

**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**REFRAKTER METAL TEMELLİ ÜÇLÜ  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ve  $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$   
KALKOJENİTLERİN SENTEZLENMESİ ve SENTEZ PARAMETRELERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ayşe Feyza ÖZEN**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**EYLÜL 2023**



**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**REFRAKTER METAL TEMELLİ ÜÇLÜ  $Cu_2Mo_6Se_8$  ve  $Fe_2Mo_6Se_8$   
KALKOJENİTLERİN SENTEZLENMESİ ve SENTEZ PARAMETRELERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ayşe Feyza ÖZEN  
(200815102)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Faruk ÖZEL**

**EYLÜL 2023**



## TEZ ONAYI

Ayşe Feyza ÖZEN tarafından hazırlanan “ Refrakter Metal Temelli Üçlü  $Cu_2Mo_6Se_8$  ve  $Fe_2Mo_6Se_8$  Kalkojenitlerin Sentezlenmesi ve Sentez Parametrelerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 05 /09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Faruk ÖZEL

Jüri Üyeleri

İmza:

Prof. Dr. Mahmut KUŞ

Doç. Dr. Aydın RUŞEN

Prof. Dr. Faruk ÖZEL

Tez Savunma Tarihi: 05/09/ 2023

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Doç. Dr. Murat MAYDA**  
**Enstitü Müdürü**

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 120F305 nolu proje ile desteklenmiştir.



## **BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK**

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Ayşe Feyza ÖZEN





## ÖNSÖZ

Bilgi ve tecrübesiyle yüksek lisans eğitim hayatım boyunca beni yönlendiren, destek ve yardımlarıyla akademik hayatımın temellerini oluşturmamda önemli yeri olan değerli danışmanım Prof. Dr. Faruk Özel ve Dr. Arş. Gör. Adem Sarılmaz'a şükranlarımı sunuyorum. Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 120F305 nolu proje ile desteklenmiştir. TÜBİTAK'a vermiş oldukları desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Uzun süren eğitim hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek veren annem Neslihan Özen ve abim Arş.Gör. Abdurrahman Özen'e gönülden teşekkür ederim. Bu tezi aileme ithaf ediyorum.

Eylül 2023

Ayşe Feyza ÖZEN  
(Enerji Sistemleri Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>xi</b>
<b>SEMBOLLER</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>ŞEKİLLİSTESİ</b> .....	<b>xvii</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xix</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xxi</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Yenilenebilir Enerji Nedir?.....	2
1.2 Geçiş Metalli Kalkojenitler.....	2
1.3 Geçiş Metalli Klakojenitlerde Sentez Yaklaşımları.....	3
1.4 Çevrel Fazlar.....	3
1.5 Çevrel Fazların Yapısal Özellikleri.....	4
1.6 Çevrel Fazların Uygulamaları.....	5
1.7 Katı Hal Sentez Yöntemi.....	6
<b>2.KURAMSAL KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>10</b>
2.1 Çevrel Fazların Üretim Yöntemleri.....	10
<b>3.MATERYAL METOD</b> .....	<b>21</b>
3.1 Kimyasallar.....	21
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	21
3.3 Seleno Çevrel Faz Üretim Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	21
<b>4.BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>29</b>
4.1 Seleno Çevrel Faz Üretim Sentez Deneme Sonuçları.....	29
4.2 Seleno Çevrel Faz Üretim Sentez Denemeleri X- Işınları Kırınımı (XRD) Sonuçları.....	29
<b>5.TARTIŞMA</b> .....	<b>48</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>51</b>



## KISALTMALAR

<b>CB</b>	: Karbon Kara Tozu
<b>CNT</b>	: Karbon Nanotüp
<b>CP</b>	: Çevrel Faz
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>EDX</b>	: Enerji Dağılım X Işını Spektrofotometresi
<b>HCl</b>	: Hidroklorik asit
<b>HEMM</b>	: Yüksek enerjili mekanik öğütülmesi
<b>HR-TEM</b>	: Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu
<b>GMK</b>	: Geçiş metalli kalkojenitler
<b>M-GMK</b>	: Mono geçiş metalli kalkojenitler
<b>MSS</b>	: Erimiş Tuz Sentezi
<b>MWCNT</b>	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>S-Bazlı GMK</b>	: Sülfür bazlı geçiş metalli kalkojenitler
<b>Se-Bazlı GMK</b>	: Selenyum bazlı geçiş metalli kalkojenitler
<b>SHS</b>	: Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemi
<b>OLA</b>	: Oleylamin
<b>TEM</b>	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
<b>UV-Vis</b>	: Mor Ötesi ve Görünür Işık Spektrofotometresi
<b>XRD</b>	: X-ışını kırınım difraktometresi
<b>XPS</b>	: X-Ray fotoelektron Spektroskopisi



## SEMBOLLER

<b>Ag</b>	: Gümüş
<b>Ba</b>	: Baryum
<b>Co</b>	: Kobalt
<b>CO<sub>2</sub></b>	: Karbon dioksit
<b>Cr</b>	: Krom
<b>Cu</b>	: Bakır
<b>CuCl<sub>2</sub></b>	: Bakır Klorür
<b>Cu(OH)<sub>2</sub></b>	: Bakır hidroksit
<b>Fe</b>	: Demir
<b>FeCl<sub>2</sub></b>	: Demir Klorür
<b>Ln</b>	: Lantan
<b>Mg</b>	: Magnezyum
<b>Mn</b>	: Mangan
<b>MoCl<sub>5</sub></b>	: Molibden Klorür
<b>Mo<sub>2</sub>C</b>	: Molibden Karbit
<b>MoO<sub>2</sub></b>	: Molibden Oksit
<b>MoSe<sub>2</sub></b>	: Molibden Selenyum
<b>Na</b>	: Sodyum
<b>Ni</b>	: Nikel
<b>O</b>	: Oksijen
<b>Pb</b>	: Kurşun
<b>Po</b>	: Polonyum
<b>Pt</b>	: Platin
<b>S</b>	: Sülfür
<b>Se</b>	: Selenyum
<b>Sn</b>	: Kalay
<b>Te</b>	: Tellür



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

**Çizelge 1.1:** Seleno Çevrel Faz üretimine ait sentez denemelerini gösteren tablo... **22**





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1:</b> Katı hal sentezlerin yapıldığı atmosfer kontrollü tüp-fırın. ....	7
<b>Şekil2.1:</b> Farklı reaksiyonlar sonucunda elde edilen süzölmüş materyallerin SEM mikrografları. (Lancry ve ark.,2004).....	12
<b>Şekil2.2:</b> $Cu_4Mo_6Se_8$ yapısını oluşturan $Mo_6Se_8$ birim tabakalarının görünümü.....	13
<b>Şekil 2.3:</b> (a) 450 °C 3 saat (1 kat), (b) 400 °C 3 saat (1 kat) ve (c) 400 °C’de 3 saat kalsine edilen filmlerin SEM görüntüleri.....	14
<b>Şekil2.4:</b> $Mg_2Mo_6Se_8$ kristal yapısı (a) Mg atomlarının $Mo_6Se_8$ kafesleri arasına yerleştirilebildiği yandan görünümü (b) üstten görünümü ve (c) temsili hücre yapısı .....	15
<b>Şekil 2.5:</b> a) Mikrodalga destekli sentezin şematik gösterimi, b) Mikrodalga senteziyle elde edilen $Cu_2Mo_6S_8$ 'in XRD deseni ve c) ikili faz $Mo_6S_8$ XRD deseni ve SEM görüntüsü.....	16
<b>Şekil 2.6:</b> Wu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya ait üretim yöntemi, SEM ve XRD analiz sonuçları.....	17
<b>Şekil2.7:</b> Farklı büyütmelerde $Cu(NH_4)MoS_4$ 'ün (IL-CuxMoSy) solvotermal indirgenmesi ürününün TEM görüntüleri. (Strachan ve ark.,2021).....	18
<b>Şekil2.8:</b> Karanfil ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma sonu elde edilen maddelerin kıyaslamalı XRD analiz sonuçları ve $Cu_2Mo_6S_8$ 'in üç boyutlu kristal yapı gösterimi .....	19
<b>Şekil 4.1:</b> 1. Sentez denemesine ait XRD analiz sonucu.....	30
<b>Şekil 4.2:</b> 2. Sentez denemesine ait XRD analiz sonucu.....	30
<b>Şekil 4.3:</b> 3. Sentez denemesine ait XRD analiz sonucu.....	31
<b>Şekil 4.4:</b> 4. Sentez denemesine ait XRD analiz sonucu.....	32
<b>Şekil 4.5:</b> 5. Sentez denemesine ait XRD analiz sonucu.....	33
<b>Şekil 4.6:</b> 5. Sentez denemesine ait SEM analiz sonuçları ((a) 0.5 mmol, (b) 1.0 mmol, (c) 1.5 mmol, (d) 2.0 mmol $CuCl_2$ ).....	34
<b>Şekil 4.7:</b> 5. sentez denemesine ait EDX analiz sonuçları ((a) 0.5 mmol, (b) 1.0 mmol, (c) 1.5 mmol, (d) 2.0 mmol $CuCl_2$ ).....	35
<b>Şekil 4.8:</b> 6. Sentez denemesine ait XRD analiz sonucu.....	36
<b>Şekil 4.9:</b> 7. Sentez denemesine ait XRD analiz sonucu.....	37
<b>Şekil 4.10:</b> 8. Sentez denemesine ait XRD analiz sonucu.....	38
<b>Şekil 4.11:</b> 9. Sentez denemesine ait XRD analiz sonucu.....	39
<b>Şekil 4.12:</b> 10. Sentez denemesine ait SEM analiz sonucu.....	40
<b>Şekil 4.13:</b> 10. Sentez denemesine ait EDX analiz sonucu.....	40
<b>Şekil 4.14:</b> 10. sentez denemesine ait SEM analiz sonucu.....	41
<b>Şekil 4.15:</b> 11.sentez denemesinde elde edilen maddelerin nitrik asit uygulaması sonrasında ait XRD analiz sonuçları.....	42

- Şekil 4.16:** 2- CNT-Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (a-c-e-g-i) ve 2-CNT-Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (b-d-f-h-j) maddelerinin SEM (a-b), TEM (c-d), HR-TEM (e-f), EDX (g-h) ve Elementel haritalama sonuçları (i-j). FFT grafiği ve ters FFT görüntüsü.....43
- Şekil 4.17:** 2-CNT-Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ve 2-CNT-Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> Çevrel fazlarının, Cu 2p (a), Mo 3d (b-e), Fe 2p (d) ve Se 3d (c-f) yüksek çözünürlüklü XPS analiz sonuçları .....44
- Şekil 4.18:** 2-CNT-Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ve 2-CNT-Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> Çevrel fazlarının soğurum (a) ve geçirim (b) grafikleri .....45
- Şekil 4.19:** 2-CNT-Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ve 2-CNT-Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> Çevrel fazlarının soğurum (a) ve geçirim (b) spektroskopi dataları kullanılarak çizilen bant enerji diyagramları .....46



# ÖZET

Yüksek Lisans

## REFRAKTER METAL TEMELLİ ÜÇLÜ $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ve $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ KALKOJENİTLERİN SENTEZLENMESİ ve SENTEZ PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Ayşe Feyza ÖZEN

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Faruk ÖZEL

Eylül, 2023, 80 sayfa

Kompozisyon değişikliğine bağlı olarak elde edilebilen maddeler başta enerji olmak üzere birçok farklı uygulamada ki yüksek performanslı ürünlerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Mevcut literatürde yoğun olarak kullanıldığı bildirilen farklı şekil ve bileşimlerde kalkojenitlerin üretilmesi, üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ve optimize edilmesi açısından da oldukça önemlidir. Bu tez kapsamında; Chevrel fazı olarak bilinen ve üstün özelliklere sahip üçlü refrakter metal esaslı kalkojenit ( $\text{XMoSe}$  ( $\text{X}=\text{Cu}$  ve  $\text{Fe}$ ) yapıları katı hal yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentez sırasında birçok deney yapılmış ve çeşitli parametreler kullanılarak en iyi sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. Bu deneyler ve çeşitli parametreler sonucunda en mükemmel özelliklere sahip chevrel fazları  $1000^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve 48 saat içerisinde elde edilmiştir. Bu yapıların XRD ve SEM analizleri de incelenerek sentezlenen malzemelerin kristal özellikleri ve yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinilmiştir. Bu analizler sonucunda sentezlenen bu malzemelerin iyi kristalleştiği ve iyi yüzey özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:**  $\text{CuMo}_6\text{Se}_8$ ,  $\text{FeMo}_6\text{Se}_8$ , refrakter temelli kalkojenit, seleno-çevrel faz



## ABSTRACT

MsThesis

### SYNTHESIS OF REFRACTORY-METAL BASED TERNARY $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ AND $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ CHALCOGENIDES AND THE INVESTIGATION OF SYNTHESIS PARAMETERS

Ayşe Feyza ÖZEN

Karamanoğlu Mehmetbey University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Faruk ÖZEL

September, 2023, 80 pages

The substances that can be obtained depending on the composition change are used in the development of high-performance products in many different applications, especially in energy. It is also very important to produce chalcogenides in different shapes and compositions, which are reported to be used extensively in the current literature to develop and optimize production methods. Within the scope of this thesis; Ternary refractory metal-based chalcogenide ( $\text{XMoSe}$  ( $X = \text{Cu}$  and  $\text{Fe}$ )) structures that are known as the Chevrel phase and have superior properties were synthesized by the solid-state method. During the synthesis, many experiments were made and the best results were tried to be obtained by using various parameters. As a result of these experiments and various parameters, the chevrel phases with the most perfect properties were obtained at a temperature of  $1000^\circ\text{C}$  and within 48 hours. XRD and SEM analyses of these structures were also examined and information was obtained about the crystal properties and surface morphologies of the synthesized materials. As a result of these analyses, it was determined that these synthesized materials were well-crystallized and had good surface properties.

**Keywords:**  $\text{CuMo}_6\text{Se}_8$ ,  $\text{FeMo}_6\text{Se}_8$ , refractory-based chalcogenide, seleno-Chevrel phase.



## 1.GİRİŞ

$Cu_2Mo_6Se_8$  ve  $Fe_2Mo_6Se_8$  yapılarına sahip çevrel fazlar diğer bir ismi ile üçlü molibden kalkojenitler, sahip oldukları optoelektronik ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır. Bunların yanında yapıya dışarıdan başka elementlerin eklenmesi sayesinde yüzey yapıları ve elektronik yapısının değişmesinden dolayı hidrojen üretiminde daha aktif olabilmektedir (Dai ve ark., 2015). Bununla beraber, çevrel fazlar katot malzemesi olarak umut verici bir malzeme olarak görünmekte ve yakın bir zamanda batarya uygulamalarında kullanılabilecekleri düşünülmektedir. Oksijen indirgeme reaksiyonlarında da dikkat çekici elektrokatalitik etkinlikler sergileyen çevrel fazlar farklı karbon kaynakları kullanılarak sentezlenmiş ve elektrokatalitik özellikleri incelenmiştir (Karakışla, 2021). Kalkojen grubu oksijen (O), kükürt (S), selenyum (Se), tellür (Te) elementlerinden oluşur. Oksijen, diğer kalkojen elementlerden çok farklı davranış gösterdiğinden ve Te yeryüzünde son derece nadir bulunduğundan ve yeterli bolluk, maliyet etkinliği, sağlam yapıları ve yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle çok önemli bir ilgi kazanan selenyum bazlı kalkojenitler diğer kalkojenit tabanlı maddelere göre daha kullanılabilir niteliktedir. Bu selenyum tabanlı kalkojenit maddelerden özellikle son yıllarda enerji uygulamalarında aktif olarak kullanılabileceği bildirilen çevrel faz yapısına sahip üçlü kalkojenitler ilgi odağı haline gelmiştir.

Enerji her zaman insanların en önde gelen ve vazgeçilmez ihtiyaçlarından biridir. Günümüzde, kişi başına enerji tüketimi bir ölçüt olarak kullanılmaktadır. 21. yüzyılda nüfusun da etkisiyle gelişen teknoloji ile birlikte insanların enerji ihtiyacı artmıştır. Sağlıklı kalkınma ucuz, yeterli, kaliteli ve güvenilir enerji kaynaklarına sahip olmakla mümkündür. İnsanın vazgeçilmez unsuru olan enerji, 20. yüzyılın ikinci yarısında ekonomik ilerlemenin en etkili unsurlarından biri haline gelmiştir. Bu nedenle ülkeler sürekli olarak yeni enerji kaynakları arayışı içindedirler. Bu bakış açısıyla insanlar fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim göstermişlerdir.

## 1.1 Yenilenebilir enerji nedir?

Yenilenebilir enerji kaynağı, doğal ve sonsuz enerji kaynağı olarak tanımlanır ve dünya için tükenmez bir kaynaktır. Tüm ülkeler enerji olanakları da dahil olmak üzere, geçmeye çalışılan diğer enerji türlerine göre bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Yenilenebilir enerjinin en önemli özelliği karbondioksit salınımını azaltarak çevrenin korunmasına yardımcı olmasıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları ana hatları ile 8 sınıfta incelenmektedir; Hidroelektrik, Jeotermal, Rüzgâr, Okyanus Gücü, Güneş, Hidrojen Enerjisi, Biyokütle enerjisidir. Bu kaynaklardan özellikle güneş ve hidrojen enerji dönüşümlerinde ileri teknoloji nano maddelere daha çok ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ileri teknoloji maddelerin başında ise geçiş metali kalkojenitler gelmektedir.

## 1.2 Geçiş Metalli Kalkojenitler (GMK)

GMK'ler 1970'lerden beri kullanılmaktadırlar ve son yıllarda bu maddelerin kullanımı önemli ölçüde artış göstermiştir. Bu artışın önemli sebepleri olarak, çok yönlü malzeme türleri olarak üretilebilmeleri, doğada göreceli olarak bol bulunmaları, düşük maliyetli olmaları ve sağlam yapılarda olmaları gösterilmektedir. Ancak, yetersiz iletkenlikte olmaları ve büyük ölçekli üretimlerdeki zorluklar bu maddelerin kullanımı kısıtlanmaktadır. Bu nedenle, bu sorunları azaltmak ve pratik uygulamalar için yüksek performansa sahip malzemeleri elde etmek için birçok geleneksel ve geleneksel olmayan teknikler geliştirilmiştir. Örneğin; GMK'ler, büyük Na-iyon depolama kapasiteleri sağlama yeteneğine sahip olmalarına ve hız performansları da yeterince yüksek olmasına rağmen bazı dezavantajlara düşük iletkenlik (hem elektronik hem de iyonik), sülfid/selenid türlerinin çapraz geçişine ve aktif malzemeler ile elektrolitler arasındaki olumsuz etkileşimler vb.) sahiptir. Bu dezavantaja sahip durumları ortadan kaldırmak için selenidlerin görece performansı iyileştirmelerini yöneten faktörler araştırılmış ve geçiş metali selenidlerinin sülfid GMK ailesi üyeleriyle ayrıntılı bir karşılaştırması yapılmıştır. Her bir metal karşılaştırması birçok Se-GMK'nin oluşturulmuş S-GMK'lerden daha iyi performans gösterdiğini ve önemli ölçüde daha iyi adaylar olabileceğini kanıtlamıştır. Bununla birlikte, yalnızca yeni Se-GMK'leri keşfetmek için kolay sentez yaklaşımları geliştirmek için değil, aynı zamanda daha iyi morfolojiler üretmek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Birçok çalışma, demir bazlı GMK'lerin oldukça verimli olduğunu kanıtlamıştır.

