındaki metaller ( $\Delta G_H > 0$ ) zayıf proton etkileşimine sahiptirler ve bu yüzden protonlar katalizör yüzeyine etkin bir şekilde bağlanamaz (Sapountzi vd., 2017: 1). Volkan eğrisinde  $\Delta G_H = 0$  durumu katalizörler için en iyi koşuldur ve Volkan eğrisinin tepesinde bu koşulu sağlayan metaller en yüksek değişimli akım yoğunluğuna sahiptir (Sapountzi vd., 2017: 1). İyi bir katalizör için hidrojen iyonlarının bağlanma enerjisinin ne çok yüksek ne de çok düşük olmaması gerekir (Zhou, 2018: 4486). Bağlanma enerjisi zayıf olduğunda katalizörden hidrojen iyonuna elektron transferi zorlaşırken, bağlanma enerjisi güçlü olduğunda hidrojen gazının yüzeyden ayrılması zorlaşır. Volkan eğrisinin tepesindeki Pt, Rh ve Ir gibi metaller sifıra yakın  $\Delta G_H$  değerine sahip olduklarından HER’de en yüksek katalitik aktiviteyi gösterirler.

### 1.6.3. Elektroliz Mekanizması

Suyun elektrolizi bir akım uygulayarak suyun hidrojen ve oksijene parçalanmasıdır. Bir elektrolit içerisine daldırılmış elektrot çifti arasında yeterince büyük bir potansiyel uygulanırsa katoda hidrojen anotta ise oksijen oluşur. Elektroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereken minimum termodinamik potansiyel 1,23 V’dir (Bard vd., 2022). Ancak, bu değer elektrot/elektrolit arayüzündeki çeşitli kayıplardan dolayı gerçekte daha büyüktür (Bard vd., 2022). Asidik bir çözeltide suyun elektroliz reaksiyonları aşağıdaki gibidir (Yu & Sun, 2018: 1571):



Katotta  $H^+$  iyonları elektron alarak indirgenir ve  $H_2$  gazı oluşur. Anotta ise  $H_2O$  moleküllerinin oksidasyonu sonucu  $O_2$  gazı ve  $H^+$  iyonları oluşur.

### 1.6.4. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları (HER)

Hidrojen oluşum reaksiyonunun asit ortamında üç reaksiyon basamağı mevcuttur (Lasia, 2019 : 19484). İlk basamak  $H^+$  adsorbsiyonunu içeren Volmer adıdır.



Volmer adımını ise Tafel ve Heyrovsky adımları izler. Heyrovsky adımında katalizör yüzeyinde adsorbe olan  $H^+$  iyonları indirgendiğinde  $H_2$  gazı oluşur. Tafel adımında ise adsorbe olan iki  $H^+$  iyonu birleşir ve  $H_2$  gazına dönüşerek yüzeyden ayrılır. Hidrojen oluşum reaksiyonu katalizöre bağlı olarak Volmer-Heyrovsky ya da Volmer-Tafel adımlarını takip ederek gerçekleşebilir.



### 1.6.5. Katalizör Değerlendirme Kriterleri

Bir katalizörün HER katalitik aktivitesini değerlendirmede kullanılan en önemli parametreler aşırı potansiyel, değişimli akım yoğunluğu, Tafel eğimi ve stabiledir.

#### 1.6.5.1. Aşırı Potansiyel

Hidrojen oluşum reaksiyonu teorik olarak standart hidrojen elektrot potansiyeline göre 0 V'de başlamaktadır. Ancak, katalizör/elektrolit yüzeyindeki kayıplardan dolayı bu değer daha negatif potansiyellere kaymaktadır. Aradaki fark aşırı potansiyel olarak tanımlanır. Katalizörlerin performansı değerlendirilirken  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğu üretebilmeleri için gereken aşırı potansiyel değerleri kıyaslanır.

#### 1.6.5.2. Değişimli Akım Yoğunluğu

Değişimli akım yoğunluğu denge potansiyelindeki akım yoğunluğu olarak tanımlanır (Abderezak, 2018). Katalizörle elektrolit arasında gerçekleşen elektron transferinin hızı hakkında bilgi verir. Diğer bir deyişle, katalizörün içsel aktivitesinin bir göstergesidir. Örneğin, iyi bir HER katalizörü olan platinin değişimli akım yoğunluğu kötü bir HER katalizörü olan civaninkinden  $10^{10}$  kat daha büyüktür (Sawyer, 1995).

#### 1.6.5.3. Tafel Eğimi

Tafel eğimi, aşırı potansiyel ( $\eta$ ) ile akımın logaritmik değerinin liner değişimini ifade eder. Tafel eğiminin küçük olması reaksiyonun hızlı gerçekleştiği anlamına gelir. Örneğin; bilinen en iyi hidrojen oluşum reaksiyonu katalizörü olan platinin Tafel eğimi  $30 \text{ mV dec}^{-1}$  civarındadır. Ayrıca, Tafel eğimi reaksiyon mekanizması ve reaksiyonu sınırlandıran adım hakkında bilgi verir. Tafel eğrisinin aşağıda verilen Tafel denklemine fit edilmesiyle elde edilir.

$$\eta = b \log (j/j_0) \quad (1.10)$$

Burada,  $\eta$  aşırı potansiyeli, b tafel eğimini, j akım yoğunluğunu,  $j_0$  ise değişimli akım yoğunluğunu ifade etmektedir.

#### **1.6.5.4. Stabilite**

Elektroliz hücrelerinde pH'ı 0 ya da 12 olan yüksek asidik ya da bazik elektrolitler tercih edilir. Stabilite testi katalizörün elektrotun yapısal ve katalitik özelliklerinin HER için kararlı olup olmayacağına dair bir tahmin sağlar. Elektrot kararlılığını karakterize etmek için  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğunda potansiyelin zamanla değişimi ölçülebilir. Bunun yanısıra, en az 1000 tekrarlık CV çevrim testlerinin öncesinde ve sonrasında alınan polarizasyon eğrileri kıyaslanarak da stabilite testleri gerçekleştirilebilir.



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1. Geçiş Metali Dikalkojenitleri (TMD'ler)

Son zamanlarda yeni bir katalitik malzeme sınıfı olarak ortaya çıkan iki boyutlu (2D) TMD'ler, metal katalizörlere göre yüksek stabilite, düşük maliyet ve daha yaygın bulunabilirlik gibi avantajlara sahiptir. Bir malzemenin kompozisyonuna ve yapısındaki atomların düzenine ek olarak, boyut farklılıklarının temel özellikleri belirlemede çok önemli bir rol oynadığını bilinmektedir. Bu durum, grafitte bulunmayan özellikler sergileyen iki boyutlu grafen ile açık bir şekilde vurgulanmıştır (Novoselov vd., 2004: 666). Grafenin keşfinden bu yana katmanlı malzemelerin hazırlanmasında geliştirilen metodoloji, diğer 2D malzemelerin de araştırılmasına yol açmıştır (Wang vd., 2012: 699; Mak vd., 2010: 136805). Özellikle, tek katmanlı yarı iletken TMD'ler doğada bol miktarda bulunduğundan büyük ilgi görmüştür (Mak vd., 2010: 136805). Grafen, çeşitli uygulamalar için teknolojik olarak ilginç olmakla birlikte, kimyasal olarak inerttir ve sadece belirli moleküller ile modifiye edilerek aktif hale getirilebilir (Loh vd., 2010: 1015). Bu da, karşılığında bazı özelliklerinin kaybolmasına neden olabilmektedir.

MX <sub>2</sub>																	
M: Geçiş metali																	
X: Kalkojen																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Şekil 2.1. TMD'lerin gösterildiği periyodik tablo

**Kaynak:** (Chhowalla vd., 2013: 263)

Genel formülü “MX<sub>2</sub>” olan, M'nin bir geçiş metali ve X'in bir kalkojen olduğu TMD'ler çok yönlü kimyasal özellikler sergilemektedir. Bu sayede katalizör, enerji depolama, sensör ve transistörler gibi elektronik cihazlar dahil olmak üzere çeşitli alanlarda temel ve teknolojik araştırmalar için fırsatlar sunmaktadır. TMD'lerin özellikleri birbirinden farklılık gösterebilmektedir. Bu özellikler HfS<sub>2</sub> gibi yalıtkanlardan MoS<sub>2</sub> ve WS<sub>2</sub> gibi yarı iletkenlere, WTe<sub>2</sub> ve TiSe<sub>2</sub> gibi yarı metallere kadar uzanmaktadır. Bu

malzemelerin tek veya birkaç katman halinde elde edilmesi, özelliklerini büyük ölçüde değiştirerek yeni özelliklere yol açmaktadır (Cao vd., 2012: 887).  $MX_2$  bileşiklerinin kimyası, grafenin ötesine geçmek ve yeni teknolojik uygulamalar açmak için fırsatlar sunmaktadır.

### 2.1.1. Bileşim, Kristal Fazlar ve Elektronik Yapı

Birçok TMD elektriksel, kimyasal, mekanik ve termal özelliklerinde güçlü anizotropiye yol açan grafit benzeri katmanlı bir yapıdadır (Wilson vd., 1975: 117). Şekil 2.1'de gösterilen grup 4-7 TMD'leri ağırlıklı olarak katmanlı yapıdayken grup 8-10 TMD'lerinin bazıları katmanlı olmayan yapılarda bulunmaktadır. Katmanlı yapılarda, her katman tipik olarak iki kalkojen atomu arasına sıkışmış ve altıgen olarak paketlenmiş metal atomlarından oluşur (Wilson vd., 1975: 117). Katman içi M-X bağları genel olarak kovalenttir ve katmanlar arasında zayıf van der Waals kuvvetleri mevcuttur. Bu bağ yapısı katman yüzeyi boyunca kolayca ayrışmalarına izin vermektedir (Meyer vd., 2006: 60; Bertolazzi vd., 2011: 9703).

Metal atomları (M) ve kalkojen (X) atomlarının yükseltgenme katsayıları sırasıyla +4 ve -2'dir (Chhowalla vd., 2013: 263). Kalkojen atomlarının elektronları, katmanların yüzeylerini tamamlar ve eksik kalan bağ bulunmaması, bu katmanları kimyasal olarak kararlı hale getirmektedir. M-M bağ uzunluğu, metal ve kalkojen iyonlarının boyutuna bağlı olarak 3,15 Å ile 4,03 Å arasında değişirken katmanlı TMD'ler, trigonal veya oktahedral yapıda olabilir (Chhowalla vd., 2013: 263).

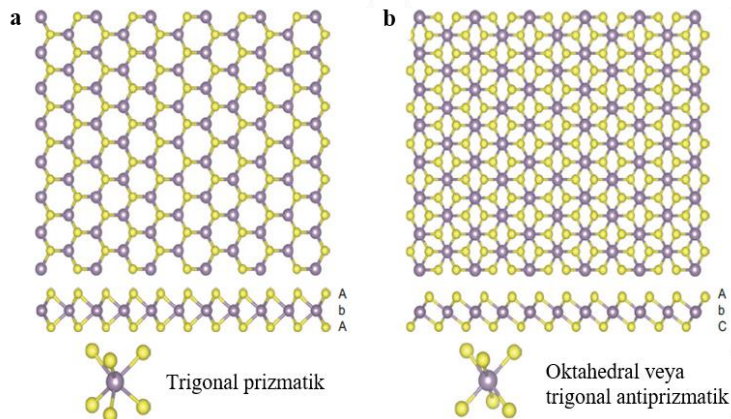
Grafitin aksine, TMD'ler çok çeşitli polimorflar ve istiflenme tipleri sergilemektedir. En yaygın olarak karşılaşılan polimorflar; trigonal, altıgen ve eşkenar dörtgen anlamına gelen 1T, 2H ve 3R'dir. Buradaki rakamlar birim hücredeki X-M-X birimlerinin sayısını, yani hücredeki katmanların sayısını gösterir. 2H polimorfları için üç farklı politip (istiflenme dizisi) bulunmaktadır. Tek bir TMD, birden fazla polimorf veya politipte bulunabilir. Örneğin, doğal  $MoS_2$ 'nin yaygın olarak istifleme dizisi 2H fazıdır. Bununla birlikte, sentetik  $MoS_2$ , genellikle 3R fazını içermektedir (Wilson vd., 1969: 193). Son çalışmalarda,  $MoS_2$  ve  $WS_2$ 'nin 1H ve 1T fazlarının kafes yapıları birbiriyle uyumlu olmasından dolayı, iki fazın arasında uyumlu arayüzlerin de oluşabileceği gösterilmiştir (Eda vd., 2012: 7311). TMD'lerin elektronik yapısı, büyük ölçüde geçiş metalinin koordinasyon ve elektron sayısına bağlıdır. Bu durum, Tablo 2.1'de grup 4'ten grup 10'a kadar özetlendiği gibi bir dizi elektronik ve manyetik özelliğin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Örneğin, 1T- $HfS_2$ , 2H- $MoS_2$  ve 1T- $PtS_2$ 'de olduğu gibi orbitaller tamamen dolu olduğunda malzemeler yarı iletkenlerdir. Ek olarak,

kalkojen atomlarının elektronik yapı üzerindeki etkisi metal atomları ile karşılaştırıldığında daha küçüktür (Chhowalla vd., 2013: 263). Ancak d-bantlarının genişlemesi ve kalkojenin atom numarasının artmasıyla birlikte bant aralığı azalmaktadır. Örneğin, 2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-MoSe<sub>2</sub> ve 2H-MoTe<sub>2</sub>'nin bant aralığı kademeli olarak 1,3'ten 1,0 eV'ye düşer (Wilson vd., 1969: 193). Bir TMD'nin kristal yapısı öncelikle geçiş metalinin d-elektron sayısına bağlıdır ve Grup 4 TMD'lerin tümü oktahedral yapıdayken, grup 5 TMD'lerde hem oktahedral hem de trigonal prizmatik fazlar görülmektedir. Grup 6 TMD'ler trigonal prizmatik geometride bulunur ve grup 7 TMD'ler tipik olarak çarpık bir oktahedral yapıdadır. Grup 10 TMD'lerin ise tümü oktahedral yapıdadır (Chhowalla vd., 2013: 263).

**Tablo 2.1.** TMD'lerin elektronik karakteri

Grup	M	X	Özellikler
4	Ti, Hf, Zr	S, Se, Te	Yarı iletken
5	V, Nb, Ta	S, Se, Te	Yarı metal Süper iletken Paramanyetik, antiferromanyetik veya diamanyetik
6	Mo, W	S, Se, Te	Sülfürler ve selenürler yarı iletken, tellürler yarı metal Diyamanyetik
7	Tc, Re	S, Se, Te	Yarı iletken Diyamanyetik
10	Pd, Pt	S, Se, Te	Sülfürler ve selenürler yarı iletken Tellürler metalik ve paramanyetik PdTe <sub>2</sub> süper iletken

**Kaynak:** (Wilson vd., 1969: 193)



**Şekil 2.2.** (a) trigonal prizmatik (b) oktahedral veya trigonal antiprizmatik tek katmanlı TMD'nin kesit görünümü (mor: metal, sarı: kalkojen).

**Kaynak:** (Eda vd., 2012: 7311; Eda vd., 2011: 5111)

Bazı TMD'lerde alkali metallere interkalasyonun faz değişikliklerine neden olduğu bilinmektedir. Örneğin, 2H MoS<sub>2</sub>'nin lityum enterkalasyonu 1T polimorfa dönüşümüyle sonuçlanır (Wilson vd., 1969: 193; Bissessur vd., 1993: 1582; Frindt vd., 1963: 69). Son çalışmalar, faz dönüşümünün kısmi olabileceğini ve 2H-1T hibrit bir yapı üretilebileceğini göstermiştir (Eda vd., 2012: 7311; Eda vd., 2011: 5111).

### 2.3. TMD Üretim Yöntemleri

İki boyutlu malzemeler, düzlemsel morfolojilerinden kaynaklanan umut verici özellikleri nedeniyle son yıllarda kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Bu malzemelerin üretim yöntemleri esas olarak "yukarıdan aşağıya" ve "aşağıdan yukarıya" olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Yukarıdan aşağıya yöntemde başlangıç malzemesi düzenli katmanlardan oluşan ve katmanlarına ayrışabilen bir yapıya sahiptir. Öte yandan, aşağıdan yukarıya yöntemlerde ise üretim süreci öncü maddenin kimyasal reaksiyonuna bağlıdır (Tan vd., 2017: 6225 ; Liu vd., 2014: 5117).

