

**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İKİ-BOYUTLU MoSe_2 /POLİPİROL
NANOKOMPOZİTLERİNE DAYALI
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE
ELEKTROKİMYASAL SU AYRIŞTIRMA
REAKSİYONLARINDA UYGULANMASI**

Deniz ÇOBAN

Danışman: Doç. Dr. Sadık ÇOĞAL

BURDUR, 2023

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca **Yüksek Lisans** Tezi olarak sunduğum “İki-Boyutlu MoSe_2 /Polipirol Nanokompozitlerine Dayalı Katalizörlerin Geliştirilmesi ve Elektrokimyasal Su Ayrıştırma Reaksiyonlarında Uygulanması” başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

27/07/2023

(İmza)

Deniz ÇOBAN

ÖNSÖZ

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan ve aynı zamanda deneylerimi yapmam için laboratuvarlarını bana açan ve araştırmalarımnda hiçbir yardımı esirgemeyen değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Sadık ÇOĞAL'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, her ihtiyaç duyduğumda laboratuvar imkanlarını kullandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY'a ve Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ'e çok teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm laboratuvar arkadaşım Yasin TANGAL'a teşekkür ederim.

0860-YL-22 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Temmuz, 2023

Deniz ÇOBAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
DİZİNİ ŞEKİLLER.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Yakıt Pili	5
2.2. Hidrojen Yakıt Pili	5
2.2.1. Hidrojen Yakıt Hücreleri Çeşitleri	6
2.2.2. Alkali Yakıt Pilleri	6
2.2.3. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri.....	7
2.2.4. Fosforik Asit Yakıt Pilleri	8
2.2.5. Proton Değişim Membranlı Yakıt Pilleri	9
2.2.6. Katı Oksit Yakıt Pilleri	10
2.3. Elektrokimyasal Su Ayrıştırma.....	11
2.3.1. Elektrokimyasal Su Ayrıştırma Prosesinin Yapısı	13
2.3.2. Hidrojen Değerlendirme Reaksiyonu (HER)	14
2.3.3. Oksijen Değerlendirme Reaksiyonu (OER).....	17
2.3.4. Performans Parametreleri	17
2.4. Katalizör.....	20
2.4.1. Elektrokatalizör	20
2.4.2. Elektrokimyasal Su Ayrıştırma Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler	21
2.5. Geçiş Metal Dikalkojenitler	21
2.5.1. TMD Malzemelerin Yapısı	22
2.5.2. TMD Malzemelerin Özellikleri.....	23
2.5.3. Molibden Diselenür.....	24
2.6. TMD Malzemelere Dayalı Elektrokatalizörler	25
2.7. İletken Polimerler.....	28
2.7.1. İletken Polimerlerin Özellikleri.....	29
2.7.2. Polipirol.....	30
2.7.3. Polipirol Sentezi	30
2.8. TMD/İletken Polimer Kompozitlerin Elektrokimyasal Su Ayrıştırma Reaksiyonlarında Kullanılması	31
2.9. Nikel Köpük.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM	37
3.1. Materyal	37
3.2. Aletler ve Cihazlar	37
3.2.1. Ultrasonik Banyo	37
3.2.2. Potansiyostat Cihazı.....	38
3.2.3. Kül fırını.....	38
3.2.4. XRD Cihazı.....	39
3.2.5. SEM	39
3.2.6. Polipirol Sentezi	39

3.2.7. Molibden Diselenür Sentezi.....	40
3.2.8. Co-MoSe ₂ @PPy Nanokompozitlerinin Sentezi.....	41
3.2.9. MoSe ₂ @PPy Nanokompozitlerinin Sentezi.....	41
3.2.10. Co-MoSe ₂ Sentezi	42
3.2.11. Elektrokimyasal Çalışmalar	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Sentezlenen Malzemelerin XRD Sonuçları	45
4.2. FTIR Sonuçları.....	46
4.3. SEM VE EDS Sonuçları	46
4.4. Elektrokimyasal Su Ayrıştırma Reaksiyonları.....	50
4.4.1. Hidrojen Değerlendirme Reaksiyonu	50
4.4.2. Oksijen Değerlendirme Reaksiyonu	52
4.4.3. Elektrokimyasal Yüzey Alanı.....	55
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61



DİZİNİ ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 1.1. Hidrojen yakıt hücreleri pazar büyüklüğünün yıllara göre değişimi (URL-1).....	2
Şekil 1.2. Girdilere ve emisyonlara göre hidrojen türleri (URL-2)	3
Şekil 2.1. Alkalın yakıt hücresinin (AFC) şematik gösterimi (Xianguo, 1962).	7
Şekil 2.2. Erimiş karbonat yakıt hücresinin (MCFC) şematik gösterimi (Elleuch vd., 2008)	8
Şekil 2.3. Fosforik asit yakıt hücresi şematik gösterimi (URL-3)	9
Şekil 2.4. Proton değişim membranlı yakıt şematik gösterimi (Karanfil vd., 2020)	10
Şekil 2.5. Katı oksit yakıt hücresi şematik gösterimi (URL-4)	11
Şekil 2.6. Suyun elektrolizinin enerji diyagramı (Lv vd., 2018)	11
Şekil 2.7. Su ayrıştırma reaksiyonu için, elektrokatalizör olarak MoSe ₂ /CoSe ₂ @CFP kullanılmasına bir örnek (Patil, 2022).....	12
Şekil 2.8. Elektrokimyasal su ayrıştırma prosesinin yapısı (Xiong vd., 2021).....	14
Şekil 2.9. Katotta gerçekleşen HER reaksiyonunun şematik gösterimi (Gupta vd., 2020).15	
Şekil 2.10. (a) Değişim akımı yoğunluğu ile hidrojen bağı adsorpsiyon gücü (ΔE_{M-H}) arasındaki ilişkiyi gösteren çeşitli metaller üzerindeki HER için Trasatti'nin Volkan grafiği (Trasatti, 1972), (b) MoS ₂ nanokatmanının sağ tarafında sülfür monomerleri tarafından kaplanan açık Mo kenarı ile bir model gösterimi (Lazar ve Otyepka, 2017) ve c) Amorf Co-B kümesinde HER'nin şematik gösterimi (Gupta vd., 2015).....	16
Şekil 2.11. Periyodik tablodaki TMD malzemeler (Han vd., 2015)	22
Şekil 2.12. 2D-TMD malzemelerin genel yapıları. (a) üstten görünüm ve (b) iki katmanlı yapının yandan görünümü (Ghatak vd., 2020).....	22
Şekil 2.13. (a) Tipik TMD yapıları ve (b) Farklı TMD malzemelerin band aralıklarının grafen ve diğer 2D malzemelerle karşılaştırılması (Choi vd., 2017)	23
Şekil 2.14. TMD malzemelerin katmanlı yapıları (Cogal vd., 2021)	24
Şekil 2.15. MoSe ₂ 'ün kristal yapısı (Zhang vd., 2014).....	25
Şekil 2.16. Elektrokatalitik uygulamalar için tek atom doplanmış bir TMD malzemenin şematik yapısı. OER: oksijen değerlendirme reaksiyonu, ORR: oksijen indirgenme reaksiyonu ve HER: hidrojen değerlendirme reaksiyonu (Hwang vd., 2019)	26

Şekil 2.17. Tek katmanlı MoS ₂ (^S MoS ₂) ve geçiş-metal doplanmış MoS ₂ (M- ^S MoS ₂) sentezinin şematik gösterimi (Lau vd., 2018)	26
Şekil 2.18. Ni-doplanmış MoSe ₂ /Ti ₂ NT _x nanohibrit yapısı ve elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonunda uygulanması (Zong vd., 2020).....	27
Şekil 2.19. MoS ₂ /PANI katalizörün SEM görüntüsü (sağdaki) ve HER polarizasyon eğrileri (soldaki) (Zhang vd., 2015)	28
Şekil 2.20. Konjuge çift bağ yapısı	29
Şekil 2.21. Poliasetilen zinciri boyunca elektron hareketi	29
Şekil 2.22. Polipirrol oluşum mekanizmasının şematik gösterimi (Chen vd., 2019).....	31
Şekil 2.23. (a, b) OER için LSV eğrileri ve Tafel eğimleri, (c, d) HER için LSV eğrileri ve Tafel eğimleri. (I) MoSe ₂ , (II) MoSe ₂ /PEDOT ve (III) CoSe ₂ -MoSe ₂ /PEDOT (Cogal vd., 2021).....	32
Şekil 2.24 CC/MOF-CoSe ₂ @MoSe ₂ çekirdek-kabuk yapısının karbon kumaşı (CC) üzerinde elde edilmesinin şematik görünümü ve CC/MOF-CoSe ₂ @MoSe ₂ malzemesinin TEM görüntüsü (Patil vd., 2022)	33
Şekil 2.25. CoSe ₂ /DETA, Co ₂ B ve Co ₂ B/CoSe ₂ malzemelerinin (a) XRD desenleri, (b-d) üç katalizörün TEM görüntüleri sırayla verilmiştir. (e ve f) CoSe ₂ /DETA ve Co ₂ B/CoSe ₂ 'nin HRTEM görüntüleri. (g) Co ₂ B/CoSe ₂ 'nin STEM ve EDX elemental haritalama görüntüleri (Guo vd., 2017)	34
Şekil 2.26. Nikel köpük.	35
Şekil 2.27. (a, b) NF, (c, d) Ni ₃ Se ₂ /NF; (e, f) MoSe ₂ -Ni ₃ Se ₂ /NF malzemelerinin SEM görüntüleri (Liu vd., 2022).....	36
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan ultrasonik banyo	37
Şekil 3.2. ZIVE SP1 marka potansiyostat/galvanostat cihazı	38
Şekil 3.3. Hidrotermal sentezde kullanılan kül fırını	38
Şekil 3.4. Polipirrol sentez aşamaları	39
Şekil 3.5. Hidrotermal yöntem ile MoSe ₂ sentezi ve NF modifikasyonu	40
Şekil 3.6. Hidrotermal yöntem ile Co-MoSe ₂ @PPy sentezi ve NF modifikasyonu.....	41
Şekil 3.7. MoSe ₂ @PPy sentez sentezi ve NF modifikasyonu	42
Şekil 3.8. Hidrotermal yöntemle sentezlenen elektrokatalizörler	43
Şekil 3.9. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan üçlü elektrot sistemi	44
Şekil 4.1. Sentezlenen malzemelerin XRD kırınım desenleri.....	45
Şekil 4.2. NF ve PPy/NF malzemelerin FTIR spektrumları	46

Şekil 4.3. Sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri. (a – c) NF, (d – f) MoSe ₂ /NF, (g – i) Co-MoSe ₂ /NF, (j – l) PPy/NF, (m – o) MoSe ₂ @PPy/NF ve (p – r) Co-MoSe ₂ @PPy/NF.....	48
Şekil 4.4. Co-MoSe ₂ @PPy/NF katalizörünün SEM-EDS haritalama görüntüleri	49
Şekil 4.5. Farklı katalizörlerin 1.0 M KOH içerisinde HER için elde edilen (a) LSV polarizasyon eğrileri, (b) Aşırı potansiyel değerleri, (c) Tafel eğimleri ve (d) EIS eğrileri	51
Şekil 4.6. Co-MoSe ₂ @PPy/NF katalizörünün kararlılık testi.....	52
Şekil 4.7. Farklı katalizörlerin 1.0 M KOH içerisinde OER için elde edilen (a) LSV polarizasyon eğrileri, (b) Aşırı potansiyel değerleri ve (c) Tafel eğimleri	53
Şekil 4.8. MoSe ₂ @PPy/NF katalizörünün kararlılık testi.....	54
Şekil 4.9. Farklı katalizörlerin HER için 1.0 M KOH ortamında farklı tarama hızlarındaki (20-100 mV/s) CV'leri ve tarama hızı – akım yoğunluğu değişim grafikleri	57
Şekil 4.10. Farklı katalizörlerin OER 1.0 M KOH ortamında farklı tarama hızlarındaki (20-100 mV/s) CV'leri ve tarama hızı – akım yoğunluğu değişim grafikleri....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Asidik ve bazik elektrolit ortamında gerçekleşen HER reaksiyonları (Li vd., 2020)	16
Tablo 2.2. Asidik ve bazit elektrolit ortamında gerçekleşen OER reaksiyonları (Li vd., 2020)	17
Tablo 3.1. Elektrokatalizörlerin nikel köpük üzerindeki kaplanan miktarları.....	43
Tablo 4.1. SEM-EDS analizlerden elde edilen elementel yüzey kompozisyonları.....	50
Tablo 4.2. MoSe ₂ -bazlı elektrokatalizörlerin elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarındaki performansları	54
Tablo 4.3. Elektrokatalizörlerin HER ve OER reaksiyonlarda sergiledikleri elektrokimyasal aktif yüzey alanları	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CV	: Döngüsel voltametri
ECSA	: Elektrokimyasal yüzey alanı
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
HER	: Hidrojen değerlendirme reaksiyonu
LSV	: Lineer tarama voltametrisi
MoSe₂	: Molibden diselenür
NF	: Nikel köpük
OER	: Oksijen değerlendirme reaksiyonu
PPy	: Polipirol
RE	: Referans elektrot
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
WE	: Çalışma elektrodu
XRD	: X-ışınları difraksiyonu

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İki-Boyutlu MoSe₂/Polipirol Nanokompozitlerine Dayalı Katalizörlerin Geliştirilmesi ve Elektrokimyasal Su Ayrıştırma Reaksiyonlarında Uygulanması

Deniz Çoban

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Teknolojileri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sadık Coğal

Temmuz, 2023

Hidrojen üretmek için kullanılan yöntemler içerisinde elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonları önemli bir yere sahiptir. Elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında verimli bir şekilde hidrojen üretmek için katalizör olarak genellikle değerli metaller kullanılmaktadır. Bu durum, elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarının pratikteki uygulanabilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bundan dolayı, değerli metal içermeyen elektrokatalizörlerin geliştirilmesi ve elektrokimyasal su ayrıştırma prosesinde kullanılması oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında, molibden diselenür (MoSe₂) ve polipirol (PPy)-bazlı elektrokatalizörler hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarındaki elektrokatalitik performansları incelenmiştir. Sentezlenen malzemelerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları MoSe₂'nin iki-boyutlu nanokatmanlı formda oluştuğunu ve hibrit yapılarda PPy'nin varlığını desteklemiştir. Üretilen elektrokatalizörler içerisinde hidrojen değerlendirme reaksiyonu (HER) için Co-MoSe₂@PPy/NF 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 203 mV ve oksijen değerlendirme reaksiyonu (OER) için MoSe₂@PPy/NF 310 mV aşırı potansiyel değerleriyle diğer katalizörlere göre daha iyi elektrokatalitik performans sergilediği bulunmuştur. Geliştirilen katalizörlerin Tafel eğimleri, yük transfer dirençleri (R_{ct}) ve elektrokimyasal aktif yüzey alanları (ECSA) gibi önemli performans parametreleri de belirlenmiştir. Son olarak, HER ve OER'da en iyi katalitik performansı sergileyen elektrokatalizörlerin kararlılık ölçümleri gerçekleştirilmiş ve döngüsel voltametri ile 1000 döngüden sonra aktivitelerinde önemli bir kayıp olmadığı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: MoSe₂, katalizör, elektrokimyasal su ayrıştırma, hidrojen.

Hazırlanan bu Tezli Yüksek Lisans Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 0860-YL-22 proje numarası ile desteklenmiştir.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Preparation of Two-Dimensional MoSe₂/Polypyrrole Nanocomposites-based Catalysts and Their Application in Electrochemical Water Splitting Reactions

Deniz Çoban

Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Material Technology Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sadık Çoğal

July, 2023

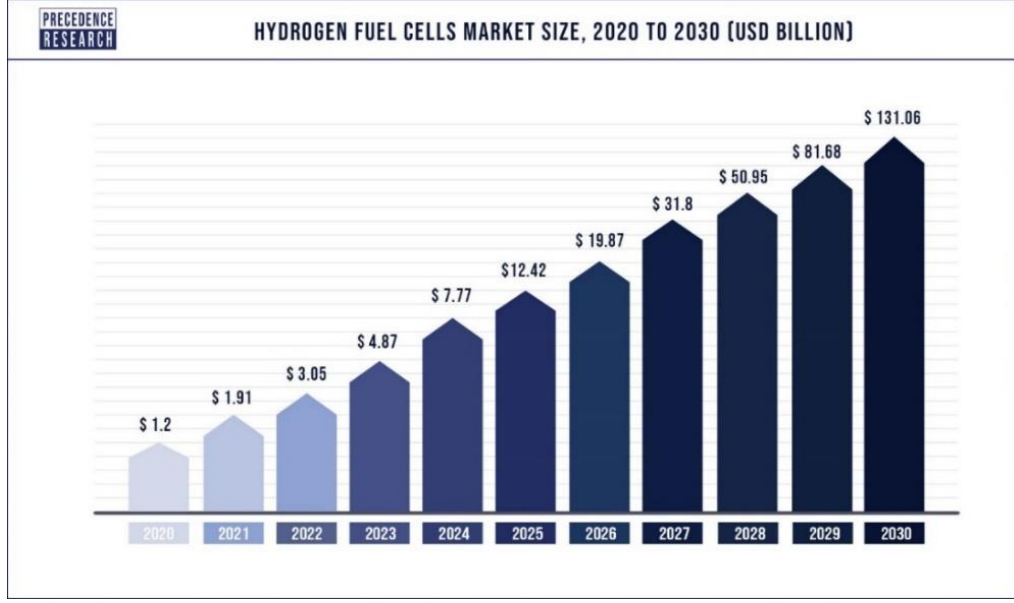
Electrochemical water splitting process is one of the most promising methods for hydrogen production. In electrochemical water splitting reactions, noble metals-based materials have been generally used as catalysts to efficiently produce hydrogen, which limit their practical application. Therefore, it is highly important to develop nonnoble metal-based electrocatalysts and apply them in electrochemical water splitting processes. In this thesis, molybdenum diselenide (MoSe₂) and polypyrrole (PPy)-based electrocatalysts were prepared by hydrothermal method and their electrocatalytic performances in electrochemical water splitting reactions were investigated. Structural and morphological characterizations of as-synthesized materials were performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. Analysis results revealed the formation of MoSe₂ in two-dimensional nanosheet structures and also confirmed the presence of PPy in hybrid structures. The fabricated electrocatalysts were applied in hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) and it was found that in the HER Co-MoSe₂@PPy/NF showed better electrocatalytic performance than other catalysts with over potential values of 203 mV at 10 mA/cm² current density, while MoSe₂@PPy/NF exhibited the lowest overpotential of 310 mV at 10 mA/cm² for the OER. In addition, important performance parameters such as Tafel slopes, charge transfer resistances (R_{ct}) and electrochemical active surface areas (ECSA) of the developed catalysts were also determined. Finally, stability tests of the best-performing electrocatalysts were performed and it was found that Co-MoSe₂@PPy/NF in the HER and MoSe₂@PPy/NF in the OER electrocatalysts displayed negligible loss in their activities after 1000 continuous cycles by cyclic voltammetry.

Keywords: MoSe₂, electrochemical water splitting, catalyst, hydrogen.

The present M.Sc. Thesis was supported by Burdur Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Unit under the Project number of 0860-YL-22.

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artması, sanayileşmenin hızlı bir şekilde gelişmesi ve fosil yakıtların dünyadaki rezervlerinin sınırlı olması yeni enerji kaynaklarına ihtiyacı oldukça önemli hale getirmiştir. Ayrıca, fosil yakıtların neden olduğu hava kirliliği, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi global sorunlar ciddi boyutlara ulaşmıştır. Bu nedenlerden dolayı, ihtiyaç duyulan enerjinin karşılanması ve aynı zamanda çevre dostu ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Alternatif yenilebilir enerji kaynakları içerisinde, hidrojen (H_2) sahip olduğu yüksek enerji kapasitesinden dolayı önemli bir enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir (Wang vd., 2016). Hidrojen enerjisi son derece verimli ve sınırsızdır. Hidrojen doğada doğrudan bulunmaz, öncelikle incelenmesi gereken hidrojen elde etme yöntemleridir. Hidrojen farklı teknikler kullanılarak çeşitli kaynaklardan üretilebilmektedir. Hidrokarbonlar yakıt kullanılarak hidrojen üretilebildiği gibi suyun elektrolizi ile de üretilebilmektedir. Günümüzde üretilen hidrojenin çoğu ekonomik olmasından da dolayı hidrokarbonların kullanılmasıdır. Ancak hem hidrokarbonların doğada sınırlı kaynakları hem de çevresel etkileri nedeniyle çevre dostu ve yenilebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi oldukça önem arz etmektedir. Bunun için, son yıllarda elektrokimyasal su ayrıştırma (elektroliz) prosesi üzerine çalışmalar yoğun bir şekilde gerçekleştirilmekte ve temiz ve sürdürülebilir hidrojen üretimi için gelecek vadeden bir teknoloji olarak görülmektedir. Elektrokimyasal su ayrıştırma prosesi ile ilgili detaylar sonraki bölümde detaylı olarak sunulmuştur. Hidrojen enerjisi yakıt pilleri gibi teknolojilerle elektrik enerjisine dönüştürülebilmekte ve birçok alanda kullanabilmektedir. Şekil 1.1 yakıt hücresi çalışmalarının önümüzdeki yıllarda hedeflenen pazar artışı grafiğinin göstermektedir. Bu grafiğe göre, pazar büyüklüğünün 2021'deki 1.91 milyar ABD doları seviyesinden 2030 yılına kadar yaklaşık 131,06 milyar ABD doları değerine ulaşması ve 2022 ile 2030 döneminde %60.1'lik bir büyüme beklenmektedir. Bu bilgi yakıt pillerinin oldukça gelecek vaat ettiğini ve bununla birlikte yakıt pili çalışmalarının önemini ortaya koymaktadır.



Şekil 1.1. Hidrojen yakıt hücreleri pazar büyüklüğünün yıllara göre değişimi (URL-1)

Hidrojen yakıt hücreleri çoğunlukla kullanılan elektrolitin türüne ve hücrenin çalışma sıcaklığı göz önünde bulundurularak sınıflandırma yapılmaktadır. Yakıt hücreleri elektrokimyasal yollarla yakıtta bulunan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirmektedir. Bir yakıt hücresi, anot, katot ve elektrolitten oluşmaktadır. Bu sistemde, hava katot elektrodunun yüzeyinden geçerken, hidrojen de anottan geçmektedir. Elektronlar katot elektroduna doğru bir dış devre aracılığıyla geçerken, oluşan hidrojen iyonları da elektrolit yardımıyla oksijen elektrotuna hareket etmektedir. Elektronların dış devre aracılığıyla diğer elektroda iletilmesi sırasında elektrik akımı üretmektedir. Katot elektrotta hidrojen ve oksijen iyonları ile reaksiyona girmesi sonucunda su elde edilmektedir. Üretilen hidrojen uygun sıcaklık ve basınçta güvenli bir şekilde farklı ortam koşullarında depolanabilmekte ve çeşitli şekillerde kullanılacağı yerlere taşınabilmektedir. Hidrojen üretmek için yakıt hücrelerinin geliştirilmesi konusunda gerçekleştirilecek teknolojik çalışmalar ile daha temiz, güvenli ve teknolojik gelişime açık enerji kaynağı oluşturmak daha da mümkün hale gelecektir. Hidrojen doğal bir yakıt değildir ve birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak fosil yakıtlar, biyokütle ve su gibi farklı hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıttır. Kullanılan hammaddeye göre buhar reformasyonu, termokimyasal prosesler, atık gazların saflaştırılması, fotoprosesler ve elektroliz gibi çeşitli hidrojen üretme teknolojileri bulunmaktadır. Üretilen hidrojen tankerler veya boru hatlarıyla uzak yerlere taşınabilmektedir. Günümüzde üretilen hidrojen diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında daha pahalı olmasına rağmen hidrojen üretim teknolojilerindeki gelişmelerle gelecekte

önemli rol oynayacak bir enerji kaynağıdır. Hidrojen pazarının bölgesine ve büyüklüğüne bağlı olarak kg başına maliyeti 2.35 ile 7\$ arasında değişmektedir. Bu maliyet değerleri görecelidir ve hidrojen üretim ve depolama teknolojilerinin gelişmesiyle hızlı bir düşüş olması beklenmektedir. Çevreye olan etkileri ve yüksek kullanım verimliliği göz önüne alındığında hidrojen enerjisi prosesleri en düşük etkin maliyetlere sahiptir. Hidrojen renksiz, tatsız, kokusuz ve toksik olmayan bir gaz olup en hafif (2.016 g/mol) moleküldür. Hidrojenin yoğunluğu (standart koşullarda 0.08376 kg/m^3) havanın yoğunluğundan 14 kat küçüktür (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002). Hidrojen 20.3 K 'in altındaki (atmosferik basınçta) sıcaklıklarda sıvı halde bulunmaktadır. Hidrojen birim kütle başına 141.9 MJ/kg ısı değeri en yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir moleküldür ve benzinin ısı değerinin 3 katı kadardır (Kadırgan, 2003). Tüm bu özellikler dikkate alındığında hidrojen 21. yüzyıla damgasına vuracak enerji taşıyıcılarından birisi olarak görülmektedir. Teknolojinin gelişmesine paralel olarak kolay ve güvenli bir şekilde hidrojenin taşınması ile sanayi, konut, taşıt, vb. birçok alanda kullanılacak verimli ve sonsuz bir enerji kaynağıdır.