Yapılan çalışmaların daha iyi anlaşılabilmesi adına çalışmalar sentez ortamıyla birleştirilerek araştırılan malzemenin morfolojik yapısına boyutuna bakılmak için birçok sentez çalışmaları yürütülmüştür( Z Ali ve ark. 2020).

### **1.3 Geçiş metalli kalkojenitlerde sentez yaklaşımları**

GMK'ler birçok farklı sentez yöntemi ile elde edilebilmektedir. Bu yöntemlerin başında kolloidal, mikrodalga, sol-jel ve katı-hal gelmektedir. Bu yöntemlerden en çok kullanılan yöntem olan kolloidal sentez yöntemi, parçacık boyut ve şekil kontrolü açısından ilgi çekici bir yöntem olmasına rağmen büyük ölçekli üretimler istenilen seviyelerde yapılamamaktadır. Yüksek miktarda ve basit bir üretim prosedürüne sahip katı-hal sentez yöntemi ise ne maliyet ne de zaman açısından verimlidir, ancak diğer tüm yöntemler arasında en basit olandır. Bu yöntemde zorluklar karşısında çözüm önerileri oldukça basit olmasına rağmen bazen özel üretim ortamları gerekmektedir. Bununla beraber, katı hal yöntemi kullanılarak neredeyse bütün GMK'ler üretilebilmektedir, ancak morfoloji kontrolünün sağlanması çoğunlukla mümkün olamamaktadır (Z Ali ve ark. 2020).

### **1.4 Çevrel Fazlar**

70'li yılların başında Chevrel ve Sergent tarafından keşfedilmelerinden sonra (Chevrel ve ark., 1971) bu bileşiklerle alakalı bugüne kadar çok sayıda araştırma yapılmış ve yapılmaya da devam edilmektedir (Pena, 2015, Perrin ve ark., 2019). Çevrel fazlar  $MMoX$  ( $M= Cu, Fe, Sn, Pb, Ba, Ag, Ln, vb.$  ve  $X = kalkojen$ ) formülünde olup  $X$  değeri 0, 1, 2, 3 ve 4 değerlerini alabilirken molibden 3 ve 6 değerini alabilmektedir (Perrin ve ark., 2019).  $M$  atomu tek değerlikli, iki değerlikli ya da üç değerlikli olabilmekte ve  $X$  atomu S, Se ya da Te olabilmektedir.  $M_xMo_6X_8$  kümelerinin oluşturduğu üçlü malzemedan, üçüncü bir eleman olarak geçiş metalinin bulunduğu üç boyutlu bir kafes yapısı oluşturan çok sayıda birbirine benzeyen yapılar bulunmaktadır. Birbirinden farklı kristal yapıları sayesinde çevrel faz bileşikleri, elektrokimyasal indirgeme reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite sergiledikleri rapor edilmiştir.

Bunların haricinde çevrel fazlar yeni nesil pil malzemeleri, fotovoltaikler ve diğer enerji uygulamaları için de mükemmel özellikler sergilemektedirler. Çevrel fazların önemli özelliklerinden biri de süper iletkenlik göstermesidir (Fischer, 1978).

Fischer ve Shelton  $Re_xMo_6S_8$ ' in süper iletkenlik özelliklerini farklı yıllarda incelemişlerdir (Shelton ve ark., 1976). Ayrıca çevrel fazlar katot malzemesi olarak da çalışılmıştır (Uchida ve ark., 1990, Mitelman ve ark., 2007).

Bu bileşiklerin kristal yapısındaki bazı katyonların katılma veya değiştirilme olasılıkları nedeniyle yeni özellikler ortaya çıkmış, bu malzemelerin elektrokimyasal özelliklerine dayanarak farklı uygulama alanları meydana gelmiştir. Örneğin çevrel fazlar katot malzemesi olarak umut verici bir malzeme olarak görünmekte ve yakın bir zamanda batarya uygulamalarında kullanılabilecekleri düşünülmektedir. Çevrel fazların sülfid, selenit ve tellürit yapıları ile ilgili yeni uygulama alanları son zamanlarda araştırılmaktadır. Literatürde çevrel fazlarla ilgili çok fazla teorik çalışma bulunmamaktadır. Kaewmaraya ve arkadaşları (Kaewmaraya ve ark., 2014).  $Mg_2Mo_6S_8$ 'in elektronik band yapısını teorik olarak hesaplayarak indirek band aralığına sahip olduğunu bulmuşlardır. McGuire ve arkadaşları ise (McGuire ve ark., 2006).  $Cu_4Mo_6Se_8$  çevrel fazını hem deneysel hem de teorik olarak incelemişlerdir ve  $Cu_4Mo_6Se_8$  çevrel fazının metalik özellik gösterdiğini bulmuşlardır.

### 1.5 Çevrel Fazların Yapısal Özellikleri

Çevrel fazların, hegzagonal rombik simetri ile karakterizasyonu yapılırken, geçiş metali elemanları küçük katyonlar halinde bulunduğu üç eksenli deformasyon ya da gelişmiş küme topluluğu halinde bir yapısı vardır (J.K. Burdett ve ark., 1982). Bu fazlar, bir  $Mo_6X_8$  küme hücresi yığını halinde tanımlanabilir ve hücrelerin her biri hafifçe bükülmüş bir küp şeklindedir (M.L. Agiorgousis ve ark., 2018). Yapının köşelerinde kalkojen atomları ve merkezinde ise molibden atomları yer almaktadır. Tüm molibden atomları ve altı kalkojen atomu 6f konumlarında, diğer iki kalkojen grubu atomu ise üç eksenli ekseninde 2d konumlarında yer almaktadır (J.K. Burdett ve ark., 1982).  $Mo_6$  oktahedral kümesindeki her bir Molibden atomu, beş kalkojen grubu atomu ile çevrilidir ve bir kare piramit çevresini oluşturmaktadır (J.K. Burdett ve ark., 1982).

Çevrel fazın açık çerçeve ve bağlantılı kanallara sahip kristal yapısı, yüksek katyon hareketliliğine sahip misafir katyonların araya girmesini kolaylaştırmaktadır( E. Levi ve ark., 2009). Her Mo<sub>6</sub> kümesi, katyon eklemeyi karşılamak için dört adede kadar elektron kabul edebilmektedir.

Yüksek elektronik iletkenlik ile birleştirilen bu kristal yapı özellikleri, çevrel faz bileşiklerini şarj edilebilir pil katot malzemeleri olarak uygun adaylar haline getirmesini sağlamaktadır (F. Malchik ve ark., 2019).

Çevrel fazların kristal yapıları çok esnek olup üçlü fazın tüm bileşenleri çoklu elemanlarla değiştirilebilmektedir( J.K. Burdett ve ark., 1982).

Çevrel faz bileşiklerinin elektronik yapısı ayrıca yük taşıma ve ara maddelerle bağlanma enerjisi gibi katalitik özellikleri, yabancı iyon interkalasyonu, katyon ve anyon ikamesi ile ayarlanabilir bir yapıya sahip olacak kadar üst düzeydedir( J.K. Burdett ve ark., 1982). Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub> birimlerinin bağlantısı, zayıf metal-metal kümeler arası etkileşimlere izin veren kısa Mo-Mo mesafelerine kolaylıkla yol açmaktadır( O. Peña ve ark., 2015). Metal atomları tarafından doldurulabilen ve içinde metallerin barınabileceği "serbest" boşluklar, üçlü bileşikleri M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>'i (0 <x< 4) ortaya çıkarılabilmektedir(O. Peña ve ark., 2015). Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub> küme birimlerindeki moleküler orbital hesaplamalarının sonuçlarına göre, tüm bağlanma durumları Mo<sub>6</sub> küme birimi başına 24 e<sup>-</sup> tarafından doldurulmuştur(O.Peña ve ark., 2015). Bant yapısı hesaplamaları, söz konusu elektron sayısında bir bant aralığının varlığını ortaya koymaktadır. Kalkojen X'e -2'lik bir oksidasyon durumu verilebilir (O. Peña ve ark., 2015).

## 1.6 Çevrel Fazların Uygulamaları

Çevrel fazlarının kristal yapıları, boyutları büyük ölçüde değişebilen ve Pb gibi büyük atomlardan Cu gibi küçük atomlara kadar çok çeşitli atomlar içerebilen boşluklar sunmaktadır (Caillat ve ark.,1999). Çevrel fazlar gelişmiş yük aktarma, optoelektronik, elektrokimyasal, fizikokimyasal özellikleri değiştirilerek istenilen katalitik uygulamada kullanılabilir. Çok fazla aktif bölgelerin bulunması, foto-uyarım için değerlik bandında elektronların yoğun bulunması gibi özellikleri nedeniyle fotokatalitik uygulamalarda kullanılmak için potansiyel adaylar olarak gösterilmiştir (Sukhanova ve ark.,2023).

Fotovoltaik, batarya malzemesi gibi birçok uygulaması literatürde çalışılmış ve özgün yapısı sayesinde kullanıldığı her alanda yüksek aktivite göstermiştir (Caillat ve ark.,1999). Daha birçok farklı alanda çevrel fazla ilgili çalışmalar karşımıza çıkmaktadır. Kısaca örnekler verilirse; çevrel fazlar yeni nesil pil malzemeleri üretiminde, (Karakış, M. 2021). hidrojen üretimi, (Jiang ve ark., 2016).

Çevrel fazlı nanoküplerin sentezi, (Cheng ve ark., 2014). Hidrode sülfürizasyon katalizi, (Mc Carty ve ark., 1985). Çevrel faz  $Mo_6S_8$  nanoküplere çevrilebilir çinko iyon piller (Cheng ve ark., 2016). Daha birçok alanda kullanılan çevrel faz çalışmaları karşımıza çıkmaktadır. Çevrel faz yapısına sahip maddeler birçok farklı uygulamada kullanılmasına rağmen üretimleri ya da oluşumları sırasında yüksek enerjiye ihtiyaç duymaktadır ve çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda ve kontrollü atmosferlerde sentezlenmektedirler. Sentezler sırasında kullanılan kalkojen malzemelerin ortamdaki uzaklaşarak çevrel sentezlerin oluşumunda katkı sağlayamayıp ortamdaki gittiği için yoğunlukla atmosfer kontrollü tüp fırınlarda yüksek sıcaklıklarda sentezler yapıldığından bu sentezler için kullanılacak yegane yöntem katı hal sentez yöntemidir.

### **1.7 Katı-hal sentez yöntemi**

Kompozisyon değişimine bağlı olarak elde edilebilen maddeler, enerji başta olmak üzere birçok farklı uygulamada yüksek performanslı ürünlerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Günümüz literatürlerinde kullanımı çokça rapor edilen kalkojenitlerin farklı şekil ve kompozisyonlarda üretilmesi, üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ve optimize edilmesi de büyük öneme sahiptir. Son yıllarda çokça raporda kullanımından bahsedilen kalkojenit malzeme gruplarından birisi de çevrel fazlardır. Çevrel faz yapısındaki bileşikler diğer birçok farklı uygulamadan daha üstün sayılabilecek özelliklerinden dolayı geleceğin umut vaat eden maddeleri arasında gösterilmektedir. Bu sebepten dolayı son dönemlerde çevrel yapılar üzerindeki araştırmalarda artışlar meydana gelmiştir. Ancak bu artışın çoğunlukla sülfür ihtiva eden bileşiklerle belirli sınırlarda kalmış olması ve selenyum ihtiva eden yapıların üretimine yönelik literatürde sadece birkaç çalışma olması bu konuda ciddi manada bilgi birikimi ihtiyacı olduğuna kanaat getirilmektedir. Bununla birlikte literatürde kullanılan çevrel faz yapısında, genel olarak ilk katyon olarak bakır, ikinci katyon olarak molibden ve üçüncü anyon olarak ise sülfür kullanılmaktadır.

Ancak bu faz yapısında ilk katyon için birçok farklı element (Nikel, Kobalt, Demir ve Mangane) ilave etmek teorik olarak mümkündür ( $X_2Mo_6Se_8$ ). Enerji uygulamalarında bahsi geçen selenyum bazlı kalkojenitli yapıların, Platin (Pt) gibi nadir bulunan ve pahalı elementlere alternatif olarak kullanılabilmesi ve sağlığa zararlı elementler içermemesi yönüyle de önemli bir yere sahiptir. Doğada bol bulunan elementler içeren ve Pt'ye nazaran daha ekonomik sayılabilecek selenyum temelli çevrel fazlar, daha önce sülfür temelli çevrel fazlarda raporlandığı şekilde deneysel olarak sentezlenebilecek ve enerji uygulamalarında kullanılabilir niteliktedir. Bu maddelerin oluşumları için yüksek sıcaklık ve kontrollü atmosfer gerekmektedir. Bu kapsamda kullanılabilir yegâne yöntem ise katı-hal sentez yöntemidir. Katı-hal sentez yöntemi diğer sentez yöntemlerine kıyasla birçok avantaja sahiptir. Bu yöntemin avantajları arasında, yüksek saflıkta başlangıç maddeleri gerektirmemesi ve kolay bulunuyor olması, kolay bir prosese sahip olması, büyük miktarlarda üretim için elverişli olması gibi özellikler sayılabilmektedir. Başlangıçta çözücü kullanılmaması üretim maliyetlerini düşürmekte bu sebeple katı hal yönteminin endüstride kullanımı gittikçe artmaktadır (Şekil 1.). Bununla birlikte çözücü kullanılmaması reaksiyon sonunda atık oluşumunu engellemekte bu da bu yöntemi çevreye daha da duyarlı bir yöntem olarak öne çıkarmaktadır.



Şekil 1.1. Katı hal sentezlerin yapıldığı atmosfer kontrollü tüp-fırın.

Tez kapsamında  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ve  $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  kompozisyon yapısına sahip çevrel fazlar katı-hal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezleri takiben XRD, SEM, TEM, EDX, elementel haritalama teknikleri ile malzemelerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Seleno-çevrel fazların sentez parametrelerinin optimize edilerek sentezler tekrarlanabilir hale getirilmiştir.





## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Çevrel fazların üretim yöntemleri

Tez çalışmasında çevrel fazlar katı-hal (solid-state) yöntemi ile sentezlenmiş ve ileri karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, başlangıç maddelerinin karıştırılması ve yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmesi ilkesine dayanmaktadır. Bu işlem sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli konu ısıtma ve soğutma hızlarının kontrol edilmesidir. Katı hal reaksiyonlarına içerisinde herhangi bir çözücü kullanılmaması nedeniyle kuru ortam reaksiyonu da denilmektedir. Bu yöntemde, reaksiyon ajanlarının çözücü olmadan reaksiyona girmesine olanak sağlanırken, katı hal olmayan reaksiyonlarda ise reaksiyon ajanları çözücü içerisinde yer alarak reaksiyonu başlatmaktadırlar. Bu nedenle diğer sentez yöntemlerine göre daha çevreci bir yöntem olarak görülmektedir. Bu kapsamda, sentezlenen çevrel fazlar refrakter metal temelli kalkojenit malzemeler olduğu için çevrel faz yapısı ve benzeri yapıların literatür bilgisi aşağıda detaylandırılarak verilmiştir.

Literatür çalışmaları dikkatlice incelendiğinde seleno çevrel faz üretimlerine ait çalışmaların oldukça kısıtlı olduğu görülmektedir. Ancak literatürde sülfür temelli çevrel faz yapıları konusunda birçok çalışma olduğundan, literatür bilgisi öncelikle sülfür temelli yapılar temelinde verilmiştir. Örneğin, Friedt ve ark. 1981 ve 1984 yılında yaptıkları çalışmada çevrel-faz bileşiği  $FeMo_6S_8$ 'in manyetik ve yapısal özelliklerini karakterize etmişlerdir.  $100^\circ K$  sıcaklığında bileşiğin rombohedral yapıdan triklinik yapıya dönüştüğü, bununla birlikte manyetik dönüşümün yaklaşık  $40^\circ K$  anti-ferromanyetik geçiş oluştuğunu rapor etmişlerdir (Friedt ve ark., 1981, 1984). Diğer bir çalışmada  $FeMo_6Se_8$  çevrel fazının yine manyetik özellikleri incelenerek literatüre sunulmuştur. Ölçümler sonucu,  $54$  ile  $72^\circ K$  arasında homojen olmayan bir manyetik geçişi gösterdiğini rapor etmişlerdir (Takabatake ve ark., 1983).

Başka bir çalışmada H.G. Zarate ve arkadaşları  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  ve  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  çevrel faz yapısına sahip maddeleri sentezleyerek elektrokimyasal performansını incelemişlerdir. Bu çalışmada,  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  ve  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  çevrel fazlarını yeniden şarj edilebilir magnezyum piller için umut verici katotlar olabileceği sonucuna varılmıştır (Schachinger ve ark., 1986).

Uchi ve arkadaşları çalışmalarında, nikel-molibden sülfid  $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.9}$  (NiCP) maddesini lityum pillerin katodu olarak test etmişlerdir.

Sonuç olarak, NiCP katotları mükemmel deşarj-şarj döngüsü özellikleri göstermiştir. 1.5-2.7V arasında yapılan derin döngü testinde, 200 döngüden sonra bile ilk deşarj kapasitesinin %50'sinden fazlası korunduğu rapor edilmiştir (Uchida ve ark., 1990).

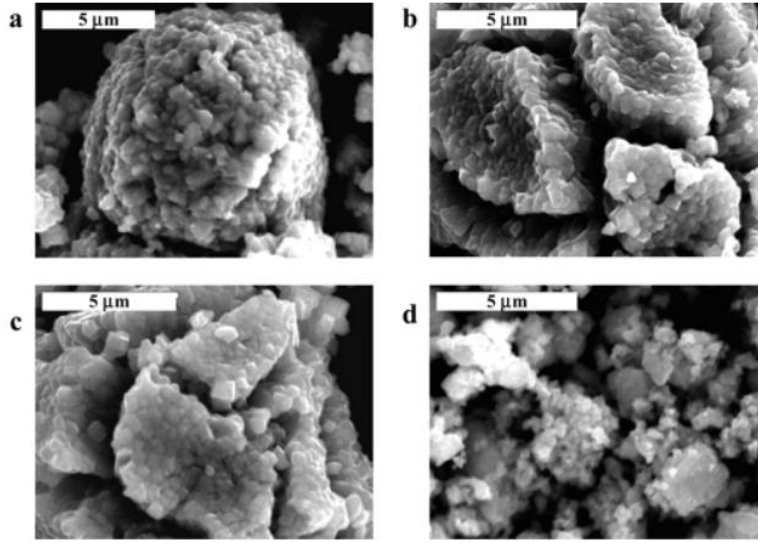
Çevrel faz yapısına sahip ancak ilk katyonun değişken olduğu bir çalışma ise Roche ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Roche ve ark. yaptıkları çalışmada  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$  (M= Ti, Cr, Fe, Ni) malzemelerini sentezleyip kristal yapılarını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre  $\text{TiMo}_6\text{Se}_8$ ' yapısının yarı iletken, diğerlerinin manyetik metaller olduğu sonucuna varmışlardır (Roche ve ark., 1999).

Lemee ve arkadaşları 1999 yılında yaptıkları çalışmada  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 'in ince filmlerini darbeli lazer biriktirme yöntemi ile elde etmişlerdir. Bu çalışmada ilk kez, sentez koşullarına bağlı olarak,  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  filmleri epitaksiyel büyütme ile elde edilmiştir. Bununla beraber darbeli lazer biriktirme ile büyütülen filmlerin yüksek kalitede olduğunu da bu çalışmada ilk defa rapor edilmiştir (Lemée ve ark., 1999).