#### 2.3.1. Sıvı Fazlı Yöntemler

Scotch-bant yöntemini kullanan mekanik ayrıştırma ile yüksek performanslı cihazlar için en yüksek kalitede tek katmanlı malzemeler sentezlenebilmektedir (Wang vd., 2012: 699, Eda vd., 2012: 7311; Eda vd., 2011: 5111). Ancak, sıvı fazlı yöntemlerin elektrokimyasal enerji depolama, katalizör, algılama veya kompozitler için dolgu maddeleri gibi büyük miktarlarda malzemenin gerekli olduğu uygulamalarda daha uygun olduğu bilinmektedir. Bu kapsamda, dimetilformamid ve N-metil-2-pirolidon gibi yaygın olarak kullanılan solventlerde doğrudan sonikasyon yoluyla sıvı fazlı ayrıştırma kullanılmıştır (Hernandez vd., 2008: 563; Zhi vd., 2009: 2889). Son zamanlarda bu yöntem, başta MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> olmak üzere WS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>, h-BN ve Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Coleman vd., 2011: 568) gibi bir dizi katmanlı inorganik bileşiklerin tek katmanlı ve çok katmanlı nano tabakalarını üretmek için kullanılmıştır.

Eksfoliyasyona uğramış nano tabakaların kimyasal yapısı ile süspansiyonlardaki stabiliteyi arasındaki ilişkiyi araştırmak için, bir dizi organik çözücüde dört inorganik katmanlı bileşiğin (WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> ve MoTe<sub>2</sub>) dispersiyonu ve eksfoliyasyonu araştırılmıştır (Cunningham vd., 2012: 3468). Ayrıca, bor nitrür (BN), TMD'ler ve geçiş metali oksitleri de dahil olmak üzere bir dizi katmanlı kristal suda başarılı bir şekilde ayrıştırılmıştır (Smith vd., 2011: 3944). Bu yöntemin en büyük dezavantajı sonikasyonun kesme etkisidir (Smith vd., 2011: 3944). Bu etki nano tabakaların yanıl boyutunu

küçültmektedir. Ancak nano tabakaların üretim verimi; başlangıç kütlesi, sonikasyon süresi ve santrifüjleme koşullarının dikkatli bir seçimi ile optimize edilebilir (O'Neill vd., 2012: 2414).

TMD nano tabakalarının seri üretimi için en etkili yöntemlerden biri lityum enterkalasyonlu bileşiklerin sonikasyon destekli sentezidir. Bu konuyla ilgili yapılan farklı çalışmalar mevcuttur. Örneğin, enterkalasyon ajanı olarak hekzan içinde çözülmüş n-butil lityum ile tek katmanlı MoS<sub>2</sub> hazırlanmıştır (Benavente vd., 2002: 87; Golub vd., 2003: 123). Lityum enterkalasyon sürecinde önemli bir adım, Li<sub>x</sub>XS<sub>2</sub> bileşiğinin oluşumudur ve bu reaksiyon, tek tabakaların verimini kontrol etmek için ayarlanabilir. Ayrıca, lityumlanma derecesinin, MX<sub>2</sub>'de bulunan 1T fazının miktarı üzerinde de etkisi bulunmaktadır (Eda vd., 2011: 5111). Lityumlu katı ürün daha sonra süzülerek alınabilir ve lityum kalıntılarını gidermek için hekzan ile yıkanabilir. Enterkalasyona uğramış ürünün su içerisinde sonikasyon ile kolaylıkla tabakaları birbirinden ayrıştırılabilmektedir. Bu yöntemin verimi oldukça yüksektir (Golub vd., 2003: 123).

Tek katmanlı TMD'leri elde etmek için lityum enterkalasyon yönteminin verimi yüksek olmasına rağmen bazı zorlukları bulunmaktadır. Bunlar; deneyin yüksek sıcaklıkta (100 °C) ve uzun süreler boyunca gerçekleştirilmesi, metal nanopartiküllerin oluşumunun ve Li<sub>2</sub>S'nin çökmesinin önlenmesinde kontrol parametreleri takibinin zor oluşudur. Bu zorlukların bazılarını ele almak için kontrol edilebilir lityum interkalasyonu ve ardından su veya etanol içinde eksfoliasyon yoluyla basit bir yöntem geliştirilmiştir (Zeng vd., 2011: 11093). Bu yöntemin avantajı lityum enterkalasyonlu bileşiklerin ayrışmasını önlemek için galvanostatik deşarjın istenen lityum içeriğinde durdurulabilmesi ve sürecin hassas bir şekilde kontrol edilebilmesidir. Sonuç olarak, bir dizi yüksek kaliteli 2D nanotabaka başarıyla hazırlanmıştır.

### **2.3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi**

Kimyasal buhar biriktirme, ısıtılmış bir altlık malzeme üzerinde katı film oluşturmak için kimyasal bileşenlerin buhar fazında reaksiyona girdiği bir sentez işlemidir. CVD teknolojisi; termodinamik, plazma fiziği, kinetik, akışkanlar dinamiği ve kimya disiplinlerini içerir. CVD'de kullanılan başlıca kimyasal reaksiyonlar termal ayrışma (piroliz), indirgeme, hidroliz, oksidasyon, karbürizasyon ve nitrüleme reaksiyonlarıdır (Van Mol vd., 2006: 72).

Bir CVD reaksiyonu, termodinamik olarak reaksiyonun ilerleyeceği yöne doğru olan itici güç ve hız kontrol mekanizması tarafından yönetilir. Bu süreç, çeşitli enerji biçimlerinin birbiriyle ilişkisi ve bir kimyasal sistemden diğerine enerji aktarımı ile ilgilidir. CVD'de

biriktirme odasına verilen gaz halindeki bileşikler katı tortu ve yan ürün gazları meydana getirir. Genel olarak, katı veya gaz öncüler ve yüksek sıcaklıkta ısıtma gerektirmektedir. CVD kullanılarak MoS<sub>2</sub>, bir altlık üzerine kükürt ve MoO<sub>3</sub> tozlarının buharlaştırılması gibi çeşitli yaklaşımlarla sentezlenmiştir (Lee vd., 2012: 2320). Ayrıca, bir altlığı (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> çözeltisine daldırarak kaplamak ve ardından ısıtarak indirgemek MoS<sub>2</sub> sentezi için kullanılan bir başka tekniktir (Liu vd., 2012: 1538). MoS<sub>2</sub> filminin kalınlığı ya öncü konsantrasyonuna ya da ilk öncü film kalınlığına bağlıdır. Bununla birlikte, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, VSe<sub>2</sub> ve TiS<sub>2</sub> gibi TMD ince filmler üzerinde de önemli çalışmalar yapılmıştır (Boscher vd., 2006: 692; Carmalt vd., 2003: 1499; Boscher vd., 2007: 6041 ; Peters vd., 2004: 3474).

CVD yöntemi, kontrol edilebilir boyut ve kalınlıkta yüksek kaliteli ve tek tip TMD nano tabakalarının sentezi için uygundur. Ancak, yüksek sıcaklık, yüksek vakum ve spesifik altlıklar gibi esnek olmayan deneysel koşullar, TMD nano tabakalarının pratik uygulamalarını sınırlamaktadır (Chhowalla vd., 2013: 263).

### **2.3.3. Hidrotermal Yöntem**

Genel olarak bu yöntem, çözülmüş haldeki öncü maddenin kapalı bir kapta belirli sıcaklıklarda belirli sürede ısıtılmasına dayanmaktadır. Çözücü olarak su kullanılır ise hidrotermal, organik çözücü kullanılır ise solvotermal yöntem olarak adlandırılmaktadır. Sistemde gerçekleşmesi istenen reaksiyonların düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve kimyasal açıdan kontrol edilebilirliği avantajlarıyken, kimyasal otoklav sistemine ve teflon kaba ihtiyaç duyulması ise dezavantajları arasındadır.

TMD'lerin ve özellikle MoS<sub>2</sub> nano tabakalarının hidrotermal sentezle hazırlanmasında düşük maliyetli öncü malzemelerin kullanılması diğer yöntemlere kıyasla bu yöntemin bir diğer avantajıdır (To vd., 2015: 68). Ek olarak hidrotermal sentez, istenen boyut ve kalınlıkta iyi kalitede TMD nano tabakalarının üretimi için kullanılabilen, ölçeklenebilir bir tekniktir. Ayrıca, TMD ürünlerinin basit bir ekfoliyasyon işlemi kullanılarak diğer altlıklara uygun şekilde aktarılmasını sağlayan nispeten kolay bir yöntemdir (To vd., 2015: 68).

## **2.4. Hidrojen Oluşum Reaksiyonlarında TMD'ler**

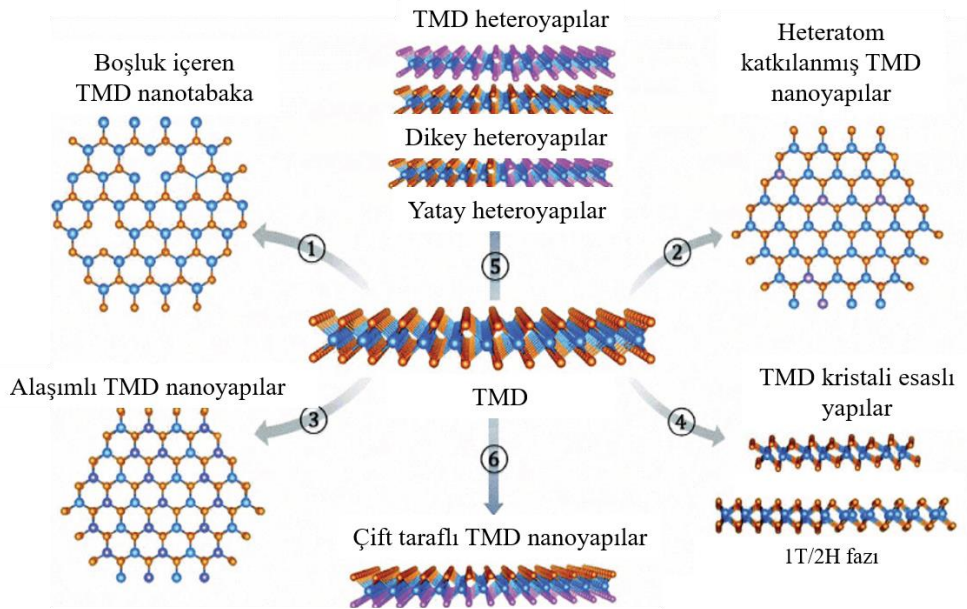
### **2.4.1. Katalitik özellikler**

Düşük maliyetli TMD'lerin HER için potansiyel elektrokatalizörler olarak tanımlanması bu alanda oldukça ilgi çekmektedir. TMD'lerin uç kısımlarındaki metal atomları üzerine bağlanan hidrojenin  $\Delta G_H$ 'sinin sıfıra yakın olması HER için umut vaat eden

malzemeler olduğunu açıkça ortaya koymaktadır (Jaramillo vd., 2007: 100). Bunun yanı sıra, asitlerde yüksek dayanım göstermesi ve oldukça stabil HER performansı sergilemesi diğer önemli avantajıdır. Ancak, TMD'lerin bazal yüzeylerinin aktif olmayışı ve kötü elektriksel iletkenlikleri HER performanslarını sınırlamaktadır (Cao, 2021: 11014). Bazal yüzeydeki kalkojen atomlarına bağlanan hidrojenin  $\Delta G_H$ 'sinin yüksek pozitif bir değere sahip olması hidrojen iyonlarının bazal yüzeye etkin bir şekilde bağlanmadığını ima etmektedir (Jaramillo vd., 2007: 100). Bu yüzden, bazal yüzeydeki HER aktivitesi oldukça düşüktür. Diğer yandan, TMD'lerin katmanlararası elektron akışının kötü olmasından dolayı katman sayısı arttıkça elektriksel dirençlerinin arttığı bilinmektedir (Yu vd., 2014: 553). Bu da aşırı potansiyelin artmasına ve yük transferinin yavaşlamasına yol açmaktadır.

### 2.4.2. Katalitik Aktiviteyi Artırmak İçin Kullanılan Stratejiler

Son yıllarda katalitik olarak aktif bölgelerin, reaksiyon sınırlayıcı faktörlerin ve TMD'lerin kimyasal ve yapısal kontrolünün öneminin anlaşılması katalitik aktivitenin iyileştirilmesi için fırsatlar açığa çıkarmıştır. Bu kapsamda, yapıdaki fazların ve kusurların kontrolü, boyut kontrolü ve kenar bölgelerin zenginleştirilmesi, yapıdaki gerininin kontrolü, kimyasal katkılama, hibrit yapılar TMD yük transfer kinetiğini iyileştirmek için örnek stratejilerdir.



**Şekil 2.3.** TMD'lerin katalitik özelliklerin geliştirilmesinde kullanılan bazı yöntemler

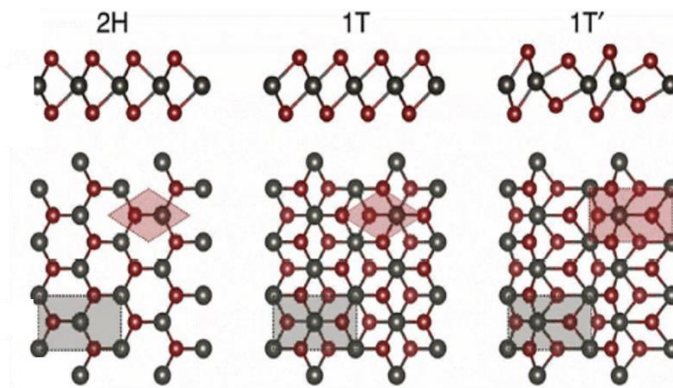
**Kaynak:** (Zhang vd., 2018: 3301)

Nano boyutta sentez, amorf fazların oluşumu ya da üç boyutlu gözenekli TMD'ler sayesinde katalitik performansta iyileştirmeler gerçekleştirilebilmiştir. Bu kapsamda, nano boyuttaki TMD parçacıklarının oluşumu ile aktif bölge oranı doğrudan iyileştirilebilse de, tabaka sayısının çokluğundan dolayı elektron akışı güçleşmektedir (Lau vd., 2012: 8230; Fletcher, 2009: 537). Diğer yandan, bazı amorf TMD'ler son zamanlarda geliştirilen 2D TMD'lere kıyasla daha iyi katalitik performans sergilemektedir (Wang vd., 2013: 19701).

Bununla birlikte, amorf yapı ile ilişkili zayıf stabilite/dayanıklılık durumu halen ele alınması gereken yönlerindedir. Ayrıca, katalitik performansı iyileştirmek için gözenekli TMD'ler de üretilmiştir (Kibsgaard vd., 2012: 963). Bu yaklaşımlar ile katman mesafesinin genişletilmesi ve kafese gerinim ekleyerek daha da modifiye edilmesi amaçlanmıştır. Ancak, geline nokta katalitik performans halen yeterli değildir (Benck vd., 2014: 3957). Bu yaklaşımları sınırlayan teknik zorlukların başında zayıf yük taşıma sorunu gelmektedir. Sonuç olarak, çok katmanlı TMD'lerin aksine iki boyutlu TMD'ler artan yük taşıma verimliliği, daha yüksek aktif yüzey alanları ve aşağıda açıklanan çeşitli stratejiler (Şekil 2.3) ile birlikte daha iyi katalitik performans ortaya koymaktadır.

#### 2.4.2.1. Fazların Kontrolü

Katmanlı malzemeler olan TMD'lerin tek katmanlı nano tabakaları, 1H, 1T ve 1T' formunda bulunmaktadır (Şekil 2.4). TMD'lerin çoğu önemli ölçüde farklı elektronik özelliklere ve katalitik aktiviteye sahiptir. MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> ve WSe<sub>2</sub>'nin termodinamik olarak 1H veya 2H formu kararlıdır ve yarı iletken özellik gösterirler (Lin vd., 2020: 1903870). Dolayısıyla, oldukça zayıf elektriksel iletkenliğine sahiptirler.