Şekil 1.2. Girdilere ve emisyonlara göre hidrojen türleri (URL-2)

Yukarıda, temiz ve sürdürülebilir hidrojen üretimi için en etkin yöntemlerden bir tanesinin elektrokimyasal su ayrıştırma prosesi olduğu belirtilmiştir (Şekil.1.2). Elektrokimyasal su ayrıştırma prosesinde verimli hidrojen üretimi büyük oranda kullanılan elektrokatalizörlerin performansına dayanmaktadır. Bundan dolayı, bu alandaki çalışmalar daha çok katalizör malzemelerin geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır. Alternatif malzemeler içerisinde, iki-boyutlu (2D) geçiş metal dikalkojenit (TMD) malzemeler sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerden

dolayı elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Molibden diselenür (MoSe_2), TMD malzemelerin önemli bir üyesidir ve diğer TMD malzemeler gibi elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Ancak, bu malzeme ile gerçekleştirilen çalışmalar geçiş metal disülfürlere (MoS_2 ve WS_2) göre daha azdır. Bundan dolayı, MoSe_2 'nin özellikle elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarındaki kullanımının arttırılması ve özelliklerinin geliştirilmesi için farklı malzemelerle nanokompozitlerinin hazırlanması büyük önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasına, 2D MoSe_2 nanokatmanları bir iletken polimer olan polipirol (PPy) ile kullanılarak nanokompozitleri hazırlanmış ve elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında kullanılabilecek elektrotlar geliştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

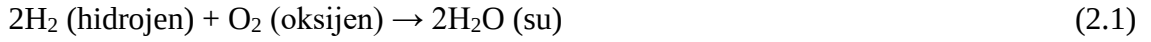
2.1. Yakıt Pili

Yakıt pili çalıştığında, hidrojen gazı anottan geçerken elektronları serbest bırakmakta ve hidrojen iyonları oluşturmaktadır. Elektronlar, dış devre yoluyla katoda doğru akar ve bu akım elektrik enerjisi sağlamaktadır. Aynı anda, elektrolit yoluyla hidrojen iyonları oksijen katoduna doğru hareket etmektedir. Katotta, oksijen molekülleri ve elektronlar birleşerek oksijen iyonları oluşturmaktadır. Bu işlem sonucunda, hidrojen iyonları ve oksijen iyonları birleşerek su moleküllerini oluşturmaktadır. Bu şekilde, yakıt pili sürekli olarak hidrojenin yükseltgenmesiyle elektrik enerjisi üretmekte ve çevreye sadece su bırakmaktadır. Yakıt pili sistemleri yanma reaksiyonları vermediği için daha verimli bir şekilde elektrik enerjisi üretmektedir. Elektrolit, yakıt hücresinin işleyişinde kritik bir role sahiptir. Elektrolit, iyonların (örneğin, hidrojen iyonları ve oksijen iyonları) hareket etmesine izin vermektedir. Elektrolit, yüksek iyon hareketliliğine, düşük elektriksel direnç ve kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır. Elektrolit seçimi, pilin performansını ve verimliliğini etkilemektedir. İyi bir elektrolit, düşük iç direnç, düşük geçirgenlik kaybı ve uzun ömür gibi özelliklere sahip olmalıdır (Pandurangan, 2021).

2.2. Hidrojen Yakıt Pili

Hidrojen yakıt hücresi, hidrojen ve oksijenin kimyasal enerjisini bir redoks reaksiyonu yoluyla elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihazdır. Yakıt olarak hidrojen gazı (H_2) ve oksitleyici olarak oksijen genellikle hava kullanarak çalışmaktadır. Bir hidrojen yakıt hücresinin temel yapısı üç ana bileşenden oluşmaktadır: elektrolit, katot ve anot. Elektrolit iki elektrodu ayırmakta ve iyonların akışına izin vermektedir. Anotta hidrojen gazı, yükseltgenme ile protonlara (H^+) ve elektronlara (e^-) ayrılmaktadır. Protonlar katoda ulaşmak için elektrolitten geçerken, elektronlar harici bir devreden geçmeye zorlanmakta ve elektrikli cihazlara güç sağlamak için kullanılabilecek bir elektrik akımı oluşturmaktadır. Katotta oksijen, protonlar ve elektronlarla birleşerek bir indirgeme reaksiyonu yoluyla su (H_2O) oluşturmaktadır. Bu reaksiyon, tüketilmeden kimyasal reaksiyonun verimliliğini artıran bir katalizör tarafından kolaylaştırılmaktadır.

Genel kimyasal reaksiyon (2.1) şu şekildedir:



Üretilen su tipik olarak buhar şeklindedir ve bir yan ürün olarak açığa çıkabilmektedir. Yakıt hücresi, sürekli bir hidrojen yakıtı ve oksijen kaynağı olduğu sürece elektrik üretmeye devam edebilmektedir.

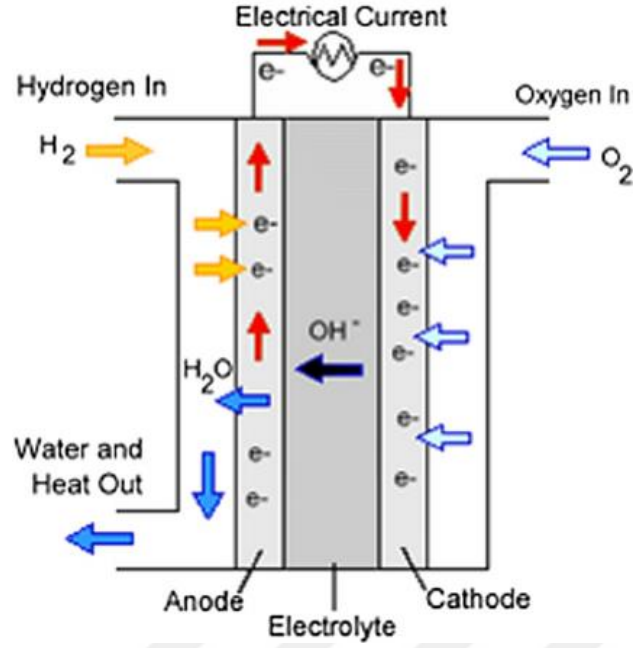
2.2.1. Hidrojen Yakıt Hücreleri Çeşitleri

Yakıt pili türlerinin hepsi yakıt olarak saf hidrojene ihtiyaç duymaktadır. Daha önceden de ifade edildiği gibi hidrojen çeşitli yollardan ve farklı kaynaklardan üretilmektedir. Yakıt pilleri, yapısında kullanılan elektrolitin cinsine göre farklı isimlerle adlandırılmaktadır.

2.2.2. Alkali Yakıt Pilleri

Alkalın yakıt hücreleri (AFC) çok uzun bir süredir kullanılmaktadır. Aslında ilk kullanımı, su ve elektriğin 1,5 kW sağlayan ve 113 kg olan, günümüzün PEMFC güç yoğunluğunun yüzde biri olan bir alkalın yakıttan sağlandığı Apollo uzay programıdır. Bu teknolojinin avantajı, alkalın elektrolizine benzer şekilde nikel ve nikel oksit elektrotların kullanılabilmesi ve bunların dayanıklı olması ve platine kıyasla daha ucuz olmasıdır. AFC'leri sınırlayan etmenlerden birisi, elektrolit içine karbondioksit girdiğinde, elektrolit içinde katılaştıran alkali karbonatların oluşmasıdır. Bu, bir AFC'de çok zararlıdır çünkü bu yakıt hücresi geleneksel olarak dolaşan bir elektrolite sahiptir. Bu, AFC'nin elektrotlar arasında elektrolitin aktığı bir açık boşluktan ve iki elektrotun dışında kalan iki gaz fazından oluştuğu anlamına gelmektedir. Karbonat oluşumunu önlemek için AFC tipik olarak saf oksijen ve saf hidrojen kullanılarak çalıştırılmaktadır (Burheim, 2017).

Soy metal olmayan elektrokatalizörlerin kullanılabilmesi AFC'leri daha ekonomik yapmaktadır. Alkali yakıt pilinin yapısı ve çalışma şekli Şekil 2.1'de görülmektedir. Alkali prosesler normal şartlar altında oda sıcaklığında çok verimli şekilde çalışmaktadır ve diğer yakıt sistemleri ile karşılaştırıldığında yüksek potansiyel verimine sahiptirler. Bunun haricinde, çok farklı malzemeler uyumlu oldukları için AFC'ler uzun ömürlüdür.



Şekil 2.1. Alkalın yakıt hücresinin (AFC) şematik gösterimi (Xianguo, 1962).

2.2.3. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri

Erimeş karbonatlı yakıt pillerinin (MCFC) 600 °C üzerinde çalışan yüksek sıcaklık yakıt pilleridir. MCFC'ler, yüksek sıcaklıkta çalışırken %60'tan daha yüksek verimliliğe sahiptir. Ayrıca, MCFC'ler kojenerasyon sistemlerinde kullanılabilir ve bu durumda yakıt kullanım verimliliği %85'in üzerine çıkabilmektedir. Elektrotların pahalı katalizörlerle kaplanmasına ihtiyaç duyulmamaktadır ve basit karbon bazlı, ucuz elektrotlar, bu hücrelere özgü yüksek sıcaklıkta çok iyi çalışmaktadır (Dincer ve Zamfirescu, 2014). Çalışma sırasında, katotta havadaki oksijen, elektrolit içinde karbonat iyonları (CO_3^{2-}) oluşturmak üzere karbondioksit (CO_2) ve elektronlarla reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyonda üretilen elektronlar, elektrik gücü sağlamak için harici bir devre aracılığıyla iletilmektedir.

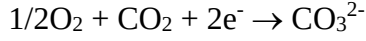
Anotta, tipik olarak bir hidrojen (H_2) ve karbon monoksit (CO) karışımı olan bir yakıt beslenir. Yakıt, elektrolitten gelen karbonat iyonlarıyla reaksiyona girer ve su (H_2O), karbondioksit (CO_2) ve ek elektronlar üretmektedir (Şekil 2.2).

Bir MCFC'deki anot (2.2) ve katot reaksiyonları (2.3) aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:

Anot:

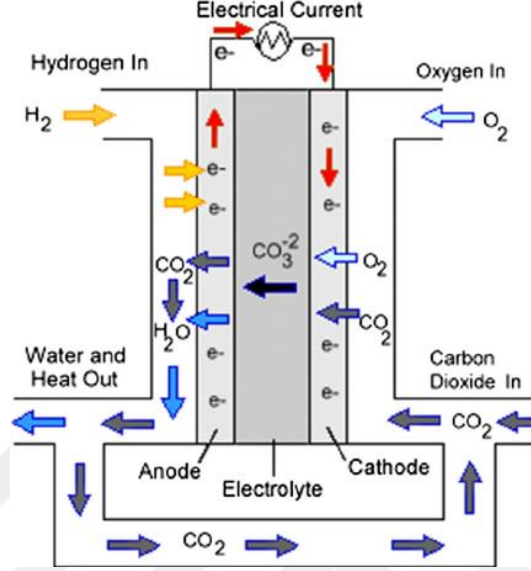


Katot



(2.3)

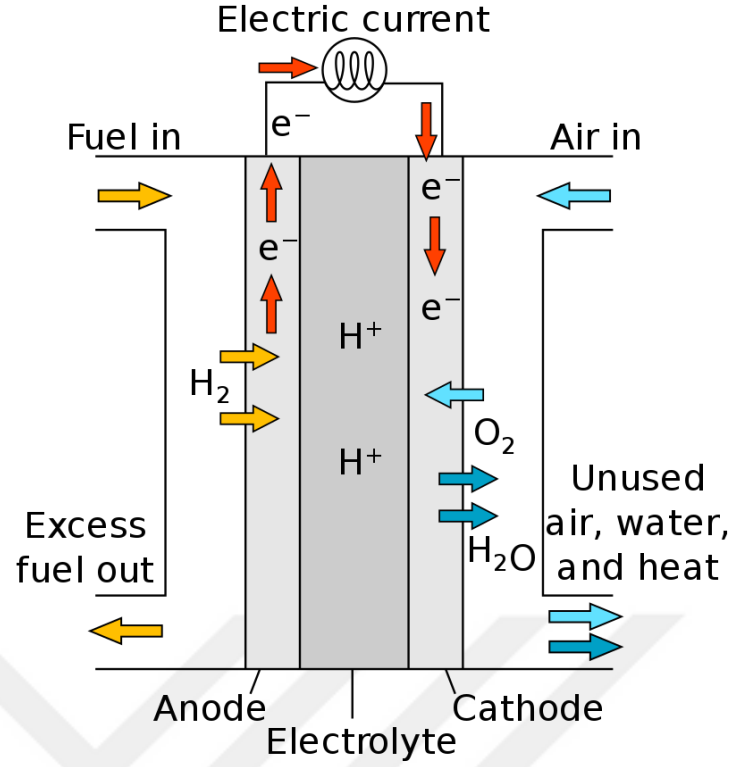
Anotta üretilen CO_2 , katotta harcanarak tekrar karbonat iyonlarına dönüşebilmektedir.



Şekil 2.2. Erimiş karbonat yakıt hücresinin (MCFC) şematik gösterimi (Elleuch vd., 2008)

2.2.4. Fosforik Asit Yakıt Pilleri

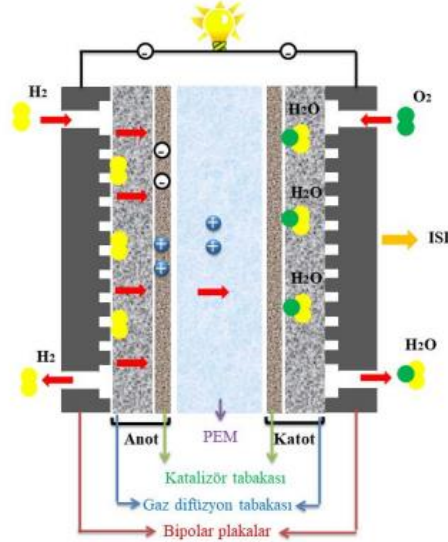
Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC), elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanan yakıt hücreleridir. 1960'ların ortalarında tasarlanan ve 1970'lerden beri sahada test edilen ilk yakıt hücrelerinden birisidir. O zamanlardan beri kararlılık, performans ve maliyet açısından önemli ölçüde iyileştirilmişlerdir. Genel olarak elektrolit, bir silisyum karbür matrisinde (SiC) doymuş, oldukça konsantre sıvı fosforik asittir (H_3PO_4). PAFC'nin çalışma aralığı, 150–210 °C aralığında nispeten yüksek sıcaklıklardır. Elektrotlar, ince bir şekilde dağılmış bir platin katalizör ile kaplanmış karbon kumaştan yapılmıştır (Sanad ve Sreenivasan, 2022). Şekil 2.3 bir PAFC'ın yapısını ve çalışma prensibini göstermektedir.



Şekil 2.3. Fosforik asit yakıt hücresi şematik gösterimi (URL-3)

2.2.5. Proton Değişim Membranlı Yakıt Pilleri

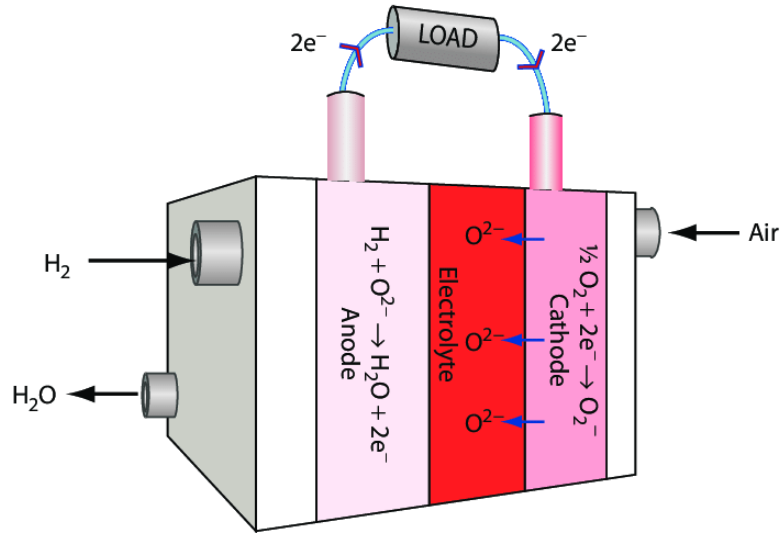
Proton değişim membranlı yakıt piller (PEMFC) bir katot, bir anot ve bir elektrolit membrandan oluşmaktadır. Anotta hidrojen oksitlenmekte ve katotta oksijen indirgenmektedir. Protonlar anottan katota elektrolit membran yoluyla taşınmakta ve elektronlar bir dış devre üzerinden taşınmaktadır. Oksijen katotta protonlar ve elektronlarla reaksiyona girerek ısı üretmekte ve yan ürün olarak su oluşturmaktadır. Bir PEMFC'nin yapısı Şekil 2.4'de gösterilmektedir. Çalışma sıcaklığına bağlı olarak, iki farklı PEMFC tipine ayrılmaktadır. İlk tip, düşük sıcaklık proton değişim membranlı yakıt pili, 60–80 °C aralığında çalışmaktadır. İkinci tip, 110–180 °C aralığında çalışmaktadır ve bu nedenle yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt pili olarak adlandırılmaktadır. Düşük sıcaklıklı PEMFC'lerde kullanılan standart elektrolit malzemesi tamamen florlu teflon bazlı bir malzemedir (Alaswad vd., 2016).



Şekil 2.4. Proton değişim membranlı yakıt şematik gösterimi (Karanfil vd., 2020)

2.2.6. Katı Oksit Yakıt Pilleri

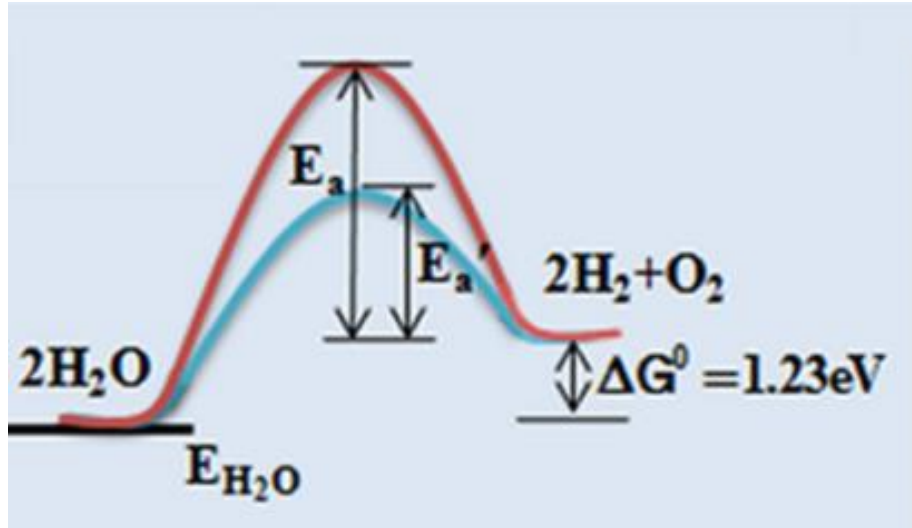
Katı oksitli yakıt pilleri (SOFC) diğer yakıt pillerine göre daha yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadır. Katot, elektrolit ve anot olarak çeşitli elektroseramiklerin kullanıldığı SOFC'ler, büyük ölçekli enerji santrallerinden daha küçük ev ölçekli enerji santrallerine ve taşınabilir veya acil durum güç jeneratörlerine kadar geniş uygulamalara sahip olabilmektedir. Biyolojik atık gazlar atık arıtma tesislerinden temin edildiğinde, SOFC'ler atık gazları (biyokütleden metanol) minimum çevresel zararlarla elektriğe ve ısıya dönüştürebilmektedir. Şekil 2.5'de görüldüğü gibi SOFC'ler yakıt olarak CO ile birleşmiş halde hidrojen kullanılmaktadır ve reaksiyon ürünü olarak da su buharı ve CO₂ çıkmaktadır (Şekil 2.5). Dünyanın dört bir yanındaki araştırmacılar, şu anda SOFC'lerin karşı karşıya olduğu temel teknik zorluklar olan uygun malzemelerin ve seramik yapıların geliştirilmesi için ortak bir çaba sarf etmektedir. Hücre direncini azaltan ince film elektrolitlerin kullanılabilmesi için basit seramik proseslerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu iyileştirme, güç çıkışını iki katına çıkarmakta ve SOFC'lerin maliyetini önemli ölçüde azaltmaktadır. SOFC'ler yapan küresel şirketler, temel yakıt hücresi tasarımında çok önemli iyileştirmeler gerçekleştirmeye devam etmektedir. Daha yüksek güç yoğunlukları, yakıt hücresi sistemlerinin daha düşük ağırlığına, boyutuna ve maliyetine katkıda bulunmaktadır (Bharadwaj vd., 2012).



Şekil 2.5. Katı oksit yakıt hücresi şematik gösterimi (URL-4)

2.3. Elektrokimyasal Su Ayırıştırma

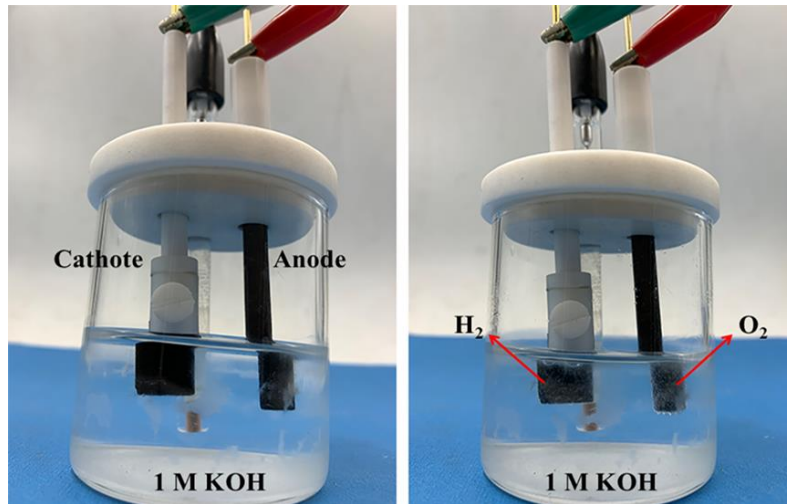
Su ayırıştırma, iki yarı reaksiyonda oluşmaktadır. Birincisi, anotta oksijen değerlendirme reaksiyonu (OER) ve ikincisi, katotta hidrojen değerlendirme reaksiyonu (HER)'dur. Elektrokimyasal su ayırıştırma reaksiyonu termodinamik açıdan atmosferik koşullar altında (298 K ve 1 bar) kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyon değildir (Şekil 2.6) ve suyu ayırştırmak için teorik olarak 1.23 V potansiyele ihtiyaç duyulmaktadır (Roger ve Symes, 2017).



Şekil 2.6. Suyun elektrolizinin enerji diyagramı (Lv vd., 2018)

Elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında kullanılan en verimli katalizörler platin, rutenyum, rodyum, iridyum ve paladyum bazlı değerli metallere olmaktadır. Ancak, bu metaller doğada nadir bulundukları için pahalıdır ve bundan dolayı elektrokimyasal su ayrıştırma prosesinin kullanımını sınırlamaktadır. Bundan dolayı, değerli metal içermeyen ve her iki ayrı hücrede yüksek katalitik aktivite gösterecek elektrokatalizörlerin geliştirilmesi su ayrıştırma proseslerinin performansını arttırmak ve maliyetini düşürmek için büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda, bu amaç için birçok malzeme önerilmiş ve çalışılmıştır (Sun vd., 2021). Bir elektrolit çözeltisi (KOH, H₂SO₄, vb.) içerisinde yerleştirilen üçlü elektrot sistemi, sistem, bir yardımcı elektrottaki akımı ayarlayarak çalışma elektrodunun potansiyelini referans elektroda göre sabit bir seviyede tutarak çalışmaktadır. Su ayrıştırma sisteminin işleyişini oluşturmaktadır. Bu işlem sırasında hidrojen katotta negatif kutupta toplanırken oksijen anotta pozitif kutupta toplanmaktadır (Şekil 2.7). Elektrotlardan geçen akım hidrojen üretim miktarını belirlemektedir ve bu durum Faraday yasaları ile açıklanabilmektedir. Temel olarak, Faraday yasaları şunu ifade etmektedir:

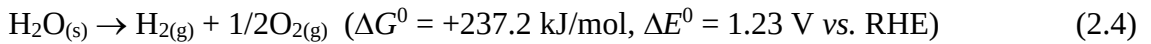
- Elektroliz sırasında bir elektrotta değişen malzeme kütlesi, aktarılan elektrik yükü (Q) miktarı ile orantılıdır.
- Bir elektrotta elektroliz sırasında değişen elemental malzeme miktarı, belirli bir Q yükü için elementin eşdeğer ağırlığı ile doğru orantılıdır. Malzemenin eşdeğer ağırlığı, elektroliz durumunda molar kütlesinin yükseltgenme durumu değişiklik oranlarına bölünmesi ile elde edilir (Kopoen, 2015).



Şekil 2.7. Su ayrıştırma reaksiyonu için, elektrokatalizör olarak MoSe₂/CoSe₂@CFP kullanılmasına bir örnek (Patil, 2022)

Su ayrıştırma reaksiyonu, enerji üretimi ve kullanımı için büyük bir potansiyele sahiptir. Bir su elektrolizörü, elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda hidrojen ve oksijen üreten iki elektrottan ve iyonik türlerin bir elektrottan diğerine aktarılmasını kolaylaştıran bir elektrolitten oluşmaktadır. Su elektrolizinin en önemli faydası, yükseltgenme (OER) ve indirgenme (HER) reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrotlar arasına iyon ileten, gaz geçirmeyen bir membran yerleştirilerek ürün gazlarının kolayca ayrı ayrı biriktirilebilmesidir (Iwu, 2013).

Elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonu (2.4):



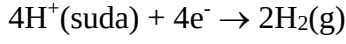
şeklinde gerçekleşmektedir. Bir mol suyun elektrolizinden 1 mol hidrojen ve 0.5 mol oksijen üretilmektedir (Raveendran, 2023).