Levi ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları çalışmada,  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  çevrel fazının şarj edilebilir Mg pillerde bir katot malzemesi olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Bu çalışmada çevrel fazlar, kuartz tüp içerisinde 3 adımlı ısıtma işlemi uygulanarak uzun sürelerde elde edilebilmiştir. Bu malzemeyle hızlı Mg ekleme kinetiği elde etmek için, parçacık boyutu öğütme yoluyla mikrometre altı ölçeğe düşürülmüştür. Öğütme sırasında CPs'de olağandışı bir istikrarsızlık keşfedilmiştir, bu da elektrot kapasitesinde ciddi bir düşüşe yol açmıştır. Bu mekanik kararsızlığın mekanizması XRD, SEM ve XPS ile araştırılmıştır. Öğütmenin yalnızca ilk kristal yapının olağandışı haliyle değil, aynı zamanda  $\text{Cu}^+$  iyonlarının CPs'den kısmen uzaklaştırılmasıyla ve bunların metalik bakıra dönüşmesiyle sonuçlandığı rapor edilmiştir (Levi ve ark., 2002).

Lancry ve arkadaşları 2004 yılında yaptıkları çalışmada şarj edilebilir Mg piller için  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  katotlarının performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Amaçlanan  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  bileşimine sahip çevrel faz, sızdırmaz bir kuvars tüp içinde ve farklı sıcaklıklarda sentezlenmiştir.  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  'in ve süzölmüş malzemelerin morfolojileri SEM ile incelenmiştir (Şekil 2.1.). Mg piller için  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  katotlarının performansı üzerindeki etkisi, XRD, XPS ve elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

Elde edilen XRD, XPS ve elektrokimyasal yöntemlerin sonuçlarından, bu elektrotlardan Mg'nin elektrokimyasal ekstraksiyonu oda sıcaklığında tamamlanamaz, bu da birinci ve sonraki döngüler arasında kapasite kaybına neden olur. Yüksek sıcaklıklarda yapılan elektrokimyasal deneyler, kapasite kaybının liç işlemi veya herhangi bir yan reaksiyonla ilgili olmadığını, çevrel fazından Mg ekstraksiyonundaki içsel kinetik problemten kaynaklandığını ortaya koymaktadır.  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 'de Cu'nun çözülmesi ve kullanılan Mg piller'de ürünlerin elektrokimyasal performansı üzerindeki etkisini incelemek için kullanıldığı rapor edilmiştir (Lancry ve ark., 2004).

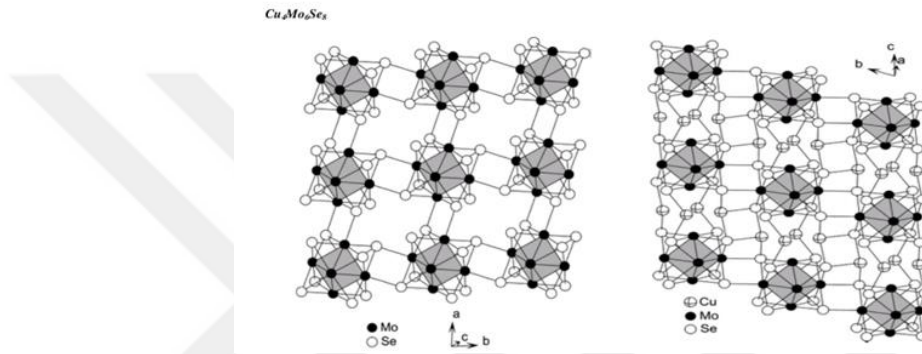


**Şekil 2.1.** Farklı reaksiyonlar sonucunda elde edilen süzölmüş materyallerin SEM mikrografları.

Lancry ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları bir diğer çalışmada ise  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ 'in, şarj edilebilir magnezyum piller için mükemmel bir katot malzemesi olabileceğini vurgulamışlardır. Bu çalışmada  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  çevrel fazı stokiyometrik miktarlardaki element karışımı bir kuvars ampul içinde vakum altında ve  $1100^\circ\text{C}$ 'de sentezlenmiştir.

Amaçlanan  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  bileşimine sahip çevrel fazı, MSS (erimiş tuz sentezi) aracılığıyla sentezlenmiştir. Sentez ve liç ürünlerini karakterize edilmiş ve karakterizasyon sonuçlarına göre, MSS ve katı hal sentezi ile elde edilen ürünlerin bileşiminin ve elektrokimyasal davranışının aynı olduğu rapor edilmiştir (Lancry ve ark., 2006). Bir diğer çalışmada McGuire ve arkadaşları  $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{Se}_8$  faz yapısının sentezini ortaya koymuşlardır.  $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{Se}_8$  'in kristal yapısı verilmiştir (Şekil 2.2.). Çalışma kapsamında interklasyon yöntemi ile  $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{Se}_8$  elde edilmiştir.

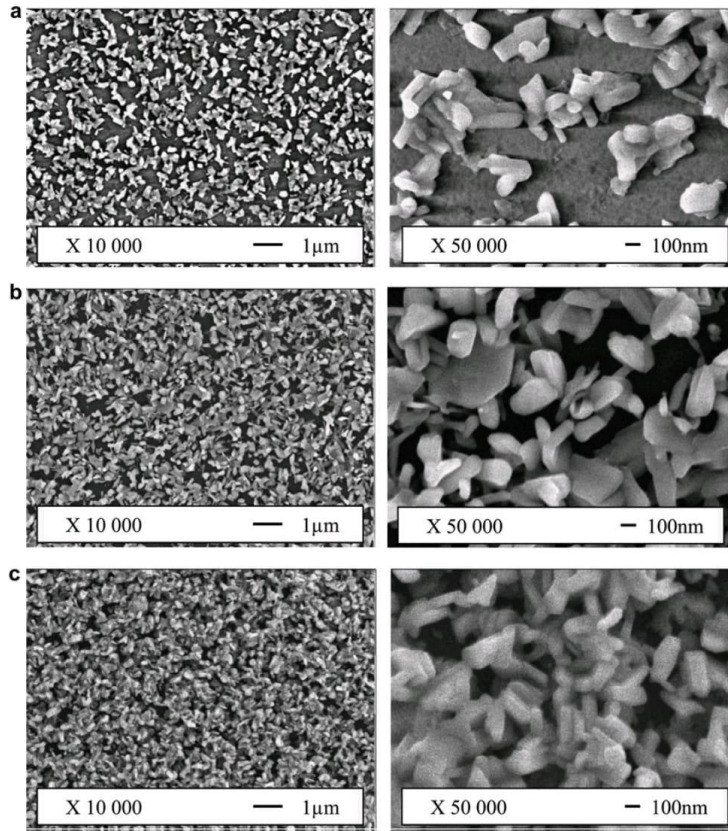
Elde edilen bu maddenin triklinik kristal yapısında olduğu ve metalik karakter sergilediği rapor edilmiştir (McGuire ve ark.,2006).



**Şekil 2.2.**  $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{Se}_8$  yapısını oluşturan  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  birim tabakalarının görünümü.

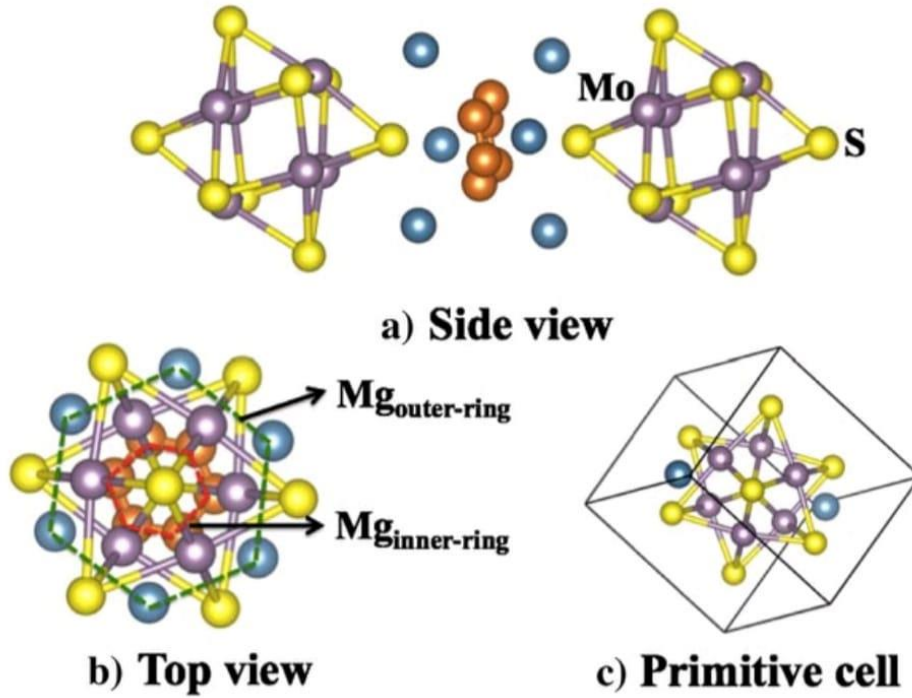
Çevrel faz maddelerin üretimleri üzerine farklı bir sentez tekniği Gershinsky ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır. Bu çalışmada  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{T}_8$  üretimi için ilk kez kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi (SHS) uygulamışlardır. Reaksiyonlarda stokiyometrik olarak alınan başlangıç maddeleri kullanılmış ve sentez yüksek sıcaklıkta ( $1000^\circ\text{C}$ 'de) gerçekleştirilmiştir. Yanma, kuvars tüplerde veya vakum altında gerçekleştirilmiştir. Yanma ürünleri elemental yüksek saflıktaki tozlardan elde edilmiştir. Sentezler sonucunda elde edilen çevrel faz maddenin morfolojisi, element içeriği ve yapısı TEM, HRTEM ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX noktası) gibi temel analiz teknikleri ile incelenmiştir. Çıkan sonuçlarda parçacık boyutları, Pb için 2–15 mm, Mn için 8–35 mm ve MnS için 1–2 mm olarak ölçülmüştür (Gershinsky ve ark., 2012).

Boursicot ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada ise  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  çevrel fazını toz ve ince film olarak amonyum heptamolibdat ve bakır nitrat başlangıç maddelerinin kullanılması ile sentezlenmiştir. Bu çalışmada, sentez koşullarının optimize edilmesi için 3 aşamalı ısıl işlem döngüsü (kalsinasyon, sülfürizasyon ve indirgeme) kullanılmış ve sıcaklık/süre'nin elde edilen maddelerin faz yapıları üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 2.3). Bu çalışma sonucunda çok katmanlı kaplama ile yoğun ve homojen ince filmlerin elde edildiği ve toz parçacıkların süper iletken davranış sergilediği rapor edilmiştir (Boursicot ve ark., 2012).



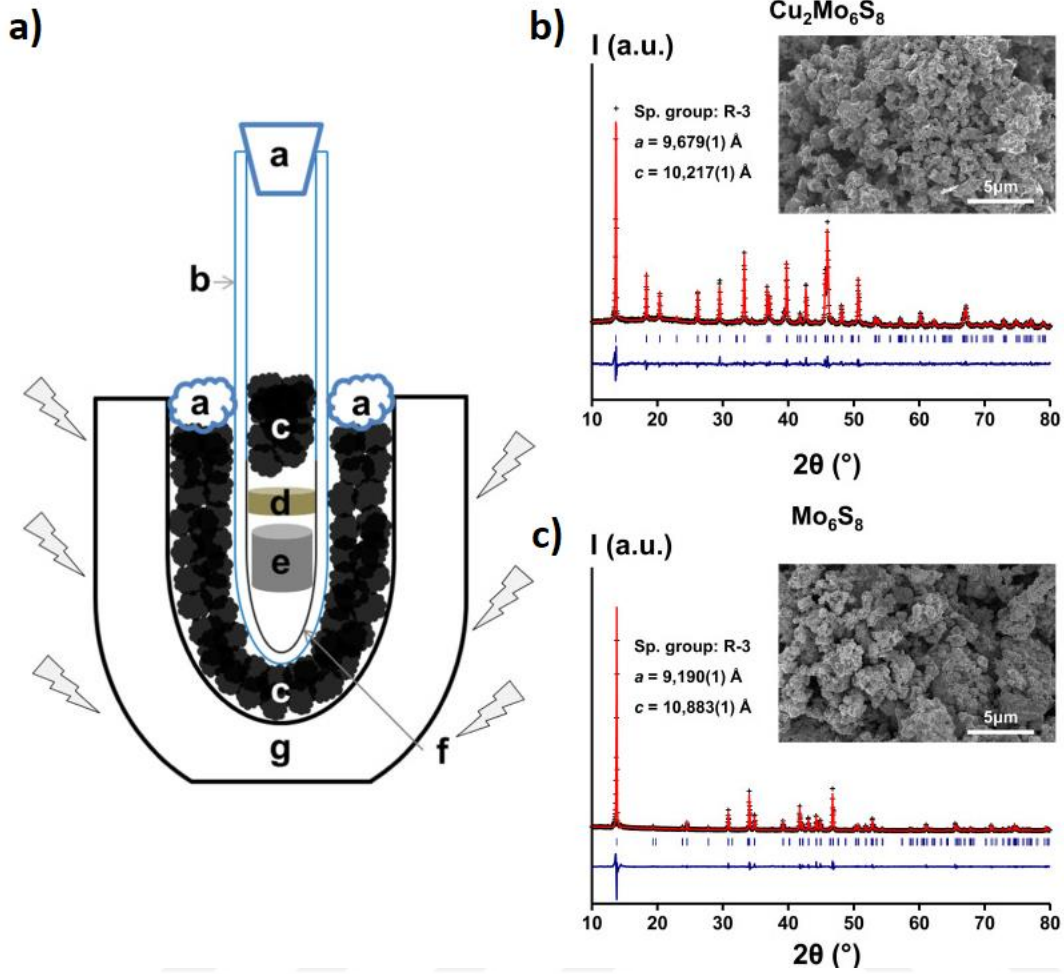
**Şekil 2.3.** (a) 450 °C 3 saat (1 kat), (b) 400 °C 3 saat (1 kat) ve (c) 400 °C'de 3 saat kalsine edilen filmlerin SEM görüntüleri.

Kaewmaraya ve arkadaşları yeşil pil katot malzemesinin elektronik yapısı ve iyonik difüzyonu  $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  hakkında yaptıkları çalışmada yeniden şarj edilebilir magnezyum pillerde kullanılmaya aday bir malzeme olan  $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  'in kristal ve elektronik yapıları hesaplamışlardır (Şekil 2.4.). Sonuç olarak triklinik bir geometride kristalleştiğini ve dolaylı bant aralığına sahip bir yarı iletken olduğu rapor edilmiştir (Kaewmaraya ve ark.,2014).



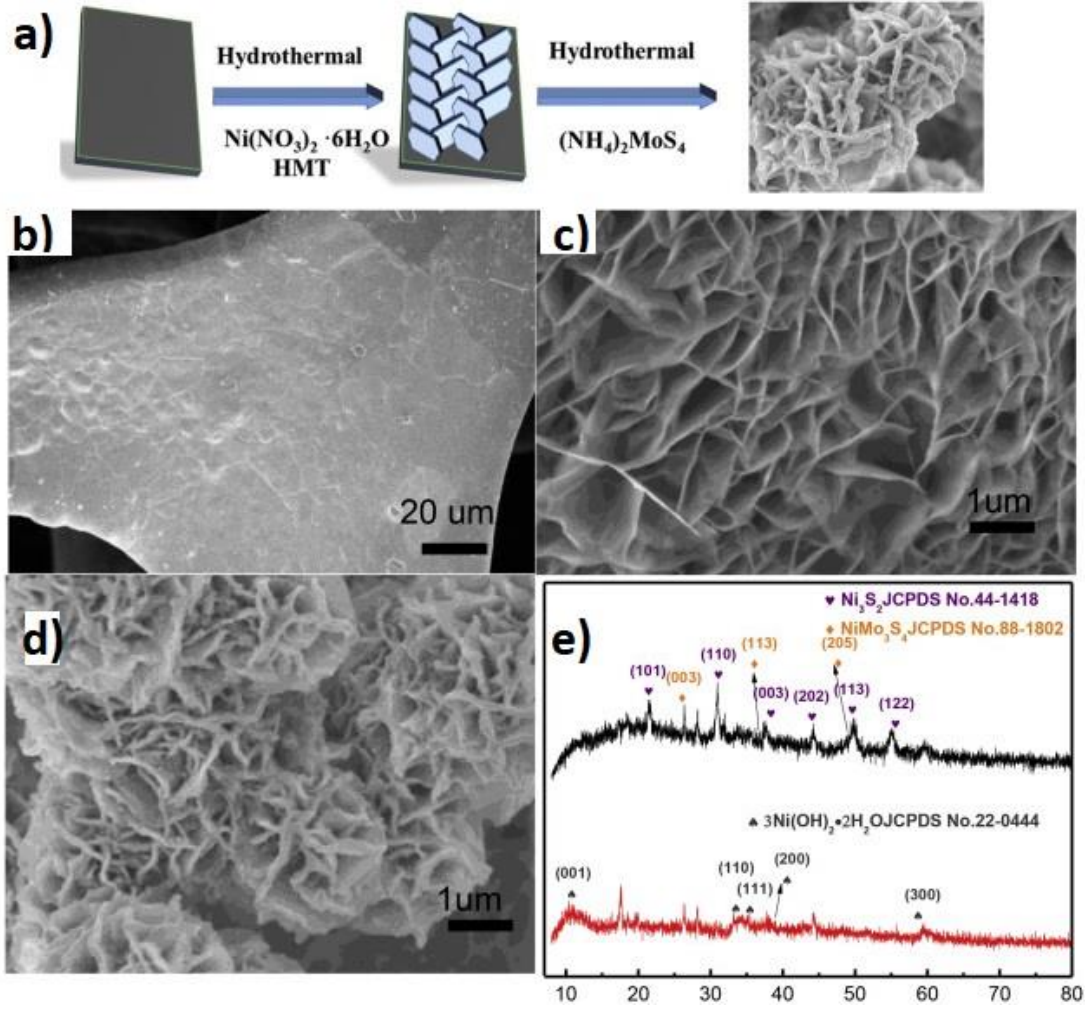
**Şekil 2.4.**  $Mg_2Mo_6Se_8$  kristal yapısı (a) Mg atomlarının  $Mo_6Se_8$  kafesleri arasına yerleştirilebildiği yandan görünümü (b) üstten görünümü ve (c) temsili hücre yapısı

Çevrel fazla yapılan çalışmalar genişledikçe birçok farklı deneysel çalışmalar ortaya konulmaya devam etmişlerdir. Bu çalışmaların birinde; Fabrizio ve arkadaşları üçlü çevrel  $Cu_2Mo_6Se_8$  yapısını hızlı ve düşük maliyetli mikrodalga sentezi ile elde etmişlerdir. Çalışmada başlangıç maddeleri stokiyometrik oranlarda alındıktan sonra hazneye yerleştirilmiş 400 s ve 1200 W güç uygulanarak çevrel fazlar elde edilmiştir. Elde edilen çevrel fazlar öğütülerek tekrar toz haline getirilmiş ve HCl ile yıkanarak bakırın ortamdaki uzaklaşması sağlanmıştır. Bu çalışmaya ait reaksiyon düzeneği ve XRD analiz sonuçları aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 2.5.). Sonuçlardan, saf çevrel faz yapısına sahip  $Mo_6S_8$ 'in mikropartiküller şeklinde elde edildiği görülmektedir (Fabrizio ve ark.,2016).