**Şekil 2.4.** TMD'lerde gözlenen en yaygın üç kristal yapı (2H: altıgen, 1T: oktahedral ve 1T': çarpık oktahedral)

**Kaynak:** (Li vd., 2016: 10671)

Ancak, Li enterkalasyon yöntemi ile elde edilen 1T fazındaki TMD'lerin farklı aktif bölgelere ve önemli ölçüde geliştirilmiş elektron taşıma verimliliğine sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır (Fan vd., 2015: 5956).

#### **2.4.2.2. Kusurların Kontrolü**

TMD'lerin yapısındaki fazların kontrolü katalitik potansiyellerini ortaya çıkarmak için güçlü bir araç olsa da, HER için termodinamik olarak kararlı TMD'lerin üretimi oldukça önemlidir. Gerçekleştirilen bir çalışmada yapıdaki S boşluklarının MoS<sub>2</sub>'nin bazal yüzeyini aktive edebileceği ve bu yeni S bölgelerinin hem Tafel hem de Heyrovsky reaksiyonları için uygun olduğu öne sürülmüştür (Ouyang vd., 2016: 4390). Bu boşlukların kontrolü halen zor olsa da, bildirilen birkaç çalışmada tek katmanlı MoS<sub>2</sub> yapısında bazı uygun S boşluklarının oluşturulabileceğini öne sürülmüştür (Hong vd., 2015: 6293). Diğer yandan, hem yüzey boşlukları hem de yapıdaki gerinme, TMD'lerin stabilitesinde bir azalmaya yol açmıştır.

#### **2.4.2.3. Kimyasal Katkılama**

TMD'lerin Pt, Co, Fe, Ni, O, Cl ve Se gibi çeşitli elementler tarafından kimyasal katkılanması elektronik yapıyı etkili bir şekilde modifiye ederek HER katalitik aktivitesini iyileştirebilmektedir. Buna ek olarak, kimyasal katkılama ile TMD'lerin elektriksel iletkenlikleri önemli ölçüde artırılabilir (Xie vd., 2013: 17881).

Çeşitli katkılama yaklaşımları arasında  $\Delta G_H$ 'nin ayarlanabilmesi için yapıya bir metal atomunun dahil edilmesi sıklıkla kullanılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen bir çalışmada, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, W veya Re gibi farklı elementlerle katkılamanın  $\Delta G_H$  değeri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada Mn, Cr, Cu, Ni ve Fe katkısının  $\Delta G_H$ 'yi 0 eV'ye yaklaştırdığı ortaya çıkarılmıştır (Tang & Jiang, 2016: 4953). Merki ve diğerleri ise MoS<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal olarak çeşitli metallerle katkılanması üzerine çalışmıştır (Merki vd., 2012: 2515). Fe, Co ve Ni katkısının, denge koşulları altında katalizörün içsel aktivitesini önemli ölçüde iyileştirdiği gösterilmiştir. Ek olarak, Mo ve S kenarlarındaki  $\Delta G_H$ , sırasıyla 0,08 ve 0,18 eV olarak hesaplanmıştır. Co'nun yapıya dahil edilmesi, Mo kenarında  $\Delta G_H$ 'yi değiştirmemesine rağmen S kenarında  $\Delta G_H$ 'yi düşürmüştür.

Geçiş metallerinin yanı sıra, HER üzerindeki katalitik performansı iyileştirmek için O, B, Cl, Se, P, N ve C gibi ametallerin etkisi de araştırılmıştır (Xie vd., 2013: 17881; Li vd., 2017: 133). Bu konuda gerçekleştirilen teorik hesaplamalar P katkısının yeni aktif bölgelerin oluşumuna ve daha düşük  $\Delta G_H$  değerine yol açabileceği rapor edilmiştir. Kontrollü P katkılamayla ince ve katmanları genişletilmiş MoS<sub>2</sub> için 34 mV dec<sup>-1</sup>'lik bir Tafel eğimi ve 43

mV'lik düşük bir aşırı potansiyel elde edilmiştir. Element katkılama stratejisi HER katalitik performansının iyileştirilmesinde yeni bir yol olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, yukarıda tartışılan bazı katkı elementleri katalitik performansta olağanüstü bir iyileşmeye yol açmamıştır. Ayrıca katkılamanın hassas kontrolü, işlem sonrası TMD'lerin yüzey temizliği ve katalizör elektrotunun hazırlanması sırasında ele alınması gereken önemli faktörler de mevcuttur (Shifa vd., 2017: 1603706; Liu vd., 2017: 745)

#### **2.4.2.4. Hibrit Yapılar**

TMD'lerin hibrit yapılarının oluşturulması HER performanslarının geliştirilmesi için bir başka strateji olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapılan araştırmalarda TMD katmanının diğer fazlara dönüştürülerek; örneğin MoS<sub>2</sub>'nin karbonizasyonu ve nitrülenmesiyle MoC<sub>x</sub> ve MoN<sub>x</sub> sentezlenip, HER için daha iyi katalitik performans elde edilebileceği öne sürülmüştür. Bu amaçla Zhao ve diğerleri yaptıkları çalışmada MoS<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>C hibrit nano tabakaları üretmiştir (Zhao vd., 2017: 7312). MoS<sub>2</sub> ve Mo<sub>2</sub>C (Mo-S-C) arasındaki arayüzün 0 eV'ye çok yakın  $\Delta G_H$  değerine sahip olduğu ve HER'de yüksek katalitik performans sergilediği (53 mV dec<sup>-1</sup> Tafel eğimi ve 89 mV başlangıç aşırı potansiyeli) görülmüştür (Lin vd., 2020: 1903870; Zhao vd., 2017: 7312). Hibritleşmenin bu olumlu etkisi, N katkılı karbon nanotüpler (CNT'ler) üzerindeki MoS<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>C hibrit yapıları ya da N ve S katkılanmış karbon matris üzerindeki WS<sub>2</sub>/W<sub>2</sub>C gibi çeşitli hibrit yapılarda da görülmüştür (Zhang vd., 2014: 18715). Bunun yanısıra, çok katmanlı TMD'ler ve karbon malzemeleri arasındaki hibrit arayüz, hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyonu için düşük yük transfer direnci sağlamaktadır (Jeon vd., 2018: 338). Bu durum, MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> gibi TMD'ler ile karbon malzemelerin bazı hibrit yapılarının HER katalitik performansının neden saf fazlarından önemli ölçüde üstün olduğunu açıklamaktadır (Lin vd., 2020: 1903870; Huang vd., 2015: 18595).

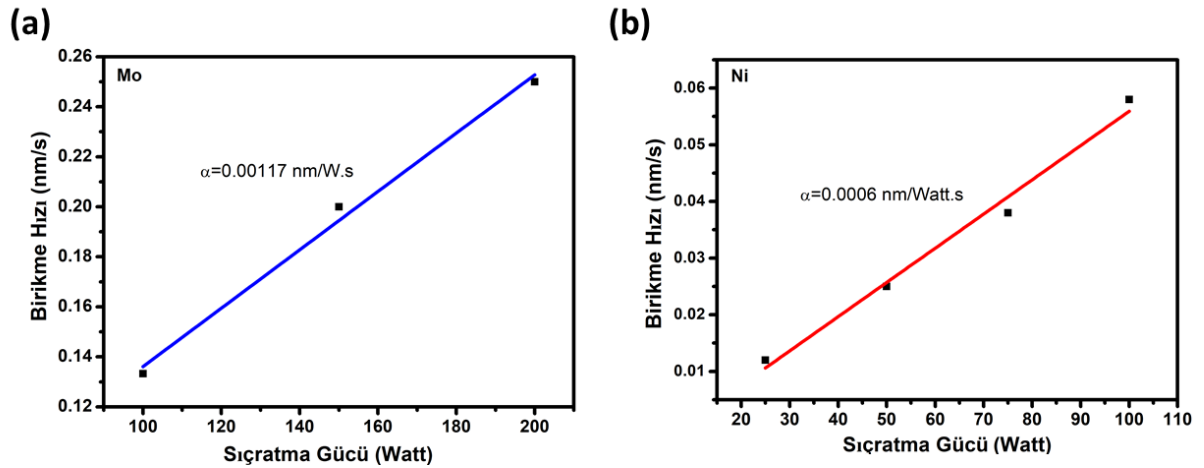
### 3. DENEYSEL YÖNTEMLER

#### 3.1. Sıçratma Hedeflerinin Birikme Hızlarının Belirlenmesi:

Bir kalibrasyon eğrisi oluşturmak amacıyla Mo ve Ni sıçratma hedeflerinin (2 inç çap, 0,125 inç kalınlık, Kurt Lesker) farklı sıçratma güçlerindeki birikme hızları belirlenmiştir. Yaklaşık 1 cm x 1 cm ebatlarındaki Si alttaşlar üzerine keçeli kalem kullanılarak boyuna ince bir çizgi çekildikten sonra istenilen güç değerlerinde 10 dakika boyunca biriktirme yapılmıştır. Üzeri filmle kaplanan alttaşlar aseton içerisinde ultrasonik banyoya konularak mürekkebin çözünmesi sağlanmıştır. İşlem sonunda alttaş boyunca ince bir vadi elde edilmiştir. Profilometre ile vadi derinliği ölçüldükten sonra birikme hızları nm/s cinsinden hesaplanmıştır.

#### 3.2. Değişen Atomik Oranlarda Ni-Mo Alaşım Filmlerinin Biriktirilmesinde Kullanılan Sıçratma Güç Değerlerinin ve Sürelerinin Hesaplanması

Ni-Mo alaşım filmlerinin biriktirilmesinde birlikte sıçratma tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte her iki hedef malzeme aynı anda sıçratılarak homojen bir alaşım filmi biriktirilmiştir. İstenilen atomik oranlardaki alaşım filmlerini elde etmek için her bir kaynağa uygulanan sıçratma gücü değerlerinin birbirine oranı değiştirilmiştir. Öncelikle, Mo ve Ni için farklı sıçratma güçleri altındaki birikme hızları kullanılarak birer kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. (Grafik 3.1). Kalibrasyon eğrileri yardımıyla istenilen alaşım kompozisyonlarını elde etmede kullanılan sıçratma gücü değerleri hesaplanmıştır.



**Grafik 3.1.** (a) Mo ve (b) Ni için sıçratma gücü-birikme hızı grafikleri

Beklenildiği gibi, grafikler birikme hızının sıçratma gücüyle liner bir şekilde değiştiğini göstermektedir. Herhangi bir güç değerine karşılık gelen birikme hızı bu

doğruların eğim değerleri kullanılarak hesaplanabilir. Mo ve Ni için doğru eğimleri sırasıyla 0,00117 nm W<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> ve 0,0006 nm W<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. İstenilen atomik oranlarda alaşım filmlerini biriktirmek için gereken sıçratma gücü oranlarını hesaplamak aşağıdaki formül geliştirilmiştir.

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{d_2 \cdot \alpha_2 \cdot P_2 \cdot M_1}{d_1 \cdot \alpha_1 \cdot P_1 \cdot M_2} \quad (3.1)$$

$\frac{x_2}{x_1}$ : çözünen elementin çözen elemente göre atomik oranı

$d_2$ : çözünen elementin özkütlesi

$d_1$ : çözen elementin özkütlesi

$\alpha_2$ : çözünen element için birikme hızı – güç grafiğinin eğimi

$\alpha_1$ : çözen element için birikme hızı – güç grafiğinin eğimi

$P_2$ : çözünen element için uygulanan sıçratma gücü

$P_1$ : çözen element için uygulanan sıçratma gücü

$M_2$ : çözünen elementin molar kütlesi

$M_1$ : çözen elementin molar kütlesi

Örneğin, 1:10 atomik oranında Ni-Mo alaşım filmi elde etmek için gereken  $P_{Ni}/P_{Mo}$  sıçratma gücü oranı:

$$\frac{1}{10} = \frac{(8,90 \text{ g/cm}^3) \cdot (0,0006 \text{ nm/W} \cdot \text{s}) \cdot P_{Ni} \cdot (58,69 \text{ g/mol})}{(10,2 \text{ g/cm}^3) \cdot (0,00117 \text{ nm/W} \cdot \text{s}) \cdot P_{Mo} \cdot (50,94 \text{ g/mol})} \rightarrow \frac{P_{Ni}}{P_{Mo}} = 0,138$$

Biriktirme süresi ise aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$t = w/(k_1 + k_2) \quad (3.2)$$

$t$ : biriktirme süresi

$w$ : film kalınlığı

$k_1$ : çözen elementin sıçratmanın yapıldığı güçteki birikme hızı

$k_2$ : çözünen elementin sıçratmanın yapıldığı güçteki birikme hızı

20 nm kalınlığında ve 1:10 atomik oranında Ni-Mo alaşım filmi biriktirmek için gereken biriktirme süresini hesaplayalım. 1:10 oranını elde etmek için  $P_{Ni}/P_{Mo}=0,138$  olmalıdır. Eğer

Ni'nin sıçratma gücünü 20 W olarak seçersek Mo'nun sıçratma gücü 145 W olmalıdır. 20 W sıçratma gücünde Ni'nin birikme hızı;

$$k_1 = \alpha_1 \cdot P_{Mo} = (0,0006 \text{ nm/W. s}). (20\text{W}) = 0,012 \text{ nm s}^{-1} \text{ dir.}$$

Benzer şekilde, 145 W sıçratma gücünde Mo' nun birikme hızı;

$$k_2 = \alpha_2 \cdot P_{Ni} = (0,00117 \text{ nm/W. s}). (145\text{W}) = 0,169 \text{ nm s}^{-1} \text{ dir.}$$

20 nm kalınlığında Ni-Mo filmi biriktirmek için gereken biriktirme süresi;

$$t = 20 \text{ nm} / (0,012 \text{ nm/s} + 0,169 \text{ nm/s}) = 110 \text{ s} \text{ dir.}$$

20 nm kalınlıktaki ve değişen Ni:Mo atomik oranlarına sahip Ni-Mo alaşım filmlerini biriktirmede kullanılan sıçratma gücü değerleri ve biriktirme süreleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Ni-Mo alaşım filmlerini biriktirmede kullanılan sıçratma gücü değerleri ve biriktirme süreleri

Alaşım	Atomik Oran	Yüzdece Ni Oranı	Sıçratma Güç Değerleri	Kalınlık	Biriktirme Süresi
Ni/Mo	3:40	% 7	$P_{Ni}=20 \text{ W}, P_{Mo}=197 \text{ W}$	20 nm	84 s
Ni/Mo	1:10	% 9	$P_{Ni}=20 \text{ W}, P_{Mo}=145 \text{ W}$	20 nm	110 s
Ni/Mo	3:10	% 23	$P_{Ni}=40 \text{ W}, P_{Mo}=97 \text{ W}$	20 nm	146 s
Ni/Mo	1:2	% 33	$P_{Ni}=50 \text{ W}, P_{Mo}=73 \text{ W}$	20 nm	174 s
Ni/Mo	1:1	% 50	$P_{Ni}=100 \text{ W}, P_{Mo}=73 \text{ W}$	20 nm	138 s

### 3.3. İnce Filmlerin Biriktirilmesi

İnce filmler  $n^+$  Si (100) alttaş üzerine Vaksis Angora magnetron sıçratma sistemi (Şekil 3.1) kullanılarak biriktirilmiştir. 1 cm x 1 cm boyutlarında kesilen Si alttaşlar bir ultrasonik banyoda aseton ile 5 dakika boyunca temizlendikten sonra izopropil alkol ile yıkanmıştır. Sonrasında alttaşlar 20 saniye boyunca % 10'luk HF çözeltisine daldırılarak yüzeyde oluşan doğal oksit tabakası aşındırılmıştır ve saf suyla yıkanarak HF kalıntıları temizlenmiştir. Son olarak, numuneler Ar gazı püskürtülerek kurutulmuştur. Numuneler alttaş tutucunun merkezine kapton bant kullanılarak sabitlendikten sonra sıçratma haznesindeki hava, basınç  $5 \times 10^{-6}$  Torr'a düşünceye kadar tahliye edilmiştir. Sonrasında hazne 10 mTorr

basıncında Ar ile doldurulmuştur. 20 nm kalınlığındaki Ni-Mo alaşım filmleri, Mo DC modda ve Ni ise RF modda eş zamanlı sıçratılarak biriktirilmiştir.