2.3.1. Elektrokimyasal Su Ayrıştırma Prosesinin Yapısı

Elektrokimyasal su ayrıştırma prosesi Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Elektrokimyasal su ayrıştırma, bir elektrik akımının uygulanması yoluyla suyu, hidrojen (H_2) ve oksijene (O_2) ayırmak için bir elektrokimyasal hücre kullanan bir süreçtir. İşlem tipik olarak iki yarı reaksiyonu içermektedir: anotta suyun yükseltgenmesi ve katotta suyun indirgenmesi. Elektrokimyasal su ayrıştırma işleminde yer alan yapının ve adımların bir dökümü aşağıda verilmiştir: Elektroliz hücresi suyu ayırtmak için kullanılan elektrokimyasal hücre, tipik olarak potasyum hidroksit KOH veya sülfürik asit H_2SO_4 gibi bir elektrolit içeren su olan bir elektrolit çözeltisine batırılmış iki elektrottan oluşmaktadır. Anot, suyun yükseltgenmesinin gerçekleştiği hücredeki pozitif elektrottur. Genellikle platin (Pt), iridyum (Ir) veya değerli metallerle kaplanmış titanyum gibi inert bir malzemeden yapılmaktadır. Anotta, su molekülleri elektronlarını kaybeder ve oksidasyona uğrayarak oksijen gazı (O_2) ve pozitif yüklü hidrojen iyonları (H^+) oluşturmaktadır (2.5).

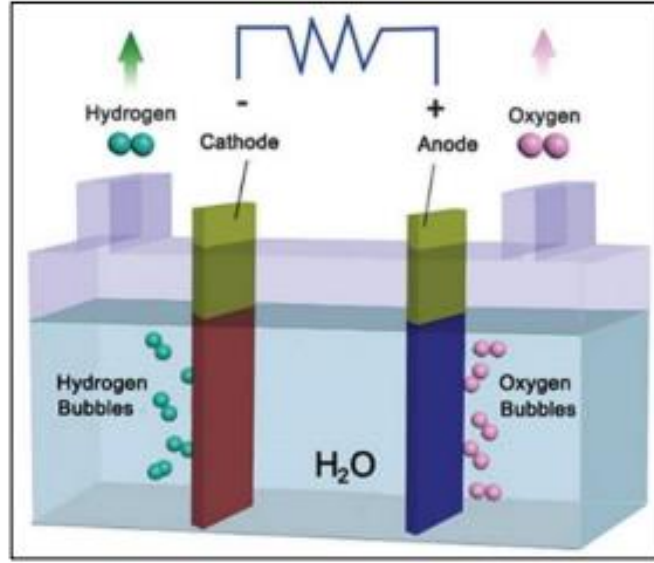


Katot, hücrede suyun indirgenmesinin gerçekleştiği negatif elektrottur. Ayrıca istenmeyen yan reaksiyonları önlemek için inert bir malzemeden yapılmıştır. Katotta, elektrolit çözeltisinden hidrojen iyonları (H^+) elektron kazanır ve indirgenerek hidrojen gazı (H_2) oluşumuna (2.6) yol açmaktadır.



(2.6)

Elektron akışı su molekülleri anotta yükseltgenme ve katotta indirgenmeye maruz kalırken, elektronlar anotta salınmakta ve harici bir devreden katoda doğru akmaktadır. Bu elektron akışı, çeşitli uygulamalar için kullanılabilen bir elektrik akımı oluşturmaktadır. Elektrolit hücredeki elektrolit çözeltisi, elektrotlar arasında iyonların transferini sağlamaktadır. İyonların, özellikle anotta üretilen hidrojen iyonlarının (H^+) hareketi için bir ortam sağlayarak elektriksel nötrlüğün korunmasına yardımcı olmaktadır. Elektrolit seçimi iletkenlik, stabilite ve maliyet gibi faktörlere bağlıdır. Suyu ayrıştırma işlemi ilerledikçe anotta oksijen gazı (O_2), katotta hidrojen gazı (H_2) üretilmektedir. Bu gazlar tipik olarak toplanmakta ve daha fazla kullanım veya depolama için ayrılmaktadır. Gazların ayrılmasını kolaylaştırmak için gaz difüzyon katmanları ve membranlar gibi çeşitli teknikler kullanılabilir.

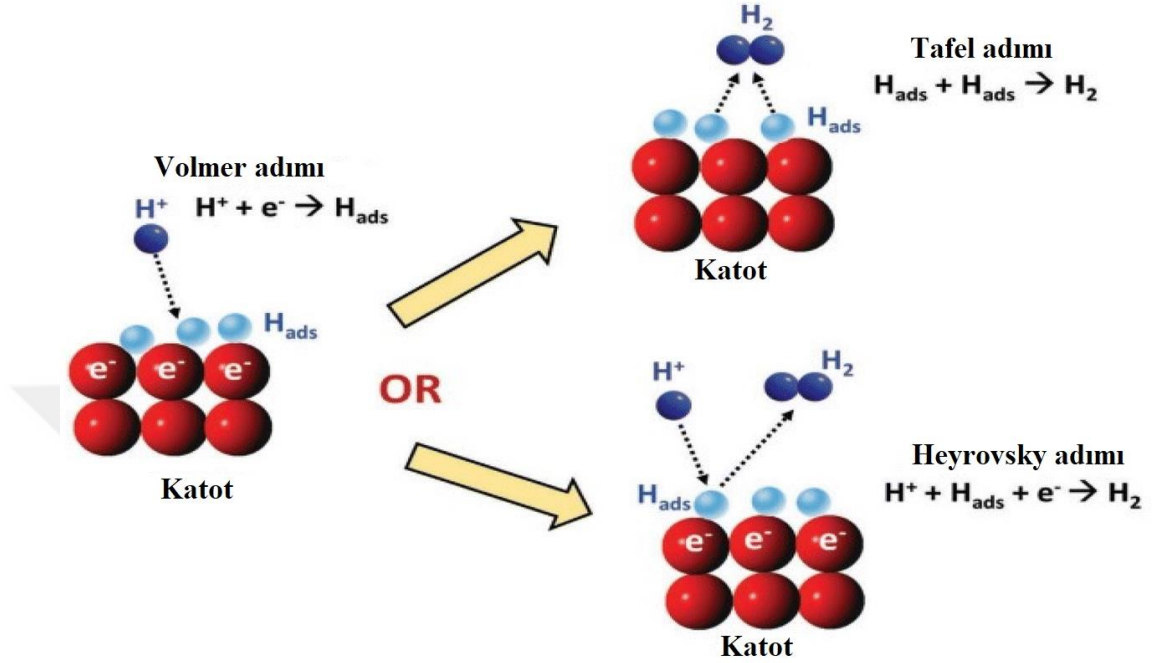


Şekil 2.8. Elektrokimyasal su ayrıştırma prosesinin yapısı (Xiong vd., 2021)

2.3.2. Hidrojen Değerlendirme Reaksiyonu (HER)

Su ayrışmasının iki yarı reaksiyonu arasında HER, iki adımlı bir süreç oluşturan daha basit olan reaksiyondur. Şekil 2.9 katotta gerçekleşen HER reaksiyonlarını göstermektedir. HER alkalın ortamda genellikle iki-temel adımda gerçekleşmektedir. Birinci adım Volmer reaksiyonudur ve hidrojenin katalizörün aktif yüzeylerine adsorplanmasını içermektedir. İkinci adım ise Heyrovsky reaksiyonu veya Tafel

reaksiyonundan oluşmaktadır. Bu adımda, hidrojen desorpsiyonu gerçekleşmektedir (Li vd., 2020). Tablo 2.1’de asidik ve bazik ortamda gerçekleşen HER reaksiyonları gösterilmiştir.



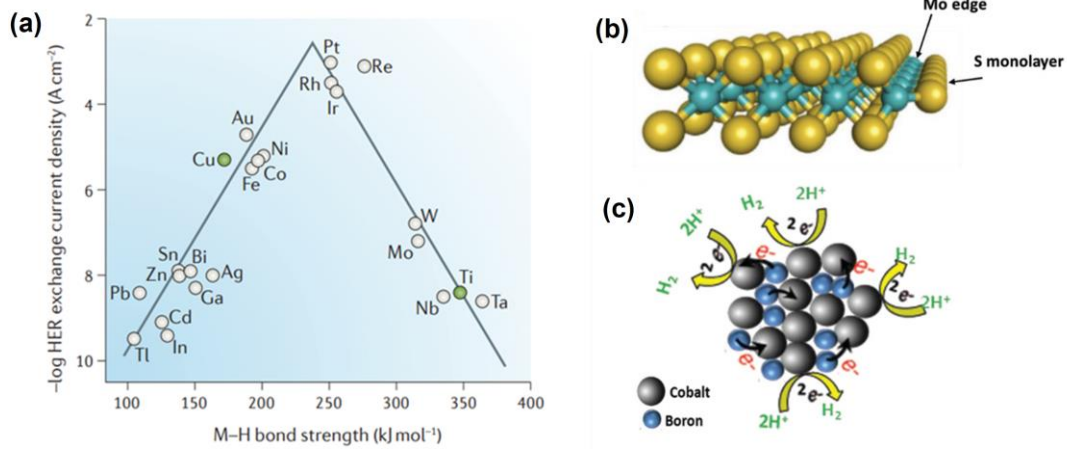
Şekil 2.9. Katotta gerçekleşen HER reaksiyonunun şematik gösterimi (Gupta vd., 2020)

Herhangi bir malzemenin iyi bir HER katalizörü olabilmesi için, adsorpsiyon veya desorpsiyon sürecinin engellenmemesi için a) adsorbe edilmiş H atomu ile orta düzeyde bağlanma gücü oluşturmak için optimum elektron yoğunluğuna sahip çok sayıda aktif bölge (Sabatier prensibi), b) ara yüzey boyunca ve altta yatan elektrot malzemesi ile düşük yük transfer direnci ve c) elektrolit ortamında kararlılık gibi bazı temel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu parametrelere dayanarak, çeşitli elektrokatalizörlerin performansının arkasındaki mantık rahatlıkla açıklanabilmektedir. Örneğin, platinin olağanüstü yüksek HER performansı büyük ölçüde Volkan grafiğinin en üstünde yer alan optimum H-bağlanma gücüne bağlıdır (Şekil 2.10a). Benzer şekilde, sülfür (MoS_2) sınıfına ait elektrokatalizörler, MoS_2 düzlemlerinin Mo kenarlarındaki oldukça aktif sülfür atomları sayesinde HER aktivitesi göstermektedir (Şekil 2.10b). Fosförlerde (Ni, Co ve Mo bazlı), daha yüksek HER aktivitesinin, pozitif yüklü metal merkezin ($M^{\delta+}$) hidrat alıcısı olarak hareket ettiği ve negatif yüklü fosfor merkezin ($P^{\delta-}$) proton alıcısı olarak hareket ederek HER'yi kolaylaştırdığı "grup etkisinden" ("ligand etkisi" olarak da adlandırılmaktadır) kaynaklandığı bildirilmiştir (Xiao vd., 2015). Metal borürler de ise,

HER aktivitesinin yüksek olmasının kabul gören temel nedeni ise Patel vd. tarafından Co-B için açıklanmıştır (Gupta vd., 2015). Pauling'in elektronegatiflik değerlerine göre B (2.01) Co (1.70)'a göre daha yüksek değere sahiptir (Pauling, 1949). Bu nedenle, Co ve B'dan oluşan bir bileşik yapıldığında (Co-B), beklenen elektronik etkileşim Co'dan B'a elektron transferine yol açmaktadır ve metal bölgesinde elektron eksikliğine neden olmaktadır. Bununla birlikte, amorf bir Co ve B kümesi simüle edildiğinde, elektron yoğunluğunun Co metaline doğru kısmi transferi gözlenmiştir. Bu ters elektron transferine neden olurken, Co'nın d-bandı orbitalleri daha fazla sayıda elektronla doldurulmakta ve HER'yi kolaylaştırmak için uygun aktif bölgeler olarak hareket etmeleri beklenmektedir (Şekil 2.10c).

Tablo 2.1. Asidik ve bazik elektrolit ortamında gerçekleşen HER reaksiyonları (Li vd., 2020)

Reaksiyonlar				
		1. Adım	2. Adım	
		Volmer reaksiyonu Elektrokimyasal adsorpsiyon Tafel eğimi $b = \frac{2.3RT}{\alpha F} \approx 120 \text{ mV dec}^{-1}$	Heyrovsky reaksiyonu Elektrokimyasal desorpsiyon Tafel eğimi $b = \frac{2.3RT}{\alpha F} \approx 40 \text{ mV dec}^{-1}$	Tafel reaksiyonu Kimyasal desorpsiyon Tafel eğimi $b = \frac{2.3RT}{\alpha F} \approx 30 \text{ mV dec}^{-1}$
Elektrolit	Toplam reaksiyon			
Asidik	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	$\text{M} + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{M-H}^*$	$\text{M-H}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{M} + \text{H}_2$	$2\text{M-H}^* \leftrightarrow 2\text{M} + \text{H}_2$
Bazik	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{M-H}^* + \text{OH}^-$	$\text{M-H}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{M} + \text{OH}^- + \text{H}_2$	



Şekil 2.10. (a) Değişim akımı yoğunluğu ile hidrojen bağı adsorpsiyon gücü ($\Delta E_{\text{M-H}}$) arasındaki ilişkiyi gösteren çeşitli metaller üzerindeki HER için Trasatti'nin Volkan grafiği (Trasatti, 1972), (b) MoS₂ nanokatmanının sağ tarafında sülfür monomerleri tarafından kaplanan açık Mo kenarı ile bir model gösterimi (Lazar ve Otyepka, 2017) ve c) Amorf Co-B kümesinde HER'nin şematik gösterimi (Gupta vd., 2015)

2.3.3. Oksijen Değerlendirme Reaksiyonu (OER)

HER ile karşılaştırıldığında, OER çoklu elektron transferini içeren nispeten yavaş bir reaksiyondur ve bu da onu daha enerji yoğun hale getirmektedir. Asidik ve bazik ortamda OER için farklı olası yollar Matsumoto ve Sato (1986) ve daha sonra Hong vd. (2015) tarafından rapor edilmiştir ve OH^* ve OOH^* gibi reaksiyon ara ürünlerini içermektedir. Tablo 2.2 asidik ve bazik ortamda gerçekleşen OER reaksiyonlarını göstermektedir. Elektrot yüzeyinde bu ara ürünlerin oluşumu OER için bir ön koşuldur ve hız sınırlayıcı adım olarak rol oynayabilmektedir. Bu nedenle, bu yüzey türlerini optimum bağlanma enerjileri ile kolayca oluşturabilen malzemeler ideal OER katalizörleri olarak kabul edilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı, Ru ve Ir oksitleri hem asidik hem de alkali ortamlarda OER için yaygın katalizörler olarak kullanılmaktadır. Bunların dışında, katmanlı hidroksitler, metal ve karışık metal oksitler RuO_2 ve IrO_2 için düşük maliyetli alternatifler olarak kapsamlı bir şekilde rapor edilmiştir (Suen vd., 2017). Metal fosfürler ve sülfürler gibi oksit olmayan katalizörler (Zhang vd., 2017; Liu vd., 2015) için, OER reaksiyonu katalize eden yüzey oksitlerinin / hidroksitlerinin oluşum yoluyla ilerlemektedir.

Tablo 2.2. Asidik ve bazik elektrolit ortamında gerçekleşen OER reaksiyonları (Li vd., 2020)

Elektrolit	Reaksiyon	
	Toplam reaksiyon	Ara reaksiyon adımları
Asidik ortam	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M-OH}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$ $\text{M-OH}^* + \text{OH}^- \rightarrow \text{M-O}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ ya da $2\text{M-O}^* \rightarrow 2\text{M} + \text{O}_2$ or $\text{M-O}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MOOH}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$ $\text{MOOH}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M} + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$
Bazik ortam	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\text{M} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M-OH}^*$ $\text{M-OH}^* + \text{OH}^- \rightarrow \text{M-O}^* + \text{H}_2\text{O}$ ya da $2\text{M-O}^* \rightarrow 2\text{M} + \text{O}_2$ or $\text{M-O}^* + \text{OH}^- \rightarrow \text{M-OOH}^* + \text{e}^-$ $\text{M-OOH}^* + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2.3.4. Performans Parametreleri

Elektrokimyasal su ayrıştırma prosesinin performansını incelemek ve elektrokatalizörlerin verimliliklerini karşılaştırmak için çeşitli performans parametrelerini belirlemek gerekmektedir. Bu parametreler; aşırı potansiyel (η), Tafel

eğimi, elektrokimyasal yüzey aktif alanı (ECSA) ve Faradaik verim'dir. Bu parametreler aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

Aşırı Potansiyel

Bir elektrolitik hücrede aşırı potansiyelin varlığı, hücrenin bir reaksiyonu tetiklemesi için termodinamik olarak beklenenden daha fazla enerjiye ihtiyaç duyduğu anlamına gelmektedir. Elektrokimyasal olarak suyu ayrıştırma için 1.23 V teorik bir potansiyele ihtiyaç olduğu ifade edilmiştir (URL-5). Ancak, su ayrıştırma yarı-reaksiyonlarının (OER ve HER) kayda değer hızlarda ilerleyebilmesi için ek enerjiye (aktivasyon enerjisi) ihtiyaç duyulmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonlar bağlamında, kinetik bariyerler, bir elektrokimyasal hücrenin anodunda ve katodunda meydana gelen reaksiyonların hızını etkileyen engelleri veya dirençleri ifade etmektedir. Bu engeller, elektrokimyasal prosesin verimliliğini ve genel performansını etkileyebilmektedir (Chen vd., 2022). Aktivasyon aşırı potansiyeli, istenen reaksiyonu başlatmak için gereken ek potansiyeli veya voltajı temsil etmektedir. Elektrot, katalizörler ve yükseltgenme reaksiyonunun etkilenmektedir. Aşırı potansiyel değerinin artmasına neden olan etmenlerden bir tanesi de kütle transferi sınırlamasıdır. Bu bariyer, anodik reaksiyonda yer alan reaktantlar veya ürünler elektrot yüzeyine ulaşmakta veya elektrot yüzeyinden çıkmakta zorluk çektiğinde oluşmaktadır. Yetersiz kütle transferi, reaktantların elektrot yüzeyine ulaşmasını veya reaksiyon ürünlerinin taşınmasını engelleyerek reaksiyon hızını sınırlayabilmektedir. Kütle transferi sınırlamaları, elektrot tasarımı, akış hızı, konsantrasyon gradientleri ve difüzyon katsayıları gibi faktörlerden etkilenebilmektedir. Katotta gerçekleşen aktivasyon aşırı potansiyeli de anoda benzer şekilde, katodik reaksiyon da indirgeme reaksiyonunun meydana gelmesi için aşılması gereken bir aktivasyon enerjisi bariyerini ifade etmektedir. Anotta olduğu gibi, kütle taşıma sınırlamaları da katodik reaksiyonu etkileyebilmektedir. Reaktantların veya ürünlerin elektrot yüzeyine ve elektrot yüzeyinden difüzyonu engellenebilmekte, bu da daha yavaş reaksiyon hızlarına yol açmaktadır. Etkili reaksiyon kinetiği sağlamak için yeterli kütle aktarımı çok önemlidir. HER söz konusu olduğunda, belirli kinetik engeller ortaya çıkabilmektedir. Bu, hidrojen iyonlarının (H^+) adsorpsiyonu veya adsorpsiyonundaki sınırlamaları ve protonların hidrojen gazı (H_2) oluşturmak üzere indirgenmesini içerebilmektedir. Katalizörler, elektrot malzemeleri ve elektrolit çözeltisinin pH'ı HER'nin kinetiğini etkileyebilmektedir. Bu kinetik engellerin üstesinden gelmek için, aktivasyon enerjisini düşürmek için katalizörlerin kullanılması,

elektrot malzemelerinin optimizasyonu, elektrot yüzeylerinin modifikasyonu ve kütle taşıma koşullarının kontrolü dahil olmak üzere çeşitli stratejiler kullanılabilmektedir. Bu kinetik engelleri anlamak ve ele almak, elektrokimyasal sistemlerin verimliliğini ve performansını iyileştirmek için gereklidir (Talib vd., 2021). Bundan dolayı, su ayrıştırma reaksiyonunun verimli bir şekilde gerçekleşmesi için teorik olarak belirlenen 1.23 V potansiyel değerinin üzerinde bir potansiyelin uygulanması gerektiği anlamına gelmektedir ve bu da aşırı potansiyel (η) olarak tanımlanmaktadır. Bu durum, atmosferik koşullarda suyun elektrolizinden hidrojen üretmek için verimli elektrokatalizörlerin geliştirilmesinin öneminin ortaya koymaktadır. Elektrokatalizör olarak kullanılacak malzemenin aşırı potansiyeli mümkün olduğu kadar düşürmesi beklenmektedir. Aşırı potansiyel (η) LSV polarizasyon eğrilerinden yararlanılarak belirlenmektedir.

Tafel Eğimi

Reaksiyonun hangi yoldan ilerlediğini göstermektedir. Tafel eğiminin düşük olması katalizörün elektrokatalitik aktivitesinin daha iyi olduğu anlamına gelmektedir. Bu yüzden LSV akım değerlerinin logaritması alınarak aşırı potansiyele karşı grafiğe geçirilip elde edilen doğrunun eğiminden Tafel eğimi belirlenmekte ve reaksiyonun hangi yoldan ilerlediği hakkında bilgi elde edilmektedir (Fletcher, 2009).

Faradaik Verim

Faradaik verimin belirli bir elektrokimyasal reaksiyona özgü olduğunu ve deneysel koşullara, elektrot malzemelerine, kullanılan katalizörlere ve diğer faktörlere bağlı olduğuna dikkat etmek önemlidir. Enerji dönüşümü, elektrokataliz ve elektrokimyasal sentez gibi alanlarda elektrokimyasal süreçleri değerlendirmek ve optimize etmek için değerli bir ölçümdür. Yüksek bir Faradaik verim, istenen reaksiyona katılan yüksek oranda elektroni gösterirken, düşük bir Faradaik verim, elektrokimyasal işlemin istenen ürünü ne kadar etkili ürettiğinin nicel bir ölçüsünü sağlamaktadır. Faradaik verim deneysel olarak belirlenen gaz (hidrojen veya oksijen) hacminin teorik olarak hesaplanan gaz hacmine oranı olarak tanımlanmakta ve (2.7) eşitliğine göre hesaplanmaktadır (Raveendran vd., 2023).

$$\eta_{Faraday} = \frac{V_{H_2} (Deneyisel)}{V_{H_2} (Teorik)} \quad (2.7)$$

2.4. Katalizör

Katalizör, bir kimyasal reaksiyonu başlatan ve bu reaksiyonun hızına etki eden ve bu reaksiyon tarafından harcanmadan geriye kalan madde olarak tanımlanmaktadır. Katalizör bir veya daha fazla reaksiyona giren madde ile kimyasal bağlar kurmakta ve böylece reaksiyonun gerçekleşmesini hızlandırmaktadır. Fakat reaksiyonun dengesine önemli bir etkisi bulunmamaktadır (Gates, 1992). Çoğu endüstriyel üretimler ve hemen hemen bütün biyolojik reaksiyonlar katalizörlere ihtiyaç duymaktadır. Katalitik reaksiyonlar çevresel konularda da önemli bir rol oynamaktadır. Teorik olarak ideal bir katalizörün tükenmediği düşünülse de pratikte bu durum geçerli değildir. Katalizörler reaksiyonlar sırasında az da olsa kimyasal değişimlere maruz kalabilmekte ve katalizörlerin etkinliklerinde azalmalar meydana gelebilmektedir. Böylelikle, katalizör deaktivasyona uğrayabilmektedir. Bundan dolayı katalizörler belli aralıklarla yenilenmeli veya değiştirilmelidir. Reaksiyonları hızlandırmalarından başka katalizörlerin bir diğer önemli özelliği de kimyasal reaksiyonların seçiciliklerine etki etmeleridir. Bu, değişik katalizör sistemleri kullanarak verilen başlangıç maddeleri ile tamamen farklı ürünlerin elde edilebileceği anlamına gelmektedir. Endüstriyel olarak bu reaksiyon kontrolü, katalitik aktiviteden daha önemlidir. Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler. Endüstride kullanılan katalizörlerin çoğu sıvı ya da katı haldedir.

2.4.1. Elektrokatalizör

Kimyasal bir tepkimenin hızını arttıran reaksiyonlarda harcanmadan geriye kalan maddelere katalizör dendiği daha önce ifade edilmişti (URL-6). Elektrokimyasal reaksiyonlarda bu özelliği elektrotlar üstlenmektedir. Elektrokatalizör çözünme işlemine uğramıyor veya üzerinde bir birikme olmuyor ise reaksiyon tamamlandıktan sonra elektrotta herhangi bir değişim meydana gelmemektedir. Bu tür bir elektrot yük transfer reaksiyonlarında katalizördür ve bu elektroda yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilmektedir. Sabit bir aşırı potansiyelde (η) reaksiyon, bir elektrotun yüzeyinde, başka bir elektrotta göre daha hızlı şekilde gerçekleşiyorsa, elektrokatalitik aktivitesi daha yüksek anlamına gelmektedir. Katalitik aktivite akım yoğunluğunu (j) sabit tutarak farklı elektrokatalizörlerin aşırı potansiyel (η) değerleri karşılaştırılabilmekte ve performansları hakkında bilgiler elde edilebilmektedir. Elektrotların katalitik özelliklerini belirleme de kullanılan başka bir parametre Tafel eğimlerinin belirlenmesidir. Farklı elektrokatalizörler birbirlerinden oldukça farklı

değişim akım yoğunlukları sergileyebilmekte ve değişim akım yoğunluğu yüksek olan elektrokatalizörün elektrokatalitik performansı da daha yüksektir (Hayat vd., 2023). Bazı elektrotların akım yoğunlukları (j) düşük olduğundan iyi bir elektrokatalizör olamayacağı düşünülürken, Tafel değerleri (b) çok küçükse, düşük aşırı potansiyellerde oldukça iyi elektrokatalitik özellik gösterebilmektedirler (Raveendran vd., 2023).