**Şekil 2.5.** a) Mikrodalga destekli sentezin şematik gösterimi, b) Mikrodalga senteziyle elde edilen  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 'in XRD deseni ve c) ikili faz  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  XRD deseni ve SEM görüntüsü.

Wu ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada ise,  $\text{NiMo}_3\text{S}_4/\text{Ni}_3\text{S}_2$  kompozit yapısı ara yüzeylerinin hidrojen verimlerinin incelenmesi için sentezlemiştir. Etkili katalizör olarak tanımlanan bu maddeler, basit denilebilecek solvotermal işlem yoluyla ve nikel köpükler üzerinde elde edilmiştir. Elde ettikleri sonuçlardan  $\text{NiMo}_3\text{S}_4/\text{Ni}_3\text{S}_2$  katalizörün pul benzeri şekillerde olduğu ve iyi kristalleştikleri anlaşılmıştır (Wu ve ark., 2017). Bu çalışmaya ait üretim yöntemi, SEM ve XRD analiz sonuçları aşağıdaki şekilde (Şekil 2.6) verilmiştir.

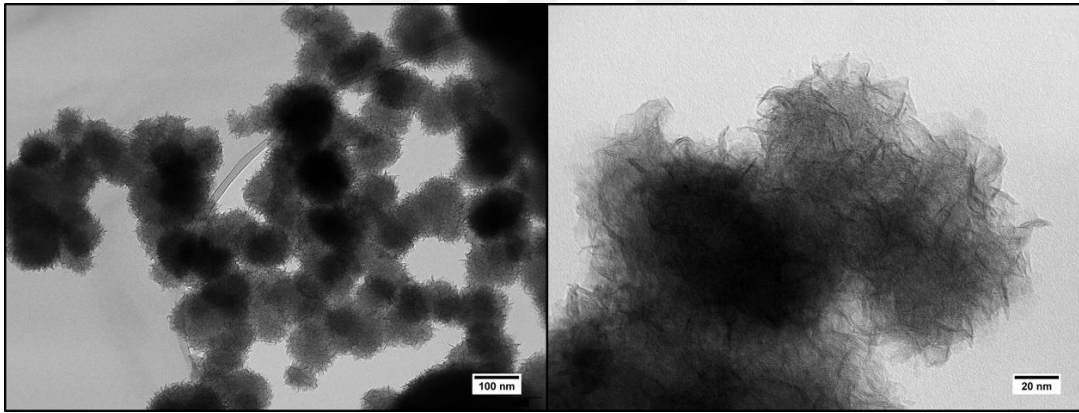


**Şekil 2.6.** Wu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya ait üretim yöntemi, SEM ve XRD analiz sonuçları.

Saha ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{T}_8$  ( $\text{T}=\text{S}, \text{Se}$ ) çevrel fazların (CP) sentezini, molibden ve metal kalkojenitlerin stokiometrik olarak alınması, bu karışımının yüksek enerjili mekanik öğütülmesi (HEMM) ve ardından yüksek sıcaklıklarda (714–1.273 K) ısıl işlem uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. HEMM yaklaşımı kullanılarak ilk kez sülfür ve selenyum içeren üçlü çevrel fazlar sentezlenmiştir. Öğütme ve ısıl işlem sonrası elde edilen XRD analiz sonucunda %96–%98 oranlarında çevrel faz elde edildiği rapor edilmiştir. Bu işlemleri takiben asit işlemi ile bakır ortamdaki uzaklaştırılmış ve ikili CP'ler elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda, üretilen CP'lerin geleneksel katı hal sentez yollarıyla üretilen CP'lerle karşılaştırılabilir elektrokimyasal performans sergilediğini ve dolayısıyla bu basit yaklaşımın potansiyelini doğruladığı rapor edilmiştir (Saha ve ark., 2017).

Çevrel fazların üretimi üzerine gerçekleştirilen başka bir çalışmada Xiaodan Hong ve arkadaşları yüksek verimliliğe sahip iğne yaprağı benzeri  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  filmler bakır plakalar üzerinde hidrotermal yöntem ile büyütülerek elde edilmiştir. Elde edilen filmler metilen mavisinin bozundurulmasında kullanılmıştır. Bu kapsamda sentezlenen çevrel fazın performansı  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nanotelleri ile kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çevrel faz maddesinin  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'ye göre daha etkin bir fotokatalitik performans gösterdiği raporlanmıştır (Hong ve ark., 2018).

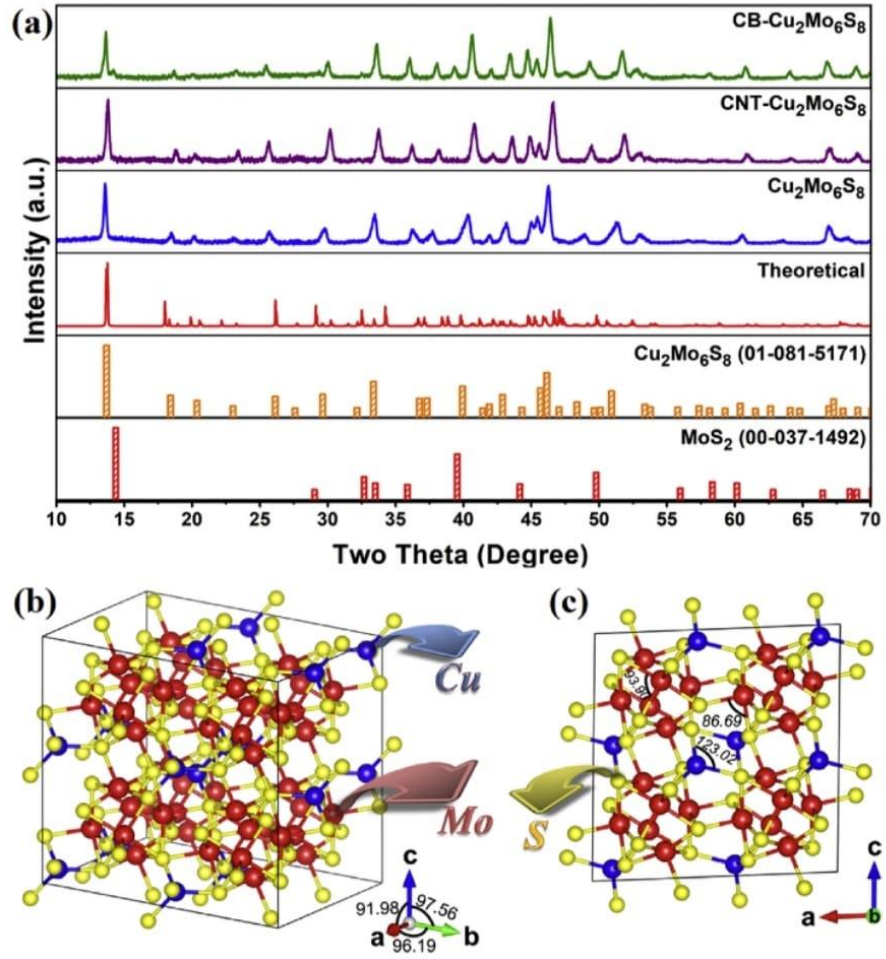
Son yıllarda çevrel fazların üretimi üzerine yapılan bir çalışmada Strachan ve arkadaşları nano yapıya sahip çevrel fazı sentetik bir yaklaşımla ürettiklerini rapor etmişlerdir. Bu çalışmada, öncelikle çözünür öncüye bakır eklenmiş ve ardından elde edilen karışım indirgeyici bir atmosfer altında  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıl işleme tabi tutularak  $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  çevrel fazı elde edilmiştir. Sentez çalışması sonucu ortaya çıkan çevrel faz malzeme spektroskopik, mikroskopik ve elektrokimyasal teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen parçacıkların boyutunun  $<100\text{ nm}$  olduğu TEM analizleri ile ortaya konulmuştur. Bu çalışmaya ait TEM görüntüleri (Şekil 2.7'de) verilmiştir (Strachan ve ark., 2021).



**Şekil 2.7.** Farklı büyütmelerde  $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{MoS}_4$ 'ün (IL- $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) solvotermal indirgenme ürününün TEM görüntüleri.

Karanfil ve arkadaşları 2022 yılında yaptıkları çalışmada ise farklı karbon kaynaklarının çevrel faz oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sentezlerde başlangıç maddesi olarak  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  ve elementel sülfür kullanılmış ve sentez ortamlarına ayrı ayrı farklı özellikteki karbon kaynakları (karbon nanotüp (CNT) ve karbon karası tozu (CB)) eklenmiştir. Bu şekilde ilk elde edilen karışım üzerine bir dizi sentez hazırlık işlemi uygulanmış ve nihai olarak elde edilen karışım  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat vakumlu tüp fırında sinterlenmiştir.

Sentezler sonucu elde edilen parçacıklar, optik, yapısal, mikroskopik ve elementel analizlerle karakterize edilmiştir (Şekil 2.8.). Elde edilen sonuçlara göre, molibden kalkojenitlerdeki katalitik aktivitenin  $\text{CNT-Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8 < \text{CB-Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8 < \text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  yolunu izlediği rapor edilmiştir (Karanfil ve ark.,2022).



Şekil 2.8. Karanfil ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma sonu elde edilen maddelerin kıyaslamalı XRD analiz sonuçları ve  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 'in üç boyutlu kristal yapı gösterimi.



### **3.MATERYAL VE METOT**

#### **3.1. Kimyasallar**

- $\text{CuCl}_2$  (saflık: %99,9),
- $\text{FeCl}_2$  (saflık: %99,9),
- MWCNT (Çok duvarlı karbon nanotüp),
- Dimetilformamid (DMF) (saflık: %99),
- Molibdenyum Selenit (saflık: %99,9),
- Tungsten Selenit (saflık: %99,8).

#### **3.1.1. Kullanılan cihazlar**

- Kristal yapı ve faz analizleri analizleri için Bruker Advance D8 model X-ışınları kırınımı cihazı (XRD)
- Morfolojik analizler için geçirimli elektron mikroskobu (TEM)
- Morfoloji ve elementel haritalama analizleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM)
- Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kompozisyon değerleri
- Optik analizler için ise Biochrom Libra S22 model absorpsiyon spektrofotometresi (UV-Vis) cihazı kullanılmıştır.

#### **3.1.2. Seleno çevrel faz üretim sentez ve karakterizasyon çalışmaları**

Öncelikle molibden temelli çevrel fazlarının ( $\text{CuMo}_6\text{Se}_8/\text{C}$ ,  $\text{FeMo}_6\text{Se}_8/\text{C}$ ) sentezleri ve sentez parametrelerinin optimizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Optimizasyon çalışmaları literatürle ve daha önce yaptığımız çalışmalarla uyumlu olacak şekilde bakır ihtiva eden çevrel faz sentezleri ile başlatılmıştır. Çevrel faz maddeler projede

önerildiği üzere katı-hal yöntemi ve atmosfer kontrollü tüp fırın yardımı ile üretilmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda farklı üretim şartlarında denemeler gerçekleştirilerek birçok optimizasyon çalışmaları yapılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır.

Tez çalışması kapsamında uygulanan ana prosedür şu şekildedir; 1.75 mmol demir veya 0.5 mmol bakır klorür, 0.75 mmol MoSe<sub>2</sub> ve 9.6 mg MWCNT bir havan içerisine alınarak homojen bir yapı elde edilene kadar yaklaşık yarım saat boyunca iyice karıştırılır. Karıştırma işlemini takiben elde edilen malzemenin daha homojen bir yapıya sahip olması için, malzememiz pres kalıplarına alınacak ve 8 tonluk bir kuvvet uygulanarak 1 dakika boyunca presleme işlemi uygulanır. Presleme işleminin ardından malzemeler atmosfer kontrollü tüp fırın içerisine alınacak ve bu şekilde ön hazırlığı yapılan Fe-Mo-Se numunesi oda sıcaklığından 5°C/dk artış hızı ile 1000°C sıcaklığa ısıtılarak ve bu sıcaklıkta 48 saat boyunca ısıtılma tabii tutularak istenen nihai kristal yapı elde edilmeye çalışılmıştır. Bununla beraber tez kapsamında uygulanan optimizasyon sentez çalışmaları Tablo 1’de özet olarak verilmiştir.

**Çizelge 1.** Seleno Çevrel Faz üretimine ait sentez denemelerini gösteren tablo

MALZEME	ÜRETİM KOŞULLARI	SICAKLIK & SÜRE	OLUŞUMLAR
1.Deneme/ Cu <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	Başlangıç maddelerinin aynı anda öğütülmesi/DMF	1000°C/24 saat	MoO <sub>2</sub> + MoSe <sub>2</sub>
2.Deneme/ Cu <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	Başlangıç maddelerinin aynı anda öğütülmesi/DMF Farklı oranlarda CuCl <sub>2</sub> , 0.75 toz Mo ve 1 mmol difenil diselenit	1000°C/24 saat	Mo <sub>2</sub> C
3.Deneme/ Cu <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	Başlangıç maddelerinin aynı anda öğütülmesi/DMF,Amonyum molibdat, Farklı oranlarda CuCl <sub>2</sub>	1000°C/24 saat	Mo <sub>2</sub> C + MoO <sub>2</sub>
4.Deneme/ Cu <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	Başlangıç maddelerinin aynı anda öğütülmesi/DMF Sentez sırasında selenyumca zengin bir atmosfer oluşturmak için ayrı bir krozede 1 mmol toz selenyum sentez ortamına bırakılmış ve yüksek sıcaklığın etkisiyle bu selenyum tozunun buharlaşması ve sentez ortamında selenyum buhar basıncını yükseltmesi beklenmiştir.	1000°C/24 saat	MoO <sub>2</sub> + MoSe <sub>2</sub>
5.Deneme/ Cu <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	Başlangıç maddelerinin aynı anda öğütülmesi/ DMF / Farklı oranlarda CuCl <sub>2</sub>	1000°C/48 saat	Cu <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>
6.Deneme/ Cu <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	Başlangıç maddelerinin aynı anda öğütülmesi/ DMF / Peletleme &		

	<p>presleme 1 ve 1.5 mmol olmak üzere iki farklı miktarda <math>\text{CuCl}_2</math></p> <p><b>İlkinde:</b> başlangıç maddelerine ilave olarak 1 mmol toz selenyum eklenerek peletleme yapılmış,</p> <p><b>İkincisinde</b> ise peletlenmiş malzemelerin üzerine TOP içerisinde çözüldürülmüş 1 mmol toz selenyum damlatılarak parçacıkları daha iyi sarması amaçlanmıştır.</p>	1000°C/48 saat	$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8 + \text{MoSe}_2$
7.Deneme/ $\text{Co}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8, \text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ $\text{Mn}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8, \text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$	<p>Başlangıç maddelerinin aynı anda öğütülmesi/ DMF Diğer denemelerden farklı olarak oluşum için molibden kaynağının değiştirilmesinin 48 saatlik sentezin uygulandığı denemede başarılı olabileceği değerlendirilmesi yapılmış ve <math>\text{MoCl}_5</math> kullanılarak aynı şartlarda sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra karbon nanotüp etkisi ve DMF etkisi de bu çalışma kapsamında incelenmiştir.</p>	1000°C/48 saat	Çevrel faz oluşmuştur.
8.Deneme/ $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8, \text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$	<p>Başlangıç maddelerinin aynı anda öğütülmesi 0.5 mmol <math>\text{CuCl}_2</math>, 1 mmol toz Se, 0.75 mmol <math>\text{MoCl}_5</math>, MWCNT ve DMF etkisi</p>	1000°C/48 saat	$\text{MoO}_2$
9.Deneme/ $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8, \text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8,$ $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$	<p>Başlangıç maddelerinin aynı anda öğütülmesi İlave Bakır ve koloidal ön işlem (13 ml OLA içerisinde argon atmosferi altında karıştırılmış ve 120 °C'de 15 dk oksijenden arındırılma prosedürü uygulanmıştır)</p>	1000°C/48 saat	$\text{MoSe}_2$
10.Deneme/ CNT 2- $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , 2- $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , 1- $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , 1- $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$	<p>Başlangıç maddelerinin aynı anda öğütülmesi/ DMF / Pelet ve press var</p>	1000°C/48 saat	$\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$

Çizelge 1’de bahsedildiği üzere tez kapsamında gerçekleştirilen seleno çevrel faz üretim çalışmalarına öncelikle bakır ihtiva eden bileşik ile başlanmıştır. Bu sentezlerde daha önce sülfür ihtiva eden yapı optimizasyon sonuçları dikkate alınmış ve deneyler ilk olarak optimize sonuçların stokiyometrisi ve üretim sıcaklığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında ilk üretim denemesi sentez şartları aşağıda detaylıca verilmiştir.

**1. Deneme:** 0.5 mmol  $\text{CuCl}_2$ , 0.75 mmol elementel (toz) molibden, 1 mmol elementel (toz) selenyum ve 9.6 mg MWCNT bir havan içerisinde 15 dk öğütülerek homojen bir karışım elde edilmeye çalışılmıştır. Ardından hazırlanan toz karışım bir kuvars kroze içine alınmış ve üzerine 150  $\mu\text{l}$  DMF eklenerek spatül vasıtası ile karıştırılmıştır (Toz karışım üzerine DMF eklenmesinin sebebi, DMF'in bakırı çözmesi ve çözülmüş bakırın Mo ve Se parçacıklarını tamamen sarmasının hedeflenmesidir). Ardından bu karışım etüve atılarak 80 °C' de kurutulmaya bırakılmıştır. Bu şekilde parçacıklar üzerinde fazlardan kalabilecek DMF ortamdan uzaklaştırılmaya çalışılmış ve bileşim tanelerinin daha iyi temas ettirilmesi amaçlanmıştır. Bu işlemleri takiben, ön hazırlığı yapılan karışım, tüp fırına alınmış deneye hazır hale getirilmiştir. Ardından, fırın vakuma alınmış ve 4 °C/dk hızla, 1000 °C'ye ısıtılarak 24 saat boyunca sinterleme işlemine tabii tutulmuştur. Sentez tamamlandıktan sonra sentez denemesi gerçekleştirilen numune fırından çıkarılarak analizlere hazır hale getirilmiştir.

**2. Deneme:** Farklı oranlarda  $\text{CuCl}_2$ 'nin yanı sıra selenyum kaynağı da değiştirilmiştir. Başlangıç maddesi olarak (0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 mmol)  $\text{CuCl}_2$ , 0.75 elementel molibden ve 1 mmol difenil diselenit kullanılmıştır. Aynı sıcaklık (1000 °C) ve sürede (24 saat) sentez denemeleri yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

**3. Deneme:** ilk sentez denemelerinden farklı olarak amonyum molibdat ve değişken oranlarda bakır kullanılarak yeni denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda Mo, Se (toz) ve MWCNT oranı aynı kalmak şartı ile 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 mmol oranlarında bakır ( $\text{CuCl}_2$ ) alınarak farklı krozelerde sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir.

**4. Deneme:** İlk üç denemede (üç bileşenli çevrel faz yapısındaki her bir bileşenin ayrı kaynaktan alındığı sentez çalışmaları) elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, özellikle ilk denemede  $\text{MoSe}_2$  yapısının oluşması, sentez çalışmalarında başlangıç maddesi olarak  $\text{MoSe}_2$  kullanılması ile çevrel faz yapıların daha kolay oluşturulabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Bu bağlamda takip eden sentez denemelerinde başlangıç maddesi olarak  $\text{MoSe}_2$ 'nin kullanılmasına karar verilmiştir. Bu denemelerde, çevrel faz yapılarını oluşturan ilk katyonların yüksek sıcaklığın etkisi ile  $\text{MoSe}_2$ 'ye difüze olması ve bu sayede çevrel faz yapısına dönüşümün olacağı değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu kapsamda Mo, Se (toz) ve MWCNT oranı aynı kalmak şartı ile 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 mmol oranlarında bakır ( $\text{CuCl}_2$ ) maddeleri kullanılarak ilk sentez denemelerine paralel şekilde çevrel fazlar elde edilmeye çalışılmıştır.