**Şekil 3.1.** Alaşım filmlerin biriktirilmesinde kullanılan Vaksis Angora magnetron sıçratma cihazının fotoğrafı

Biriktirme işleminden önce Ni ve Mo hedefleri 5 dakika boyunca Ar ile bomdardıman edilerek yüzeyindeki kirlilikler ve oksit tabakası aşındırılmıştır. 100 nm kalınlığındaki Mo filmleri ise DC modda biriktirilmiştir. Alttaş tutucu biriktirme esnasında 10 rpm hızla döndürülerek filmlerin homojenliği sağlanmıştır.

### **3.4. Ni-Mo Alaşım Filmlerinin Selenürlenmesi**

Numuneler, içerisinde yatay konumlu 2 inç çapında bir kuvarz tüp bulunan fırında selenürleme işlemine tabi tutulmuştur (MTI OTF-1200X). (Şekil 3.2). Gaz çıkışı su dolu bir hazneye daldırılarak fırına dışarıdan hava girişi engellenmiştir. Selenür kaynağı olarak kullanılan 0,5 g miktarında katı selenür tozu fırın içerisinde 250 °C'ye karşılık gelen noktaya, numuneler ise fırının merkezine yerleştirilmiştir. 250 °C'ye karşılık gelen nokta bir termokupl ile belirlenmiştir. Katı selenür ergime sıcaklığının üstünde buharlaşarak taşıyıcı gazla fırının merkezinde bulunan numunelere taşınır ve yüksek sıcaklıkta selenürleme reaksiyonu gerçekleşir. 100 sccm akış hızında yüksek saflıkta N<sub>2</sub> taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Akış hızı şamandıralı bir debimetre ile ayarlanmıştır. Fırın içerisindeki hava selenürleme işlemi başlatılmadan önce 1 saat boyunca N<sub>2</sub> gazı geçirilerek tahliye edilmiştir. Fırın sıcaklığı 10 °C

dk<sup>-1</sup> hızla arttırılarak reaksiyon sıcaklığı olan 600 °C'ye çıkarılmıştır, 20 dakika boyunca 600 °C'de tutulduktan sonra doğal olarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. N<sub>2</sub> akışı tüm süreç boyunca 100 sccm'de devam ettirilmiştir.



**Şekil 3.2.** Selenürleme işleminin gerçekleştirildiği MTI (OTF-1200X) marka tüp fırının fotoğrafı

### **3.5. Mo Filmlerinin Hidrojen Ortamında Selenürlenmesi**

100 nm kalınlığındaki Mo filmleri aynı sistem içerisinde 30 dakika boyunca selenürleme işlemine tabi tutulmuştur. Selenürleme reaksiyonunda taşıyıcı gaz olarak hem % 5 oranında H<sub>2</sub> içeren N<sub>2</sub> hem de saf N<sub>2</sub> gazı kullanılarak H<sub>2</sub>'nin selenürleme reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. Selenürleme işlemi 600 °C ve 800 °C'lerde gerçekleştirilerek sıcaklığın reaksiyona etkisi araştırılmıştır. Gaz akış hızı tüm süreç boyunca 100 sccm'de tutulmuştur.

### **3.6. Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyon**

X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri bir ince film ataçmanı ile donatılmış Rigaku D-Max 2000 XRD sistemiyle alınmıştır. Ölçümlerde Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0,154$  nm) radyasyon kaynağı kullanılmıştır. 2 $\theta$  açısı, 10°–90° aralığında 2° dk<sup>-1</sup> hızla taranmıştır ve X-ışınlarının geliş açısı ise 0,1°-0,3° arasında değiştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri Zeiss Supra 40VP taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır. Raman spektroskopisi ölçümleri WITech alpha 300R sistemiyle 5 mW gücünde 532 nm dalga boylu lazer ışığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri SPECS FlexMod spektrometresi ile alınmıştır.

Radyasyon kaynağı olarak 1486,71 eV enerjili Al-K $\alpha$  kaynağı kullanılmıştır. Numunelerin yüzeyindeki yüklenmeden kaynaklı bağlanma enerjisinde oluşan kaymalar karbonun 284,8 eV'deki C 1s pikine göre düzeltilmiştir.

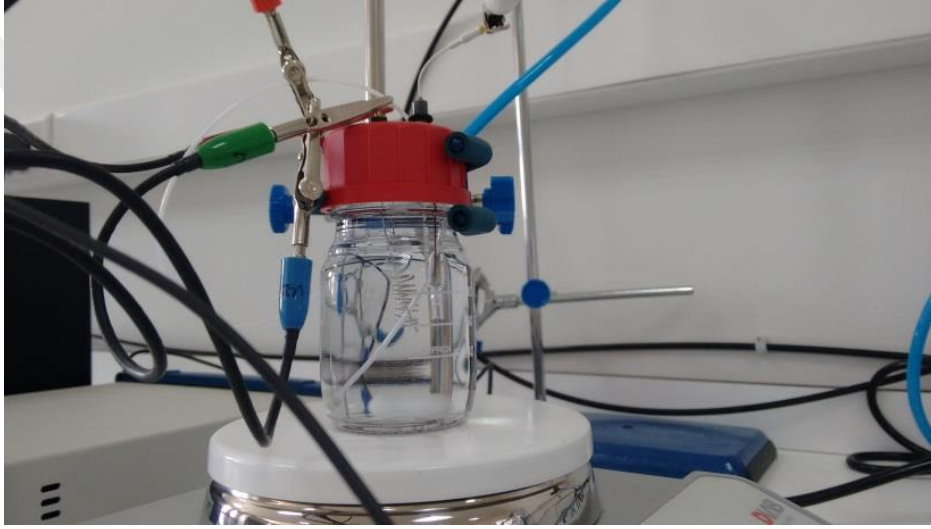
### 3.7. Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Ölçümler:

Ön yüzeyine katalizör film bulunan Si altaşların arka yüzeyindeki doğal oksit tabakası bir elmas kesici ile aşındırıldıktan sonra gümüş epoksi ve bir parça bakır tel kullanılarak elektriksel kontaklar yapılmıştır. Numuneler ön yüzeyinde 0,1-0,5 cm<sup>2</sup>'lik bir aktif yüzey alanı kalacak şekilde epoksi ile izole edilmiştir. Ölçüme hazır bir elektrotun fotoğrafı Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Numunelerin yüzey alanları imageJ programı ile belirlenmiştir.

Elektrokimyasal analizler üç elektrotlu bir düzenekte Gamry Interface 1000 potentiostat ile yapılmıştır (Şekil 3.4). Sarmal Pt elektrot, doymuş kalomel elektrot (SCE) ve hazırlanan numune sırasıyla, karşıt elektrot, referans elektrot ve çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Testler 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında çözelti N<sub>2</sub> gazı ile doyurulmuştur ve kütle taşınımının ölçümlere etkisini minimize etmek amacıyla bir manyetik karıştırıcı ile 750 rpm'de karıştırılmıştır. Liner tarama voltametri (LSV) testleri potansiyeli 0-(-0,6) V vs RHE aralığında 5 mV s<sup>-1</sup> hızla süpürerek yapılmıştır. Elde edilen akım değerleri yüzey alanına normalize edilerek akım yoğunluğu cinsinden ifade edilmiştir. Çözelti direncinden kaynaklı kayıplar potansiyostat yazılımındaki IR compensation uygulaması ile telafi edilmiştir. SCE potansiyeli  $E_{RHE}=E_{SCE}+E^0_{SCE}+0,059.pH$  ifadesi kullanılarak RHE (tersinebilir hidrojen elektrotu) potansiyeline dönüştürülmüştür. Burada  $E_{SCE}$ , doymuş kalomel referans elektrotuna göre ölçülen potansiyel değeri,  $E^0_{SCE}$  ise doymuş kalomel elektrotun 25 °C'deki standart potansiyelidir ve değeri de 0,241 V'dir. Empedans analizleri 10 mV' luk bir eksitasyon voltajı ile 400 mV aşırı potansiyelinde frekansı 10<sup>-1</sup>-10<sup>6</sup> Hz aralığında tarayarak gerçekleştirilmiştir. Elektrotların çift katman kapasitansı ( $C_{dl}$ ) değerlerini ölçmek amacıyla faradik olmayan bölgede (0,1-0,3 V vs RHE potansiyel aralığında) potansiyel 20, 40, 60, 80 ve 100 mV s<sup>-1</sup> hızlarında taranarak çoklu CV çevrimleri alınmıştır. Katalizör filmlerin stabilitesi 0-(-0,6) V vs RHE aralığında, 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızı ile yapılan 1000 tekrarlık CV çevrimlerinin öncesinde ve sonrasında alınan polarizasyon eğrileri karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Referans elektrotun periyodik aralıklarla empedansı ve yedek eşleriyle arasındaki potansiyel farkı ölçülerek güvenilirliği değerlendirilmiştir. Güvenilir bir referans elektrot için empedansının 1 kohm'un altında olması ve yedek eşiyile arasındaki potansiyel farkının ise 20 mV'den daha küçük olması beklenmektedir.



**Şekil 3.3.** Elektrokimyasal analizler için hazırlanan elektrotun fotoğrafı



**Şekil 3.4.** Elektrokimyasal analizlerde kullanılan üç elektrotlu ölçüm hücresinin fotoğrafı

## 4. Ni KATKISI İLE MoSe<sub>2</sub> İNCE FİMLERİNİN HİDROJEN OLUŞUM REAKSİYONU AKTİVİTESİNİN GELİŞTİRİLMESİ

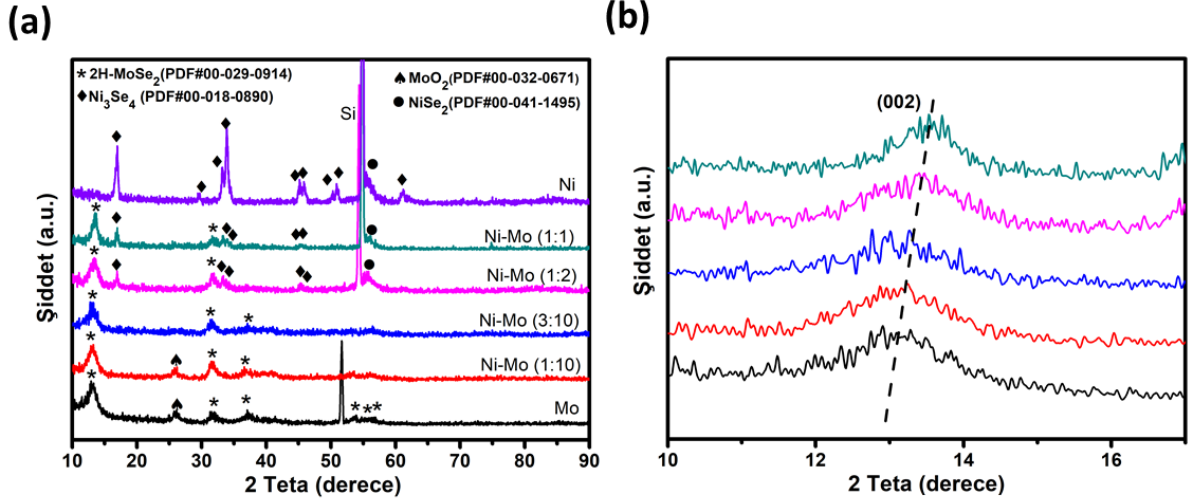
### 4.1. Giriş

Bu çalışmada, magnetron sıçratma yöntemiyle biriktirilen değişen atomik oranlardaki Ni-Mo alaşım filmlerinin termal selenürleme işlemine tabi tutulmasıyla Ni katkılı MoSe<sub>2</sub> ince filmleri üretilmiştir. Üretilen filmlerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu yapıldıktan sonra elektrokimyasal hidrojen oluşum reaksiyonundaki (HER) aktivitesi ölçülmüştür. Elde edilen bulgular değerlendirilerek Ni katkısının MoSe<sub>2</sub>'nin fizikokimyasal ve katalitik özelliklerine etkisi ortaya çıkarılmıştır.

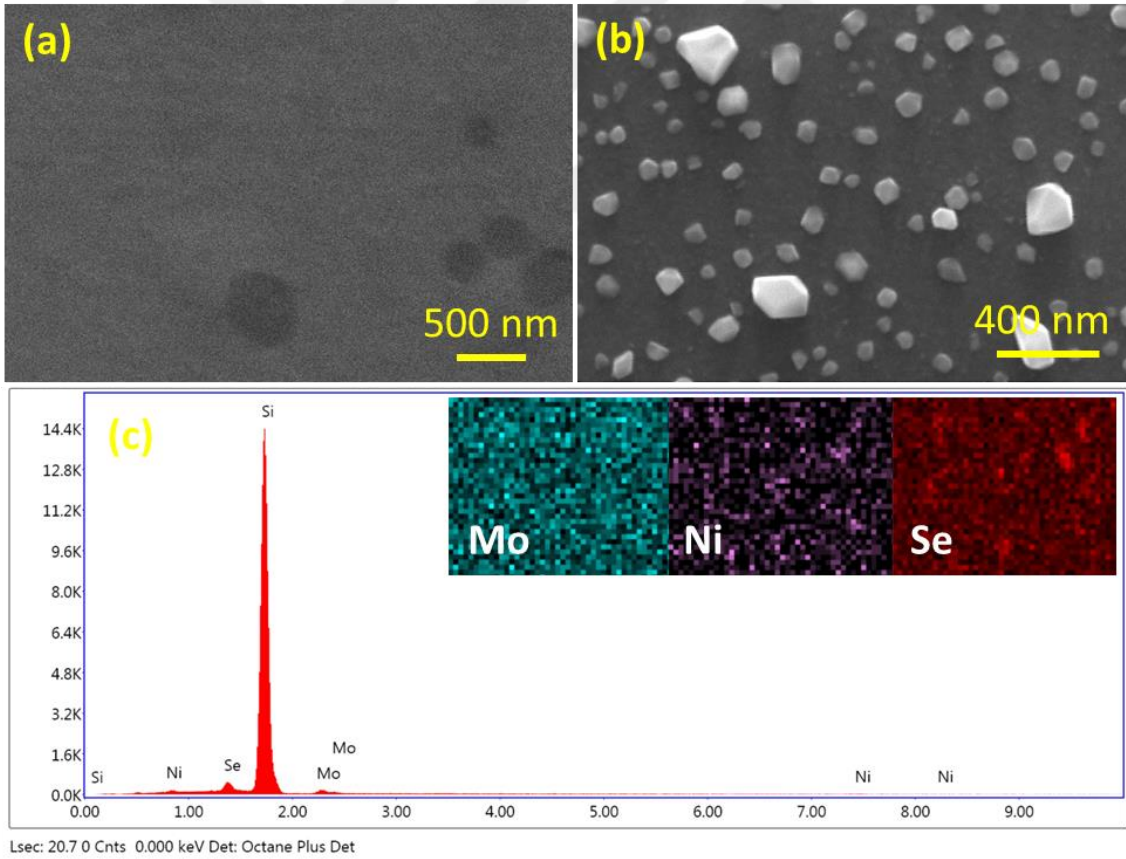
### 4.2. Bulgular ve Tartışma

Grafik 4.1 a 600 °C'de selenürlenmiş 20 nm kalınlıktaki saf Mo, Ni ve 1:10, 3:10, 1:2 ve 1:1 Ni:Mo atomik oranlarındaki Ni-Mo alaşım filmlerinin XRD desenlerini kıyaslamaktadır. Selenürlenmiş Mo filminin 13.11°, 31.98°, 37.23°, 53.68°, 56.10° ve 56.91°'de gösterdiği pikler 2H-MoSe<sub>2</sub>'nin (PDF# 00-029-0914) (002), (100), (103), (106), (110) ve (008) düzlemlerine karşılık gelmektedir. 26.07°'de görülen pik ise MoO<sub>2</sub> (PDF# 00-032-0671) fazından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ni katkısından sonra da MoSe<sub>2</sub> kristal yapısının korunduğu selenürlenmiş Ni-Mo (1:10) ve Ni-Mo (3:10) filmlerinin benzer kırınım piklerini göstermesinden anlaşılmaktadır. Selenürlenmiş Ni-Mo (1:2) ve Ni-Mo (1:1) filmlerinde 16.97°, 33.22°, 33.91°, 45.25° ve 45.93°'de saptanan ilave pikler Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (PDF# 00-018-0890) fazıyla uyumludur. Bu numunelerde gözlenen Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> fazı, Ni:Mo atomik oranı 1:2'nin üstüne arttırıldığında filmlerde faz ayrışımının başladığını ortaya koymaktadır. 3:10'un üzerindeki Ni:Mo oranları için 26.07°'deki MoO<sub>2</sub> pikinin kaybolması Ni'nin oksitlenmeyi engellediğini ima etmektedir. Diğer taraftan, selenürlenmiş Ni filminin ise Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> (PDF# 00-018-0890) ve NiSe<sub>2</sub> (PDF# 00-041-1495) fazlarını içerdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, (002) pikinin artan Ni oranıyla birlikte daha büyük açılara kaydığı saptanmıştır (Grafik 4.1 b). Bu sonuç, Ni katkısının katmanlararası mesafeyi azalttığını ortaya koymaktadır.