2.4.2. Elektrokimyasal Su Ayrıştırma Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler

Yayınlanan çalışmalar incelendiğinde, elektrokatalitik su ayrıştırma reaksiyonu hidrojen üretmek için en etkili yöntemlerden bir tanesi olarak görülmektedir. Suyun elektrokimyasal olarak ayrıştırılmasında HER ve OER reaksiyonlarına ilişkin en önemli sorun, katot ve anot için ucuz ve performansı yüksek elektrolizörlerin geliştirilmesi olduğu görülmektedir (Hayat vd., 2023). Önceki çalışmaların çoğunda platin, rutenyum, rodyum, iridyum ve paladyum asidik ve bazik ortamda mükemmel HER ve OER etkinliği vermesi ve olağanüstü kararlılık göstermesi nedeniyle, Pt-bazlı malzemeleri, standart bir katalizör olarak kullanmışlardır. Ancak, platin bazlı katalizörler pahalı olduğu için araştırmaların çoğu, elektrolizörlerin spesifik performansını ve dayanıklılığını artırarak, elektrolizör ve çalışma maliyetlerini düşürmeye odaklanmıştır. Ekonomik uygulanabilirlik için karbonda Pt-bazlı malzemelerin yükünü azaltmak ya da Pt-bazlı elektro-katalizörlere alternatif bulmak gereklidir. Güçlü bir alternatif olarak literatürde son yıllarda kullanılmaya başlanan TMD malzemeler göze çarpmaktadır. Çünkü TMD malzemeler her iki ayrı hücrede de yüksek katalitik aktivite gösterecek elektrokatalizörlerin geliştirilmesi su ayrıştırma proseslerinin performansını arttırmak ve maliyetini düşürdüğü için büyük öneme sahiptir.

2.5. Geçiş Metal Dikalkojenitler

TMD malzemelerin tarihçesi oldukça eskiye dayanmaktadır. Örneğin, en çok çalışılan TMD malzemelerden biri olan MoS_2 , 1923 yılında tanımlanmıştır. Katmanlı yapıya sahip olmaları dolayısıyla özellikle elektronik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmışlardır. TMD malzemeler üzerine yürütülen çalışmalar grafenin 2004 yılında keşfedilmesinden sonra farklı bir boyuta taşınmıştır. Grafenin, 2-boyutlu yapısından ileri gelen önemli özellikler sergilemesi araştırmacıları benzer alternatif malzemeleri araştırmaya yönlendirmiştir. Bu anlamda, TMD'ler, olağanüstü elektriksel, kimyasal, optiksel, mekaniksel ve katalitik özelliklere sahip malzemeler olup bu özelliklerinden

dolayı son yıllarda araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmektedirler (Kolobov ve Tominaga, 2016).

2.5.1. TMD Malzemelerin Yapısı

TMD malzemeler, MX_2 stokiometresine sahip bileşiklerdir ve bu formülde M genellikle periyodik tablonun 4-7 grubundaki geçiş metallerini ve X kalkojen elementlerini ifade etmektedir. Bunların haricinde, 9 ve 10 grubunda yer alan geçiş bazı metalleri de az sayıda TMD malzeme oluşturduğu bildirilmiştir. Şekil 2.11 periyodik cetvel üzerinde TMD malzeme oluşturabilen elementler gösterilmiştir. Araştırmalara göre, 40 civarında TMD malzemenin olduğu bilinmektedir (Han vd., 2015). TMD'lerin her bir katmanı, Şekil 2.12'de gösterildiği gibi belli bir düzlemdeki kalkojen atomlarının arasında sıkışmış geçiş-metal atomlarının bir düzlemi ile, polimerik X-M-X formunda oluşmaktadır.

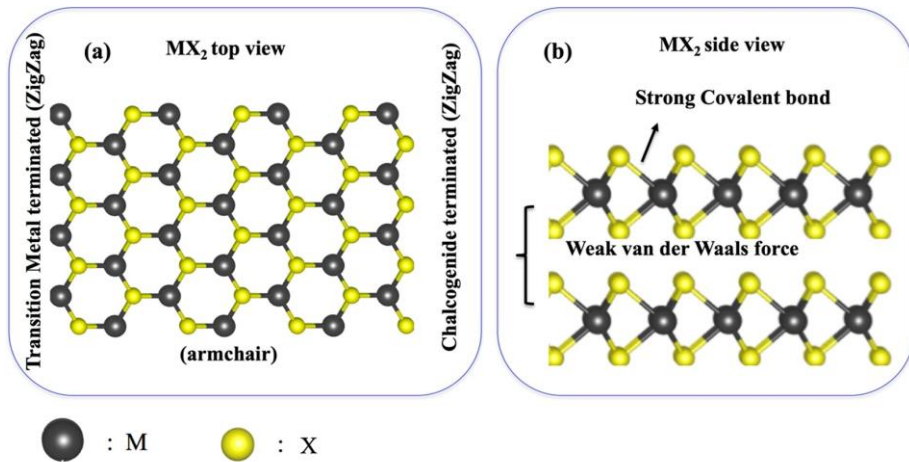
MX_2

X : Kalkojen

M : Geçiş metali

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

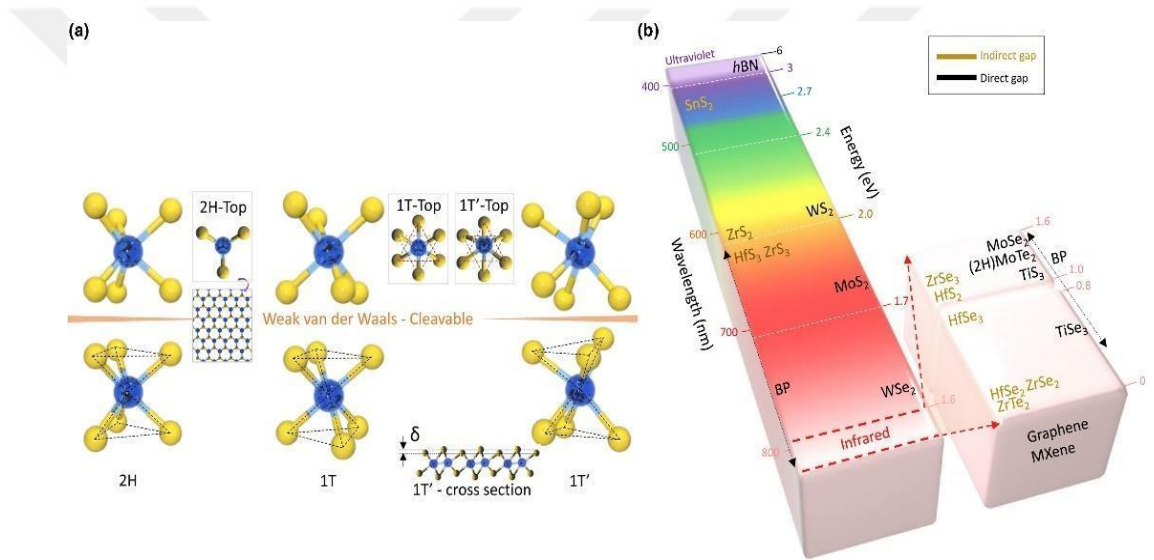
Şekil 2.11. Periyodik taplodaki TMD malzemeler (Han vd., 2015)



Şekil 2.12. 2D-TMD malzemelerin genel yapıları. (a) üstten görünüm ve (b) iki katmanlı yapının yandan görünümü (Ghatak vd., 2020)

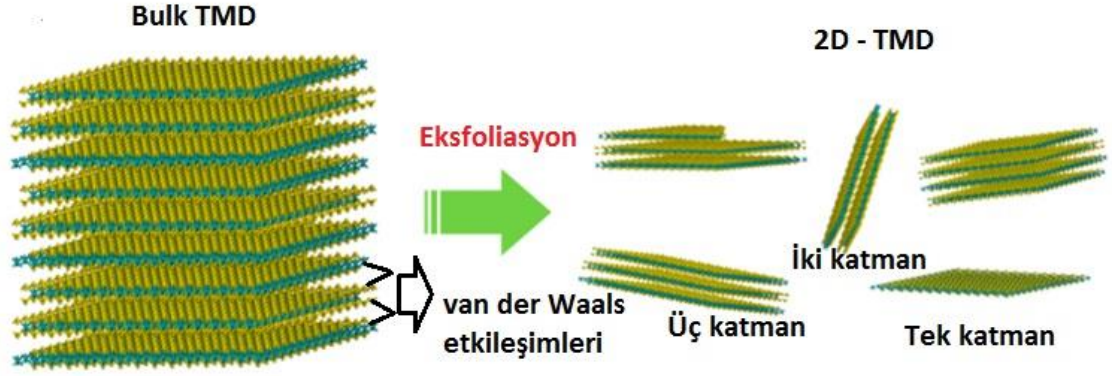
2.5.2. TMD Malzemelerin Özellikleri

Katmanlı TMD'lerdeki metal atomlarının koordinasyonu, sıklıkla ya oktahedral (1T polimorf) ya da trigonal prizmatik (2H polimorf) şeklindedir (Şekil 2.13a). Bu farklı formlar, polimorfların oldukça farklı fiziksel özellikler sergilemelerine neden olmaktadır. Örneğin, tek katmanlı 1T-MoS₂ yapısı metalik özellik sergilerken, tek katmanlı 2H-MoS₂ yapısı oldukça geniş band aralığına (~1.9 eV) sahiptir ve yarı-iletken özellik göstermektedir (Yuson vd., 2022). Bu özellik, aynı MX₂ yapısına sahip diğer TMD malzemeleri için de geçerlidir. Şekil 2.13b çeşitli TMD malzemelerinin band aralıklarını ve bu band aralıklarının grafen ve diğer 2D malzemelerle karşılaştırmasını göstermektedir.



Şekil 2.13. (a) Tipik TMD yapıları ve (b) Farklı TMD malzemelerin band aralıklarının grafen ve diğer 2D malzemelerle karşılaştırılması (Choi vd., 2017)

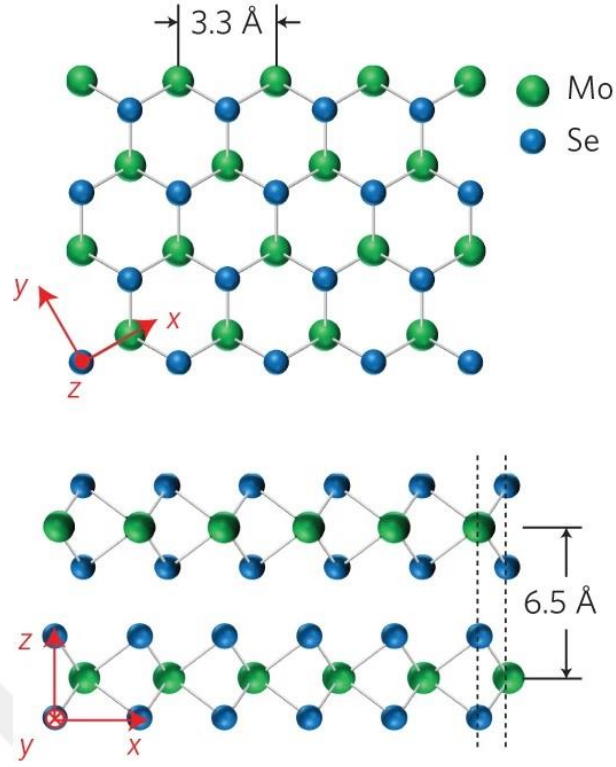
Bulk (yığın) 3D kristal TMD'ler, geçiş metali ile kalkojen atomları arasındaki güçlü kovalent bağ ve MX₂'nin komşu katmanları arasındaki zayıf van der Waals etkileşimleri ile bir araya gelmesiyle oluşmuş katmanlı malzemelerdir. Komşu katmanlar arasındaki zayıf van der Waals kuvvetlerinin çeşitli yöntemlerle koparılabilmesi, 3D kristal yapısından 2D tek veya birkaç katmanlı TMD'ler elde edilmesine olanak vermektedir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. TMD malzemelerin katmanlı yapıları (Cogal vd., 2021)

2.5.3. Molibden Diselenür

2D TMD malzemeler içerisinde şüphesiz en çok çalışılan malzeme molibden disülfür (MoS_2)'dür. MoS_2 enerji depolama, fotonik, nanoelektronik, opto-elektronik ve biyosensör gibi birçok alanda umut vaat eden bir TMD malzemesidir. 2D MoS_2 , mükemmel katmanlı yapıları, yüksek akım kapasitesi, ayarlanabilir özellikleri nedeniyle elektrokimyasal cihaz uygulamaları için çok önemli malzemedir. Tek tabakalı MoS_2 , iyi elektriksel özellikler, kimyasal ve termal kararlılık, şeffaflık ve esneklik gibi özellik göstermesini sağlayan geniş bir bant baralığına sahiptir. TMD malzemelerin önemli bir üyesi olan MoSe_2 , MoS_2 gibi 2D yapısına sahiptir ve tek katmanlı yapısında iki Se atomu katmanı arasında yer alan bir Mo atomu katmanından oluşmaktadır (Şekil 2.15). Tek katmanlar arasındaki zayıf van der Waals etkileşimleri ile birkaç katmanlı yapı oluşmaktadır (Dai vd., 2017). MoS_2 'ün aksine MoSe_2 çok daha az çalışılan bir TMD malzemedir. MoSe_2 , yapısındaki selenyumun metalik özelliğinden dolayı MoS_2 'ye göre daha iyi elektriksel iletkenlik özellikleri gösteren bir yarıiletken malzemedir (Eftekharı, 2017). Ayrıca, 1T MoSe_2 fazı 2H MoSe_2 'den daha yüksek elektriksel iletkenlik sergilemektedir (Wazir vd., 2022). Bu özellikler, MoSe_2 'yi elektron aktarımının önemli olduğu elektrokimyasal uygulamalar için daha avantajlı kılmaktadır.

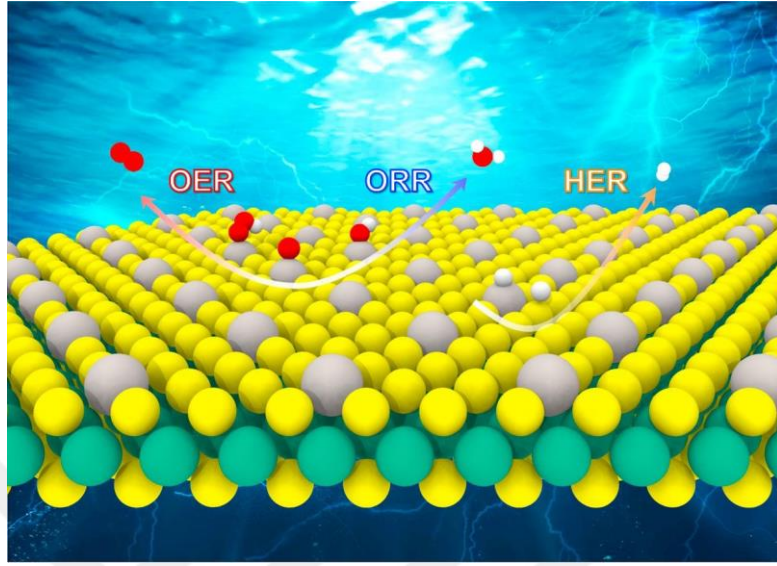


Şekil 2.15. MoSe₂'ün kristal yapısı (Zhang vd., 2014)

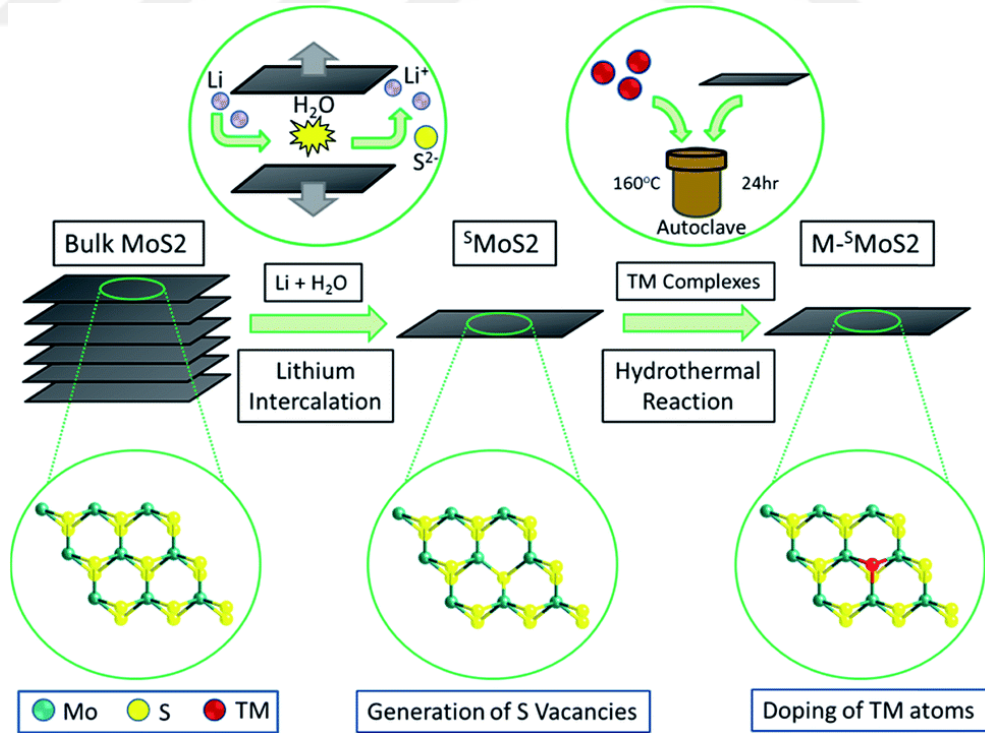
2.6. TMD Malzemelere Dayalı Elektrokatalizörler

Çeşitli TMD malzemeler tek başlarına ya da hibrit/kompozitleri şeklinde elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında yaygın bir şekilde çalışılmıştır. 2D yapıları, önemli derecedeki katalitik etkinlikleri ve katalitik aktif bölgeleri TMD malzemelerin elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında katalizör olarak önem kazanmasını sağlamıştır (Gupta ve Rao, 2017). Bununla birlikte, sınırlı katalitik aktif bölgeler ve düşük iletkenlik, TMD malzemelerin elektrokatalitik uygulamalarını sınırlamaktadır. Bunun için, TMD malzemeler farklı stratejilerle modifiye edilerek özellikleri geliştirilmekte ve katalitik performansları artırılmaktadır. TMD malzemelerin elektrokatalitik aktivitelerini arttırmak için uygulanan yöntemlerden bir tanesi çeşitli atomlarla doplama işlemidir (Şekil 2.16). Örneğin, çeşitli geçiş metalleri (Co, Ni, Fe, vb.) ile doplama işlemi TMD malzemelerin elektronik yapısını ve elektron yoğunluğunu düzenleyerek hidrojen adsorplama Gibbs serbest enerjisini (ΔG_H^*) düşürerek HER performansını arttırmakta hem de OER etkinliklerini aktifleştirmektedir (Jain vd., 2020). Lau vd. (2018) öncelikle lityum-interkalasyonu ile MoS₂'yi eksfolde ederek ardından hidrotermal yöntem ile farklı geçiş metalleri (M=Fe, Co, Ni ve Ag) ile doplamışlardır (Şekil 2.17). Doplanmış malzemeler içerisinde Co-SMoS₂ 10 mA/cm²

akım yoğunluğuna 220 mV potansiyel değerinde ulaşmış ve doplanmamış MoS₂'ye göre daha iyi katalitik performans sergilemiştir.

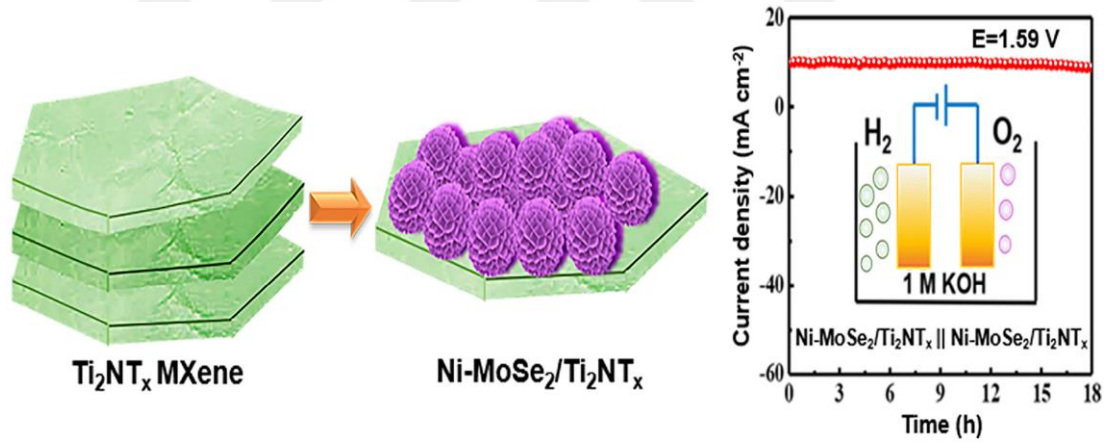


Şekil 2.16. Elektrokatalitik uygulamalar için tek atom doplanmış bir TMD malzemenin şematik yapısı. OER: oksijen değerlendirme reaksiyonu, ORR: oksijen indirgenme reaksiyonu ve HER: hidrojen değerlendirme reaksiyonu (Hwang vd., 2019)



Şekil 2.17. Tek katmanlı MoS₂ (S-MoS₂) ve geçiş-metal doplanmış MoS₂ (M-S-MoS₂) sentezinin şematik gösterimi (Lau vd., 2018)

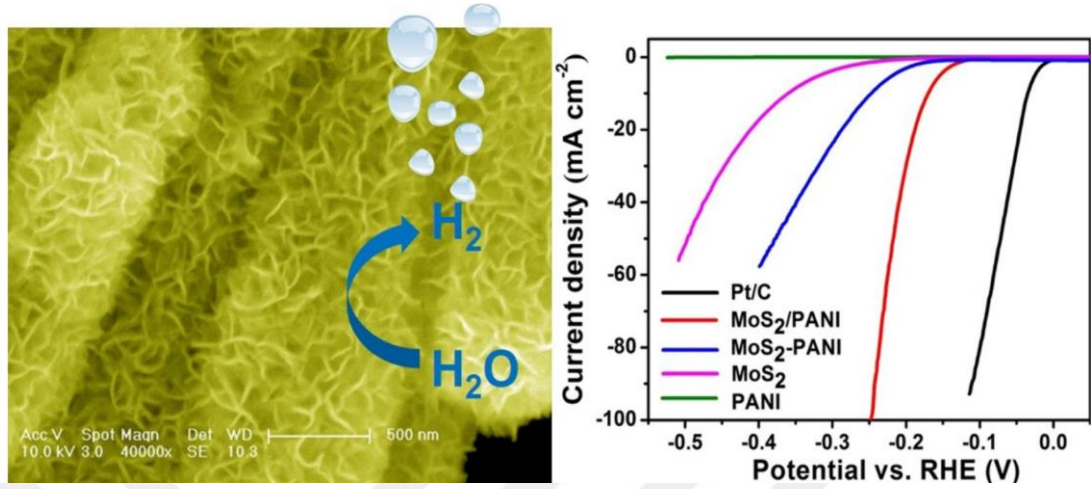
TMD malzemelerin özelliklerini geliştirmek ve elektrokatalitik performanslarını arttırmak için uygulanan stratejilerden bir diğeri hibrit/kompozit malzemelerinin hazırlanmasıdır. TMD hibrit malzeme elde edilmesinde 2D malzemeler (Rai vd., 2022; Mathew vd., 2023), karbon malzemeler (Huang vd., 2022; Yang vd., 2018) metal bazlı malzemeler (Zhu vd., 2021; Su vd., 2021), vb. birçok farklı malzeme kullanılmıştır. Zong vd. Ni-doplanmış $\text{MoSe}_2/\text{Ti}_2\text{NT}_x$ nanohibrit yapısını sentezleyerek elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında bifonksiyonel Şekil 2.18’de görüldüğü gibi elektrokatalizör olarak kullanılmışlardır (Zong vd., 2020). Geliştirilen bu elektroaktalizörün suyun elektrolizinde hem anott hem de katot elektrot olarak kullanılmasıyla 10 mA/cm^2 akım yoğunluk elde etmek için 1.59 V potansiyele ihtiyaç duyulduğunu göstermişlerdir. Başka bir çalışmada, yüksek oranda dağılmış ve kenar aktif bölgeler açısından zengin $\text{NiS}_2/\text{MoS}_2/\text{CNT}$ heteroyapılı katalizör geliştirilmiş ve elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında HER için 149 mV ve OER için 315 mV potansiyel değenlerinde 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu değeri elde edilmiştir (Li vd., 2023).



Şekil 2.18. Ni-doplanmış $\text{MoSe}_2/\text{Ti}_2\text{NT}_x$ nanohibrit yapısı ve elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonunda uygulanması (Zong vd., 2020)

TMD malzemeler çeşitli iletken polimerler kullanılarak da fonksiyonlaştırılmakta ve elektrokatalizörleri elde edilebilmektedir. Örnek olarak, HER için oldukça yararlı protonlanmış bölgeleri çok sayıda olan ve bir iletken polimer olan polianilin (PANI) MoS_2 'nin performansını arttırmak için 3D yapıları katalizör elde edilmesinde kullanılmıştır (Zhang vd., 2015). Şekil 2.19 MoS_2/PANI katalizörünün SEM görüntüsünü ve HER polarizasyon eğrilerini göstermektedir. PANI'nin kullanılması

MoS₂'nin aktif bölgelerinin sayısını arttırmış ve daha iyi HER performansı göstermesini sağlamıştır.