Bununla beraber, sentez sırasında selenyumca zengin bir atmosfer oluşturmak için ayrı bir krozede 1 mmol toz selenyum sentez ortamına bırakılmış ve yüksek sıcaklığın etkisi ile bu selenyum tozunun buharlaşması ve sentez ortamında selenyum buhar basıncını yükseltmesi beklenmiştir.

**5. Deneme:** Bu kapsamdaki sentez denemelerinde başlangıç maddesi türün ve miktarının yanında sentez süresinin de etkisi incelenmiştir. Bu denemelerde de farklı oranlarda  $\text{CuCl}_2$  (0.5, 1.0, 1.5 ve 2 mmol), 0.75 mmol  $\text{MoSe}_2$  ve 9.6 MWCNT başlangıç maddeleri kullanılmıştır. Diğer sentez parametreleri değiştirilmeyecek şekilde numuneler hazırlanmış ve sentez süresi ise 24 saatten 48 saate çıkarılmıştır.

**6. Deneme:** Bu denemelerde çevrel faz oluşumu üzerinde etkisi olduğu analiz edilen bakır oranının da optimize edilmesi için 1 ve 1.5 mmol olmak üzere iki farklı miktarda  $\text{CuCl}_2$  kullanılmıştır. Ayrıca  $\text{MoSe}_2$  başlangıç maddesindeki selenyum miktarının yetersiz olduğu değerlendirildiğinden ortama ilave selenyum da eklenmiştir. Selenyumun malzemelere daha iyi difüze olabilmesi için selenyum iki farklı şekilde başlangıç maddeleri üzerlerine eklenmiştir.

**İlkinde;** başlangıç maddelerine ilave olarak 1 mmol toz selenyum karışım içerisine eklenerek peletleme yapılmış, **ikincisinde** ise; peletlenmiş başlangıç maddelerinin üzerine trioktilfosfin oksit (TOP) içerisinde çözündürülmüş 1 mmol toz selenyum damlatılarak selenyumun parçacıkları daha iyi sarması amaçlanmıştır. Yapılan bu işlemler sonrasında ise malzemeler 1000 °C 48 saat de ısıtılarak maruz bırakılarak sentez sonlandırılmıştır. 6. deneme kapsamında elde edilen sonuçlarda, çevrel faz oluşumlarına ait faz piklerinin elde edilmesi üzerine tez kapsamında hedeflenen bakır harici  $\text{FeMo}_6\text{Se}_8/\text{C}$  de bu şartlarda elde edilebileceği düşünülmüş ve bu kapsamda sentez denemelerine başlanmıştır. Bu aşamada, bir önceki tez kapsamında olumlu sonuçların elde edildiği bileşim oranlarında başlangıç maddeleri alınarak denemeler gerçekleştirilmiştir.

**7. Deneme:** Başlangıç maddesi olarak 0.5 mmol  $\text{CuCl}_2$ , 1.25 mmol  $\text{FeCl}_2$ , 0.75 mmol  $\text{MoSe}_2$  ve 9.6 mg MWCNT kullanılarak 1000 °C 48 saat süre ile gerçekleştirilen sentez çalışmaları sonucunda Bu denemelerde de istenilen saf çevrel faz yapısında malzemelerin elde edilememesi üzerine yeni sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Bu kapsamda yapılan çalışmalarda, diğer denemelerden farklı olarak oluşum için molibden kaynağının değiştirilmesinin 48 saatlik sentezin uygulandığı denemede başarılı olabileceği değerlendirilmiştir ve  $\text{MoCl}_5$  kullanılarak aynı şartlarda sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra karbon nanotüp etkisi ve DMF etkisi de bu çalışma kapsamında incelenmiştir.

**8. Deneme:** Bu denemede 0.5 mmol  $\text{CuCl}_2$ , 1 mmol toz Se, 0.75 mmol  $\text{MoCl}_5$  kullanılmış ve farklı molibden kaynağının, üretilmesi planlanan malzemelerin faz yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bunun yanı sıra DMF ve MWCNT'nin de çevrel faz oluşumu üzerine etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Bu sonuçlardan, 48 saatlik sentez çalışmasında farklı molibden kaynağı kullanılmasının çevrel faz yapısı oluşumu için uygun olmadığı ve MWCNT-DMF kullanılmasının da çevrel faz oluşumu üzerine olumlu bir etki oluşturmadığı anlaşılmıştır. Bu denemede gözlemlenen oksit formlarının oluşumu,  $\text{MoCl}_5$  kaynağının selenyumdan ziyade oksijen ile daha iyi etkileştiği ve çevrel faz yapısının oluşmasına izin vermediğini göstermektedir.

**9. Deneme:** Kolloidal bir ön hazırlık işleminin uygulandığı sentez şu şekilde gerçekleştirilmiştir; ilk önce 0.5 mmol  $\text{CuCl}_2$ , 0.75 mmol  $\text{MoSe}_2$  ve 9.6 mg MWCNT 13 ml OLA içerisinde argon atmosferi altında karıştırılmış ve  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 15 dk oksijenden arındırılma prosedürü uygulanmıştır (Bu sayede başlangıç maddelerindeki nem ve oksijen minimize edilmeye çalışılmıştır). Ardından sıcaklık  $300\text{ }^\circ\text{C}$  çıkarılmış ve bu şartlarda 2 saat argon atmosferinde işlem devam ettirilmiştir. Bu sürenin sonunda etanol ile parçacıklar çöktürülerek sinterlenmeye hazır hale getirilmiştir. Kimyasal ön hazırlık işlemi sonucu elde edilen karışım ikiye ayrılmış yarısı olduğu gibi krozeyle alınırken ( $\text{CNT-CuMo}_6\text{Se}_8$ ), diğer yarısının üzerine fazladan  $\text{CuCl}_2$  (çöktürülen parçacıkların ağırlıkça %25'i kadar) eklenmiş ( $\text{CNT-CuMo}_6\text{Se}_8$  Ek Cu) ve vakumlu fırında  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 48 saat süreyle sinterleme işlemine maruz bırakılarak çevrel fazlar elde edilmeye çalışılmıştır.

**10. Deneme:** Bu denemelerde,  $\text{CNT-Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ve  $\text{CNT-Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  malzemelerinin sentezi için hazırlanan başlangıç maddeleri, öğütüldükten sonra preslenerek pelet haline getirilmiş ve ardından ısıl işlem uygulanmıştır. Burada iki farklı peletleme işlemi yapılmıştır. İlk işlemde (1);  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{FeCl}_2$  tuzları hariç diğer başlangıç maddeleri ( $\text{MoSe}_2$  ve MWCNT) homojen bir şekilde öğütülmüş ve preslenmiştir. Elde edilen peletlere, DMF içerisinde çözündürülmüş  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{FeCl}_2$  tuzları ayrı ayrı damlatılarak bakır ve demir iyonlarının  $\text{MoSe}_2$ 'yi bütünüyle sarması amaçlanmıştır.

Bu peletler kurutulmaya bırakılmış ve sonrasında 1000 °C'de 48 saat sinterleme yapılarak sentez süreci tamamlanmıştır.

İkinci işlemde (2); ise bütün başlangıç maddeleri aynı anda öğütülmüş ve preslenerek pelet haline getirilmiştir. Üretilen peletler üzerine DMF damlatılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan peletler 1000 °C'de 48 saat sinterlenmiştir.



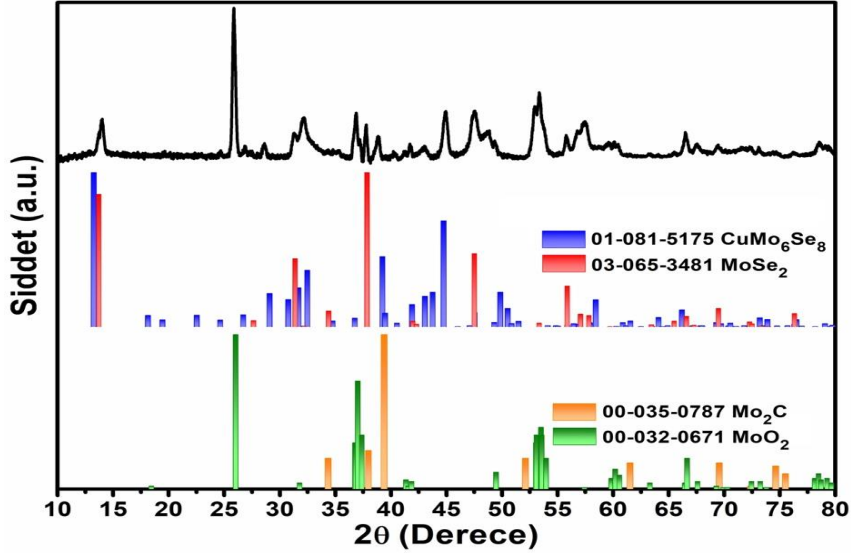


## **4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

### **4.1 Seleno çevrel faz üretim sentez denemeleri sonuçları**

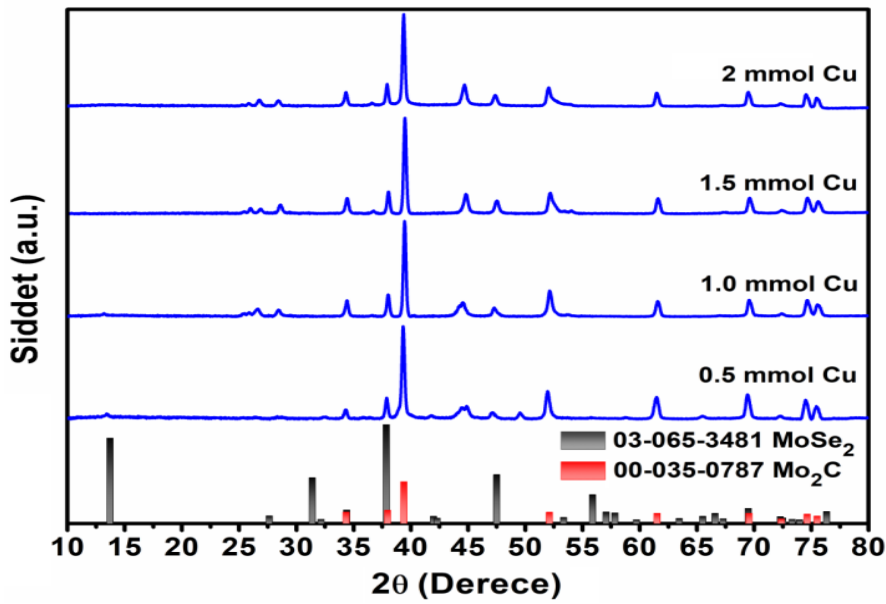
#### **4.1.1 Seleno çevrel faz üretim sentez denemeleri X-ışınları kırınımı (XRD) sonuçları**

1. deneme kapsamında üretilmeye çalışılan bileşik ( $\text{CuMo}_6\text{Se}_8$ ), X-ışını kırınım analizi (XRD) ile incelenmiş ve elde edilen kırınım deseni Şekil 4.1.'de verilmiştir. XRD analizi sonuçları detaylı bir şekilde incelendiğinde elde edilen maddenin yoğunlukla  $\text{MoO}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  olduğu anlaşılmıştır. Bu analiz sonucundan,  $\text{CuMo}_6\text{Se}_8$  yapısının üretimi için kullanılan başlangıç maddelerinin uyumsuz olabileceği değerlendirilmiştir. İlk deneme sonucu elde edilen maddenin yoğunlukla  $\text{MoO}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  yapısında olduğu analiz edildiğinden ve ortamda bulunan bakırın reaksiyona girmediği görüldüğünden, sentez ortamındaki bakır miktarının yetersiz olabileceği veya selenyum kaynağının uygunsuz olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu kapsamda, selenyum kaynağı olarak difenil diselenit ve farklı oranlarda bakır kullanılarak optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde başlangıç maddelerinin türünün yanında miktarının da etkisi incelenmiş ve yorumlanmıştır.



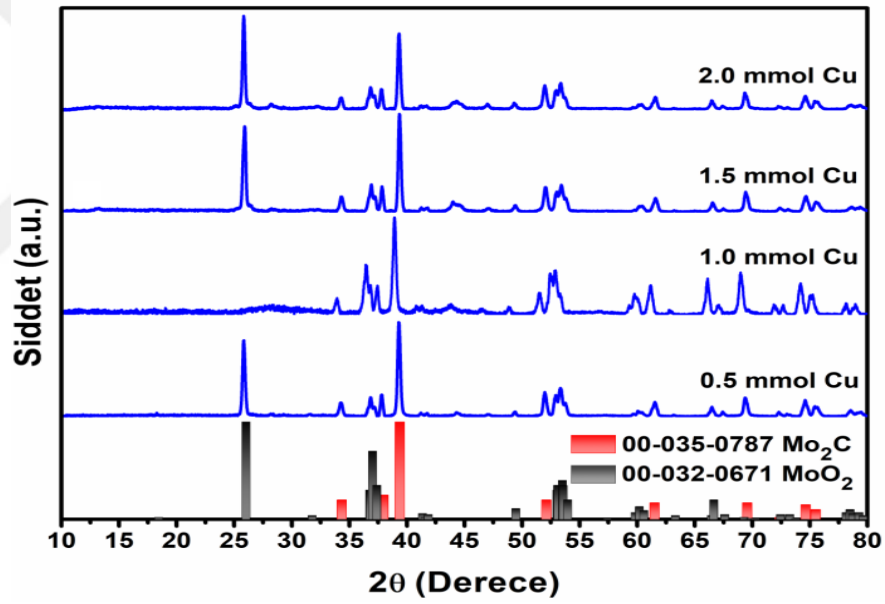
Şekil 4.1 1. sentez denemesine ait XRD analiz sonucu

2. sentez denemesi sonucunda XRD yöntemiyle faz yapıları incelenen maddelerin kırınım desenleri Şekil 4.2.'de verilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde üretilen 4 farklı malzemenin de benzer yapılarda oluştuğu gözlemlenmiştir ( $\text{Mo}_2\text{C}$  ve  $\text{MoO}_2$ ). 2. deneme sonucunda da istenilen çevrel faz yapısının ( $\text{CuMo}_6\text{Se}_8$ ) elde edilemediği XRD faz analizinden anlaşılmıştır. Bu denemelerde farklı oranlarda bakır kullanılmasına rağmen kullanılan selenyum ve molibden kaynaklarının uyumsuz olabileceği değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu uyumsuzluk sebebi ile de sentez sırasında çevrel faz dönüşümünün gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle selenyum ve molibden kaynakları değiştirilerek yeni sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir.



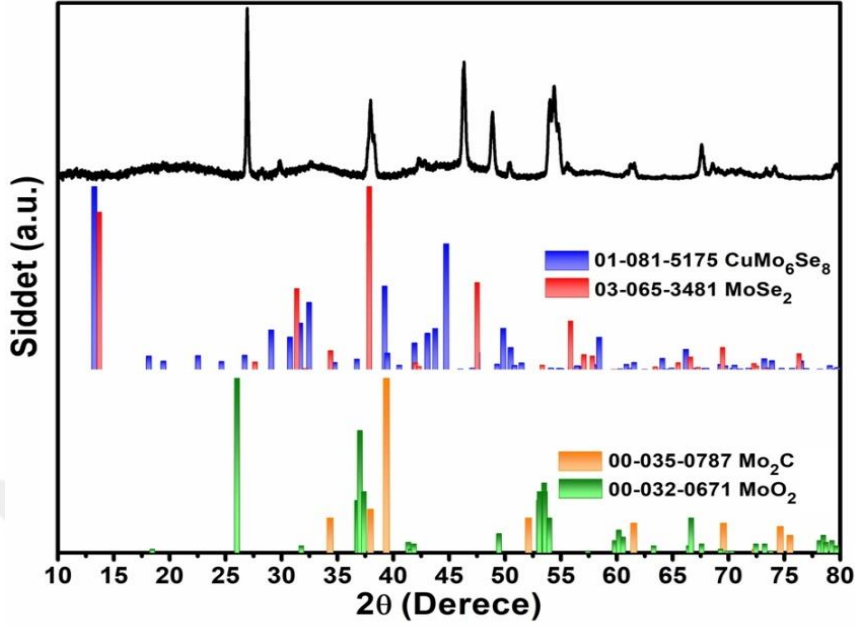
Şekil 4.2. 2. sentez denemesine ait XRD analiz sonuçları

3. Sentez çalışmaları sonucunda XRD yöntemiyle faz yapıları incelenen malzemelerin kırınım desenleri Şekil 4.3.'de verilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde üretilen 4 farklı malzemenin de 2. denemede olduğu gibi yoğunlukla oksit ve karbit formlarında ( $\text{Mo}_2\text{C}$  ve  $\text{MoO}_2$ ) elde edildiği görülmüştür. İlk üç denemede (üç bileşenli çevrel faz yapısındaki her bir bileşenin ayrı kaynaktan alındığı sentez çalışmaları) elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, özellikle ilk denemede  $\text{MoSe}_2$  yapısının oluşması, sentez çalışmalarında başlangıç maddesi olarak  $\text{MoSe}_2$  kullanılması ile çevrel faz yapıların daha kolay oluşturulabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Bu bağlamda takip eden sentez denemelerinde başlangıç maddesi olarak  $\text{MoSe}_2$ 'nin kullanılmasına karar verilmiştir. Bu denemelerde, çevrel faz yapılarını oluşturan ilk katyonların yüksek sıcaklığın etkisi ile  $\text{MoSe}_2$ 'ye difüze olması ve bu sayede çevrel faz yapısına dönüşümün olacağı değerlendirilmiştir.



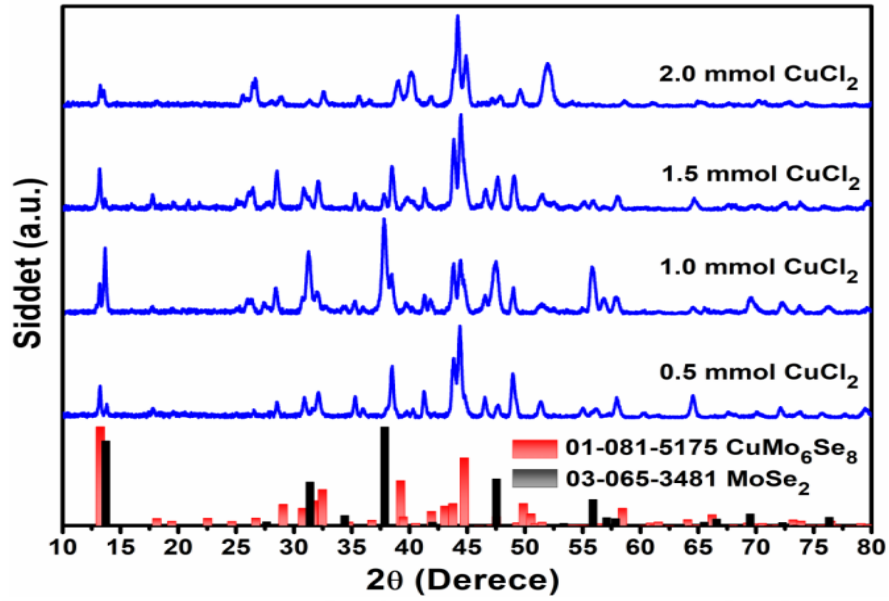
Şekil 4.3. 3. sentez denemesine ait XRD analiz sonuçları

4. Sentez çalışmaları sonucu edilen malzemelerin faz analizleri XRD ile incelenmiş ve kırınım desenleri ise Şekil 4.4.'de verilmiştir. XRD kırınım desenleri detaylı incelendiğinde  $\text{MoO}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  piklerinin baskın olduğu açıkça görülmektedir. Elde edilen XRD sonucundan bakırın  $\text{MoSe}_2$  ile yeterince etkileşemediği sonucu çıkarılmıştır. Bu nedenle yeni sentez denemelerinde bakır oranı ve sentez süresi artırılarak çevrel faz dönüşümünün gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda  $\text{MoSe}_2$  ve MWCNT oranı aynı kalmak şartı ile değişken oranlarda bakır alınarak farklı krozelerde sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir.