Selenürlenmiş Ni-Mo alaşımları metin içerisinde Ni-Mo-Se notasyonu ile ifade edilmektedir. Şekil 4.1 a ve b'deki SEM fotoğraflarında MoSe<sub>2</sub> ve Ni-Mo-Se (1:2) filmlerinin morfolojileri karşılaştırılmaktadır. Fotoğraflar MoSe<sub>2</sub> filminin düz bir yüzeye sahip olduğunu, Ni-Mo-Se (1:2) filminin yüzeyinde boyutları 50-200 nm arasında değişen nanokristallerin bulunduğunu ortaya koymaktadır.



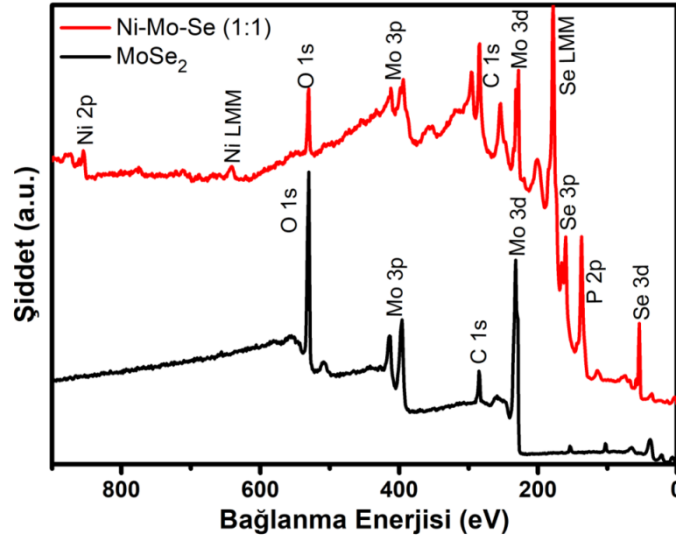
**Grafik 4.1.** (a) Selenürlenmiş Mo, Ni ve 1:10, 3:10, 1:2 ve 1:1 Ni:Mo atomik oranlarındaki Ni-Mo alaşım filmlerinin XRD desenleri (b) (002) pikinin detaylı görünümü



**Şekil 4.1.** a)  $MoSe_2$  ve (b) Ni-Mo-Se (1:2) filmlerinin kuşbakışı SEM görüntüleri (c) Ni-Mo-Se (1:2) filminden alınan EDX spektrumu ile Mo, Ni ve Se elementleri için elde edilen EDX haritaları

Ni-Mo-Se (1:2) filminin arka planda kalan yüzeyinin ise düz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Nanokristallerin, Ni-Mo-Se (1:2) ve Ni-Mo-Se (1:1) alaşım filmlerindeki faz ayrışımının sonucunda oluştuğu düşünülmektedir. Ni-Mo-Se (1:2) filminden alınan EDX spektrumu Ni, Mo, Se ve Si elementlerine karşılık gelen pikler sergilemektedir (Şekil 4.1 c). Ni, Mo ve Se pikleri filmin kompozisyonunu doğrulamakla beraber Si piki ise alttaştan kaynaklanmaktadır. Buna ek olarak, Ni, Mo ve Se için alınan EDX haritaları elementlerin film içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir (Şekil 4.1 c).

Grafik 4.2 MoS<sub>2</sub> ve Ni-Mo-Se (1:1) alaşım filmlerinin genel XPS spektrumlarını kıyaslamaktadır. MoSe<sub>2</sub> filminin XPS spektrumunda O 1s, Mo 3p, C 1s ve Mo 3d orbitallerine karşılık gelen pikler saptanmıştır. Spektrumda Se elementine ait bir pikin bulunmaması ve O 1s pikinin şiddetinin yüksek olması numunenin yüzeyinin oksitlendiğini işaret etmektedir. Diğer taraftan, Ni-Mo-Se (1:1) üçlü alaşım filmi MoSe<sub>2</sub>'ye ek olarak Ni 2p, Se 3p ve Se 3d piklerini sergilemektedir. Bu sonuç, alaşım filmi içerisindeki Ni varlığını kanıtlamakta ve film yüzeyinde oksitlenme meydana gelmediğini belirtmektedir. Film yüzeyinde bir oksitlenmenin oluşmaması Ni'nin MoSe<sub>2</sub>'nin oksitlenme direncini arttırmasına bağlanmıştır. Bunun yanında, 135 eV civarında tespit edilen pikin P 2p orbitaline karşılık geldiği ve P ile katkılanmış Si attaştan kaynaklandığı düşünülmektedir.



**Grafik 4.2.** MoSe<sub>2</sub> ve Ni-Mo-Se (1:1) üçlü alaşım filmlerinin genel XPS spektrumları

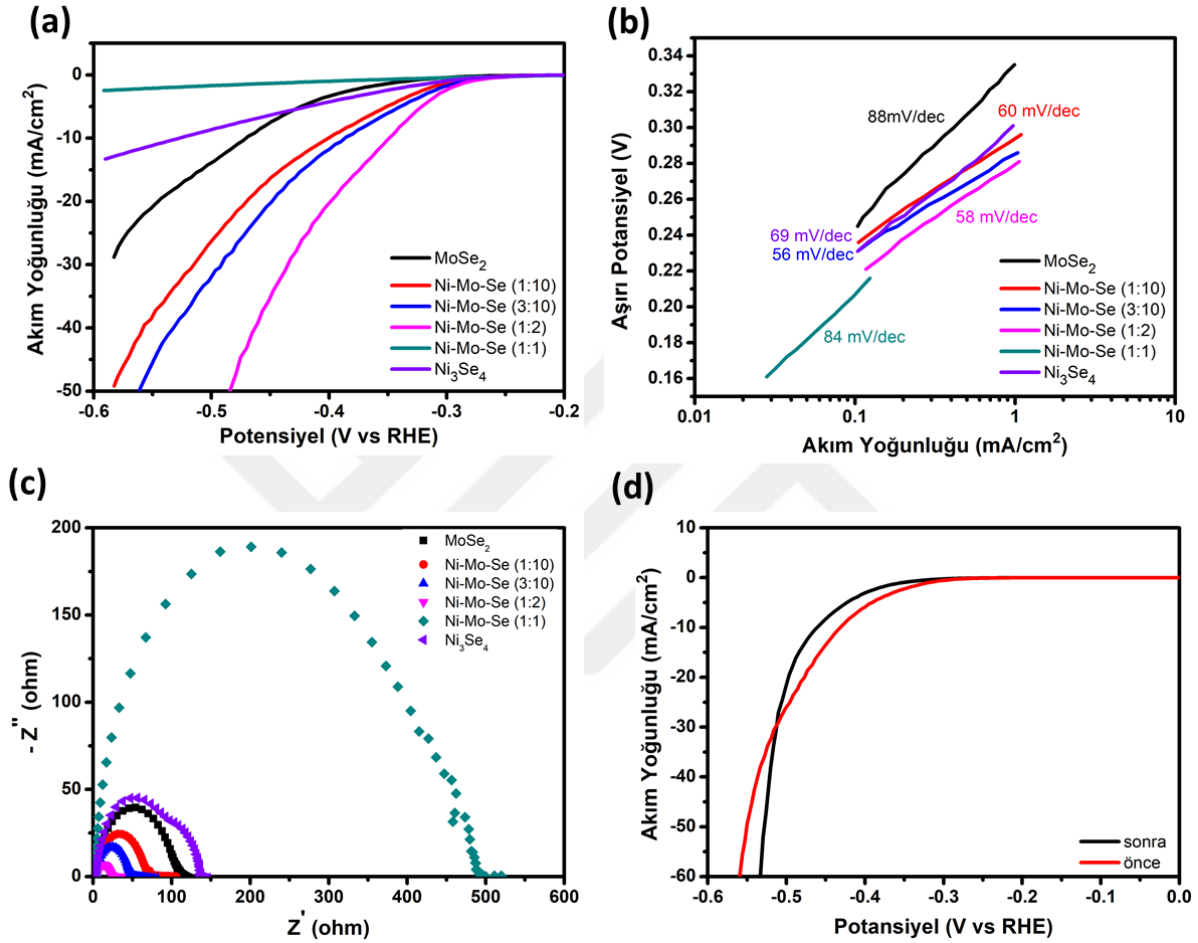
0,5 M sülfürik asit çözeltisinde alınan LSV ölçümlerinden elde edilen polarizasyon eğrileri kıyaslanarak katalizörlerin HER aktivitesi değerlendirilmiştir (Grafik 4.3 a). Ni

katkısının Ni-Mo-Se (1:1) numunesi hariç genel olarak MoSe<sub>2</sub>'nin aktivitesini arttırdığı ortaya çıkarılmıştır. Katalizör filmleri içerisinde Ni-Mo-Se (1:2) elektrotu en yüksek aktiviteyi göstermektedir. 10 mA cm<sup>-2</sup>'deki aşırı potansiyel değerleri kıyaslandığında Ni-Mo-Se (1:2) numunesinin (349 mV), MoSe<sub>2</sub> ve Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>'den sırasıyla 124 ve 180 mV daha düşük olduğu bulunmuştur. Ni-Mo-Se (1:1) filminin düşük bir aktivite göstermesi filmin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde stabil olmamasından kaynaklanabilir.

Akım yoğunluğunu logaritmik skalada x ekseninde ve aşırı potansiyeli de y ekseninde çizdirerek elde edilen Tafel eğrilerinden (Grafik 4.3 b) hesaplanan Tafel eğimi değerlerinden katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon mekanizması ortaya çıkarılmıştır. Tafel eğiminin düşük olması HER'in daha hızlı gerçekleştiğini ima etmektedir (Liu vd., 2019: 7959). Bu bağlamda, Ni ile katkılanmış katalizör filmlerin MoSe<sub>2</sub>'ye kıyasla düşük Tafel eğimine sahip olması Ni katkısının reaksiyon hızını arttırdığını ortaya koymaktadır. Ni-Mo-Se (1:10), Ni-Mo-Se (3:10) ve Ni-Mo-Se (1:2) filmlerinin 56-60 mV dec<sup>-1</sup> arasında değişen Tafel eğimleri, reaksiyon mekanizmasının Volmer-Heyrovsky ve reaksiyonu sınırlayan adımın ise desorbsiyon olduğunu önermektedir (Li vd., 2011). Diğer taraftan, MoSe<sub>2</sub>'nin Tafel eğimi (88 mV dec<sup>-1</sup>) ise reaksiyonu sınırlayan adımın adsorbsiyon olduğunu ortaya koymaktadır (Li vd., 2011: 7296). Bu sonuç, Ni katkısı ile MoSe<sub>2</sub> yüzeyinde hidrojen iyonlarının adsorbsiyonunun iyileştiğini ima etmektedir. MoSe<sub>2</sub>'nin bazal yüzeyindeki Se atomlarının yüksek  $\Delta G_H$  değerinden dolayı hidrojen iyonları bazal yüzeyde etkin bir şekilde adsorbe olamaz ve bu nedenle bazal yüzey katalitik olarak inaktiftir (Ouyang vd., 2016: 4390). MoSe<sub>2</sub> kafes yapısına sokulan Ni atomları Se atomlarının yük dağılımını modifiye ederek  $\Delta G_H$ 'nin azalmasına ve bunun sonucunda bazal yüzeyde hidrojen adsorbsiyonunun iyileşmesine neden olur. Bunun yanı sıra, Ni atomlarının MoSe<sub>2</sub> yüzeyinin oksitlenmesini engellemesi de artan reaksiyon kinetiğinde pay sahibi olabilir.

Katalizör filmlerinin yük transfer direncini belirlemek amacıyla 400 mV aşırı potansiyelinde 0,1-1 MHz frekansları arasında empedans ölçümleri yapılmıştır. Yük transfer dirençleri empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafiklerini (Grafik 4.3 c) modifiye edilmiş Randle eşdeğer devre modeline uydurarak hesaplanmıştır. Ni-Mo-Se (1:10), Ni-Mo-Se (3:10), Ni-Mo-Se (1:2) ve Ni-Mo-Se (1:1) elektrotları için yük transfer direnci sırasıyla 71 ohm, 49 ohm, 21 ohm ve 462 ohm iken MoSe<sub>2</sub> için bu değer 115 ohm olarak bulunmuştur. Ni-Mo-Se (1:1) hariç üçlü alaşım filmlerinin MoSe<sub>2</sub>'ye oranla daha düşük yük transfer direncine sahip olması Ni katkısının HER'i hızlandırdığını ortaya koymaktadır (Xu vd., 2014: 5597). Mo'dan farklı valans elektron sayısına sahip olan Ni MoSe<sub>2</sub>'yi katkılayarak filmin iç

direncinin düşmesine ve bunun sonucunda yük transfer direncinin azalmasına neden olur. Ni-Mo-Se (1:1) filminin polarizasyon eğrilerinde gözlenen düşük katalitik aktivitesi ile empedans ölçümlerinden elde edilen yüksek yük transfer direnci uyumludur. Diğer taraftan, Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> filminin Nyquist grafiğinin üstüste binmiş iki yarım daireden oluşması, filmin iki farklı kristal fazı içermesinden kaynaklanmaktadır.

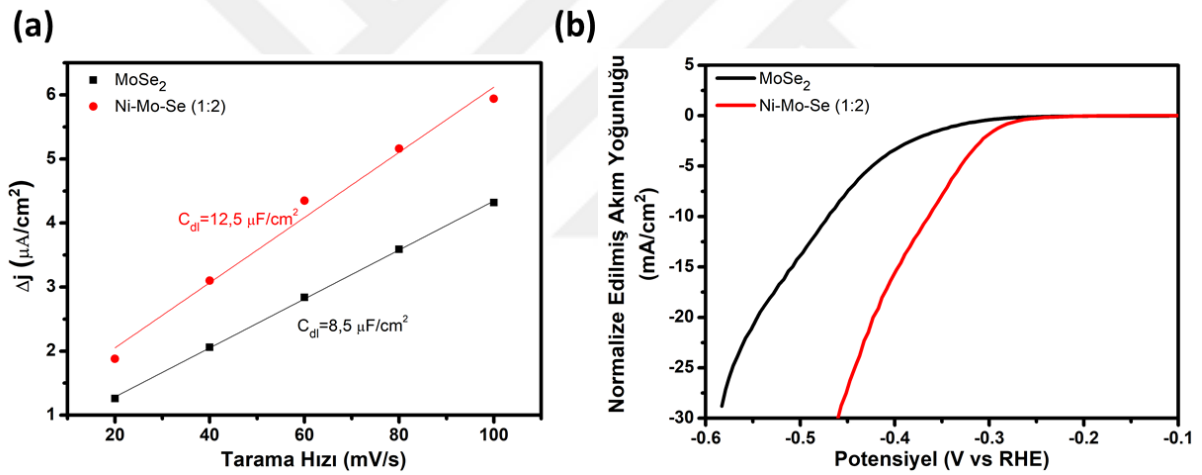


**Grafik 4.3.** MoSe<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> ve Ni-Mo-Se alaşım filmlerinin (a) polarizasyon eğrileri (b) Tafel eğrileri ve (c) Nyquist grafikleri (d) Ni-Mo-Se (1:2) elektrotunun stabilite testi sonucu

En yüksek performansı gösteren elektrotun 1000 tekrarlık bir CV çevrim testinin öncesinde ve sonrasında alınan polarizasyon eğrileri karşılaştırılarak stabilitesi değerlendirilmiştir. Her iki eğri arasında çok büyük bir farkın bulunmaması Ni-Mo-Se (1:2) filminin iyi derecede stabil olduğunu ortaya koymaktadır (Grafik 4.3 d).