Şekil 2.19. MoS₂/PANI katalizörün SEM görüntüsü (sağdaki) ve HER polarizasyon eğrileri (soldaki) (Zhang vd., 2015)

2.7. İletken Polimerler

İletken polimerler metaller ve yalıtkanlar arasında iletkenlik özelliklerine sahip malzemelerdir. İletken polimerler metaller ve yarı iletken malzemelerde doğal olarak bulunmayan özelliklere sahip oldukları için eskiden sentetik metaller olarak da adlandırılmıştır (Pang vd., 2014). Polimerler, kullandıkları ilk zamanlardan iletken polimerlerin keşfedilmesine kadar elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinmişlerdir ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kaplanması gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmışlardır. İletken polimerleri, geleneksel polimerlerden ayıran temel özellik, konjuge yapılarıdır (Şekil 2.20). Konjuge yapılarında elektronlar rahatlıkla aktarılabilmekte ve böylelikle iletkenlik özelliği göstermektedirler. İletken polimerler çok eskiden değişik yöntemlerle sentezlenmiş ancak iletkenliklerinin farkına varılamadığı için fazla dikkat çekmemişlerdir (Giri ve Wan, 2016). Poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla, bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği keşfedilmiştir. Sentezlenen poliasetilenin iletkenliğini katılama (doplama) yoluyla büyük ölçüde artırarak iletken polimerlerin dikkat çekmesinde önemli bir literatür çalışması olmuştur. İletken polimerler birçok malzemenin katalitik etkinliğini arttırmak için iletken substrat veya kompozit halinde kullanılmaktadır (Shaw vd., 2014).

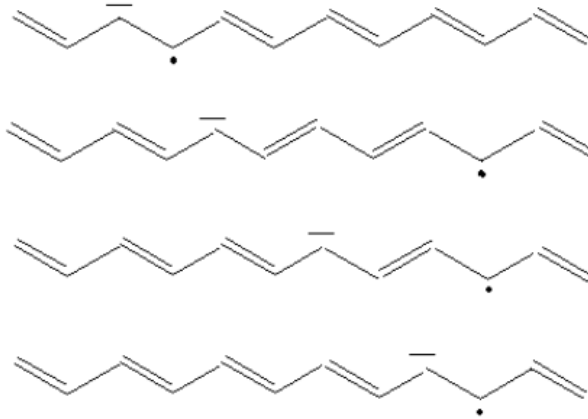
2.7.1. İletken Polimerlerin Özellikleri

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılmaktadır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekmektedir. Bu koşulu ana zincirde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlamaktadır (Şekil 2.20). Bu koşul tek başına yeterli değildir ve bu nedenle polikonjüge polimerler normal hallerinde yalıtkanlık düzeyine yakın iletkenlik göstermektedirler. Ancak, yükseltgen ya da indirgen maddeler ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle karşılaştırılacak düzeyde iletken polimerler elde edilebilmektedir.



Şekil 2.20. Konjuge çift bağ yapısı

Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Kimyasal veya elektrokimyasal yollarla polimerler doplanarak (katkılanarak) istenen iletkenlik değerleri elde edilmekte ve/veya ayarlanmamaktadır. Katkılama işleminde kullanılan atom ya da moleküle ise dopant adı verilmektedir. Doplama sonucu iletken hale getirilen polimere doplanmış polimer denmektedir. Poliasetilen, halojen dopant ile yükseltgenme sonucu (p-tipi doping) iyi bir elektriksel iletkenliğe dönüştürülmüştür (Şekil 2.21) İndirgenme ile doplama mümkündür. Buna n-tipi doplama adı verilmektedir ve genelde alkali metaller için kullanılmaktadır.



Şekil 2.21. Poliasetilen zinciri boyunca elektron hareketi

Farklı uygulamalar için birçok iletken polimer geliştirilmiştir. Bunlar içerisinde, polipirol (PPy), polianilin, politiyofen ve bunların türevleri en çok çalışılan iletken polimerlerdir (Das ve Prusty, 2012).

2.7.2. Polipirol

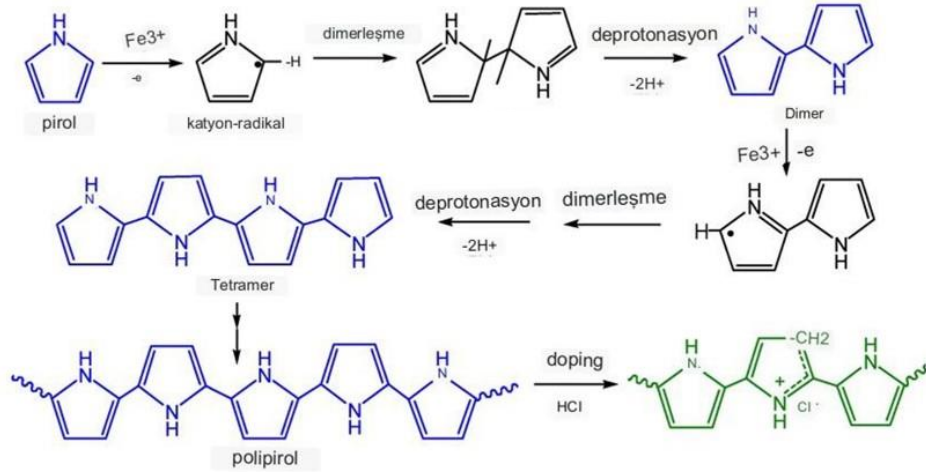
Elektriksel iletkenliği olan polimerler elektronik özelliklerinden dolayı son 20 yılda çok dikkat çekmektedirler. İletken polimerlerin en önemli üyelerinden birisi olan polipirol iyi mekanik özellikleri, yüksek iletkenliği ve kararlılığından dolayı ticari uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Pirol ilk olarak 1916'da siyah pirol diye bilinen bir amorf tozu veren H_2O_2 ile pirolin oksidasyonu ile polimerleştirilmiştir (Su vd., 2022). Polipirol kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenmektedir. Pirolin elektrokimyasal sentezi Dall'Olio'nin çalışmasıyla başlamıştır. Dall'Olio bir Pt elektrot üzerinde sülfirik asit çözeltisinde pirolin elektrokimyasal yükseltgenmesiyle polipirol elde etmiştir (Dall'Olio vd., 1968).

Polipirol, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama yelpazesine sahip iletken bir polimerdir. Polipirolün elektrokimyasal sensörler, güneş pilleri, süperkapasitörler, yakıt pilleri, biyomedikal uygulamalar gibi birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Vernitskaya ve Efimov, 1997). Polipirolün önemli elektrokatalitik uygulama alanlarından biri OER'dir. PPy, OER için bir elektrokatalizör olarak düşük aşırı potansiyel ve yüksek akım yoğunluğu ile iyi OER performansı sergilemektedir (Jayaseelan vd., 2020).

2.7.3. Polipirol Sentezi

Diğer iletken polimerler gibi PPy'de çeşitli kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemler içerisinde oksidatif kimyasal polimerizasyon en yaygın kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntemde çeşitli oksidantlar kullanılarak farklı ortamlarda farklı özelliklere sahip ve büyük miktarlarda PPy sentezlenebilmektedir. Şekil 2.22 oksidant olarak demir(III) klorür ($FeCl_3$)'ün kullanıldığı bir polimerizasyon reaksiyonunun mekanizmasını göstermektedir. Bu reaksiyonda pirol monomerleri önce radikal monomer formunu dönüşmekte ve ardından iki radikalik monomer birbiriyle tepkimeye girerek dikasyon formunu oluşturmaktadır. Dikasyonlar deprotonasyonla 2H kaybederek dimer formuna dönüşmekte ve ardından oksidant ile radikalik dimere dönüşmektedir. Radikalik dimer başka radikalik formdaki monomer, dimer, tetramer, vb. ile tepkime girerek ve bu şekilde bu reaksiyonlar

zincirleme devam ederek polimer molekülünü oluşturmaktadır. Elde edilen polimer çeşitli yöntemlerle saflaştırılmakta ve iletken polimer elde edilmektedir. Bu kimyasal polimerizasyon yöntemi ile, istenilen miktarda ve uygun maliyetle ürün elde etmek mümkündür. Geçiş metal iyonu, elektron alıcı, başlatıcı zincir adımı pirolin π -sistemi ile bir alıcı-verici kompleksi oluşturmaktadır. Genelde polimer iletkenliği sentez reaksiyonunun sıcaklığı, reaksiyon zamanı, çözücü, oksidant maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin, FeCl_3 'ün pirolün polimerizasyonda oksidant olarak kullanıldığında optimum reaktant Fe(III) /monomer oranı yaklaşık olarak 2.4 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, FeCl_3 'ün metanol çözeltisinde sentezlenen polipirolün iletkenliği 190 Scm^{-1} olarak bildirilmiştir (Kadırgan, 2003).

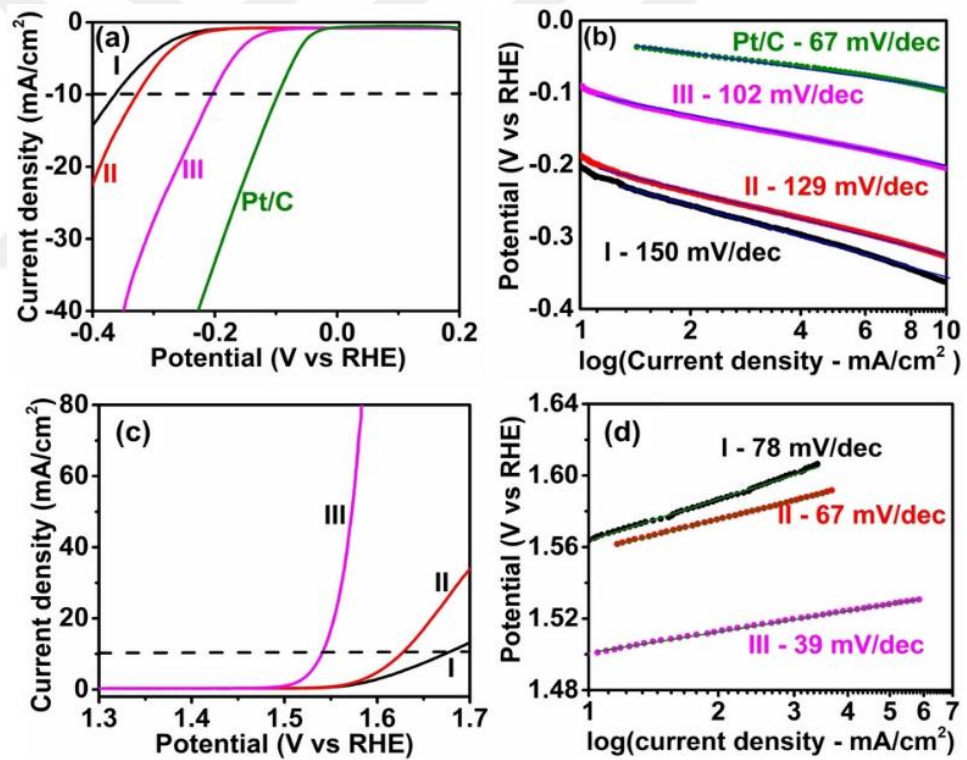


Şekil 2.22. Polipirol oluşum mekanizmasının şematik gösterimi (Chen vd., 2019)

2.8. TMD/İletken Polimer Kompozitlerin Elektrokimyasal Su Ayırıştırma Reaksiyonlarında Kullanılması

Literatür incelendiğinde çeşitli MoSe_2 bazlı malzemelerin sentezlendiği ve elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında kullanıldığı gözlenmiştir. Örneğin, Hassan vd. (2021) $\text{MoSe}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ nanohetero yapısını hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Geliştirilen bu katalizör HER ve OER için bifonksiyonel katalizör olarak iyi elektrokatalitik performans sergilediği gösterilmiştir. $\text{MoSe}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ OER için 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 264 mV aşırı potansiyel değeri göstermiştir. Liu ve diğerleri (2016) MoSe_2 nanokatmanlar/karbon kumaşı elektrodu biriktirme yöntemi ile sentezlenmiş ve elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında sadece katotta (HER)

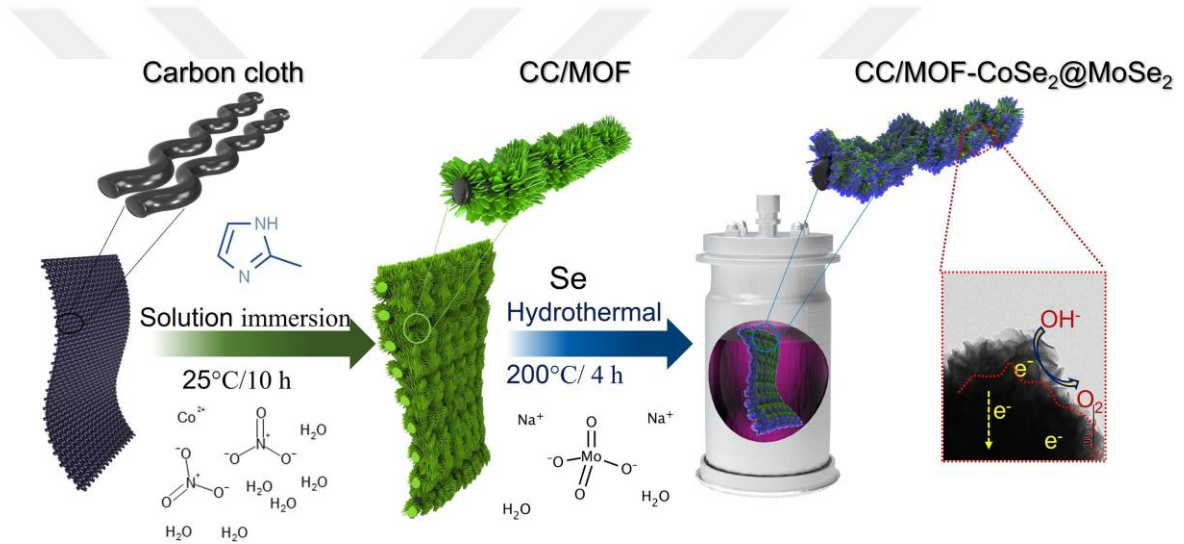
iyi elektrokatalitik performans sergilediğini göstermişlerdir. Yan vd. (2017) MoSe_2 -polidopamin türevli malzemeyi hidrotermal yöntemle sentezlemiş ve elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında bifonksiyonel katalizör olarak kullanmışlardır. Geliştirdiklerin bu elektrotun HER ve OER için iyi elektrokatalitik performans sergilediği gösterilmiştir. Lu vd. (2017) tarafından MoS_2 -Polipirol malzemesi hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonunda sadece katotta (HER) iyi elektrokatalitik performans sergilediği gösterilmiştir. Cogal vd. (2021) CoSe_2 - MoSe_2 /PEDOT malzemesini hidrotermal yöntem ile sentezlemiş ve elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında bifonksiyonel katalizör olarak kullanmışlardır. Geliştirilen bu katalizör HER için -0.20 V'luk düşük η_{10} ve OER için 1.53 V'luk potansiyel değerleriyle iyi elektrokatalitik performans sergilediği gösterilmiştir (Şekil 2.23).



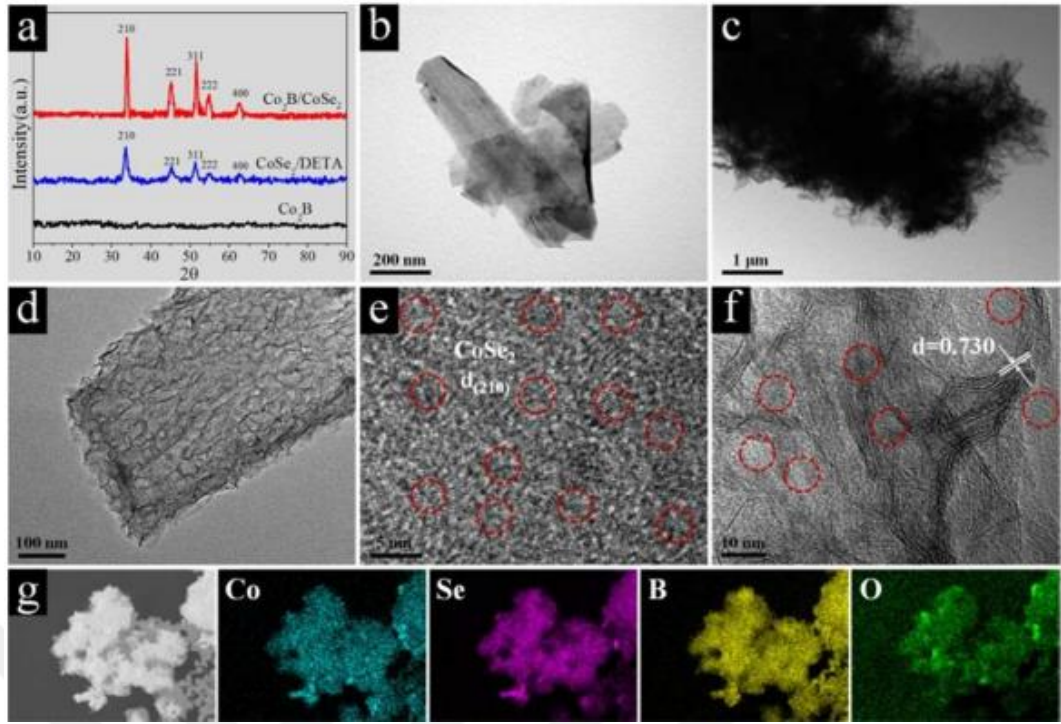
Şekil 2.23. (a, b) OER için LSV eğrileri ve Tafel eğimleri, (c, d) HER için LSV eğrileri ve Tafel eğimleri. (I) MoSe_2 , (II) MoSe_2 /PEDOT ve (III) CoSe_2 - MoSe_2 /PEDOT (Cogal vd., 2021)

Doğrudan esnek bir karbon kumaş substrat üzerine hidrotermal yöntem ile üretilen CC/MOF- CoSe_2 @ MoSe_2 çekirdek-kabuk yapısı (Şekil 2.24), HER ve OER için sırasıyla 109.87 ve 183.81 mV'luk düşük aşırı potansiyeller (η_{10}) ve simetrik CC/MOF-

CoSe₂@MoSe₂ elektrotlara sahip bir elektrolizör hücresi ile genel su ayrıştırma aktivitesi için 1.53 V'luk düşük bir potansiyel göstermiştir (Patil vd., 2022). Başka bir çalışmada, CoSe₂ nanokatmanların yüzeyinde amorf Co₂B biriktirilerek yeni bir hibrit katalizör (Co₂B/CoSe₂) sentezlenmiştir. Co₂B ve CoSe₂ nano tabakaları arasındaki belirgin (Şekil 2.25) sinerjik etkileşimden kaynaklanan etkili bir OER katalizörü olan Co₂B/CoSe₂, alkali ortamda 56.0 mV dec⁻¹ Tafel eğimi ile 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 320 mV gibi çok düşük bir aşırı potansiyel sergilemiştir. HER reaksiyonu için aynı koşulda Co₂B/CoSe₂ ile 300 mV'luk bir aşırı potansiyel değeri elde edilebilmiştir. Bu katalizör, elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonunda anot ve katot olarak kullanıldığında 10 mA/cm² akım yoğunluğu elde etmek için 1.73 V'luk bir hücre potansiyeline ihtiyaç duyduğu bildirilmiştir (Guo vd., 2017).



Şekil 2.24 CC/MOF-CoSe₂@MoSe₂ çekirdek-kabuk yapısının karbon kumaşı (CC) üzerinde elde edilmesinin şematik görünümü ve CC/MOF-CoSe₂@MoSe₂ malzemesinin TEM görüntüsü (Patil vd., 2022)



Şekil 2.25. CoSe₂/DETA, Co₂B ve Co₂B/CoSe₂ malzemelerinin (a) XRD desenleri, (b-d) üç katalizörün TEM görüntüleri sırayla verilmiştir. (e ve f) CoSe₂/DETA ve Co₂B/CoSe₂'nin HRTEM görüntüleri. (g) Co₂B/CoSe₂'nin STEM ve EDX elemental haritalama görüntüleri (Guo vd., 2017)

Yukarıda özetlenen MoSe₂-bazlı elektrokatalizörlerin haricinde başka birçok katalizör geliştirilmiş ve elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında kullanılmıştır. Tablo 4.3 MoSe₂-bazlı elektrokatalizörlerin elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarındaki performanslarını göstermektedir.

2.9. Nikel Köpük

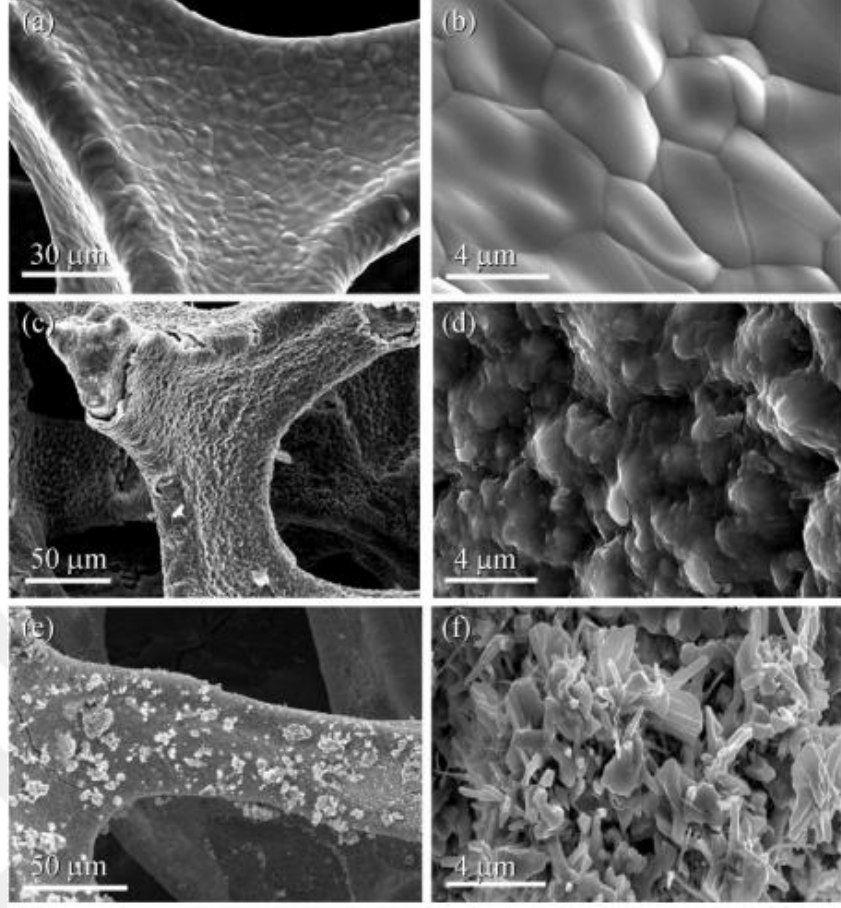
Gözenekli nikel köpük, hafifliği, yüksek gözenekliliği ve iyi stabilitesi nedeniyle pil, süper kapasitör ve kataliz uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kataliz alanında, gözenekli nikel köpük (Şekil 2.26), iyon transfer direncini azaltabilen ve gaz halindeki ürünlerin difüzyonunu kolaylaştırabilen katalizör desteği olarak kullanılır. Pil/süper kapasitör alanında, gözenekli nikel köpük, yerinde hiyerarşik elektrot hazırlama ve ince film biriktirme için substrat olarak kullanılabilir. Hazırlanan elektrot malzemeleri daha iyi bir döngü performansı, hız kapasitesi ve daha büyük şarj/deşarj kapasitesi gösterir.



Şekil 2.26. Nikel köpük.

Nikel köpük türevli malzemeler genellikle yüksek elektrokatalitik özelliği ve hafifliği nedeniyle özellikle yenilenebilir enerji sistemlerde tercih edilmektedirler. Bu yeni nesil malzemeler, elektrokimyasal, elektriksel ve akustik özellikleri ile ön plana çıkmaktadırlar. Hafif olmasına karşın oldukça sert olan nikel köpük, mükemmel yüksek sıcaklıklara dayanma dirençleri, nano polimer malzemelere ciddi alternatif ve nikel köpükla kompozit çeşitlilik sağlamaktadır. Son zamanlarda nikel köpük ilgili çok sayıda yakıt pili literatürde kendine yer bulmaktadır. Bu da nikel köpük ne kadar ön plana çıkmaya başladığını göstermektedir.

Şekil 2.27 Liu vd. tarafından hazırlanan NF, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ ve $\text{MoSe}_2\text{-Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ malzemelerinin SEM görüntülerini göstermektedir (Liu vd., 2022). Bu malzemeler içerisinde HER de Tafel eğim değerleri NF 120.3 mV/dec, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ 98.4 mV/dec ve $\text{MoSe}_2\text{-Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ 60.4 mV/dec ve OER de Tafel eğim değerleri NF 149.5 mV/dec, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ 120.3 mV/dec ve $\text{MoSe}_2\text{-Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ 98.4 mV/dec değerleriyle en iyi katalitik performansı $\text{MoSe}_2\text{-Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ malzemesi göstermiştir.