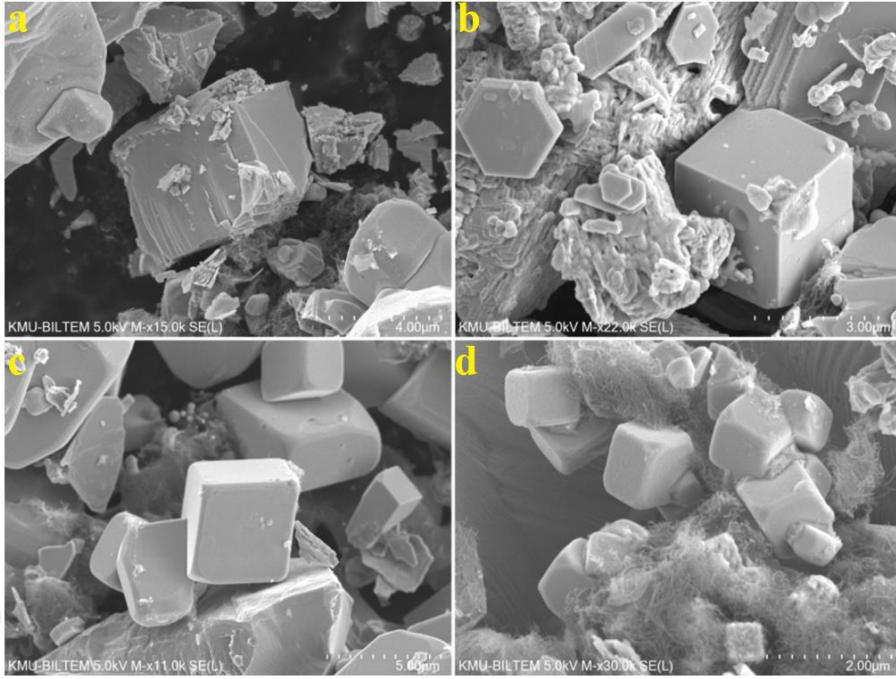
Şekil 4.4. 4. sentez denemesine ait XRD analiz sonuçları

5. Deneme kapsamındaki sentez denemelerinde başlangıç maddesi türün ve miktarının yanında sentez süresinin de etkisi incelenmiştir. Bu denemelerde de farklı oranlarda CuCl<sub>2</sub> (0.5, 1.0, 1.5 ve 2 mmol), 0.75 mmol MoSe<sub>2</sub> ve 9.6 MWCNT başlangıç maddeleri kullanılmıştır. Diğer sentez parametreleri değiştirilmeyecek şekilde numuneler hazırlanmış ve sentez süresi ise 24 saatten 48 saate çıkarılmıştır. Bu denemelerden elde edilen malzemelerin faz analizleri XRD ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.5.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar detaylı incelendiğinde üretilen malzemelerin hepsinde çevrel faz yapısına ait karakteristik pikler görülse de bu piklerin yanı sıra MoSe<sub>2</sub> fazına ait pikler de tespit edilmiştir. Bunun yanında çevrel faz yapısına ait en baskın piklerin 0,5 ve 1,5 mmol alınarak gerçekleştirilen sentezlerde elde edildiği de anlaşılmıştır.



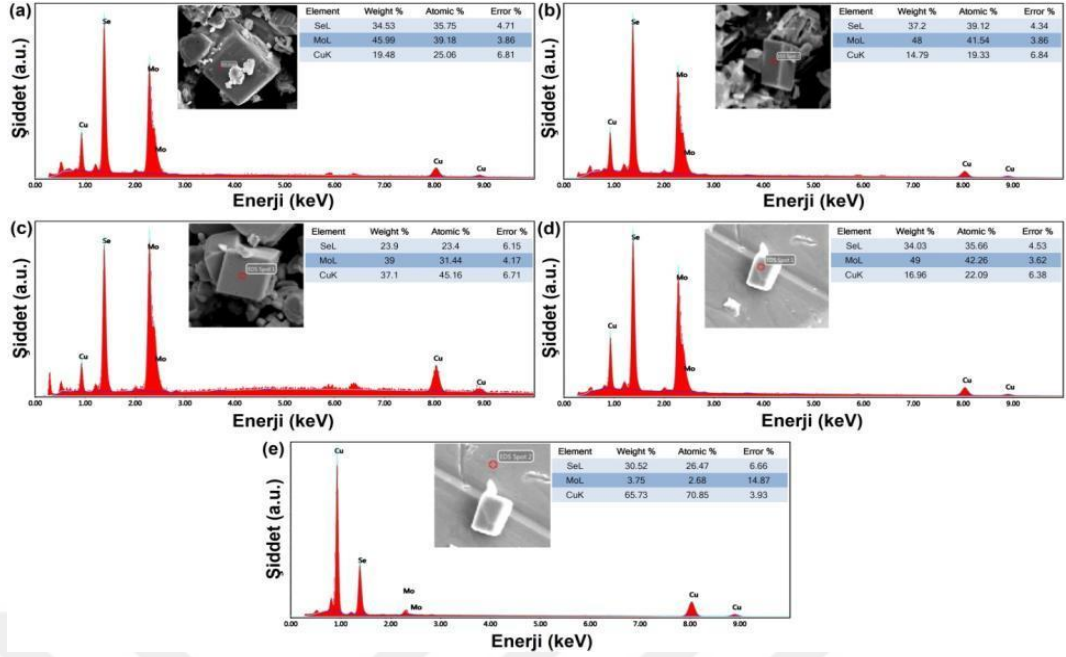
Şekil 4.5. 5. sentez denemesine ait XRD analiz sonuçları

5. Sentez çalışmaları kapsamında sentez sıcaklığının yanında başlangıç madde oranlarının da çevrel faz oluşumu üzerine etkisi incelendiğinden, oluşan maddelerin morfolojik yapı ve stokiyometrilere hakkında bilgi sahibi olmak için SEM-EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu görüntülerden, sentezlerde yoğunlukla kübik yapıları parçacıkların oluştuğu açıkça görülmektedir. Bunun yanında, kullanılan bakır miktarının artmasıyla küp şeklinde olan parçacıkların miktarının ve homojenitesinin arttığı da tespit edilmiştir. SEM analizlerinin takiben gerçekleştirilen EDX analizleri sonucunda ise SEM görüntülerinde tespit edilen parçacıklardan küp şeklinde olanların çevrel faz stokiyometrisinde olmadığı, katman katman gözüken levha şeklindeki parçacıkların ise MoSe<sub>2</sub> stokiyometrisinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca çevrel faza ait olduğu düşünülen küp şekilli parçacıklar üzerinden alınan EDX ölçümleri sonucunda ise üretilen malzemelerin istenilen kimyasal bileşimde (1/6/8 veya 2/6/8) olmadığı anlaşılmıştır. Bununla beraber bakır miktarının artmasıyla üçüncül fazların oluşmaya başladığı veya oluşan üç bileşenli fazların parçalanarak tekrar ikincil fazlara dönüştüğü (CuSe) anlaşılmıştır.



**Şekil 4.6.** 5. sentez denemesine ait SEM analiz sonuçları ((a) 0.5 mmol, (b) 1.0 mmol, (c) 1.5 mmol, (d) 2.0 mmol  $\text{CuCl}_2$ )

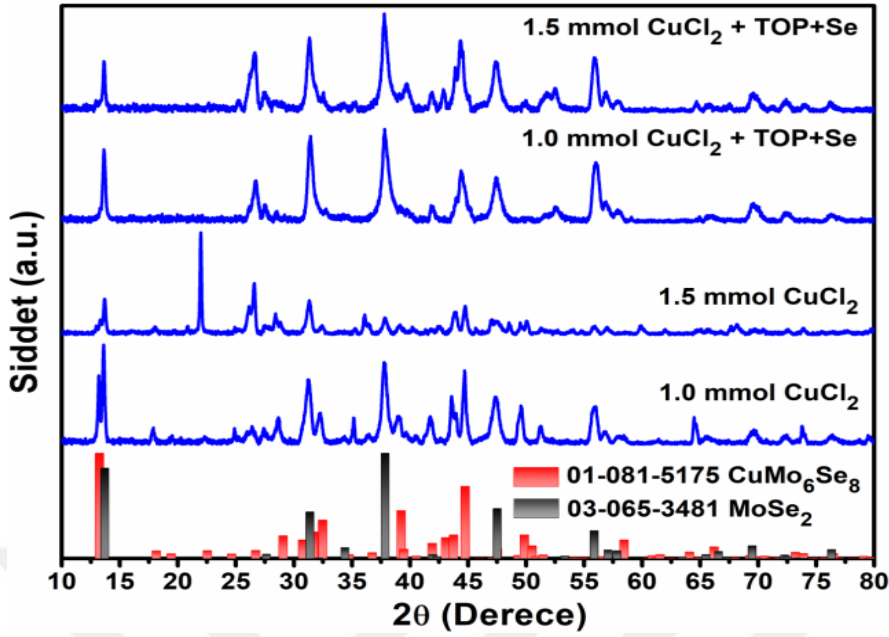
5. Sentez denemesinde şekil 4.7.'de her ne kadar çevrel faz yapısına ait pikler gözlemlense de stokiyometrideki uyumsuzluk, istenilen saf çevrel yapının elde edilemediğini göstermiştir. Bunun sebebinin EDX sonuçlarından anlaşılacağı üzere reaksiyona giren selenyum miktarının az olmasından kaynaklı olabileceği düşünülmüş ve bu kapsamda ilave sentez denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde, ilave selenyumun başlangıç maddelerini daha iyi sarabilmesi için yardımcı yüzey aktifte çözüldürülerek karışım üzerine eklenmesi denenmiştir.



Şekil 4.7. 5. sentez denemesine ait EDX analiz sonuçları ((a) 0.5 mmol, (b) 1.0 mmol, (c) 1.5 mmol, (d) 2.0 mmol  $\text{CuCl}_2$ )

6. Sentez çalışmalarında üretilen malzemelerin faz analizlerine ait sonuçlar Şekil 4.8.'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre başlangıç maddelerine ek olarak Se'nin eklenmesinin, saf bir çevrel fazın elde edilmesinde etkin bir rol oynamadığı açıkça görülmektedir. Bunun yanında ilave Se eklenmesi sonucu çevrel faz piklerinin ortadan kaybolmaya başladıkları da görülmüştür. Bu nedenlerle, bundan sonraki denemelerde ilave selenyum eklenmesi yapılmamıştır. 5. ve 6. sentez denemeleri kapsamında elde edilen malzemelerin XRD, SEM ve EDX sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, SEM-EDX analiz sonuçları her ne kadar çevrel faz stokiyometrisine yakın parçacıkların elde edildiğini gösterse de istenilen 1-6-8 veya 2-6-8 stokiyometrisindeki parçacıkların elde edilemediğini göstermiştir.

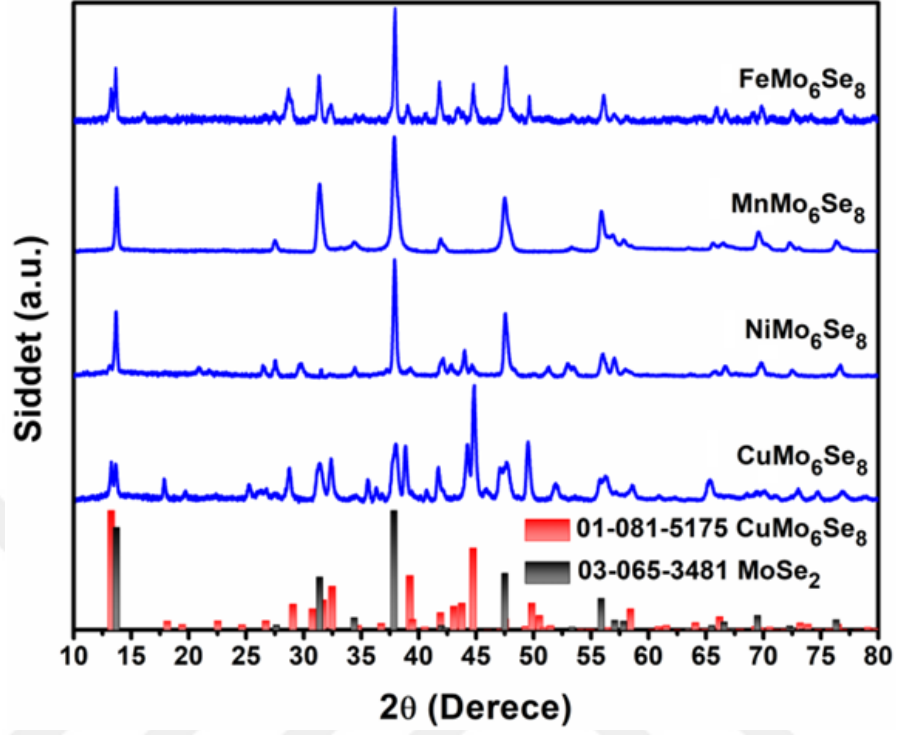
Bu kapsamda, EDX sonuçlarından net bir kaniya varılamadığından XRD analizlerinde en baskın çevrel faz piklerinin olduğu 0,5 mmol bakır içeren sentez çalışması referans alınarak sentezlere devam edilmiştir. 6. deneme kapsamında elde edilen sonuçlarda, çevrel faz oluşumlarına ait faz piklerinin elde edilmesi üzerine tez kapsamında hedeflenen bakır harici diğer maddelerin ( $\text{CoMo}_6\text{Se}_8/\text{C}$ ,  $\text{NiMo}_6\text{Se}_8/\text{C}$ ,  $\text{MnMo}_6\text{Se}_8/\text{C}$ ,  $\text{FeMo}_6\text{Se}_8/\text{C}$ ) de bu şartlarda elde edilebileceği düşünülmüş ve bu kapsamda sentez denemelerine başlanmıştır.



Şekil 4.8. 6. sentez denemesine ait XRD analiz sonuçları

7. Sentez çalışmaları sonucu elde edilen maddelere ait XRD sonuçları Şekil 4.9.'da verilmiştir. Bu sonuçlardan Mn ihtiva eden malzemede herhangi bir faz dönüşümü gözlemlenmezken, diğer malzemelerde çevrel faz dönüşümüne ait pikler gözlemlenmiştir. Her ne kadar çevrel faz dönüşümüne ait pikler gözlemlense de istenilen saf çevrel faz yapıların oluşmadığı görülmektedir. Bu denemelerde de istenilen saf çevrel faz yapısında malzemelerin elde edilememesi üzerine yeni sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda, diğer denemelerden farklı olarak oluşum için molibden kaynağının değiştirilmesinin 48 saatlik sentezin uygulandığı denemede başarılı olabileceği değerlendirilmiştir ve  $\text{MoCl}_5$  kullanılarak aynı şartlarda sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra karbon nanotüp etkisi ve DMF etkisi de bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Şimdiye kadarki denemelerde uygulanan sentez süresinin artırılması ve başlangıç maddelerinin değiştirilmesi çalışmalarında istenilen saf faz yapısına sahip çevrel maddelerin elde edilemediği görülmüştür. Saf çevrel faz yapılarının elde edilememesinin sebebi, başlangıç maddeleri temasının iyi olmaması ve sentez için gerekli enerjinin yeterince sağlanamaması olarak değerlendirilmiştir. Bu nedenle başlangıç maddelerinin öğütülmesinden önce bir kimyasal ön işlemin malzemelerin istenilen fazda üretilmesini kolaylaştıracağı düşünülmüş ve bu doğrultuda denemeler gerçekleştirilmiştir.

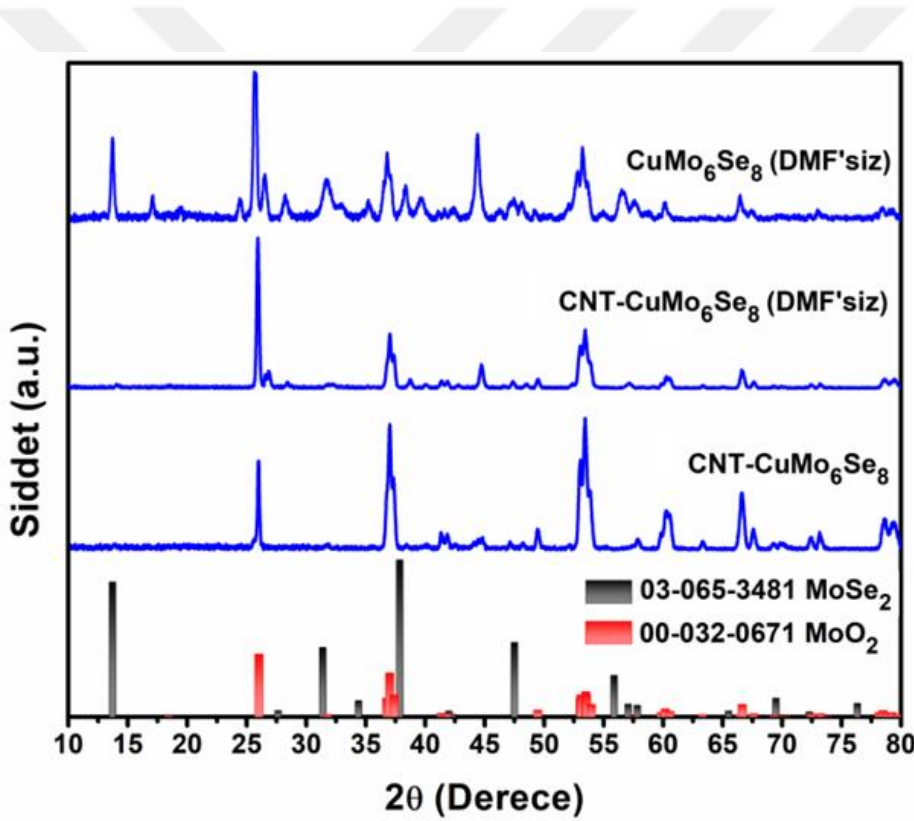
Bu denemelerde temel amaç başlangıç maddelerinin birbirleri ile iyonik olarak maksimum seviyede temas ettirilmesi ve takip eden yüksek sıcaklık işlemlerinde çevrel faz oluşumunun kolaylaştırılmasıdır.



Şekil 4.9. 7. sentez denemesine ait XRD analiz sonuçları

8. sentez çalışmalarında elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 4.10.'da verilmiştir. XRD kırınım desenleri detaylı incelendiğinde üç sentez sonucu da yoğunlukla  $\text{MoSe}_2$  ve  $\text{MoO}_2$  maddelerine ait kırınım piklerinin elde edildiği açıkça görülmektedir. Bu sonuçlardan, 48 saatlik sentez çalışmasında farklı molibden kaynağı kullanılmasının çevrel faz yapısı oluşumu için uygun olmadığı ve MWCNT-DMF kullanılmasının da çevrel faz oluşumu üzerine olumlu bir etki oluşturmadığı anlaşılmıştır.