SEM görüntülerinden Ni katkısının MoSe<sub>2</sub> filminin morfolojisini değiştirdiği anlaşılmaktadır. Morfolojideki farklılıklardan kaynaklı yüzey alanı değişiminin HER performansına etkisini araştırmak için MoSe<sub>2</sub> ve Ni-Mo-Se (1:2) numunelerinin C<sub>d1</sub> değerleri hesaplanmıştır. Farklı tarama hızlarında 0,1-0,3 V aralığında alınan CV çevrimlerinden elde

edilen  $\Delta j$  değerlerinin (0,15 V'de ileri ve geri taramalarda okunan akım yoğunluğu değeri arasındaki fark) tarama hızına karşı grafiği çizilerek (Grafik 4.4 a), grafiğin eğiminden (eğim= $C_{dl}/2$ )  $C_{dl}$  değerleri hesaplanmıştır. MoSe<sub>2</sub> ve Ni-Mo-Se (1:2) elektrotları için elde edilen  $C_{dl}$  değerleri sırasıyla 19 ve 25  $\mu\text{F cm}^{-2}$ 'dir. Elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA),  $C_{dl}$  ile doğru orantılı olduğundan (Yu vd., 2018: 4323) bu değerler Ni katkısının MoSe<sub>2</sub> filminin ECSA'sını çok fazla değiştirmedini göstermektedir. Ni-Mo-Se (1:2) elektrotunun polarizasyon eğrisi MoSe<sub>2</sub>'ye göre relatif  $C_{dl}$ 'ye normalize edilerek ECSA'daki değişimin HER performansına etkisini dışlanmış ve katalizörlerin has aktiviteleri kıyaslanmıştır (Grafik 4.4 b). Buna göre, Ni-Mo-Se (1:2) elektrotunun 10 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu üretebilmesi için ihtiyaç duyulan aşırı potansiyel MoSe<sub>2</sub>'ninkinden 109 mV daha azdır. Bu sonuç, Ni katkısı ile MoSe<sub>2</sub> filminin HER performansında gözlenen artışın Ni-Mo-Se (1:2) filminin yüzey alanındaki değişimden ziyade has aktivitesindeki artıştan kaynaklandığını ortaya koymaktadır.



**Grafik 4.4.** (a) MoSe<sub>2</sub> ve Ni-Mo-Se (1:2) alaşım filmi için  $\Delta j$ -tarama hızı grafikleri (b) MoSe<sub>2</sub> ve Ni-Mo-Se (1:2) elektrotlarının normalize edilmiş polarizasyon eğrileri

Sonuç olarak, Ni katkısı ile MoSe<sub>2</sub> filminin HER aktivitesinde gözlenen iyileşme 3 muhtemel nedene bağlanabilir: 1) Ni atomları MoSe<sub>2</sub> kafes yapısına girdiğinde düzlemiçi Se atomlarının elektronik durumunu değiştirerek bazal yüzeyi katalitik olarak aktif hale getirmektedir. 2) Ni ile katkılanan MoSe<sub>2</sub> filminin elektriksel iletkenliği artmaktadır. 3) Ni ile katkılanan MoSe<sub>2</sub>'nin oksidasyon direnci artarak yüzeyinin oksitlenmesi engellenmektedir.

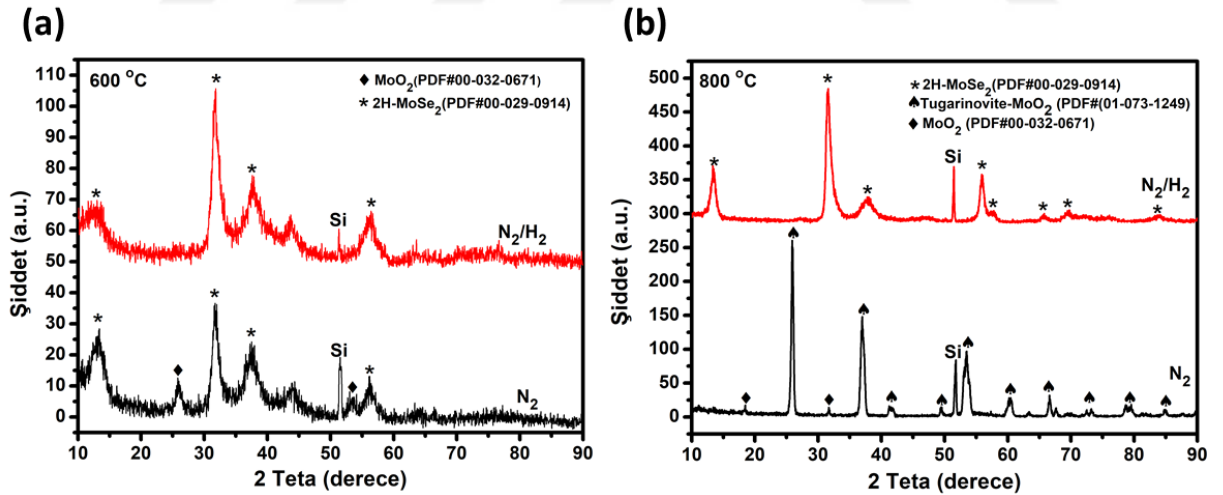
## 5. HİDROJENİN MOLİBDENİN SELENÜRLENME REAKSİYONUNA ETKİSİ

### 5.1. Giriş

Bu bölümde, saf N<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> atmosferi altında selenürleme reaksiyonuna tabi tutulan Mo filmlerinin XRD, Raman, XPS, SEM ve EDX gibi yöntemlerle fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları yapılarak H<sub>2</sub> gazının Mo'nun selenürleme reaksiyonundaki etkisi incelenmiştir.

### 5.2. Bulgular ve Tartışma

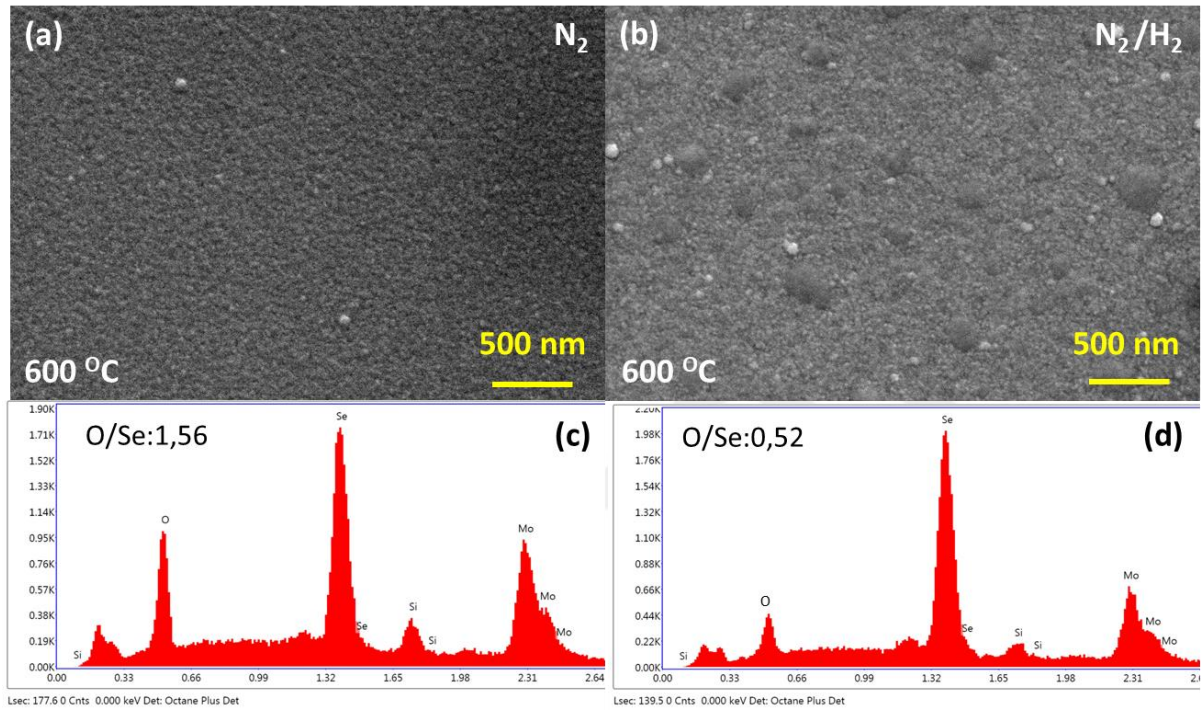
Grafik 5.1 a ve b sırasıyla 600 °C'de ve 800 °C'de N<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (% 5 H<sub>2</sub>) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenen Mo filmlerinin XRD desenlerini kıyaslamaktadır. 600 °C'de saf N<sub>2</sub> ile selenürleme reaksiyonuna tabi tutulan Mo filminin 13,09°, 31,71°, 37,58° ve 56,24°'de gösterdiği kırınım pikleri 2H-MoS<sub>2</sub> (PDF# 00-029-0914) kristal yapısına karşılık gelmektedir. Bunun yanısıra, 25,95° ve 53,45°'de gözlenen pikler ise MoO<sub>2</sub> (PDF# 00-032-0671) fazını işaret etmektedir. Fırın içerisindeki oksijen safsızlıklarının selenürleme reaksiyonuna paralel bir şekilde filmin oksitlenmesine yol açtığı düşünülmektedir. MoO<sub>2</sub> piklerinin şiddetinin düşük olması 2H-MoS<sub>2</sub> fazının baskın olduğunu ortaya koymaktadır.



**Grafik 5.1.** (a) 600 °C'de ve (b) 800 °C'de N<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (% 5 H<sub>2</sub>) atmosferleri altında selenürlenen Mo filmlerinin XRD desenleri

Diğer taraftan, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (% 5 H<sub>2</sub>) gazı kullanıldığında selenürlenen Mo filminin ise sadece 2H-MoS<sub>2</sub> fazından oluştuğu ortaya çıkarılmıştır. 800 °C'de saf N<sub>2</sub> ortamında selenürlenen filmin kırınım deseni incelendiğinde tugarinovite-MoO<sub>2</sub> (PDF# 01-073-1249) ve MoO<sub>2</sub> (PDF# 00-032-0671) fazlarına karşılık gelen pikleri içerdiği belirlenmiştir. Filmin

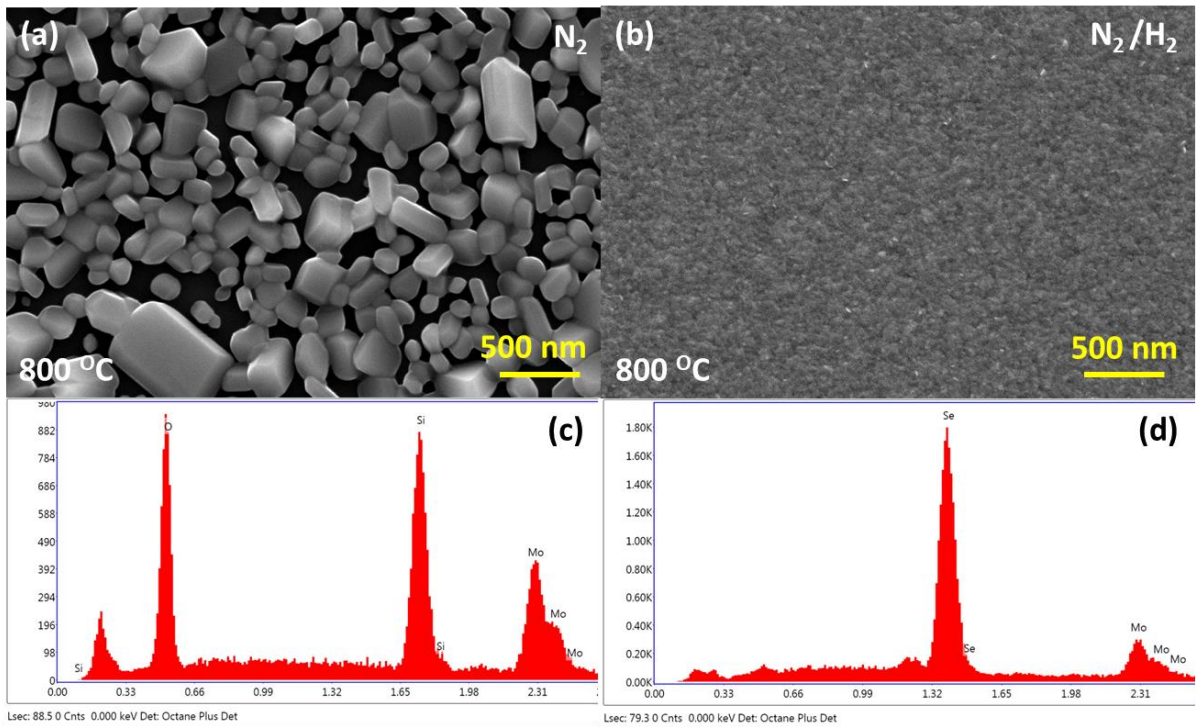
sadece oksit fazından oluşması 800 °C’de oksitlenme reaksiyonunun selenürlenme reaksiyonuna göre daha ağır bastığını ima etmektedir. Aynı sıcaklıkta N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (% 5 H<sub>2</sub>) ortamında selenürlenmiş filmin ise tamamen 2H-MoS<sub>2</sub> fazında olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, H<sub>2</sub> gazının Mo filminin selenürlenme reaksiyonunda oksitlenmeyi engellediğini ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra, 800 °C’de selenürlenmiş Mo filmlerinin kırınım piklerinin daha belirgin ve gürültüsüz olması sıcaklık artışının filmlerin kristallikliğini arttırdığını göstermektedir.