Şekil 2.27. (a, b) NF, (c, d) $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$; (e, f) $\text{MoSe}_2\text{-Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ malzemelerinin SEM görüntüleri (Liu vd., 2022)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

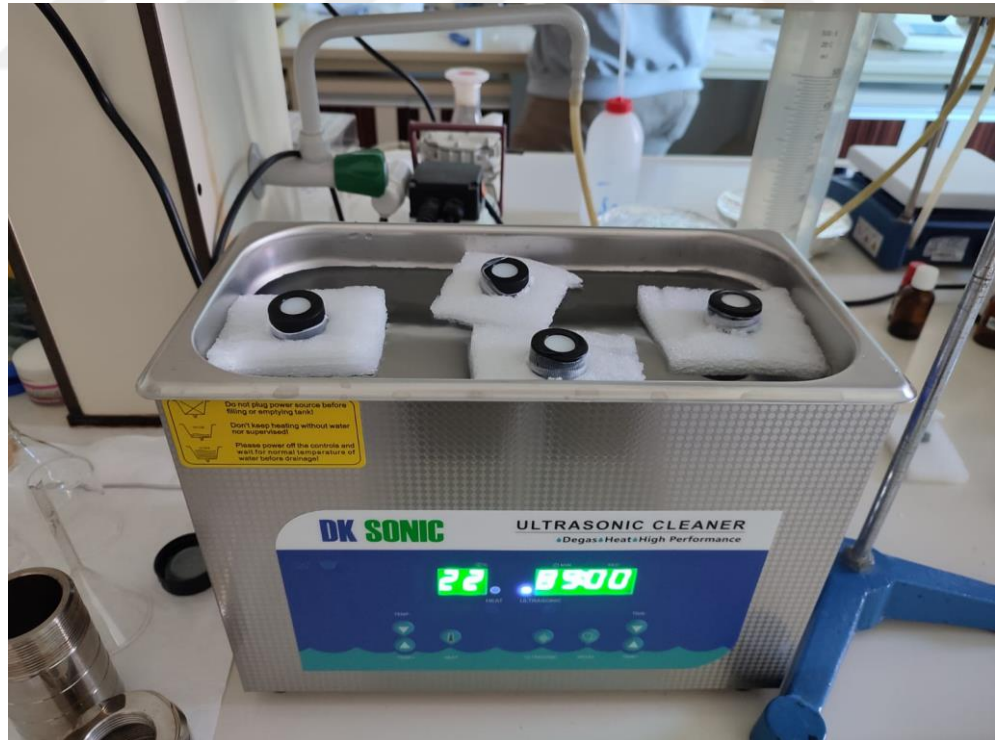
3.1. Materyal

Pirol (C_4H_4NH), kobalt(III) nitrat heksahidrat [$Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] ve nikel köpük (kalınlık 1.6 mm) (Nanografi firma), Sodyum molibdat dihidrat ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) (Aldrich), Selenyum (Se) (Sigma-Aldrich, 99.0%), hidrazin hidrat (N_2H_4) (%50-60) (Sigma-Aldrich), sodyum fosfat monobazik dihidrat ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) (Sigma-Aldrich), 0.1 M sodyum fosfat dibazik dihidrat ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) (Sigma-Aldrich), Etanol (C_2H_6O) (Merck), Aseton (CH_3COCH_3) (Merck) ilgili firmalardan temin edilmiştir ve deneylerde doğrudan kullanılmıştır.

3.2. Aletler ve Cihazlar

3.2.1. Ultrasonik Banyo

Nikel köpükleri temizlemek için Şekil 3.1’de gösterilen DK SONIC markalı ultrasonik banyo kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan ultrasonik banyo

3.2.2. Potansiyostat Cihazı.

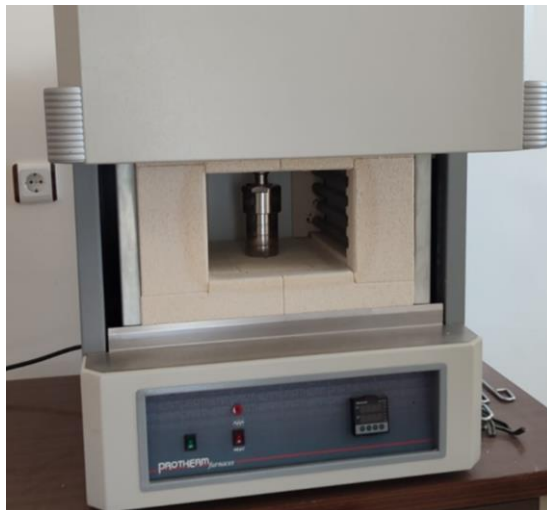
Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için Şekil 3.2 de gösterilen ZIVE SP1 marka potansiyostat /galvanostat/EIS cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.2. ZIVE SP1 marka potansiyostat/galvanostat cihazı

3.2.3. Kül fırını

Katalizörlerin hidrotermal yöntemle sentezi Şekil 3.3'te gösterilen sıcaklık kontrollü Protherm marka kül fırınında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Hidrotermal sentezde kullanılan kül fırını

3.2.4. XRD Cihazı

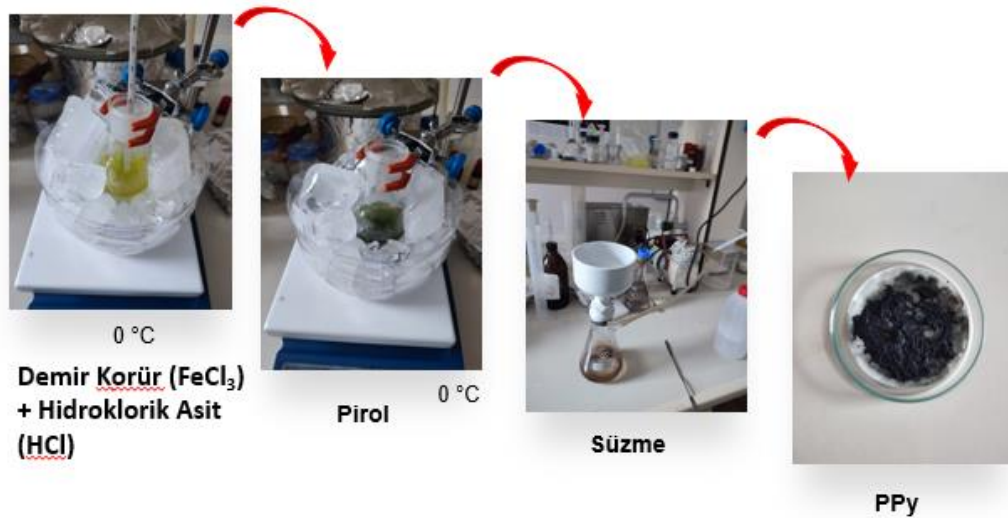
Malzemelerin yapısal arakterizasyon çalışmaları için Burdur Mehmet Akif Ersoy üniversitesi bünyesinde bulunan Bruker Axs D8 Advance model X-Işını Toz Difraktometresi (XRD) cihazı kullanılmıştır.

3.2.5. SEM

Malzemelerin morfolojik ve yüzey kompozisyon analizleri Süleyman Demirel Üniversitesi YETEM (Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi)'de bulunan FEI marka Quanta Feg 250 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Polipirol Sentezi

İletken polimerlerden bir tanesi olan PPy oksidatif kimyasal polimerizasyon yöntemi ile literatüre benzer şekilde sentezlenmiştir (Kang vd., 2000). Bunun için buz banyosu hazırlanarak içerisine tek boyunlu cam balon yerleştirilmiştir. Cam balonun içerisine 8.75 mmol (1.42 g) demir klorür (FeCl_3) ve 50 ml 1.0 M hidroklorik asit (HCl) eklenerek bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, bu çözeltinin üzerine 17.56 mmol (1.22 ml) monomer olarak pirol eklenmiş ve 30 dakika daha karışması sağlanmıştır. Bu işlem bittikten sonra elde edilen PPy süzülüş, metanol ve ardından asetonla süzütünün rengi berraklaşana kadar süzümüştür. Son olarak elde edilen ürün vakum etüvde 60 °C 'de 24 saat kurutulmuştur. Şekil.3.4'de PPy'nin sentez aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Polipirol sentez aşamaları

3.2.7. Molibden Diselenür Sentezi

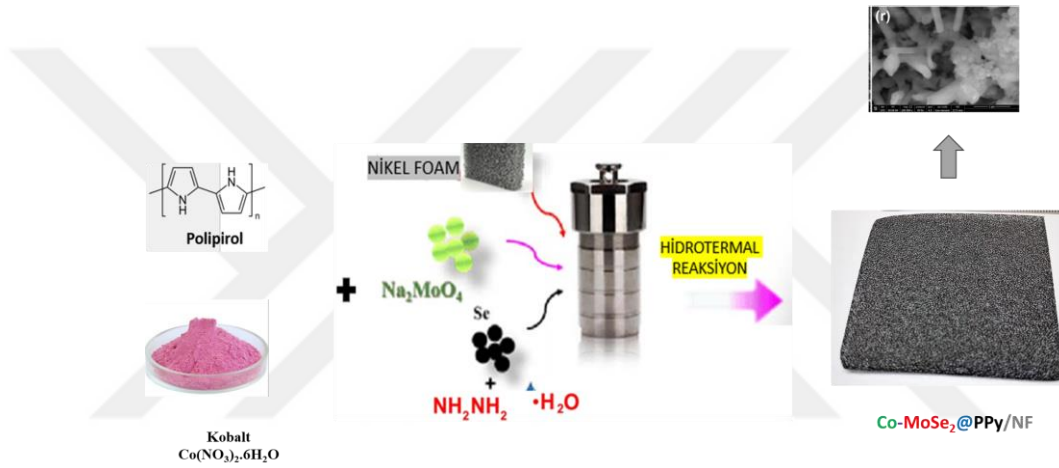
İki boyutlu MoSe₂ yapıları hidrotermal yöntem ile literatüre benzer şekilde elde edilmiştir (Balasingam vd., 2015; Cogal vd., 2021). Bunun için, 2.0 mmol (158 mg) selenyum (Se) tozu atmosferik koşullarda 10 ml hidrazın hidrat içerisinde bir manyetik karıştırıcı yardımıyla bir saat boyunca karıştırılmıştır. Aynı bir kaptan, 1.0 mmol (241,95 mg) sodyum molibdat (Na₂MoO₄) 20 ml saf su içerisinde çözölmüş ve bir saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra molibden tuzu başlangıç maddesini içeren çözelti selenyum karışımının içerisinde aktararak 30 dakika daha karıştırılmıştır. Elde edilen reaksiyon karışımı 45 ml kapasiteye sahip teflon bir kaba aktarılmıştır. Daha sonra, Teflon kap paslanmaz çelik otoklav reaktörüne yerleştirilmiş ve sıkıca kapatıldıktan sonra bir fırın içerisinde 200 °C’de 16 saat boyunca tutulmuştur. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaktörün oda sıcaklığına kendiliğinden soğuması sağlanmıştır. Elde edilen katı ürün santrifüj kullanılarak 5000 rpm arasında çöktürölmüş ve daha sonra 5-6 kez saf su ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılmıştır. Son aşamada ise, ürün vakum etüvde 60 °C ’de 24 saat süresince kurutulmuştur. MoSe₂ ile modifiye edilmiş Ni köpük elde etmek için aynı işlemler Teflon kap içerisinde belli ölçülerde ve temizlenmiş Ni köpük yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra modifiye edilmiş Ni köpük bol saf su ile yıkanmış ve etüvde 60 °C ’de 24 saat süresince kurutulmuştur. Şekil 3.5 Ni köpüğün MoSe₂ ile modifikasyonu gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Hidrotermal yöntem ile MoSe₂ sentezi ve NF modifikasyonu

3.2.8. Co-MoSe₂@PPy Nanokompozitlerinin Sentezi

Cobalt-doplanmış MoSe₂@PPy nanokompoziti hidrotermal yöntem ile yukarıda MoSe₂@PPy sentezine benzer şekilde sentezlenmiştir. Bu kısımda, farklı olarak PPy ve Mo tuzu içeren çözeltiye 0.2 mmol (58.2 mg) Co(NO₃)₂.6H₂O ilave edilmiştir. Co-MoSe₂@PPy ile modifiye edilmiş Ni köpük elde etmek için aynı işlemler Teflon kap içerisine belli ölçülerde ve temizlenmiş Ni köpük yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra modifiye edilmiş Ni köpük bol saf su ile yıkanmış ve etüvde 60 °C 'de 24 saat süresince kurutulmuştur. Şekil 3.6 Ni köpüğün Co-MoSe₂@PPy ile modifikasyonu gösterilmiştir.

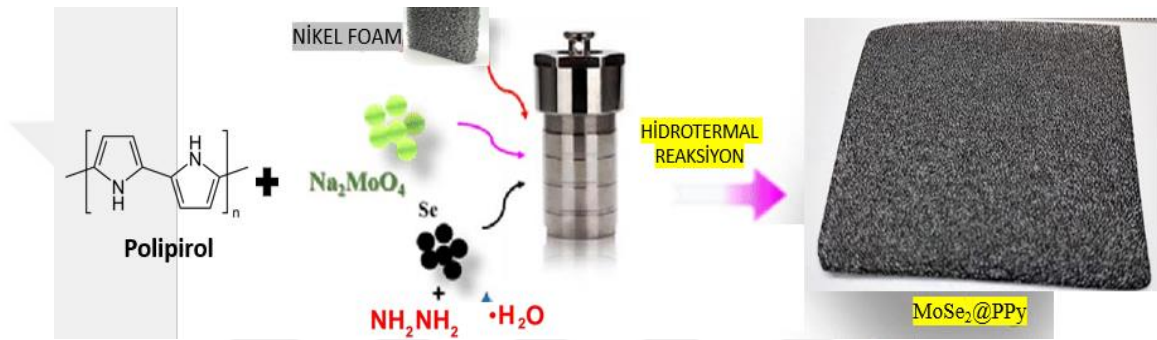


Şekil 3.6. Hidrotermal yöntem ile Co-MoSe₂@PPy sentezi ve NF modifikasyonu

3.2.9. MoSe₂@PPy Nanokompozitlerinin Sentezi

MoSe₂@PPy nanokompoziti hidrotermal yöntem ile yukarıda MoSe₂ sentezine benzer şekilde sentezlenmiştir. Kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen polipirol 20 ml saf su içerisinde 6-8 saat bir ultrasonik banyoda ultrasonik dalgalara maruz bırakılarak dispers edilmiştir. Daha sonra içerisine 1.0 mmol (241,95 mg) Na₂MoO₄ ekleyerek manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Aynı bir kapta, 2.0 mmol (158 mg) selenyum tozu atmosferik koşullarda 10 ml hidrazin hidrat içerisinde ayrı bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra, PPy ve molibden tuzu çözeltisi selenyum karışımının içerisine aktararak 30 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen reaksiyon karışımı 45 ml kapasiteye sahip teflon bir kaba aktarılmıştır. Teflon kap paslanmaz çelik otoklav reaktörüne yerleştirilmiş ve sıkıca kapatıldıktan sonra bir fırın içerisinde 200 °C'de 16 saat boyunca ısıtılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene

kadar beklenmiş ve soğuktan sonra çözelti içindeki katı madde santrifüjde 5000 rpm arasında çöktürülmüş ve daha sonra 5-6 kez saf su ile yıkanarak santrifüj edilmiştir. Son aşamada ise ürün vakum etüvde 60 °C 'de 24 saat kurutulmuştur. Bu şekilde MoSe₂@PPy elde edilmiştir. MoSe₂@PPy ile modifiye edilmiş Ni köpük elde etmek için aynı işlemler Teflon kap içerisine belli ölçülerde ve temizlenmiş Ni köpük yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra modifiye edilmiş Ni köpük bol saf su ile yıkanmış ve etüvde 60 °C 'de 24 saat süresince kurutulmuştur. Şekil 3.7 Ni köpüğün MoSe₂@PPy ile modifikasyonu gösterilmiştir.



Şekil 3.7. MoSe₂@PPy sentezi ve NF modifikasyonu

3.2.10. Co-MoSe₂ Sentezi

Kontrol deneyi olarak PPy içermeyen Co-doplanmış MoSe₂ sentezi de gerçekleştirilmiştir. Cobalt-doplanmış MoSe₂ nanokompoziti hidrotermal yöntem ile yukarıda MoSe₂ sentezine benzer şekilde sentezlenmiştir. Bu kısımda, farklı olarak Mo tuzu içeren çözeltiye 0.2 mmol (58.2 mg) Co(NO₃)₂.6H₂O ilave edilmiştir. Co-MoSe₂ ile modifiye edilmiş Ni köpük elde etmek için aynı işlemler Teflon kap içerisine belli ölçülerde ve temizlenmiş Ni köpük yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra modifiye edilmiş Ni köpük bol saf su ile yıkanmış ve etüvde 60 °C 'de 24 saat süresince kurutulmuştur.

Yukarıda detayları verilen kaplamalar sonucunda elde edilen kaplanmış NF'ların görüntüleri Şekil 3.8'de gösterilmiştir. NF üzerinde kaplanan malzeme miktarları ise hesaplanarak Tablo 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.8. Hidrotermal yöntemle sentezlenen elektrokatalizörler

Tablo 3.1. Elektrokatalizörlerin nikel köpük üzerindeki kaplanan miktarları

Malzeme	Boş Nikel Köpük (mg)	Tepkimeden Sonraki Nikel Köpük Ağırlığı (mg)	Kaplanan malzeme miktarı (mg)
NF	270	275	5
PPy/NF	270	280	10
MoSe ₂ /NF	263	334	70
Co-MoSe ₂ /NF	271	312.6	41.6
MoSe ₂ @PPy/NF	261.5	328.5	67
Co-MoSe ₂ @PPy/NF	270	320	50

3.2.11. Elektrokimyasal Çalışmalar

Elektrokimyasal çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde, çalışma elektrodu olarak geliştirilen katalizör, karşıt elektrot olarak OER için Pt tel ve HER için grafit çubuk kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise doymuş potasyum klorür (KCl) içerisinde yer alan Ag/AgCl (0.198 V) kullanılmıştır. Potansiyel değerleri

aşağıdaki eşitliğe (3.1) göre tersinir hidrojen elektrot (RHE) potansiyel değerlerine dönüştürülmüştür.

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.198 + 0.059 \times \text{pH} \quad (3.1)$$

Elektrokimyasal çalışmalarda elektrolit olarak 1.0 M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 3.9, üçlü elektrot sistemini ve Şekil 3.2 elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan ZIVE SP1 model potansiyostat/galvonasta cihazını göstermektedir. Bir potansiyostat, üç elektrotlu bir hücreyi kontrol etmek için gereken elektronik donanımdır. Sistem, bir yardımcı elektrottaki akımı ayarlayarak çalışma elektrodunun potansiyelini referans elektroda göre sabit bir seviyede tutarak çalışmaktadır. Genellikle basit işlemsel yükselteçlerle tanımlanan bir elektrik devresinden oluşmaktadır.

Çalışma elektrodu olarak geliştirilen katalizör elektrotlar, LSV eğrileri çizilmeden önce döngüsel voltammetri (CV) kullanılarak 20 CV alınmıştır. Doğrusal tarama voltammetrisi (LSV) ölçümleri, HER ve OER için sırasıyla 0.0 - -0.5 V (RHE'ye karşı) ve 1.2 – 1.8 V (RHE'ye karşı) arasında 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri 1.0 M KOH içinde 100 kHz ile 100 mHz arasında 5 mV uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin OER ve HER'ye yönelik elektrokimyasal yüzey alanını (ECSA) belirlemek için, döngüsel voltammogramlar Faradaik olmayan bölgelerde OER için 1.00 ve 1.20 V (RHE'ye karşı) ve HER için 0.9 ve 1.10 V (RHE'ye karşı) arasında farklı tarama hızlarında (20, 40, 60, 80 ve 100 mV/s) elde edilmiştir.

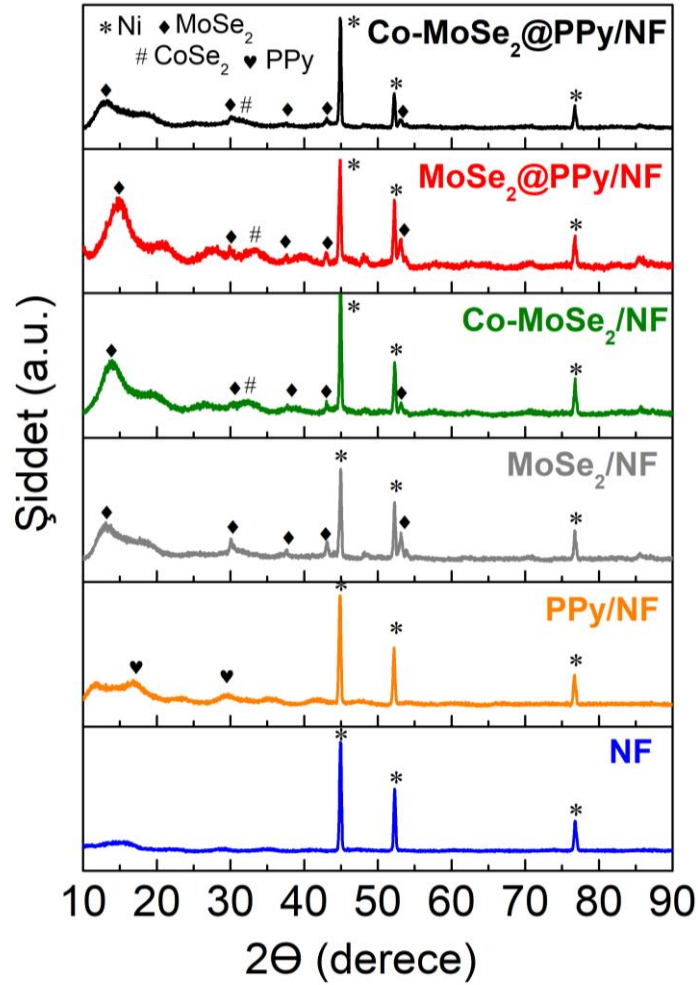


Şekil 3.9. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan üçlü elektrot sistemi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Malzemelerin XRD Sonuçları

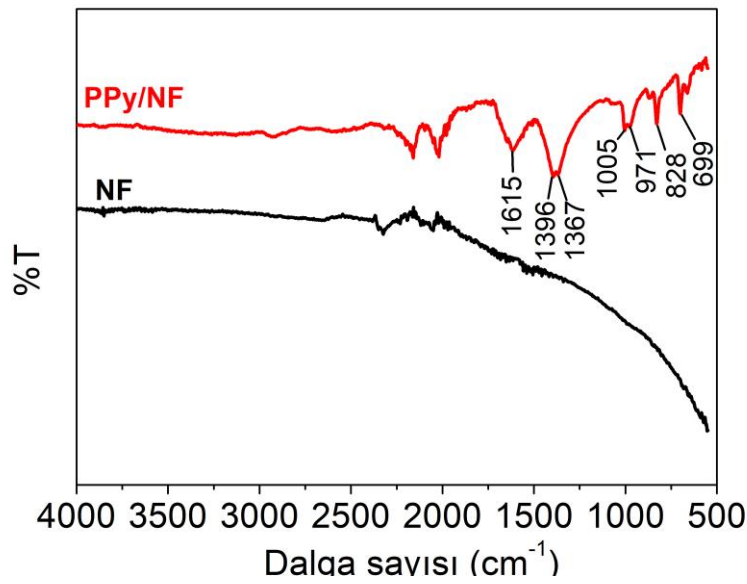
Sentezlenen malzemelerin yapısal analizleri öncelikle XRD ölçümleri alınarak gerçekleştirilmiştir. Co-MoSe₂@PPy/NF, MoSe₂@PPy/NF, Co-MoSe₂/NF, MoSe₂/NF, PPy/NF ve NF 'nin XRD desenleri Şekil 4.1'de sırasıyla gösterilmiştir. Nikel köpüğün XRD deseni incelendiğinde 44.9°, 52.3° ve 76.8° gözlenen difraksiyon pikleri Ni'den ileri gelmektedir ve bu pikler diğer malzemelerde de gözlenmiştir. PPy/NF malzemesinde ise iletken polimerin amorf yapısında kaynaklanan 17.0° ve 29.6° pikleri gözelenmiştir (Xiong vd., 2019). 13.94°, 32.24° ve 54.65° civarında gözlenen pikler MoSe₂'nin karakteristik hegzagonal kristal yapısına ait olup sırasıyla (002), (100) ve (110) düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS no. 29-0914) (Liu vd., 2022).



Şekil 4.1. Sentezlenen malzemelerin XRD kırınım desenleri

4.2. FTIR Sonuçları

PPy'nin NF üzerinde kaplandığını göstermek için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2 NF'un PPy ile modifiye edilmeden ve PPy ile modifiye edildikten sonraki FTIR spektrumlarını göstermektedir. NF PPy ile modifiye edildikten sonra 1615 (C=C), 1396 (pirol halkası), 1367, 1005 (pirol halkası C-H gerilmesi), 971 (düzlem dışı C-C gerilmesi), 828 ve 699 cm^{-1} 'de PPy'den ileri gelen çeşitli titreşim bantları sergilemiştir (Ghanbari ve Hajheidari, 2015).