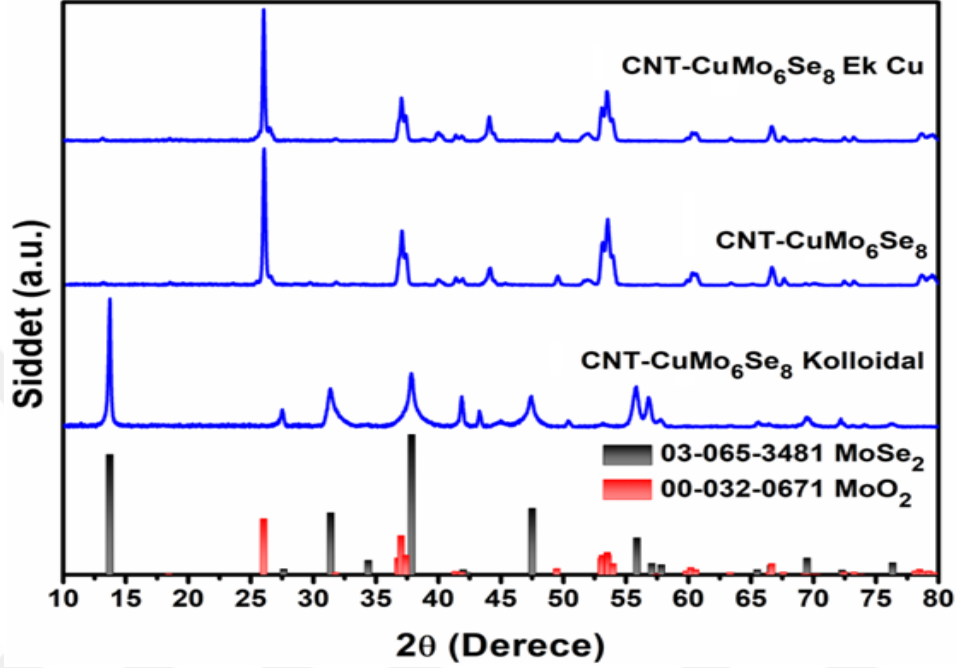
Bu denemede gözlemlenen oksit formlarının oluşumu,  $\text{MoCl}_5$  kaynağının selenyumdan ziyade oksijen ile daha iyi etkileştiği ve çevrel faz yapısının oluşmasına izin vermediğini göstermektedir.



Şekil 4.10. 8. sentez denemesine ait XRD analiz sonuçları

9. Sentez çalışmaları kapsamında, hem kimyasal ön işlem sonrası ( $\text{CNT-CuMo}_6\text{Se}_8$  Kolloidal) hem de sinterleme sonrası elde edilen maddelerin XRD analizleri incelenmiş ve yorumlanmıştır. Analizler sonucu elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 4.11.'da verilmiştir. Bu denemelerde elde edilen maddelerin hiçbirinde çevrel faz oluşumu gözlemlenmemiştir.

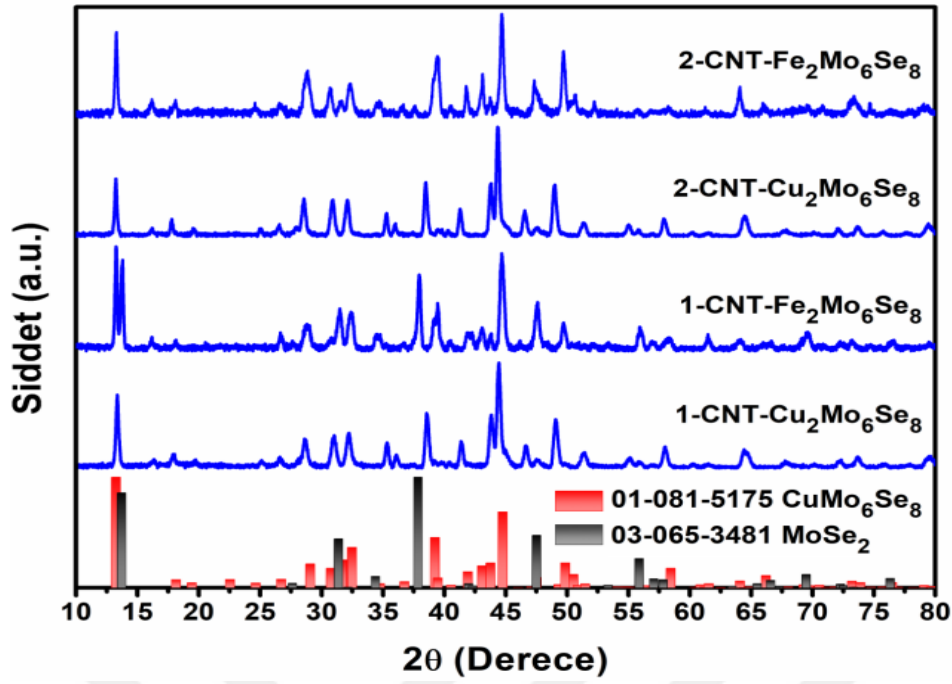
Sinterleme işlemi öncesi çöktürülen malzemelerin çoğunlukla  $\text{MoSe}_2$ 'den oluştuğu, ısıtılma işlem sonrasında ise malzemelerin oksitlenerek  $\text{MoO}_2$  fazına dönüştüğü kırınım desenlerinden anlaşılmıştır.



Şekil 4.11. 9. sentez denemesine ait XRD analiz sonuçları

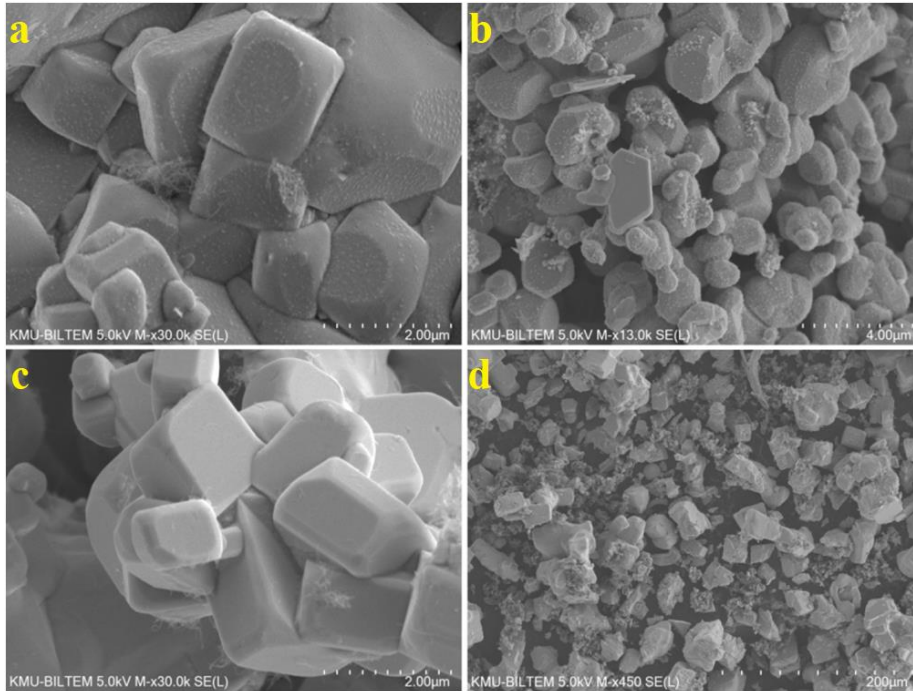
10. sentez sonucu üretilen malzemelerin faz analiz sonuçları Şekil 4.12.'de verilen, XRD analiziyle incelenmiştir (Bu iki farklı numune hazırlama işleminde, bakır ve demir iyonlarının hangi yöntemde daha iyi reaksiyon vereceğinin araştırılması amaçlanmıştır). Yapılan faz analizleri sonucunda üretilen malzemelerden 1-CNT- $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ; 2-CNT- $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ve 2-CNT- $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  kodlu örneklerin saf bir şekilde elde edildiği gözlemlenmiştir. Bununla beraber başlangıç maddelerinden  $\text{FeCl}_2$ 'nin DMF içerisinde çözündürülerek pelet üzerine damlatılması ile çevrel fazının oluştuğu ancak ortamda reaksiyona girmemiş  $\text{MoSe}_2$  kalıntısının da olduğu anlaşılmıştır (1-CNT- $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ).

Bu sonuçlardan demir ve bakır ihtiva eden seleno çevrel yapıların üretimi için anahtar parametrelerin, başlangıç maddelerinin tümünün preslenmesi, DMF'in preslenmiş pelet üzerine damlatılması ve 1000 °C 48 saat sinterlemenin olduğu anlaşılmıştır.



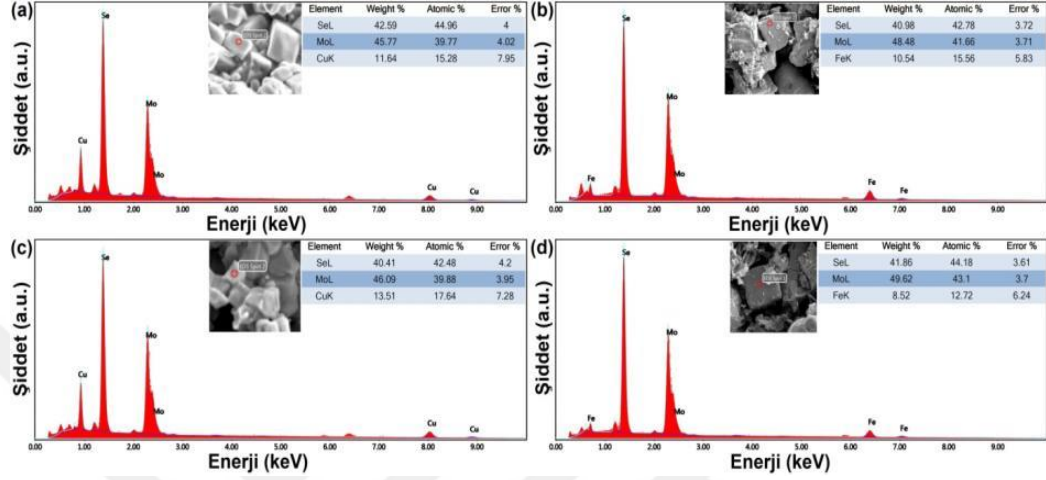
Şekil 4.12. 10. sentez denemesine ait XRD analiz sonuçları

Faz analizinin ardından malzemelerin morfolojik analizleri SEM ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.13.'de verilmiştir. Bu sonuçlardan, Bakır ihtiva eden parçacıkların kübik-dikdörtgen gibi köşeli yapılarda şekillendikleri gözlemlenmişken, demir ihtiva eden yapılarda düzensiz bir oluşum gözlemlenmiştir.



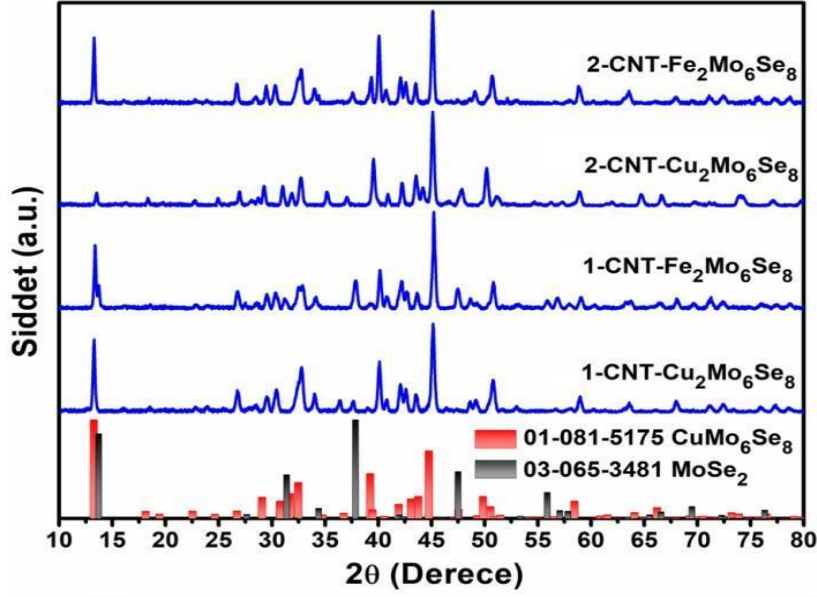
Şekil 4.13. 10. sentez denemesine ait SEM analiz sonuçları

Bu parçacıkların kompozisyon oranlarının belirlenebilmesi için EDX analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.14’de verilmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen parçacıkların çevrel faz yapısına yakın bir stokiyostride elde edildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.14. 10. sentez denemesine ait EDX analiz sonuçları

Bilindiği gibi XRD analiz yöntemi ikincil fazların ayırt edilmesinde bazı durumlarda yetersiz kalabilmektedir. Bu bağlamda, 10. deneme kapsamında elde edilen maddelerde kısmi  $\text{MoSe}_2$  veya diğer başlangıç madde kalıntıları olabileceği düşünüldüğünden bu maddeler seyreltik asit çözeltisi ile yıkanarak olası ikincil fazlar ortamdaki uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Bu işlemde üretilen malzemeler, 4950  $\mu\text{L}$  saf su ve 50  $\mu\text{L}$  Nitrik asit karışımında bir saat karıştırılarak yıkanmıştır. Yıkanmış maddeler XRD faz analizi ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.15’de verilmiştir. XRD kırınım desenleri detaylı bir şekilde incelendiğinde 1-CNT- $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ve 2-CNT- $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  maddelerindeki çevrel faz kırınım piklerinin daha da şiddetlendiği ve dolaylı olarak küçük kırınım piklerinin baskılandığı görülmektedir. Bununla beraber özellikle 2-CNT- $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  yapısında gözlemlenen  $\text{MoSe}_2$  ye ait piklerin ise şiddetlerinin azaldığı ancak tamamen ortadan kalkmadığı görülmektedir.

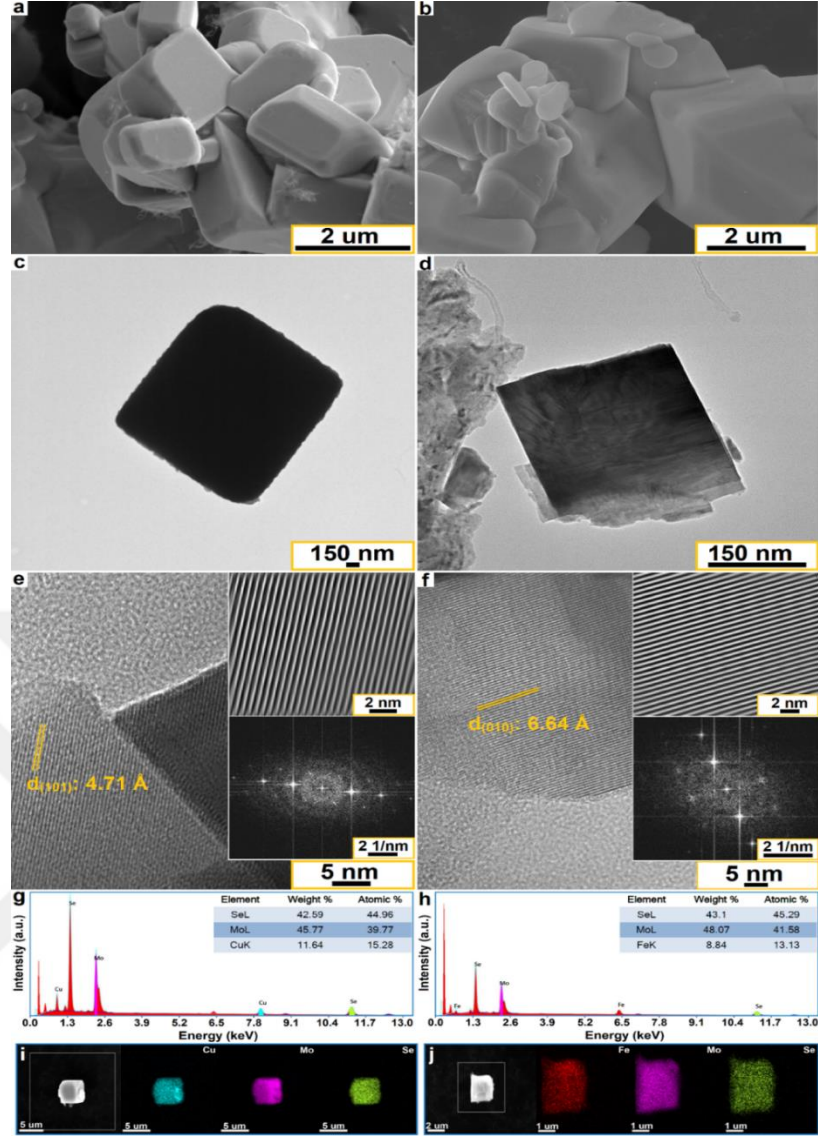


Şekil 4.15. 11. sentez denemesinde ait XRD analiz sonuçları

Yukarıda verilen kıyaslamalı analizlere ilave olarak 2-CNT-Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ve 2-CNT-Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> temelli Çevrel fazların morfolojik ve kristal özellikleri ilave SEM ve TEM analizleri ile incelenmiştir. Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ve Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>'nin SEM görüntüleri Şekil 4.16a ve 4.16b'de sırasıyla verilmiştir. Bu görüntüler, Cu içeren malzemelerin küp ve dikdörtgen prizma gibi geometrik şekillerde oluştuğunu, Fe ile Çevrel fazının ise düzensiz bir oluşuma sahip olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.16c ve 4.16d, Cu ve Fe içeren Çevrel fazlarının, SEM görüntüleri ile uyumlu olarak, küp formlarında şekillendiklerini göstermektedir.

Ayrıca, bu malzemelerin kristal özellikleri HR-TEM ve hızlı Fourier dönüşümü (FFT) sonuçları ile incelenmiştir (Şekil 4.16e ve 4.16f). Bu sonuçlardan, Çevrel fazlarını oluşturan atomların iyi bir şekilde düzenlendiği ve parçacıklar boyunca tek bir yönelime sahip olduğu tespit edilmiştir. Düzlemler arası mesafe Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> için 4.71 Å ve Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> için 6.64 Å olarak hesaplanmıştır. Bu düzlemler teorik değerlerle ile kıyaslandığında, Cu içeren parçacığın (101) düzleminde, Fe içeren parçacığın ise (010) düzleminde düzenlendiği anlaşılmıştır.



**Şekil 4.16.** 2-CNT-Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (a-c-e-g-i) ve 2-CNT-Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (b-d-f-h-j) maddelerinin SEM (a-b), TEM (c-d), HR-TEM (e-f), EDX (g-h) ve Elementel haritalama sonuçları (i-j). FFT grafiği ve ters FFT görüntüsü iç resim olarak verilmiştir.