**Şekil 5.1.** 600 °C’de (a) N<sub>2</sub> ve (b) N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (% 5 H<sub>2</sub>) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş Mo filmlerinin SEM fotoğrafları. 600 °C’de (c) N<sub>2</sub> ve (d) N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (% 5 H<sub>2</sub>) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş Mo filmlerinin EDX spektrumları

600 °C’de selenürlenmiş Mo filmlerinin yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri ve EDX spektrumları Şekil 5.2’de görülmektedir. N<sub>2</sub> kullanılarak selenürlenmiş filmin oldukça küçük tane boyutuna ve düz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.1 a). Diğer taraftan, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (% 5 H<sub>2</sub>) kullanılarak selenürlenmiş numunenin ise tane boyutunun nispeten arttığı ve yüzeyde boyutu 100-300 nm arasında değişen nanotabaka benzeri yapıların dağıldığı tespit edilmiştir (Şekil 5.1 b). EDX spektrumları her iki numunede de Mo, Se ve O elementlerinin bulunduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 5.1 c ve d). N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (% 5 H<sub>2</sub>) ortamında selenürlemenin O/Se oranını önemli ölçüde azalttığı ortaya çıkarılmıştır. Bu sonuç XRD

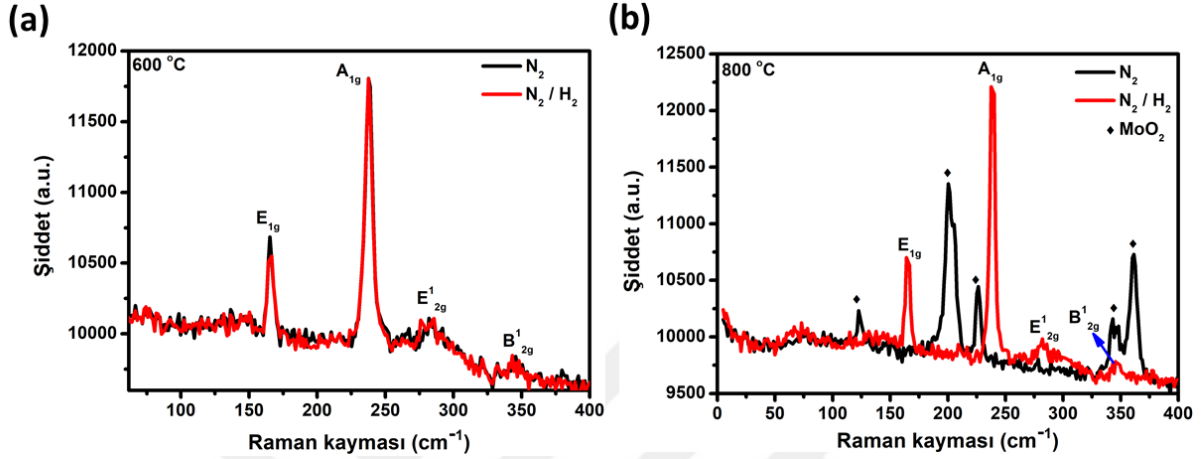
gözlemleriyle uyumlu olmakla birlikte  $H_2$ 'nin oksitlenmeyi engellediğini/azalttığını doğrulamaktadır.  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $N_2$  atmosferi altında selenürlenmiş Mo filminin boyutları  $80\text{-}700\text{ nm}$  arasında değişen irili ufaklı kristallerden oluştuğu (Şekil 5.2 a),  $N_2/H_2$  (% 5  $H_2$ ) ortamında selenürlenmiş numunenin ise küçük tane boyutuna ve oldukça düz bir yüzeye sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır (Şekil 5.2 b).  $N_2$  ortamında selenürlenmiş filmin EDX spektrumunda Se pikinin yer almaması filmin oksitli yapısını doğrulamaktadır (Şekil 5.2 c).  $N_2/H_2$  (% 5  $H_2$ ) ortamında selenürlenmiş numunenin EDX spektrumunda O pikinin bulunmaması ise  $H_2$ 'nin  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de oksitlenmeyi tamamen engellendiğini ortaya koymaktadır (Şekil 5.2 d).



**Şekil 5.2.**  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de (a)  $N_2$  ve (b)  $N_2/H_2$  (% 5  $H_2$ ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş Mo filmlerinin SEM fotoğrafları.  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de (c)  $N_2$  ve (d)  $N_2/H_2$  (% 5  $H_2$ ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş Mo filmlerinin EDX spektrumları

Numunelerin Raman spektrumları Grafik 5.2 a ve b'de kıyaslanmaktadır.  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $N_2$  ve  $N_2/H_2$  (% 5  $H_2$ ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenmiş numunelerin her ikisi de  $165,3\text{ cm}^{-1}$ ,  $237,6\text{ cm}^{-1}$ ,  $285,7\text{ cm}^{-1}$  ve  $345,6\text{ cm}^{-1}$  civarında  $MoSe_2$ 'nin  $E_{1g}$ ,  $A_{1g}$ ,  $E_{2g}^1$  ve  $B_{2g}^1$  titreşim modlarına karşılık gelen pikler sergilemektedir (Chintalapati vd., 2018: 163).  $N_2$  akışı altında selenürlenmiş numunenin  $MoSe_2$  modları dışında bir pik sergilememesi numune içerisindeki oksitlenmenin miktarının az olmasından kaynaklanabilir. Diğer taraftan,  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $N_2$  ortamında selenürlenmiş numune  $122,5\text{ cm}^{-1}$ ,  $200,4\text{ cm}^{-1}$ ,  $226,5\text{ cm}^{-1}$ ,  $343,2\text{ cm}^{-1}$ ,  $348,1\text{ cm}^{-1}$

ve  $361,4 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{MoO}_2$ 'ye karşılık gelen pikler (Kumari vd., 2007: 115717),  $\text{N}_2/\text{H}_2$  ortamında selenürlenene numune ise  $\text{MoSe}_2$ 'nin ana Raman modlarını göstermektedir. Bu sonuç,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{N}_2$  atmosferinde selenürlenene numunenin tamamen oksitlendiğini,  $\text{H}_2$  kullanıldığında ise oksitlenmenin engellediğini doğrulamaktadır.



**Grafik 5.2.** (a)  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve (b)  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{N}_2$  ve  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (% 5  $\text{H}_2$ ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenene numunelerin Raman spektrumları

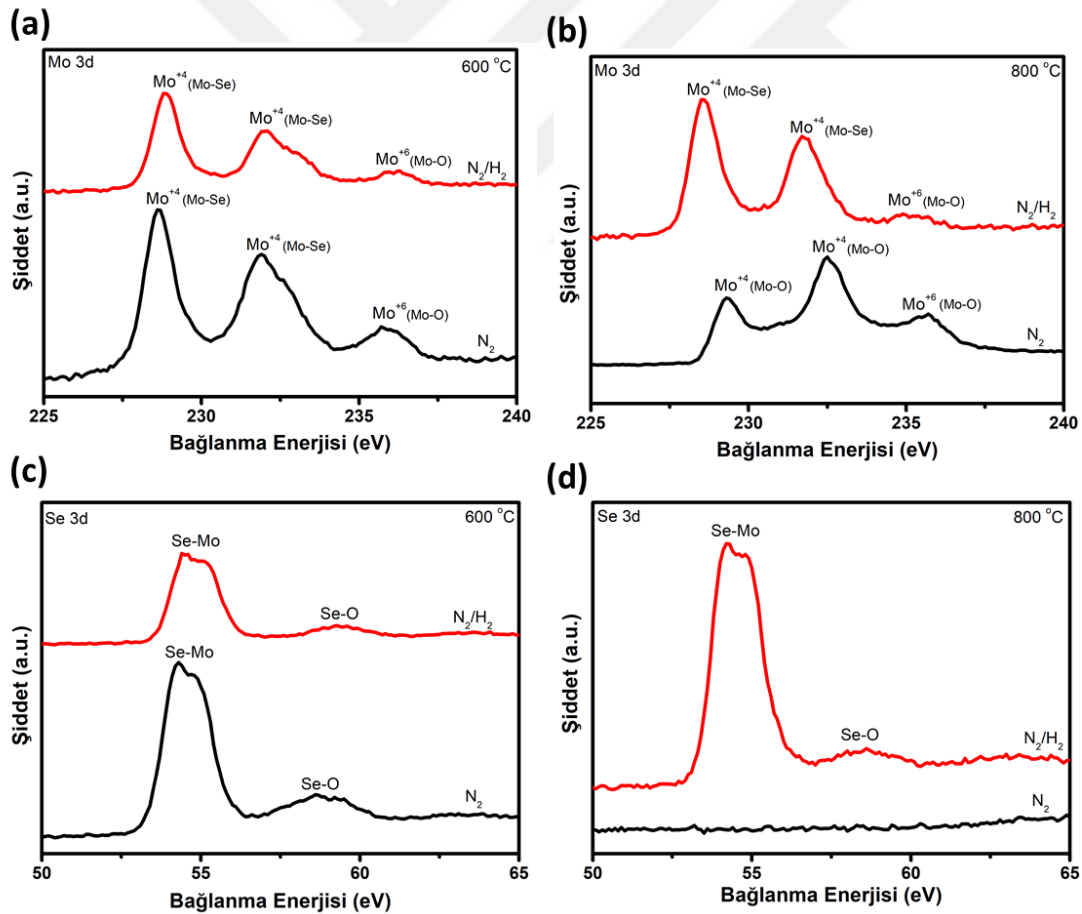
Numunelerin kimyasal yapısını incelemek amacıyla XPS analizleri gerçekleştirilmiştir.  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{N}_2$  ve  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (% 5  $\text{H}_2$ ) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenene numunelerin yüksek çözünürlüklü Mo 3d spektrumları Grafik 5.3 a ve b'de görülmektedir.  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de selenürlenene her iki numune de  $228,8 \text{ eV}$  ve  $232,1 \text{ eV}$ 'de  $\text{MoSe}_2$ 'nin Mo-Se bağlarına karşılık gelen  $\text{Mo}^{+4} 3d_{5/2}$  ve  $\text{Mo}^{+4} 3d_{3/2}$  dubletini (Wang vd., 2014: 5125),  $235,9 \text{ eV}$  civarında ise  $\text{MoO}_3$ 'ün Mo-O bağlarına karşılık gelen  $\text{Mo}^{+6} 3d_{5/2}$  pikini (Najafi vd., 2018: 1703212) sergilemektedir. Diğer taraftan,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (% 5  $\text{H}_2$ ) atmosferinde selenürlenene numunenin de aynı pikleri gösterdiği bulunmuştur.  $\text{Mo}^{+6} 3d_{5/2}$  pikinin numunelerin yüzeyindeki oksitlenmeden kaynaklandığı düşünülmektedir.  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{N}_2$  ortamında selenürlenene numunenin Mo 3d spektrumunda  $229,3 \text{ eV}$  ve  $232,5 \text{ eV}$ 'de görülen dublet  $\text{MoO}_2$ 'nin Mo-O bağlarını (Li vd., 2018: 6124),  $235,9 \text{ eV}$ 'deki pik ise  $\text{MoO}_3$ 'ün M-O bağlarını işaret etmektedir (Najafi vd., 2018: 1703212). Numunelerin yüksek çözünürlüklü Se 3d spektrumları Grafik 5.3 c ve d'de gösterilmektedir.  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{N}_2$  ve  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (% 5  $\text{H}_2$ ) atmosferi altında selenürlenene numunelerin  $54,3 \text{ eV}$  ve  $54,8 \text{ eV}$  civarında sergilediği üst üste iki pik Se-Mo bağlarından kaynaklanan  $\text{Se} 3d_{5/2}$  ve  $\text{Se} 3d_{3/2}$  dubletini (Wang vd., 2014: 5125),  $58,9 \text{ eV}$  civarındaki pik ise Se-O bağlarını (Luo vd., 2020: 14977) işaret etmektedir. Spektrumda Se-O pikinin belirmesi yüzeydeki Se atomlarının kısmen

oksitlendiğini ortaya koymaktadır. 800 °C’de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (% 5 H<sub>2</sub>) ortamında selenürlenen numunenin de aynı pikleri gösterdiği tespit edilmiştir. 800 °C’de N<sub>2</sub> ortamında selenürlenen numunenin Se 3d spektrumunda herhangi bir Se pikine rastlanılmaması bu numunenin tamamen oksitli yapıda olduğunu doğrulamaktadır.

Özet olarak, H<sub>2</sub>’nin Mo filminin selenürleme reaksiyonunda oksitlenmeyi engelleyici bir rol oynadığı ortaya çıkarılmıştır. Bu etkinin özellikle 800 °C’de gerçekleştirilen selenürleme işleminde daha belirgin olduğu bulunmuştur. H<sub>2</sub>, Mo’nun reaktör içerisindeki oksijen safsızlıklarıyla reaksiyonu sonucu oluşan MoO<sub>2</sub>’yi aşağıdaki reaksiyon doğrultusunda Mo’ya indirgeyerek oksitlenmeyi engellemektedir (Dang vd., 2013: 356).



Filmlerin yüzeyinde rastlanan MoO<sub>3</sub>’ün ise selenürleme işleminden sonra numunelerin hava ile teması sonrası oluştuğu düşünülmektedir.



**Grafik 5.3.** (a) 600 °C’de ve (b) 800 °C’de N<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (% 5 H<sub>2</sub>) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenen numunelerin Mo 3d spektrumları (c) 600 °C’de ve (d) 800 °C’de N<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (% 5 H<sub>2</sub>) taşıyıcı gazları kullanılarak selenürlenen numunelerin Se 3d spektrumları

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

MoSe<sub>2</sub> filmleri değişen atomik oranlarda Ni ile katkılanarak Ni'nin MoSe<sub>2</sub> filmlerinin HER performansına etkisi araştırılmıştır. Ni katkılı MoSe<sub>2</sub> filmleri magnetron sıçratma ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleriyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. EDX sonuçları filmlerin homojen bir kompozisyona sahip olduğunu doğrulamaktadır. XRD sonuçları Ni katkısından sonra MoSe<sub>2</sub> kristal yapısının büyük oranda korunduğunu ancak katkı oranı % 33'ün üzerinde olduğunda faz ayrışımı gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Buna ek olarak, Ni'nin MoSe<sub>2</sub>'de gözlenen oksit oluşumunu önlediği ortaya çıkarılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler Ni katkısının genel olarak aşırı potansiyeli, Tafel eğimini ve yük transfer direncini azaltarak MoSe<sub>2</sub>'nin HER aktivitesini arttırdığını ortaya koymaktadır. En yüksek aktiviteyi 349 mV'luk aşırı potansiyel, 58 mV dec<sup>-1</sup>'lik Tafel eğimi ve 21 ohm'luk yük transfer direnci ile Ni-Mo-Se (1:2) numunesinin gösterdiği belirlenmiştir. Ni katkısından sonra MoSe<sub>2</sub>'nin HER performansında meydana gelen iyileşme üç muhtemel nedene bağlanabilir: 1) Ni atomları MoSe<sub>2</sub>'nin düzlemiçi Se atomlarının elektronik durumunu modifiye ederek bazal yüzeyi katalitik olarak aktif hale getirmektedir. 2) Ni katkılama MoSe<sub>2</sub> filminin iç direncini düşürmektedir. 3) Ni, MoSe<sub>2</sub>'nin oksidasyon direncini arttırarak yüzeyinin oksitlenmesi engellenmektedir. Stabilitate testi Ni-Mo-Se (1:2) numunesinin iyi derecede kararlı olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, H<sub>2</sub>'nin Mo'nun selenürleme reaksiyonundaki etkisi çalışılmıştır. EDX, XPS ve Raman spektroskopisi ölçümleri 600 °C'de gerçekleştirilen selenürleme reaksiyonunda H<sub>2</sub>'nin oksitlenmeyi azalttığı, 800 °C'de ise tamamen engellediğini ortaya koymaktadır. H<sub>2</sub>, reaktör içerisindeki O<sub>2</sub> safsızlıklarından kaynaklı MoO<sub>2</sub>'yi Mo'ya indirgeyerek oksitlenmeyi engellemektedir. Özellikle atmosferik CVD sistemlerinde reaktif gazlarla birlikte H<sub>2</sub> kullanılarak kaplamaların içerisindeki oksitlenme minimuma indirilebilir. Bunun yanısıra, fotovoltajik sistemlerinin hetero-eklemlerinde Si arayüzünde meydana gelen oksitlenmeden kaynaklı performans bozulmalarını önlemek amacıyla CVD işlemlerinde H<sub>2</sub> gazı kullanılabilir.

## KAYNAKÇA

- Abanades, S., & Flamant, G.** (2006). Thermochemical Hydrogen Production from a Two-step Solar-driven Water-splitting Cycle Based on Cerium Oxides. *Solar energy*, 80(12), 1611-1623.
- Abderezzak, B.** (2018). *Introduction to transfer phenomena in PEM fuel cells*. Elsevier.
- Atmaca, Ç.** (2019). *Kocaeli İlinde Sera Gazı Ve Hava Kirlenici Emisyonlarının Hesaplanması Ve Birlikte Değerlendirilmesi*. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi). Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Baykara, S. Z.** (2004). Experimental Solar Water Thermolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(14), 1459-1469.
- Benavente, E. vd.** (2002). Intercalation Chemistry of Molybdenum Disulfide. *Coord. Chem. Rev.*, 224, 87–109.
- Benck, J. D. vd.** (2014). Catalyzing the Hydrogen Evolution Reaction (HER) with Molybdenum Sulfide Nanomaterials. *ACS Catalysis*, 4(11) 3957-3971.
- Bertolazzi, S., Brivio, J., & Kis, A.** (2011). Stretching and Breaking of Ultrathin MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano*, 5, 9703–9709.
- Bissessur, R. vd.** (1993). Encapsulation of Polymers into MoS<sub>2</sub> and Metal to Insulator Transition in Metastable MoS<sub>2</sub>. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1582–1585.
- Boscher, N. D. vd.** (2006). Atmospheric Pressure CVD of Molybdenum Diselenide Films on Glass. *Chem. Vapor. Depos.*, 12, 692–698.
- Boscher, N. D. vd.** (2007). Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition of Vanadium Diselenide Thin Films. *Appl. Surf. Sci.*, 253, 6041–6046.
- Canan, K., & KIZILOĞLU, T.** (2003). Asit Yağmurlarının Canlılar Üzerine Etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 34(2), 217-221
- Cao, T. vd.** (2012). Valley-selective Circular Dichroism of Monolayer Molybdenum Disulphide. *Nature Communications*, 3(1), 1-5.
- Cao, Y.** (2021). Roadmap and Direction Toward High-performance MoS<sub>2</sub> Hydrogen Evolution Catalysts. *ACS Nano*, 15(7), 11014-11039.
- Carmalt, C. J., Parkin, I. P., & Peters. E. S.** (2003). Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition of WS<sub>2</sub> Thin Films on Glass. *Polyhedron*, 22, 1499–4505.