Şekil 4.2. NF ve PPy/NF malzemelerin FTIR spektrumları

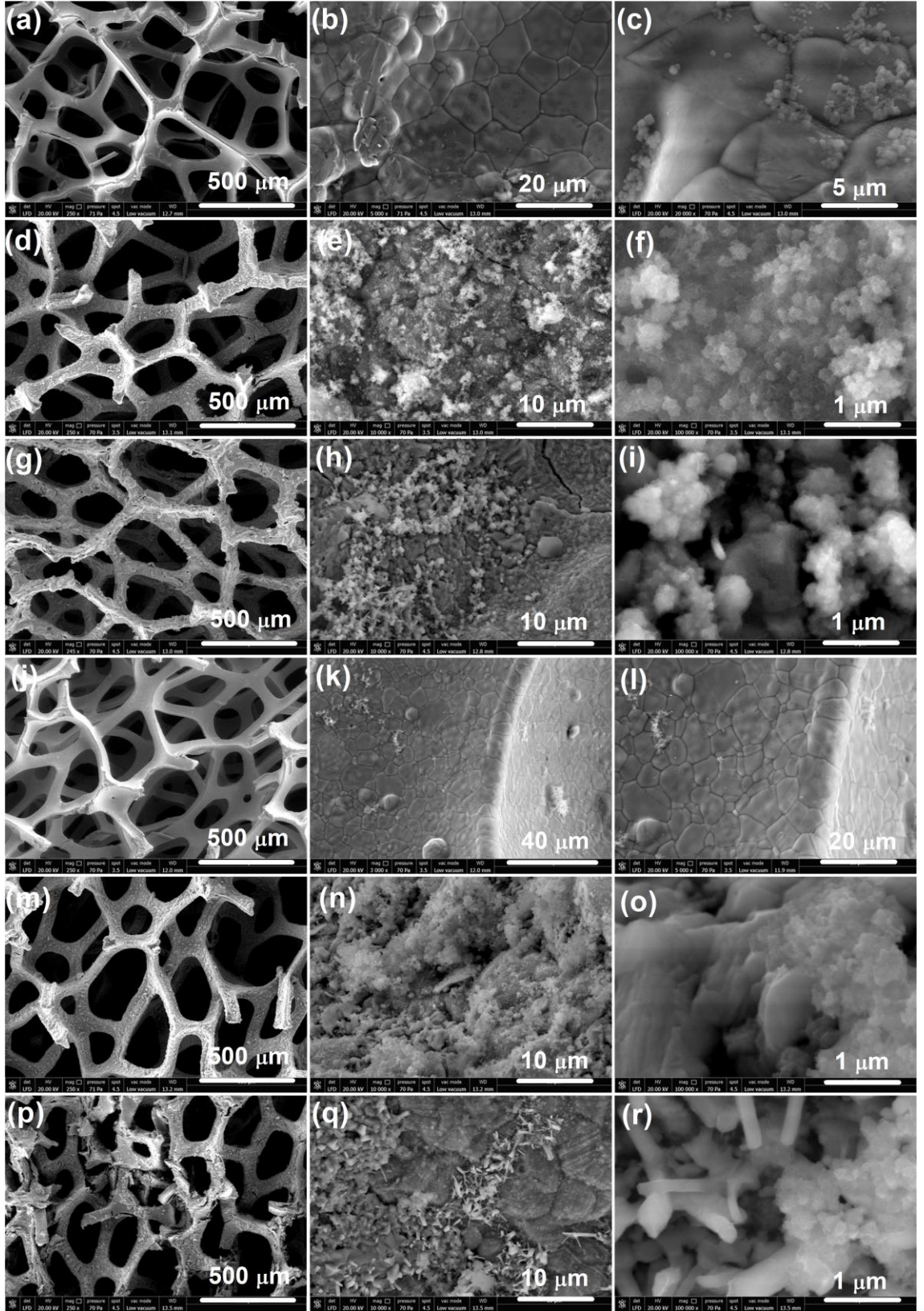
4.3. SEM VE EDS Sonuçları

Sentezlenen tüm malzemelerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.3 modifiye edilmemiş NF ile farklı malzemelerle modifiye edilerek elde edilen katalizör malzemelerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Kontrol deneyi amacıyla Mo başlangıç maddesi ve PPy içermeyen karışıma yerleştirilerek hidrotermal koşullara maruz bırakılarak hazırlanan modifiye edilmemiş NF yapısında herhangi bir belirgin dönüşüm gerçekleşmediği Şekil 4.3a-c'den görülmektedir. NF, MoSe₂ ile modifiye edildiğinde Şekil 4.3d-f'ge gösterilen SEM görüntüleri elde edilmiştir. Bu SEM görüntüleri incelendiğinde MoSe₂'nin katmanlı yapısının NF üzerinde olduğu gözlenmiştir. MoSe₂ kobalt ile doplandığında elde edilen malzemenin SEM görüntüleri ise Şekil 4.3g-i'de gösterilmiştir. MoSe₂ yapısının NF üzerinde yine olduğu ancak, MoSe₂/NF'ye göre topaklanmaların

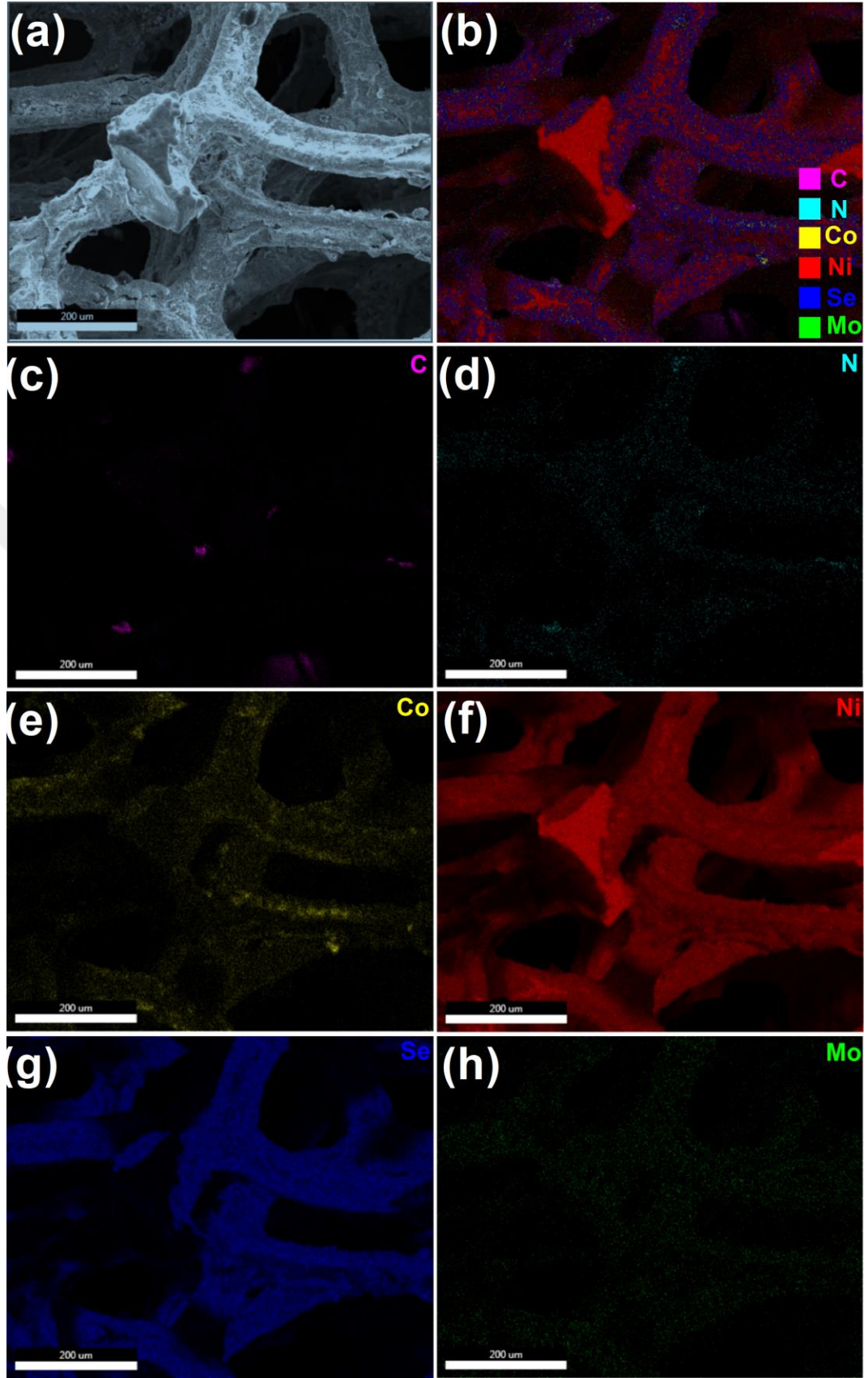
meydana geldiği gözlenmiştir. Kobalt selenyum ile tepkimeye girerek az da olsa CoSe_2 de oluşturabilmektedir. Morfolojideki farklılıklar bu durumdan kaynaklanabilmektedir. Şekil 4.3j-l ise PPy ile modifiye edilen NF'un görüntülerini göstermektedir. Homojen olmamakla birlikte PPy küresel yapıları NF üzerinde yığınlar şeklinde gözlenmiştir. NF aynı anda hem MoSe_2 hem de PPy ile modifiye edildiğinde elde edilen $\text{MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ malzemesinin SEM görüntüleri Şekil 4.3m-o'da verilmiştir. MoSe_2 'nin nanokatmanlı yapısının yine oluştuğu ve PPy'nin NF üzerinde $\text{MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ 'a göre daha çok dağıldığı gözlenmiştir. Son olarak, Co- $\text{MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ malzemesinin SEM görüntüleri Şekil 4.3p-r'de verilmiştir. Diğerlerinden farklı olarak bu malzemede çeşitli çubuk şeklinde yapıların oluştuğu gözlenmektedir. Kobalt ortamında sentezlenen Co- MoSe_2/NF ve Co- $\text{MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ malzemelerinde NF daha fazla deformasyona uğradığı görülmektedir. Çubuk şeklinde yapılar az da olsa Co- MoSe_2/NF malzemesinde de gözlenmiştir. Sonuç olarak bu çubuk benzeri yapıların bu deformasyonlar sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.

HER reaksiyonunda yüksek verim gösteren Co- $\text{MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ 'un detaylı morfolojik karakterizasyonu SEM-EDS haritalama analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4'den görüldüğü gibi Co- $\text{MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ yapısındaki tüm elementler görüntülenmiş ve karbon hariç genel olarak elementlerin malzemede homojen dağıldığı gözlenmiştir. Nihai malzemenin morfolojik analizlerinden daha yüksek yüzey alanına ve daha fazla katalitik aktif bölge sayısına sahip olduğu bulunmuştur.

Yukarıdaki morfolojik analizlerin haricinde tüm malzemelerin elementel yüzey analizleri SEM-EDS ile gerçekleştirilmiş ve Tablo 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.3. Sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri. (a – c) NF, (d – f) MoSe₂/NF, (g – i) Co-MoSe₂/NF, (j – l) PPy/NF, (m – o) MoSe₂@PPy/NF ve (p – r) Co-MoSe₂@PPy/NF



Şekil 4.4. Co-MoSe₂@PPy/NF katalizörünün SEM-EDS haritalama görüntüleri

Tablo 4.1. SEM-EDS analizlerden elde edilen elementel yüzey kompozisyonları

Malzeme	Elementlerin Yüzey Atomik Yüzdeleri (%)						
	Ni	Mo	Se	Co	C	N	O
NF	76.62	-	-	-	17.42	-	5.97
PPy/NF	64.70	-	-	-	21.78	7.67	5.85
MoSe ₂ /NF	29.16	1.97	25.78	-	16.15	-	26.93
Co-MoSe ₂ /NF	34.16	0.5	23.73	0.64	26.31	-	14.66
MoSe ₂ @PPy/NF	32.44	0.69	19.66	-	26.21	5.41	15.60
Co-MoSe ₂ @PPy/NF	31.60	0.43	21.74	0.5	22.96	4.45	18.31

4.4. Elektrokimyasal Su Ayrıştırma Reaksiyonları

4.4.1. Hidrojen Değerlendirme Reaksiyonu

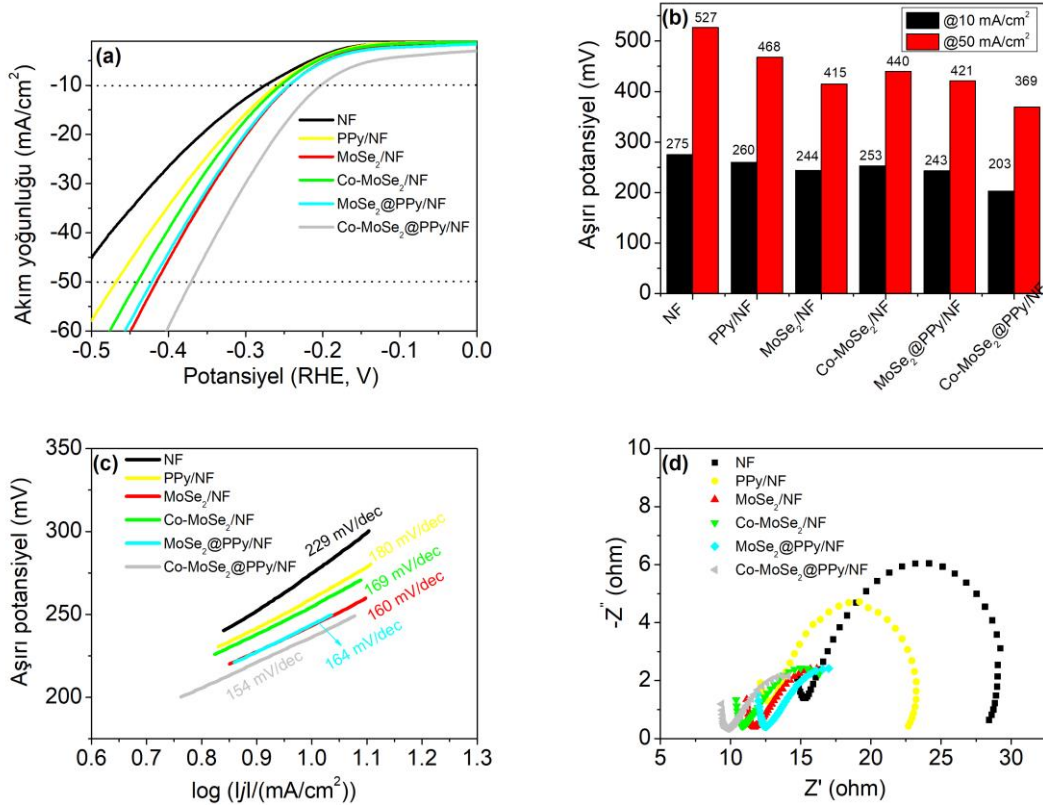
Sentezlenen elektrokatalizörlerin HER'deki performansları 1.0 M KOH çözeltisinde LSV yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5a elektrokatalizörlerin 0.0 - -0.5 V aralığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Bu polarizasyon eğrilerinden 10 mA/cm² ve 50 mA/cm² akım yoğunluklarına karşılık gelen aşırı potansiyel değerleri Şekil 4.5b'de bar grafiğinde gösterilmiştir. Bu elektrokatalizörler içerisinde Co-MoSe₂@PPy/NF 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 203 mV ile en düşük aşırı potansiyel değeri sergilemiştir. Polarizasyon eğrilerinden yararlanarak Tafel eğimleri de belirlenmiştir. Tafel eğimi, elektrota uygulanan aşırı potansiyelin bir fonksiyonu olarak elektrokimyasal reaksiyon hızının genellikle akım yoğunluğunun logaritmasının grafiksel olarak gösterilmesidir. Tafel eğimi elektron transferi hakkında bilgi elde etmek için oldukça kullanışlı bir parametredir ve (4.1) eşitliğine göre belirlenmektedir.

$$\eta = a + b \log(j) \quad (4.1)$$

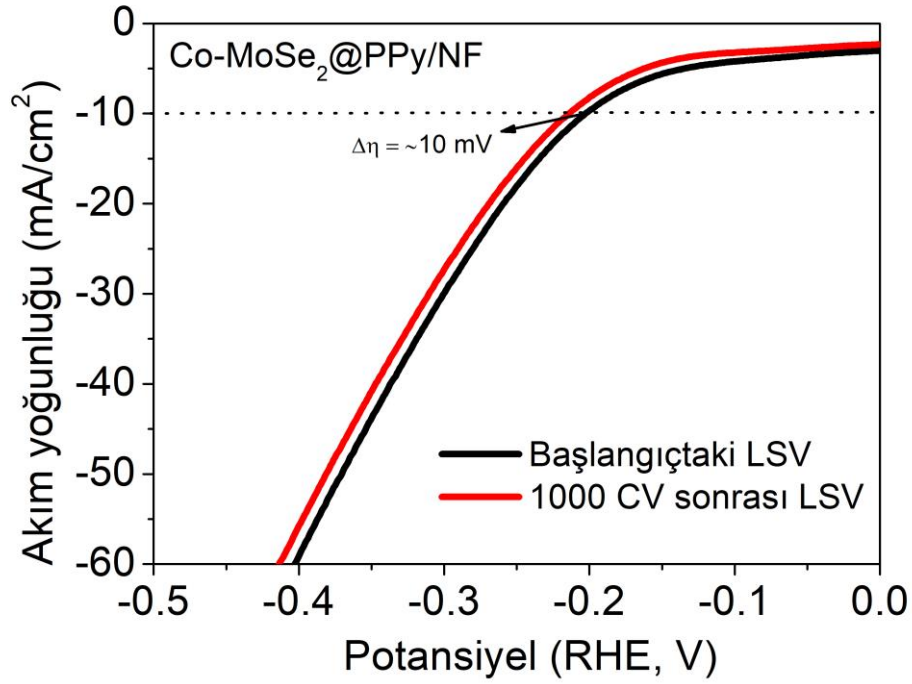
Bu eşitlikte, η aşırı potansiyeli, a y-kesim değerini, b eğim değerini ve j akım yoğunluğunu ifade etmektedir. Şekil 4.5c elde edilen Tafel eğrilerini ve

elektrokatalizörlerin Tafel eğimlerini göstermektedir. En düşük Tafel eğimi (154 mV/dec) Co-MoSe₂@PPy/NF elektrodundan elde edilmiştir. Geliştirilen elektrokatalizörlerin aynı zamanda yük transfer özellikleri de EIS kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.5d EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrilerini göstermektedir. Bu eğrilerden yararlanarak R_{ct} değerleri NF için 20 Ω, PPy/NF 11 Ω, MoSe₂/NF için 7.6 Ω, Co-MoSe₂/NF için 7.4 Ω, MoSe₂@PPy/NF için 7.9 Ω ve Co-MoSe₂@PPy/NF için 7.5 Ω olarak belirlenmiştir. Düşük R_{ct} değeri elektron transferinin daha hızlı gerçekleştiğinin elektrokatalitik aktivitenin daha iyi olduğunu göstermektedir.

Elektrokatalizörlerin kararlılığı oldukça önemlidir. HER’de en iyi katalitik performansı sergileyen Co-MoSe₂@PPy/NF elektrodunun kararlılık çalışmaları CV ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6 başlangıçta ve 1000 döngüden sonra ölçülen LSV polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Elektrotun aşırı potansiyel değerinde 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 1000 döngü sonunda sadece 10 mV’luk bir düşüş yaşanmıştır. Bu sonuç Co-MoSe₂@PPy/NF elektrodunun kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. Farklı katalizörlerin 1.0 M KOH içerisinde HER için elde edilen (a) LSV polarizasyon eğrileri, (b) Aşırı potansiyel değerleri, (c) Tafel eğimleri ve (d) EIS eğrileri



Şekil 4.6. Co-MoSe₂@PPy/NF katalizörünün kararlılık testi

4.4.2. Oksijen Değerlendirme Reaksiyonu

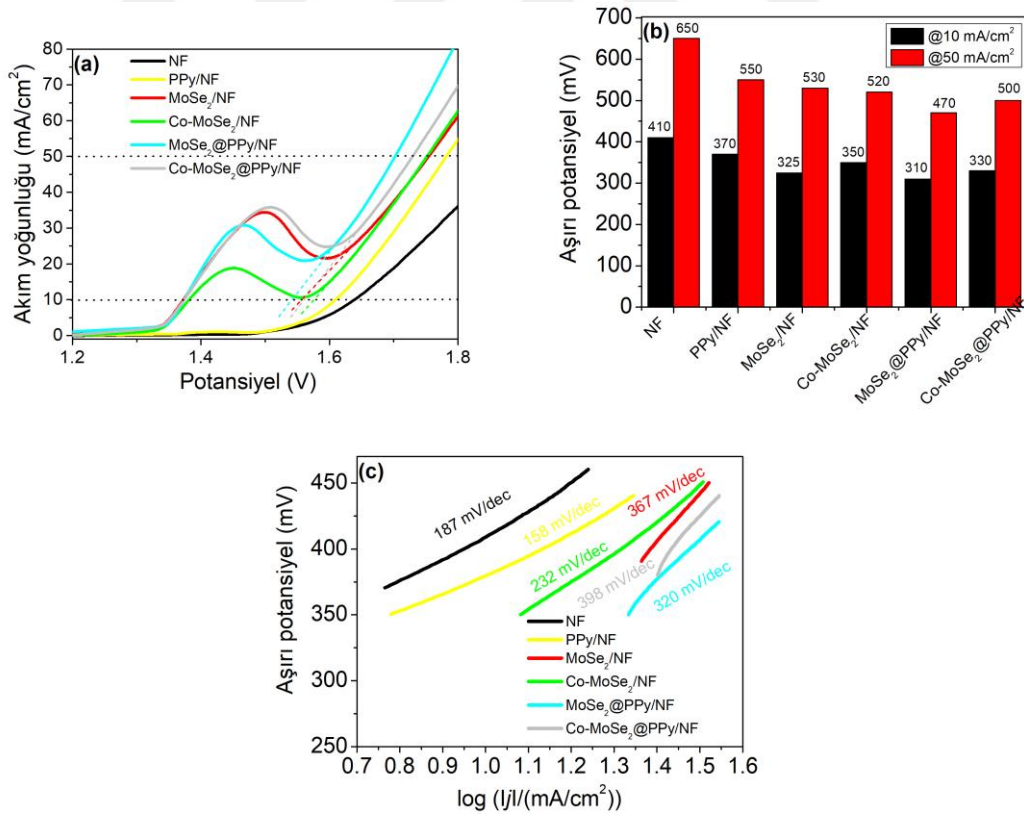
Sentezlenen elektrokatalizörlerin OER'deki performansları 1.0 M KOH çözeltisinde LSV yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7a elektrokatalizörlerin 1.2 - 1.8 V aralığında 5 mV/s tarama hızında elde edilen polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Bu polarizasyon eğrilerinden 10 mA/cm² ve 50 mA/cm² akım yoğunluklarına karşılık gelen aşırı potansiyel değerleri Şekil 4.7b'de bar grafiğinde gösterilmiştir. OER için aşırı potansiyel değerleri (4.2) eşitliğine göre belirlenmektedir.

$$\eta_{10} = E_{10} (\text{V, RHE}) - 1.23 \text{ V} \quad (4.2)$$

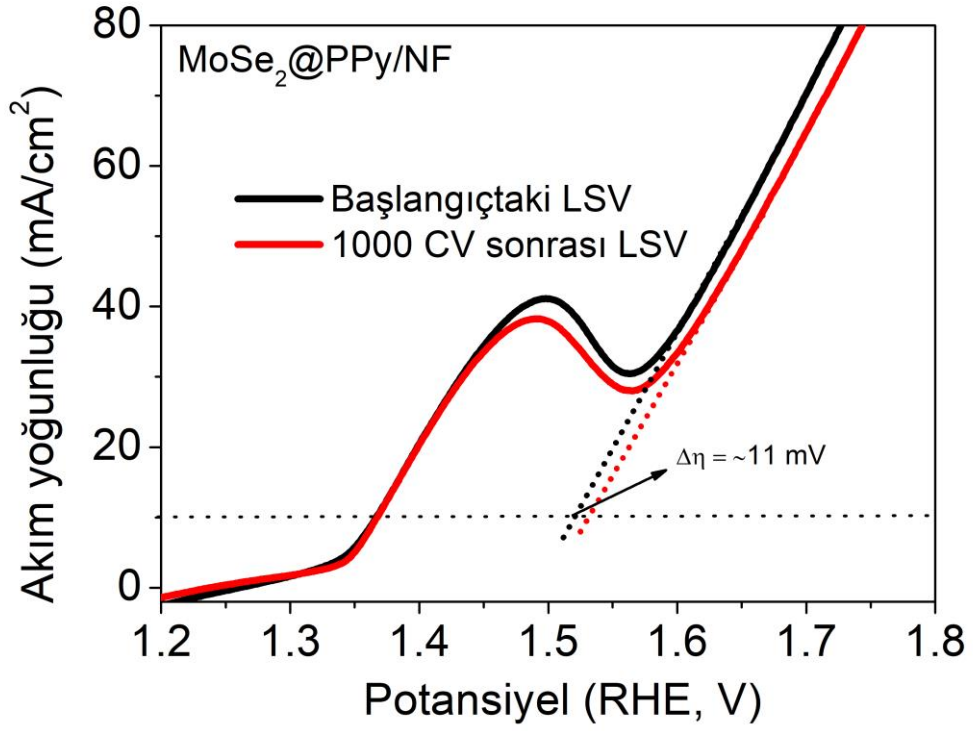
Bu eşitlikte η_{10} 10 mA/cm²'deki akım yoğunluğunu, E_{10} 10 mA/cm² akım yoğunluğundaki RHE'a karşı potansiyel değerini ve 1.23 V atmosferik koşullarda suyu ayrıştırmak için ihtiyaç duyulan potansiyel değerini ifade etmektedir. Elektrokatalizörlerin aşırı potansiyel değerini mümkün olduğunca düşürmesi beklenmektedir. Geliştirilen elektrokatalizörler içerisinde MoSe₂@PPy/NF 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 310 mV ile en düşük aşırı potansiyel değeri sergilemiştir.