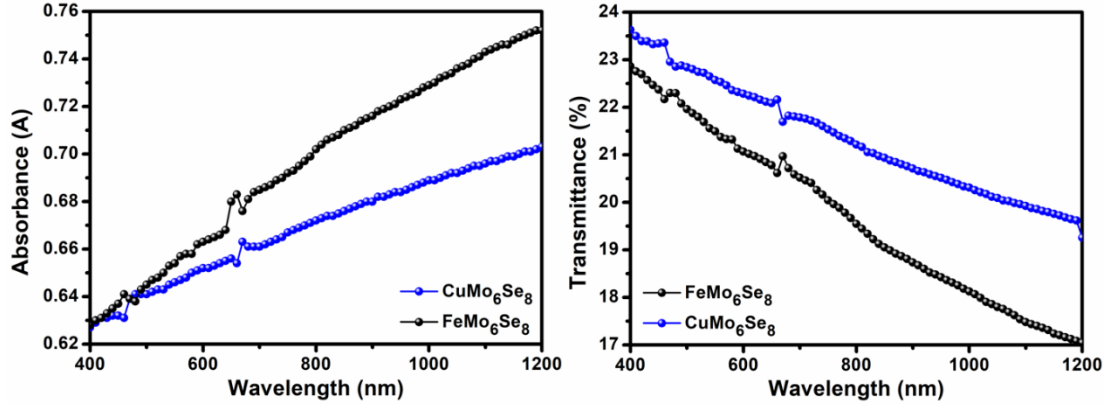
2-CNT-Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ve 2-CNT-Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> fazlarına ait elementlerin valans seviyeleri X-ışını fotoemiyon spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Bu analizler sonucunda elde edilen yüksek çözünürlüklü XPS sonuçları Şekil 4.17’de verilmiştir. Cu 2p XPS spektrumunda, 934.8, 943.4, 954.6, ve 962.7 eV’de dört ana pik görünmektedir. Bu piklerden 934.8 eV’daki Cu 2p<sub>3/2</sub> çekirdek seviyesine karşı gelirken, 954.6 eV bağlanma enerjine sahip olan ise Cu 2p<sub>1/2</sub> çekirdek seviyesine karşılık gelmektedir. Ayrıca bu piklerin de Cu<sup>+</sup> ve Cu<sup>+2</sup> valans seviyesine sahip piklerden oluştuğu görülmektedir. 943.4 eV ve 962.7 eV’deki piklerin ise Cu 2p<sub>3/2</sub> and Cu 2p<sub>1/2</sub> seviyelerine ait titreşim piklerine karşılık geldiği tespit edilmiştir.

Fe 2p'nin, Şekil 4.17d'deki yüksek çözünürlüklü XPS sonuçlarından, Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> çevrel fazlarının Fe<sup>2+</sup> (710.7 eV ve 724.1 eV) ve Fe<sup>3+</sup> (713.2 eV ve 727.4 eV) valans seviyelerine sahip elementlerden oluştuğu görülmektedir. Bu grafiklerdeki, 710.9 eV ve 724.2 eV bağlanma enerjisine sahip piklerin, sırasıyla, 2p<sub>3/2</sub> ve 2p<sub>1/2</sub> çekirdek seviyelerine karşılık geldiği tespit edilmiştir. Bunların haricindeki diğer piklerin Fe 2p<sub>3/2</sub> ve 2p<sub>1/2</sub>'ye ait titreşim pikleri olduğu anlaşılmıştır. Her iki malzemenin Mo 3d XPS sonuçları incelendiğinde, 3d<sub>5/2</sub> ve 3d<sub>3/2</sub> piklerinin Mo<sup>+6</sup> and Mo<sup>+4</sup> valans seviyelerine sahip iki pikten oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.17e). 3d<sub>5/2</sub> ve 3d<sub>3/2</sub> enerji seviyeleri arasındaki fark Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> için 3.2 eV, Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> için 2.9 eV olarak hesaplanmıştır. Se 3d'nin yüksek çözünürlüklü XPS sonuçları şekil 4.19a ve 4.19b'de verilmiştir. Se 3d enerji seviyelerine ait pikler, Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> için üç bileşene, Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> için dört bileşene fit edilmiştir. Bu bileşenlerden, 54 eV ve 56 eV bağlanma enerjilerinde pikler Se 3d<sub>5/2</sub> ve 3d<sub>3/2</sub> ile eşleştirilmiştir. Ayrıca, Se 3d spektrumunda görünen 59.1 eV'deki pikin, selenyum-oksijen bağından kaynaklandığı anlaşılmıştır.



**Şekil 4.17.** 2-CNT-Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ve 2-CNT-Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> Çevrel fazlarının, Cu 2p (a), Mo 3d (b-e), Fe 2p (d) ve Se 3d (c-f) yüksek çözünürlüklü XPS analiz sonuçları

Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ve Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> çevrel fazlarının optik özellikleri UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Bu analiz yöntemiyle malzemelerin soğurum ve geçirim davranışları incelenmiş ve edilen sonuçlar Şekil 4.18'de verilmiştir.

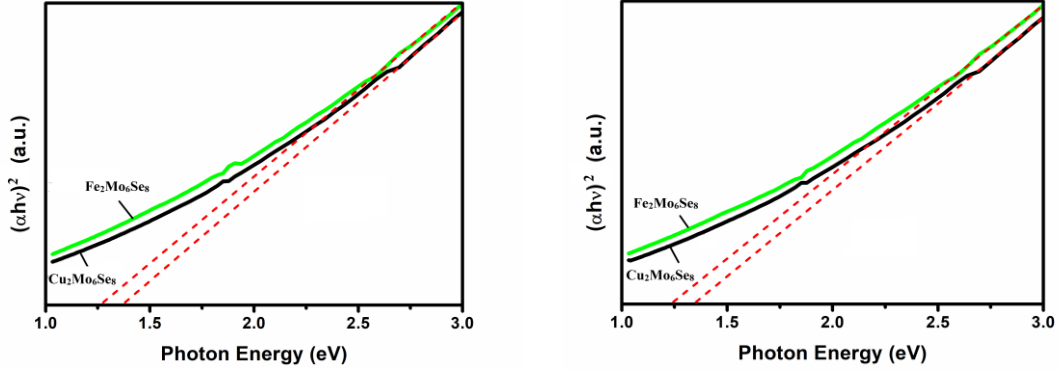


**Şekil 4.18.** 2-CNT-Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> ve 2-CNT-Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> çevrel fazlarının soğurum (a) ve geçirim (b) grafikleri.

Bu grafiklerden de görülebileceği üzere yakın kızılötesi bölgesinden morötesi bölgesine doğru gidildikçe çevrel fazların soğurumları azalmaktadır. Bunun tersi olarak da geçirgenliğin arttığı gözlemlenmiştir. Bant boşluğu değerini hesaplayabilmek için soğurum ve geçirgenlik spektroskopilerden elde edilen datalar kullanılmıştır. İlk önce bu datalardan soğurum katsayısı ( $\alpha$ ) denklem 4.2.1 ve denklem 4.2.2'den hesaplanmıştır. Bu denklemlerde verilen,  $d$  ince filmlerin kalınlığı,  $A$  soğurum ve  $T$  ise geçirgenliktir. Bant boşluğu değerlerinin hesaplanabilmesi için bant boşluğu grafiği oluşturulmuş ve bu grafikler Şekil 4.18'de verilmiştir. Grafiklerin lineer kısımlarının fit edilmesiyle bant boşluğu değerleri, Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> için 1.36 eV ve 1.34 eV, Fe<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> için 1.28 eV ve 1.24 eV olarak tespit edilmiştir. Bu da gerçekleştirilen deneysel hesaplamaların, teorik hesaplamalar ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

$$\alpha = 2.303 \times (1/d) \times A \quad (4.2.1)$$

$$\alpha = (1/d) \times \ln(1/T) \quad (4.2.2)$$



**Şekil 4.19.** 2-CNT- $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ve 2-CNT- $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  çevrel fazlarının soğurum ve geçirim spektroskopisi dataları kullanılarak çizilen bant enerji diyagramları.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Tez kapsamında farklı kompozisyonlara sahip çevrel fazlar katı-hal sentez yöntemi ile üretilmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, birçok farklı sentez denemesi gerçekleştirilmiş ve ileri analiz yöntemleri ile sonuçlar değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir;

- Sentezler kapsamında başlangıç maddeleri, deney süresi ve sıcaklığı, ilave katkıları, ön hazırlık işlemleri gibi reaksiyonu etkileyecek bütün parametreler değiştirilerek  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ve  $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  yapılarına sahip çevrel fazlar elde edilmiştir,
- Demir ve bakır ihtiva eden seleno çevrel yapıların üretimi için anahtar parametrelerin, başlangıç maddelerinin tümünün preslenmesi, DMF'in preslenmiş pelet üzerine damlatılması ve 1000 °C 48 saat sinterlemenin olduğu anlaşılmıştır,
- SEM ve TEM analiz sonuçlarından bakır ihtiva eden parçacıkların kübik-dikdörtgen gibi köşeli yapılarda şekillendikleri gözlemlenmişken, demir ihtiva eden yapılarda düzensiz bir oluşum gözlemlenmiştir,
- EDX analiz sonuçlarından elde edilen parçacıkların çevrel faz yapısına yakın bir stokiyometride elde edildiği anlaşılmıştır,
- HR-TEM ve FFT analiz sonuçlarından Çevrel fazlarını oluşturan atomların iyi bir şekilde düzenlendiği ve parçacıklar boyunca tek bir yönelime sahip olduğu anlaşılmıştır,
- Elementel haritalama sonuçlarından, çevrel faz yapısına sahip parçacıkları oluşturan elementlerin homojen dağıldığı anlaşılmıştır,
- Optik band değerleri;  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  için 1.36 eV ve 1.34 eV,  $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  için 1.28 eV ve 1.24 eV olarak tespit edilmiştir.

- Tez kapsamında üretimi gerçekleştirilen refrakter temelli üçlü  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  ve  $\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{Se}_8$  çevrel sentez malzemeleri katı-hal sentez yöntemi ile üretilebileceği ve son ürün olarak elde edilen bu refrakter temelli üçlü çevrel sentezlerin farklı enerji uygulamalarında (güneş hücresi, yakıt pili, karbondioksit indirgeme, hidrojen üretimi vb.) kullanılabileceği ön görülmüştür.





## KAYNAKLAR

- Agiorgousis, M.L., Y.-Y. Sun, D. West, S. Zhang, (2018). Intercalated Chevrel phase Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> as a Janus material for energy generation and storage, *ACS Applied Energy Materials*, 1 (2018) 440-446
- Burdett, J. K., Lin, J. H. (1982). The structures of Chevrel phases. *Inorganic Chemistry*, 21(1), 5-10.
- Boursicot, S., Bouquet, V., Péron, I., Guizouarn, T., Potel, M., Guilloux-Viry, M. (2012). Synthesis of Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> powders and thin films from intermediate oxides prepared by polymeric precursor method. *Solid state sciences*, 14(6), 719-724.
- Caillat, T., Fleurial, J. P., Snyder, G. J. (1999). Potential of Chevrel phases For thermoelectric applications. *Solid State Sciences*, 1(7-8), 535-544.
- Chevrel, R., Sergent, M., Prigent, J. (1971). Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène. *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4), 515-519.
- Cheng, Y., Luo, L., Zhong, L., Chen, J., Li, B., Wang, W., Liu, J. (2016). Chevrel fazlı Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> nanoküplere son derece geri dönüşümlü çinko-iyon interkalasyonu ve gelişmiş çinko-iyon piller için uygulamalar. *ACS uygulanan malzemeler ve arayüzler*, 8 (22), 13673-13677.
- Cheng, Y., Parent, LR., Shao, Y., Wang, C., Sprenkle, VL., Li, G., Liu, J. (2014). Chevrel fazlı nanoküplerin kolay sentezi ve bunların çok değerlikli enerji depolama uygulamaları. *Malzemelerin Kimyası*, 26 (17), 4904-4907.
- Dai, X., Du, K., Li, Z., Liu, M., Ma, Y., Sun, H., Yang, Y. (2015). Co-doped MoS<sub>2</sub> nanosheets with the dominant CoMoS phase coated on carbon as an excellent electrocatalyst for hydrogen evolution. *ACS applied materials & interfaces*, 7(49), 27242-27253.
- Friedt, J. M., Dunlap, B. D., Shenoy, G. K., Aldred, A. T., Fradin, F. Y., Kimball, C. W. (1981). *Structural and magnetic properties of FeMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> in the temperature range from 1.5 to 300 K. Physica B+ C*, 107(1-3), 61.
- Friedt, J. M., Kimball, C. W., Aldred, A. T., Dunlap, B. D., Fradin, F. Y., Shenoy, G. K. (1984). *Structural and magnetic transitions in the Chevrel-phase compound Fe Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. Physical Review B*, 29(7), 3863.
- Gershinsky, G., Haik, O., Salitra, G., Grinblat, J., Levi, E., Nessim, G. D., Aurbach, D. (2012). Ultra fast elemental synthesis of high yield copper Chevrel phase with high electrochemical performance. *Journal of Solid State Chemistry*, 188, 50-58. *mistry*, 45(6), 2718-2726.
- Hong, X., Liu, Q., Iocozzia, J., Gong, C., Kong, L., Liu, X., Lin, Z. (2018). Needle-Leaf-Like Cu<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> Films for Highly Efficient Visible-Light Photocatalysis. *Particle & Particle Systems Characterization*, 35(1), 1700302.
- Jiang, J., Gao, M., Sheng, W., Yan, Y. (2016). Hollow Chevrel-phase NiMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> for hydrogen evolution in alkaline electrolytes. *Angewandte Chemie*, 128(49), 15466-15471.

- Karanfil, G., Coskun, H., Karakıs, M., Sarılmaz, A., Gencer, A., Surucu, G., Ozel, F. (2022). Exploration of carbon additives to the synthesis of  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  structures and their electrocatalytic activity in oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(8), 5326-5336.
- Karakıs, M., (2021). PEM yakıt hücresi katot elektrodunda kullanım potansiyellerini incelemek üzere çevrel faz katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi
- Kaewmaraya, T., Ramzan, M., Osorio-Guillén, J. M., Ahuja, R. (2014). Electronic structure and ionic diffusion of green battery cathode material:  $\text{Mg}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ . *Solid State Ionics*, 261, 17-20.
- Kuru, T., Sarılmaz, A., Aksoy Cekceoglu, I., Aslan, E., Gencer, A., Surucu, G., Patir, (2023). I. H. *Photoantimicrobial and Photocatalytic Hydrogen Evolution Activities of Seleno-Chevrel Phases*. Available at SSRN 4415524.
- Lancry, E., Levi, E., Gofer, Y., Levi, M., Salitra, G., Aurbach, D. (2004). Leaching chemistry and the performance of the  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  cathodes in rechargeable Mg batteries. *Chemistry of materials*, 16(14), 2832-2838.
- Lancry, E., Levi, E., Mitelman, A., Malovany, S., Aurbach, D. (2006). Molten salt synthesis (MSS) of  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ —New way for large-scale production of Chevrel phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(6), 1879-1882.
- Lemée, N., Guilloux-Viry, M., Perrin, A., Kugler, M., Fischer, Ø., Li, Z. Z., Raffy, H. (1999). Structural characterization of epitaxial  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  thin films grown on R-cut sapphire by pulsed laser deposition. *Thin solid films*, 353(1-2), 62-66.
- Levi, E., G. Gershinsky, D. Aurbach, O. Isnard, G. Ceder, (2009). New insight on the unusually high ionic mobility in chevrel phases, *Chemistry of materials*, 21 1390-1399.
- Levi, E., Gofer, Y., Vestfreed, Y., Lancry, E., Aurbach, D. (2002).  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  chevrel phase, a promising cathode material for new rechargeable Mg batteries: a mechanically induced chemical reaction. *Chemistry of materials*, 14(6), 2767-2773.
- Levi, E., Mitelman, A., Aurbach, D., Isnard, O. (2007). On the mechanism of triclinic distortion in Chevrel phase as probed by in-situ neutron diffraction. *Inorganic chemistry*, 46(18), 7528-7535.
- Maple, M. B., (1978). Superconductivity and magnetic order. *Le Journal de Physique Colloques*, 39(C6), C6-1374.
- Malchik, F., N. Shpigel., M.D. Levi., T.S. Mathis., A. Mor., Y. Gogotsi., D, Aurbach. (2019). Superfast high-energy storage hybrid device composed of MXene and Chevrel-phase electrodes operated in saturated LiCl electrolyte solution, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 19761-19773
- McCallum, R. W., Johnston, D. C., Shelton, R. N., Maple, M. B. (1976). Calorimetric Observation of a Phase Transition in the Superconducting State in  $\text{Gd} 1.2 \text{Mo}_6\text{Se}_8$ . *In Superconductivity in d-and f-Band Metals: Second Rochester Conference* (pp. 625-634). Springer US.
- McCarty, KF., Anderegg, JW., Schrader, GL. (1985). Chevrel faz bileşikleri ile hidrodesülfürizasyon katalizi. *Kataliz Dergisi* , 93 (2), 375-387.

- McGuire, M. A., Ranjan, C., DiSalvo, F. J. (2006).  $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{Se}_8$ : Synthesis, crystal structure, and electronic structure of a new chevrel phase structure type. *Inorganic Chemistry*
- Murgia, F., Antitomaso, P., Stievano, L., Monconduit, L., Berthelot, R. (2016). Express and low-cost microwave synthesis of the ternary Chevrel phase  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  for application in rechargeable magnesium batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, 242, 151-154.
- Peña, O., (2015). Chevrel phases: Past, present and future. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514, 95-112.
- Perrin, A., Perrin, C., Chevrel, R. (2019). Chevrel Phases: Genesis and Developments. *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry: The legacy of Marcel Sergent*, 1-30.
- Roche, C., Chevrel, R., Jenny, A., Pecheur, P., Scherrer, H., Scherrer, S. (1999). Crystallography and density of states calculation of  $\text{MxMo}_6\text{Se}_8$  (M= Ti, Cr, Fe, Ni). *Physical Review B*, 60(24), 16442.
- Saha, P., Jampani, P. H., Datta, M. K., Hong, D., Gattu, B., Patel, P., Kumta, P. N. (2017). A rapid solid-state synthesis of electrochemically active Chevrel phases ( $\text{Mo}_6\text{T}_8$ ; T= S, Se) for rechargeable magnesium batteries. *Nano Research*, 10, 4415-4435.
- Schachinger, E., Zarate, H. G., Schossmann, M., Carbotte, J. P. (1986). On the microscopic interaction in the Chevrel compounds  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  and  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . *Journal of low temperature physics*, 63, 1-22.
- Sukhanova, E. V., Sagatov, N. E., Oreshonkov, A. S., Gavryushkin, P. N., Popov, Z. I. (2023). Halogen-Doped Chevrel Phase Janus Monolayers for Photocatalytic Water Splitting. *Nanomaterials* 2023, 13, 368.
- Uchida, T., Tanjo, Y., Wakihara, M., Taniguchi, M. (1990). Nickel-Molybdenum Sulfide  $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_7$  as the Cathode of Lithium Secondary Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(1), 7.
- Z, Ali., Zhang, T., Asif, M., Zhao, L., Yu, Y., Hou, Y. (2020). Transition metal chalcogenide anodes for sodium storage. *Materials Today*, 35, 13167.
- Wu, M., Wang, S., Wang, J. (2017). Engineering  $\text{NiMo}_3\text{S}_4$ |  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  interface for excellent hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 258, 669-676.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad :** AYŞE FEYZA ÖZEN

**Öğrenim Durumu:**

**Lise:** 2012, Karaman Toki Anadolu Lisesi

**Lisans:** 2020, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği

**Yüksek lisans :** 2023, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Ana Bilim Dalı,

**Yüksek Lisans Programı:** Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

**Yapılan Akademik Sunumlar:** Synthesis and Characterisation of  $Cu_2Mo_6Se_8$  ve  $Fe_2Mo_6Se_8$  Paricles, 9th MSNG Scientific Conference, 2022, Gazi Üniversitesi, Ankara.