- Chhowalla, M. vd.** (2013). The chemistry of Two-dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4), 263–275.
- Chintalapati, S., Luo, X., & Quek, S. Y.** (2019). *Raman Spectroscopy of Two-Dimensional Materials*, Springer.
- Coleman, J. N. vd.** (2011). Two-dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, 331, 568–571.
- Cunningham, G. vd.** (2012). Solvent Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides: Dispersibility of Exfoliated Nanosheets Varies Only Weakly Between Compounds. *ACS Nano*, 6, 3468–3480.
- Dang, J., Zhang, G. H., & Chou, K. C.** (2013). Study on Kinetics of Hydrogen Reduction of MoO<sub>2</sub>. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41, 356-362.
- Demir, A.** (2009). Küresel İklim Değişikliğinin Biyolojik Çeşitlilik ve Ekosistem Kaynakları Üzerine Etkisi. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 1(2), 37-54.
- Dincer, İ., & Acar, C.** (2015). Review and Evaluation of Hydrogen Production Methods for Better Sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*. 40(34), 11096.
- Eda, G. vd.** (2011). Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* 11, 5111–5116.
- Eda, G. vd.** (2012). Coherent Atomic and Electronic Heterostructures of Single-layer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano* 6, 7311–7317.
- Fan, X. vd.** (2015). Fast and Efficient Preparation of Exfoliated 2H MoS<sub>2</sub> Nanosheets by Sonication-assisted Lithium Intercalation and Infrared Laser-induced 1T to 2H Phase Reversion. *Nano letters*, 15(9), 5956-5960.
- Fletcher, S.** (2008). Tafel Slopes from First Principles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(4), 537–549.
- Frindt, R. F., & Yoffe, A. D.** (1963). Physical Properties of Layer Structures: Optical Properties and Photoconductivity of Thin Crystals of Molybdenum Disulphide. *Proc. R. Soc. Lond. A* 273, 69–83.
- Galip, A.** (2006). Küresel Isınma, Nedenleri ve Sonuçları. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, 46(2), 29-43.

- Golub, A. S. vd.** (2003). Single-layer Dispersions of Transition Metal Dichalcogenides in the Synthesis of Intercalation Compounds. *Russian Chem. Rev.*, 72, 123–141.
- Halk Sağlığı Genel Müdürlüğü (HSGM)** (2017). *Hava Kirliliği ve Sağlık Etkileri*. [Erişim: 30.06.2020, <http://cevesagligi.thsk.saglik.gov.tr/bilgidokumanlar/halk-sagligina-yonelik>]
- Hernandez, Y. vd.** (2008). High-yield Production of Graphene by Liquid-phase Exfoliation of Graphite. *Nature Nanotech*, 3, 563–568.
- Hong, J. vd.** (2015). Exploring Atomic Defects in Molybdenum Disulphide Monolayers. *Nature Communications*, 6(1), 1-8.
- Howarth, R.W.** (2014). A Bridge to Nowhere: Methane Emissions and the Greenhouse Gas Footprint of Natural Gas. *Energy Science & Engineering*, 2(2), 47-60.
- Hu, K. vd.** (2022). Comparative Study of Alkaline water electrolysis and Solid Oxide Electrolysis Through Multiphysics Modeling. *Applied Energy*, 312, 118788.
- Huang, Y. vd.** (2015). A CNT@MoSe<sub>2</sub> Hybrid Catalyst for Efficient and Stable Hydrogen Evolution. *Nanoscale*, 7(44), 18595–18602.
- Ihara, S.** (1979). Direct Thermal Decomposition of Water. *Solar-Hydrogen Energy Systems*, 59-79.
- Jaramillo, T. F. vd.** (2007). Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H<sub>2</sub> Evolution from MoS<sub>2</sub> Nanocatalysts. *Science*, 317(5834), 100-102.
- Jeon, J. vd.** (2018). Epitaxial Synthesis of Molybdenum Carbide and Formation of a Mo<sub>2</sub>C/MoS<sub>2</sub> Hybrid Structure via Chemical Conversion of Molybdenum Disulfide. *ACS Nano*, 12(1), 338–346.
- Kalamaras, C. M., & Efstathiou, A. M.** (2013). Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *In Conference Papers in Science Hindawi*.
- Kambo, H. S., & Dutta, A.** (2015). A Comparative Review of Biochar and Hydrochar in Terms of Oroduction, Physico-chemical Properties and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378.
- Kibsgaard, J. vd.** (2012). Engineering the Surface Structure of MoS<sub>2</sub> to Preferentially Expose Active Edge Sites for Electrocatalysis. *Nature Materials*, 11(11), 963–969.
- Kumari, L. vd.** (2007). X-ray Diffraction and Raman Scattering Studies on Large-area Array and Nanobranched Structure of 1D MoO<sub>2</sub> Nanorods. *Nanotechnology*, 18(11), 115717.

- Kweku, D.W. vd.** (2018). Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. *Journal of Scientific Research and Reports*, 17(6), 1-9.
- Lasia, A.,** (2019). Mechanism and Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 19484-19518.
- Lau, V. W. vd.** (2012). Ionic-Liquid-Mediated Active-Site Control of MoS<sub>2</sub> for the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Chemistry A European Journal*, 18(26), 8230–8239.
- Lee, Y. H. vd.** (2012). Synthesis of Large-Area MoS<sub>2</sub> Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*, 24(17), 2320-2325.
- Li, P. vd.** (2018). Nitrogen-doped Graphene-supported Molybdenum Dioxide Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Materials Science*, 53(8), 6124-6134.
- Li, R. vd.** (2017). Nitrogen Doped MoS<sub>2</sub> Nanosheets Synthesized Via a Low-temperature Process as Electrocatalysts with Enhanced Activity for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Power Sources*, 356, 133–139.
- Li, Y. vd.** (2011). MoS<sub>2</sub> Nanoparticles Grown on Graphene: an Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 133(19), 7296-7299.
- Li, Y. vd. (2016).** Structural Semiconductor-to-Semimetal Phase Transition in Two-dimensional Materials Induced by Electrostatic Gating. *Nature Communications*, 7, 10671.
- Lin, L. vd.** (2020). Engineered 2D Transition Metal Dichalcogenides a Vision of Viable Hydrogen Evolution Reaction Catalysis. *Advanced Energy Materials*, 10(16), 1903870.
- Liu, K. K. vd.** (2012) Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS<sub>2</sub> Thin Layers on Insulating Substrates. *Nano Letters*, 12(3) 1538-1544.
- Liu, M. M. vd.** (2014). Graphene Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Applications. *Chem. Rev.*, 114, 5117–5160 .
- Liu, P. vd.** (2017). P Dopants Triggered New Basal Plane Active Sites and Enlarged Interlayer Spacing in MoS<sub>2</sub> Nanosheets toward Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Energy Letters*, 2(4), 745–752.

- Liu, S. vd.** (2019). Highly Conductive and Metallic Cobalt–Nickel Selenide Nanorods Supported on Ni Foam as an Efficient Electrocatalyst for Alkaline Water Splitting. *Nanoscale*, 11(16), 7959-7966.
- Loh, K. P. vd.** (2010). Graphene Oxide as a Chemically Tuneable Platform for Optical Applications. *Nature Chem.* 2, 1015–1024.
- Luo, W. vd.** (2020). In Situ Derived Nanocomposites Electrocatalysts From Cobalt Molybdates for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(17), 14977-14985.
- Mak, K. F. vd.** (2010). Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* 105, 136805.
- Massachusetts Institute of Technology (MIT)** (2017). *Explained: Greenhouse gases*. [Erişim:30.06.2022, <https://news.mit.edu/2017/explained-greenhouse-gases-0130>]
- Merki, D. vd.** (2012). Fe, Co, and Ni İons Promote the Catalytic Activity of Amorphous Molybdenum Sulfide Films for Hydrogen Evolution. *Chemical Science*, 3(8), 2515.
- Meyer, J. C. vd.** The Structure of Suspended Graphene Sheets. *Nature*, 446, 60–63.
- Najafi, L. vd.** (2018). Engineered MoSe<sub>2</sub>-based Heterostructures for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials*, 8(16), 1703212.
- National Aeronautics and Space Administration (NASA)** (2010). *Global Mean Surface Temperature*. [Erişim:30.06.2022, <https://earthobservatory.nasa.gov/features/GlobalWarming/page2.php>]
- NEL** (2022). *Power-to-gas*. [Erişim:1.7.2022, [https://nelhydrogen.com/market/power-to-gas/#:~:text=Power%2Dto%2DGas%20\(P2G,reliance%20on%20high%2Dcarbon%20fuels](https://nelhydrogen.com/market/power-to-gas/#:~:text=Power%2Dto%2DGas%20(P2G,reliance%20on%20high%2Dcarbon%20fuels)].
- Novoselov, K. S. vd.** (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Film. *Science* 306, 666–669.
- O'Neill, A., Khan, U., & Coleman, J. N.** (2012). Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS<sub>2</sub> with Increased Flake Size. *Chem. Mater.*, 24, 2414–2421.
- Oral, E., & Çelik, V.** (2005). Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi, *Mühendis ve Makina*, 46(540), 30-40.

- Ouyang, Y. vd.** (2016). Activating Inert Basal Planes of MoS<sub>2</sub> for Hydrogen Evolution Reaction Through the Formation of Different Intrinsic Defects. *Chemistry of Materials*, 28, 4390–4396.
- Ouyang, Y. vd.** (2016). Activating Inert Basal Planes of MoS<sub>2</sub> for Hydrogen Evolution Reaction through the Formation of Different Intrinsic Defects. *Chemistry of Materials*, 28(12), 4390–4396.
- Peters, E. S., Carmalt, C. J., & Parkin, I. P.** (2004). Dual-source Chemical Vapour Deposition of Titanium Sulfide Thin Films from Tetrakisdimethylamidotitanium and sulfur Precursors. *J. Mater. Chem.*, 14, 3474–3477.
- Press, R. J. vd.** (2008). Introduction to Hydrogen Technology. *John Wiley & Sons.*, 249.
- Ruiz-Martínez, E., Sánchez-Hervás, J. M., & Otero-Ruiz, J.** (2004). Catalytic Reduction of Nitrous Oxide by Hydrocarbons Over a Fe-zeolite Monolith Under Fluidised Bed Combustion Conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50(3), 195-206.
- Sapountzi, F. M. vd.** (2017). Electrocatalysts for the Generation of Hydrogen, Oxygen and Synthesis Gas. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 1-35.
- Sawyer, D. T., Sobkowiak, A., & Roberts, J. L.** (1995). *Electrochemistry for Chemists*, John Wiley.
- Shifa, T. vd.** (2017). Efficient Catalysis of Hydrogen Evolution Reaction from WS<sub>2</sub>(1-x)P<sub>2x</sub> Nanoribbons. *Small*, 13(16), 1603706.
- Smith, R. J. vd.** (2011). Large-scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions. *Adv. Mater.*, 23, 3944–3948.
- Smolinka, T., Ojong, E.T., & Garche, J.** (2015). Hydrogen Production from Renewable Energies Electrolyzer Technologies. *In Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing*, 103-128.
- Şenaktaş, B.** (2005). *Hidrojen Enerjisi, Üretimi ve Uygulamaları*. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Tan, C. L. vd.** (2017). Recent Advances in Ultrathin Two Dimensional Nanomaterials. *Chem. Rev*, 117, 6225–6331.
- Tang, Q., & Jiang, D.** (2016). Mechanism of Hydrogen Evolution Reaction on 1T-MoS<sub>2</sub> from First Principles. *ACS Catalysis*, 6(8), 4953–4961.

- To, J. W. F. vd.** (2015). Ultrahigh Surface Area Three-Dimensional Porous Graphitic Carbon from Conjugated Polymeric Molecular Framework. *ACS Central Science*, 1(2) 68-76.
- U.S. Department of Energy (DOE)** (2022). *Hydrogen Production: Natural Gas Reforming*. [Erişim:1.7.2022, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>]
- United States Environmental Protection Agency (EPA)** (2022). [Erişim:30.06.2022, <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>]
- Van Mol, A. M. B. vd.** (2006). Chemical Vapor Deposition of Tin Oxide: Fundamentals and Applications. *Thin Solid Films*, 502(1-2), 72–78.
- Wang, H. vd. (2013)** Electrochemical Tuning of Vertically Aligned MoS<sub>2</sub> Nanofilms and its Application in Improving Hydrogen Evolution Reaction. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 110, 19701.
- Wang, Q. H. vd.** (2012). Electronics and Opto-electronics of Two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Nanotech.* 7, 699–712.
- Wang, X. vd.** (2014). Chemical Vapor Deposition Growth of Crystalline Monolayer MoSe<sub>2</sub>. *ACS nano*, 8(5), 5125-5131.
- Wilson, J. A., & Yoffe, A. D.** (1969). The Transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of Optical, Electrical and Structural Properties. *Adv. Phys.* 18, 193–335.
- Wilson, J. A., Di Salvo, F. J., & Mahajan, S.** (1975). Charge-density Waves and Superlattices in the Metallic Layered Transition Metal Dichalcogenides. *Adv. Phys.* 24, 117–201.
- Xie, J. vd.** (2013). Controllable Disorder Engineering in Oxygen-Incorporated MoS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets for Efficient Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 135(47), 17881–17888.
- Xu, C. vd.** (2014). Ultrathin S-doped MoSe<sub>2</sub> Nanosheets for Efficient Hydrogen Evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 5597–5601.
- Yıldızbilir, F.** (2006). *Yakıt Pili ile Elektrik Enerjisi Üretimi*. (Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi). Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- You, B., & Sun, Y.** (2018). Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting. *Accounts of Chemical Research*, 51(7),1571-1580.

- Yu, J. vd.** (2018). Insights Into the Efficiency and Stability of Cu-based Nanowires for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Nano Research*, 11, 4323–4332.
- Yu, Y. vd.** (2014). Layer-dependent Electrocatalysis of MoS<sub>2</sub> for Hydrogen Evolution. *Nano Letters*, 14(2), 553-558.
- Zencirci, S. A., & Işıklı B.** (2017). Hava Kirliliği. *Türk Dünyası Uygulama Ve Araştırma Merkezi Halk Sağlığı Dergisi*, 2(2), 24-36.
- Zeng, Z. Y. vd.** (2011). Single-layer Semiconducting Nanosheets: High-yield Preparation and Device Fabrication. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 11093–11097.
- Zhang, K. vd.** (2014). MoS<sub>2</sub> Nanosheet/Mo<sub>2</sub>C-embedded N-doped Carbon Nanotubes: Synthesis and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance. *J. Mater. Chem. A*, 2(44), 18715–18719.
- Zhang, X. vd.** (2018). Novel Structured Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Chemical Society Reviews*, 47(9), 3301–3338.
- Zhao, Z. vd.** (2017). Vertically Aligned MoS<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>C hybrid Nanosheets Grown on Carbon Paper for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Catalysis*, 7(10), 7312–7318.
- Zhi, C. vd.** (2009). Large Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties. *Adv. Mater.*, 21, 2889–2893.
- Zhou, Y. vd.** (2018). Auto-optimizing Hydrogen Evolution Catalytic Activity of ReS<sub>2</sub> Through Intrinsic Charge Engineering. *ACS nano*, 12(5), 4486-4493.
- Züttel, A.** (2004). Hydrogen Storage Methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157-172.