Polarizasyon eğrilerinden yararlanarak Tafel eğimleri de belirlenmiştir. Şekil 4.7c elektrokatalizörlerin Tafel eğimlerini göstermektedir. NF ve PPy/NF malzemeleri haricindeki katalizörler 1.4 – 1.6 V arasında $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ yükseltgenmesinden ileri gelen şiddetli yükseltgenme piki vermelerinden dolayı Tafel eğimleri daha yüksek potansiyel değerlerinden hesaplanmıştır ve bundan dolayı Tafel eğimleri beklenenden daha yüksek hesaplanmıştır. Geliştirilen elektrokatalizörlerin aynı zamanda yük transfer özellikleri de EIS kullanılarak incelenmiştir. EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrilerini göstermektedir. Bu eğrilerden yararlanarak R_{ct} değerleri NF için 36 Ω , PPy/NF 23 Ω , MoSe_2/NF için 20 Ω , $\text{Co-MoSe}_2/\text{NF}$ için 22 Ω , $\text{MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ için 14 Ω ve $\text{Co-MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ için 16 Ω olarak belirlenmiştir.

OER’de en iyi katalitik performansı sergileyen $\text{MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ elektrodunun kararlılık çalışmaları HER’e benzer şekilde CV ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8 başlangıçta ve 1000 döngüden sonra ölçülen LSV polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Elektrotun aşırı potansiyel değerinde 11 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 1000 döngü sonunda sadece 11 mV’luk bir düşüş yaşanmıştır. Bu sonuç $\text{MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ elektrodunun kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. Farklı katalizörlerin 1.0 M KOH içerisinde OER için elde edilen (a) LSV polarizasyon eğrileri, (b) Aşırı potansiyel değerleri ve (c) Tafel eğimleri



Şekil 4.8. MoSe₂@PPy/NF katalizörünün kararlılık testi

HER ve OER’da yüksek katalitik aktivite gösteren MoSe₂@PPy/NF ve Co-MoSe₂@PPy/NF katalizörlerinin performansları literatürdeki benzer malzemelerle Tablo 4.2’de karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.2. MoSe₂-bazlı elektrokatalizörlerin elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarındaki performansları

Catalyst	Overpotential at 10 mA/cm ² (mV) (HER)	Overpotential at 10 mA/cm ² (mV) (OER)	Tafel Slope (mV/dec) (HER)	Tafel Slope (mV/dec) (OER)	Referans
MoSe ₂ /Bi ₂ Se ₃	85 mA cm ⁻² at η = 300 mV	-	44	-	Yang vd., 2017
MoSe ₂ /CC	200	-	76	-	Liu vd., 2016
CC/MOF-CoSe ₂ @MoSe ₂	109.87	183.81	68.91	-	Patil vd., 2022
MoSe ₂ /CoSe ₂ @CFP	137	-	55.9	-	Zhang vd., 2021

Nb-MoSe ₂	130	230	51	104	Kuraganti vd., 2022
0D-2D CoSe ₂ /MoSe ₂	90	280	84.8	86.8	Xia vd., 2020
Co ₂ B/CoSe ₂	300	320	76.0	56.0	Guo vd., 2017
MoSe ₂ -PCF	70	-	65	-	Yan vd., 2017
MoS ₂ , MoSe ₂ , WS ₂ , and WSe ₂	162-202	-	70-84	-	Kwak vd., 2021
1T-WSe ₂	-100	-	31	-	He, 2020
1T/2H-MoS ₂	-	-	40	-	He, 2017
1T-MoS ₂	-170	-	41	-	He, 2018
2H/1T-MoSe ₂	-	-	41	-	Zhang vd., 2016
MoSe ₂	-	-	71	-	Jiang vd., 2017
RGO/1T-MoS ₂	-151	-	82	-	Najafi vd., 2017
Co-MoSe ₂ @PPy/NF	203	330	154	398	Bu çalışma
MoSe ₂ @PPy/NF	243	310	164	320	

4.4.3. Elektrokimyasal Yüzey Alanı

Elektrokatalizörlerin katalitik özelliklerini daha iyi anlamak için elektrokimyasal yüzey alanları (ECSA) da hesaplanmıştır. Bu nedenle, örneklerin OER ve HER'ye yönelik ECSA değerleri, CV ile Faradaik olmayan bölgelerde OER için 1.0 ile 1.20 V (RHE'ye karşı) arasında ve HER için 0.10 ile -0.10 V (RHE'ye karşı) arasında farklı tarama hızlarında (20, 40, 60, 80 ve 100 mV/s) döngüsel voltamogramlar elde edilerek belirlenmiştir (Şekil 4.9 ve 4.10).

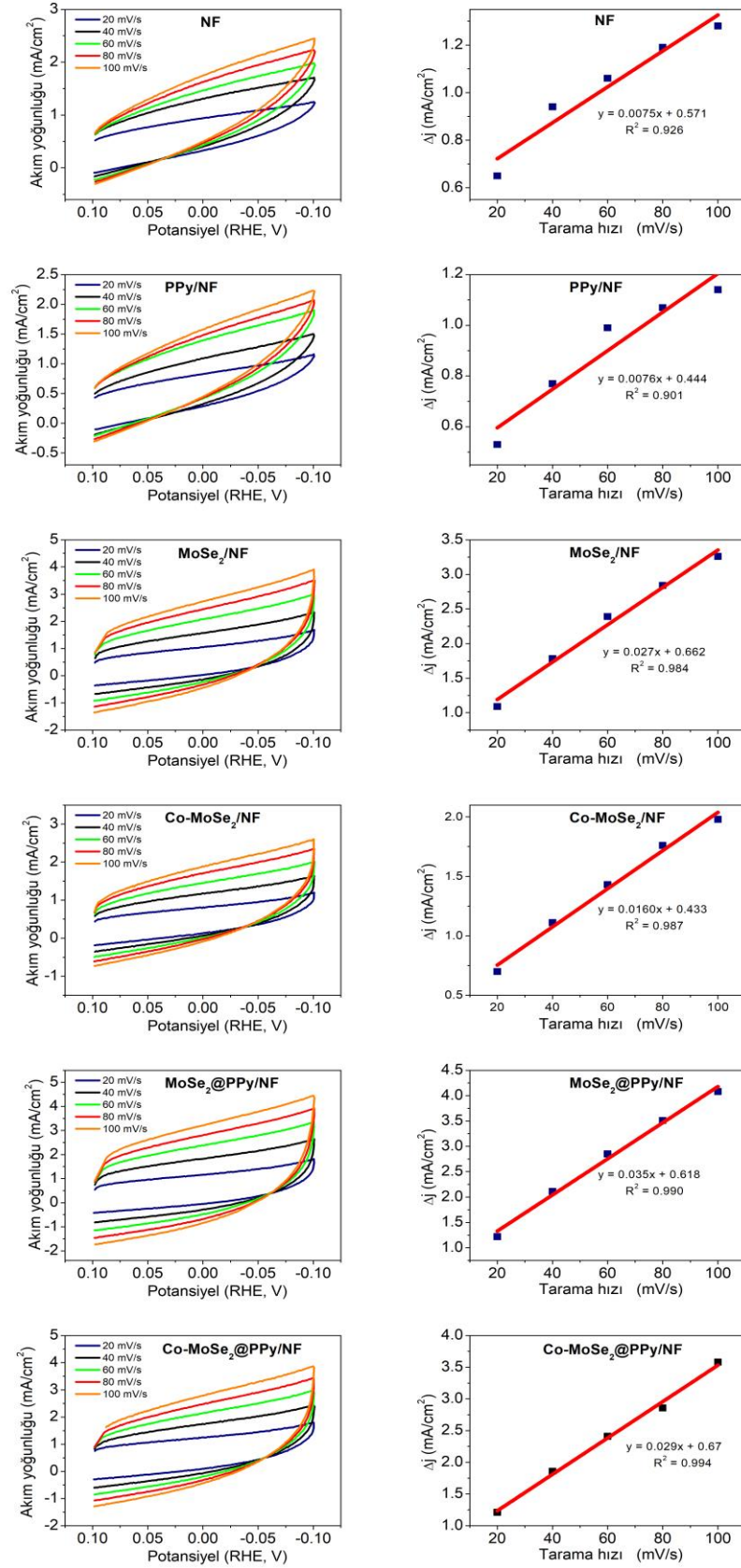
Tarama hızı – akım yoğunluğu değişim (Δj) grafiklerinin eğim değerlerinden belirlenen çift-tabaka kapasitans (C_{dl}) değerleri denklemde (4.3) kullanılarak ECSA'ya dönüştürülmüştür (Shi vd., 2021);

$$ECSA = \frac{C_{dl} (mF cm^{-2})}{C_s (mF cm^{-2})} \times S (cm^2) \quad (4.3)$$

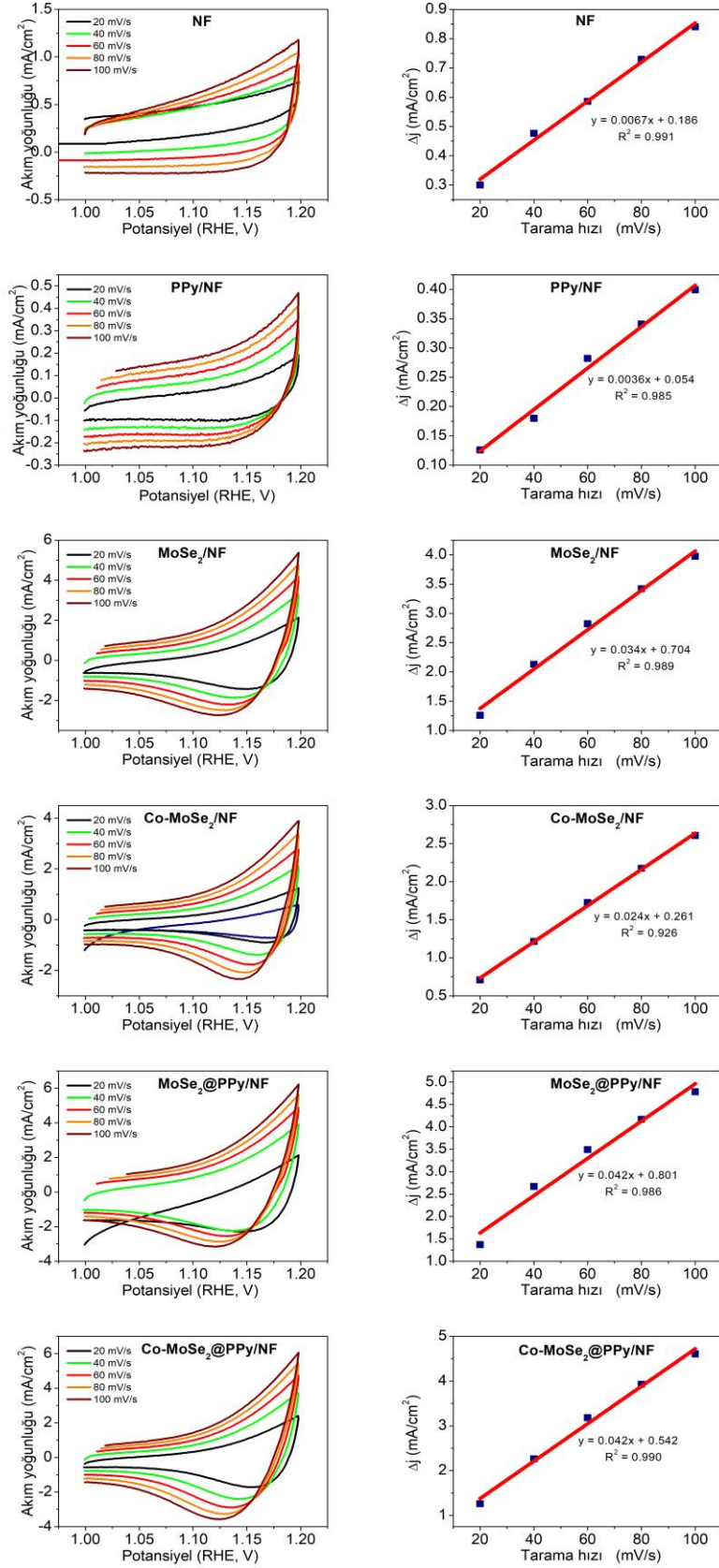
Burada C_s düz bir standart elektrot için varsayılan değeri 0.040 mF cm^{-2} olan özgül kapasitans ve S çalışma elektrodunun geometrik yüzey alanını ifade etmektedir (bu çalışmadaki elektrotlar için 1.0 cm^2). Bu eşitliğe ve Şekil 4.9 ile 4.10’da gösterilen eğim değerleri kullanılarak hesaplanan ECSA değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir. Hem HER hem OER için $\text{MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ ve $\text{Co-MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$ malzemelerinin daha yüksek C_{dl} ve buna bağlı olarak daha yüksek ECSA değerleri sergilediği gözlenmiştir. Bu iki malzemenin daha yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları diğer malzemelere göre neden daha iyi katalitik özellikler sergilediğini açıklamaktadır.

Tablo 4.3. Elektrokatalizörlerin HER ve OER reaksiyonlarda sergiledikleri elektrokimyasal aktif yüzey alanları

Katalizör	HER		OER	
	$C_{dl} \text{ (mF/cm}^2\text{)}$	ECSA (cm^2)	$C_{dl} \text{ (mF/cm}^2\text{)}$	ECSA (cm^2)
NF	7.5	187.5	6.7	167.5
PPy/NF	7.6	190	3.6	90
MoSe_2/NF	27	675	34	850
$\text{Co-MoSe}_2/\text{NF}$	16	400	24	600
$\text{MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$	35	875	42	1050
$\text{Co-MoSe}_2@\text{PPy}/\text{NF}$	29	725	42	1050



Şekil 4.9. Farklı katalizörlerin HER için 1.0 M KOH ortamında farklı tarama hızlarındaki (20-100 mV/s) CV'leri ve tarama hızı – akım yoğunluğu değişim grafikleri



Şekil 4.10. Farklı katalizörlerin OER 1.0 M KOH ortamında farklı tarama hızlarındaki (20-100 mV/s) CV'leri ve tarama hızı – akım yoğunluğu değişim grafikleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, PPy/NF, MoSe₂/NF, Co-MoSe₂/NF, MoSe₂@PPy/NF ve Co-MoSe₂@PPy/NF malzemeleri hidrotermal yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları FTIR, XRD, SEM ve SEM-EDS analizleri ile incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. XRD ve SEM analizleri MoSe₂-bazlı malzemelerde MoSe₂'nin nanokatmanlı formda oluştuğunu göstermiştir. Kobalt ortamında gerçekleştirilen malzemeler de ise NF'larda belli miktarda deformasyonlar oluştuğu gözlenmiştir. Co-MoSe₂@PPy/NF malzemesinin detaylı SEM-EDS haritalama analizi gerçekleştirilmiş yapısında bulunan elementlerin genel olarak homojen dağıldığı gözlenmiştir.

Sentezlenen malzemeler elektrokimyasal su ayrıştırma reaksiyonlarında (HER ve OER) elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal ve elektrokatalitik davranışları üçlü elektrot sisteminde CV ve LSV yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. LSV ile elde edilen polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesinden NF, PPy/NF, MoSe₂/NF, Co-MoSe₂/NF, MoSe₂@PPy/NF ve Co-MoSe₂@PPy/NF elektrokatalizörlerinin HER'de 10 mA/cm² akım yoğunluğunda sırasıyla 275, 260, 244, 253, 243 ve 203 mV aşırı potansiyel değerleri sergilediği belirlenmiştir. Bu malzemeler içerisinde en düşük aşırı potansiyel değerini Co-MoSe₂@PPy/NF malzemesi sergilemiştir. Polarizasyon eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan Tafel eğimlerinden en düşük değeri yine Co-MoSe₂@PPy/NF (154 mV/dec) malzemesinin sergilediği gözlenmiştir. Hem PPy ilavesi hem de kobalt katkılanması MoSe₂ bazlı katalizörün HER'deki performansını arttırmıştır.

OER'da ise NF, PPy/NF, MoSe₂/NF, Co-MoSe₂/NF, MoSe₂@PPy/NF ve Co-MoSe₂@PPy/NF elektrokatalizörleri 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 410, 370, 325, 350 310 ve 330 mV aşırı potansiyel değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. HER'de Co-MoSe₂@PPy/NF elektrokatalizörü daha iyi performans sergilerken OER'da MoSe₂@PPy/NF malzemesi daha iyi katalitik aktivite göstermiştir.

Geliştirilen katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanları da CV kullanılarak belirlenmiştir. Farklı tarama hızlarında Faradaik-olmayan bölgede gerçekleştirilen CV ölçümlerinden yararlanılarak öncelikle çift-tabaka kapasitans değerleri ve bu değerler kullanılarak elektrokimyasal aktif yüzey alanları hesaplanmıştır. MoSe₂@PPy/NF ve Co-MoSe₂@PPy/NF malzemeleri diğer malzemelere göre hem HER hem de OER'da

daha yüksek C_{dl} ve buna bağı olarak daha yüksek elektrokimyasal yüzey alanları sergilediği gözlenmiştir.

Yüksek performans sergileyen elektrokatalizörlerin kararlılık ölçümleri gerçekleştirilmiş ve 1000 döngüden sonra aktivitelerinde önemli bir düşüş olmadığı gözlenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmalar hidrotermal yöntemin $MoSe_2$ bazlı malzemelerin iletken polimerlerle nikel köpük üzerine kolaylıkla ve etkili bir şekilde kaplandığını ortaya koymaktadır. Karakterizasyon ve elektrokimyasal sonuçlardan yola çıkarak benzer çalışmaların PPy gibi farklı iletken polimerler ve/veya farklı değerli metal olmayan geçiş metaller kullanılarak gerçekleştirilmesinin yeni ve daha yüksek katalitik aktiviteye sahip elektrokatalizörlerin geliştirilmesine büyük katkı yapacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Alaswad, A., Palumbo, A., Dassisti, M., Olabi, A.G. (2016). *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Fuel Cell Technologies, Applications, and State of the Art. A Reference Guide. Elsevier.
- Balasingam, S.K., Lee, J.S., Jun, Y. (2015). Few-layered MoSe₂ nanosheets as an advanced electrode material for supercapacitors. *Dalton Transactions*, 44 (35), 15491-15498.
- Bharadwaj, S.R., Varma, S., Wani, B.N. (2012). *Functional Materials Preparation, Processing and Applications*. Electroceramics for Fuel Cells, Batteries and Sensors. Elsevier.
- Burheim, O.S. (2017). *Engineering Energy Storage. Chapter*. Hydrogen for Energy Storage, 147-192. Academic Press.
- Chen, K., Rajendiran, R., Deviprasath, C., Mathew, S., Cho, Y.-R., Prabakar, K., Lun Li, O. (2022). Oxygen Vacancy-Enhanced Ternary Nickel-Tungsten-Cerium Metal Alloy-Oxides for Efficient Alkaline Electrochemical Full Cell Water Splitting Using Anion Exchange Membrane. *ChemElectroChem*, 9 (15), e202200093.
- Chen, Y., Wang, F., Dong, L., Li, Z., Chen, L., He, X., Gong, J., Zhang, J., Li, Q. (2019). Design and optimization of flexible polypyrrole/bacterial cellulose conductive nanocomposites using response surface methodology. *Polymers*, 11 (6), 960.
- Choi, W., Choudhary, N., Han, G.H., Park, J., Akinwande, D., Lee, Y.H. (2017). Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20 (3), 116-130.
- Cogal, S., Ramani, S., Bhethanabotla, V.R., Kuhn, J.N. (2021). Unravelling the Origin of Enhanced Electrochemical Performance in CoSe₂-MoSe₂ Interfaces. *ChemCatChem*, 13 (8), 2017-2024.
- Çetinkaya, M. ve Karaosmanoğlu, V. (2002). Yakıt Pillerinde Hidrojen Kullanımı, *Electrotech*, Bileşim Yayıncılık A.Ş., 100, 90- 94.
- Dai, C., Zhou, Z., Tian, C., Li, Y., Yang, C., Gao, X., Tian, X. (2017). Large-Scale Synthesis of Graphene-Like MoSe₂ Nanosheets for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (3), 1974–1981.
- Dall’Olio, A., Dascola, Y. Varacca, V., Bocchi, V. (1968). *Comptes Rendus*, 433, C267.
- Das, T.K., Prusty, S. (2012). Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 51 (14), 1487–1500.

- Dincer, I., Zamfirescu, C. (2014). *Advanced Power Generation Systems*. Chapter 4 - Hydrogen and Fuel Cell Systems. Elsevier, 143-198.
- Eftekhari, A. (2017). Molybdenum Diselenide (MoSe_2) for Energy Storage, Catalysis, and Optoelectronics. *Applied Materials Today*, 8, 1–17.
- Elleuch, A., Boussetta, A., Halouani, K. (2008). Analytical Modeling of Polarizations In A Molten Carbonate Direct Carbon Fuel Cell. *Conference: FDFC08*, Nancy, France.
- Fletcher, S. (2009). Tafel slopes from first principles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13 (4), 537-549.
- Gates, B.C. (1992). The central ideas are chemical; principles are illustrated by emphasizing industrial reactions and catalysts. *Catalytic Chemistry*, 51.
- Ghanbari, K., Hajheidari, N. (2015). Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using silver nanoparticles deposited on polypyrrole nanofibers. *Journal of Polymer Research*, 22, 152.
- Ghatak, K., Kang, K.N., Yang, E.-H., Datta, D. (2020). Controlled edge dependent stacking of WS_2 - WS_2 Homo- and WS_2 - WSe_2 Hetero-structures: A Computational Study. *Scientific Reports*, 10 (1), 1648.
- Giri, S., Wan, C. (2016). *Electronic Applications of Ethylene Vinyl Acetate and Its Flexible and Stretchable Electronic Composites*. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, Cham.
- Guo, Y., Yao, Z., Shang, C., Wang, E. (2017). Amorphous Co_2B Grown on CoSe_2 Nanosheets as a Hybrid Catalyst for Efficient Overall Water Splitting in Alkaline Medium. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (45), 39312-39317.
- Gupta, S., Patel, M.K., Miotello, A., Patel, N. (2020). Metal Boride-Based Catalysts for Electrochemical Water-Splitting: A Review. *Advanced Functional Materials*, 30 (1), 1906481.
- Gupta, S., Patel, N., Miotello, A., Kothari, D.C. (2015). Cobalt-Boride: An efficient and robust electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Power Sources*, 279, 620-625.
- Gupta, U., Rao, C.N.R. (2017). Hydrogen generation by water splitting using MoS_2 and other transition metal dichalcogenides. *Nano Energy*, 41, 49-65.
- Han, S.A., Bhatia, R., Kim, S.W. (2015). Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nano Convergence*, 2, 17.
- Hassan, M.S., Basera, P., Gahlawat, S., Ingole, P.P., Bhattacharya, S., Sapra, S. (2021). Understanding the efficient electrocatalytic activities of MoSe_2 - Cu_2S nanoheterostructures. *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (15), 9837 – 9848.

- Hayat, A., Sohail, M., Ali, H., Taha, T.A., Qazi, H.I.A., Ur Rahman, N., Ajmal, Z., Kalam, A., Al-Sehemi, A.G., Wageh, S., Amin, M.A., Palamanit, A., Nawawi, W.I., Newair, E.F., Orooji, Y. (2023). Recent Advances and Future Perspectives of Metal-Based Electrocatalysts for Overall Electrochemical Water Splitting. *Chemical Record*, 23 (2), e202200149.
- He, H.-Y. (2017). One-step assembly of 2H-1T MoS₂ Cu/reduced graphene oxide nanosheets for highly efficient hydrogen evolution. *Scientific Reports*, 7, 45608.
- He, H.-Y. (2020). Assembly of 1T-WSe₂ Sn nanosheets/graphene by a modified hydrothermal process for water splitting Journal of Sol-Gel. *Science and Technology*, 93 (3), 554 – 562.
- He, H.-Y., He Z., Shen Q. (2018). Efficient hydrogen evolution catalytic activity of graphene/metallic MoS₂ nanosheet heterostructures synthesized by a one-step hydrothermal process International Journal of *Hydrogen Energy*, 21835- 21843.
- Hong, W.T., Risch, M., Stoerzinger, K.A., Grimaud, A., Suntivich, J., Shao-Horn, Y. (2015). Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis. *Energy and Environmental Science*, 8. 1404-1427.
- Huang, S.-Y., Le, P.-A., Nguyen, V.-T., Lu, Y.-C., Sung, C.-W., Cheng, H.-W., Hsiao, C.-Y., Dang, V.D., Chiu, P.-W., Wei, K.-H. (2022). Surface plasma–induced tunable nitrogen doping through precursors provides 1T-2H MoSe₂/graphene sheet composites as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 426, 140767.
- Hwang, J., Noh, S.H., Han, B. (2019). Design of active bifunctional electrocatalysts using single atom doped transition metal dichalcogenides. *Applied Surface Science*, 471, 545-552.
- Iwu, O. M. (2013). *Solid-state photoelectrochemical hydrogen generation*. Doctoral dissertation, University of Oslo.
- Jain, A., Sadan, M.B., Ramasubramaniam, A. (2020). Promoting Active Sites for Hydrogen Evolution in MoSe₂ via Transition-Metal Doping. *Journal of Physical Chemistry C*, 124 (23), 12324-12336.
- Jayaseelan, S.S., Bhuvanendran, N., Xu, Q., Su, H. (2020). Co₃O₄ nanoparticles decorated Polypyrrole/carbon nanocomposite as efficient bi-functional electrocatalyst for electrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (7), 4587-4595.
- Jiang Q., Lu Y., Huang Z., Hu J. (2017). Facile solvent-thermal synthesis of ultrathin MoSe₂ nanosheets for hydrogen evolution and organic dyes adsorption. *Applied Surface Science*, 402, 277- 285.
- Kadırgan, F., 2003. Hidrojenli Yakıt Hücreleri Teknolojilerinde Son Gelişmeler, *Bileşim Yayıncılık A.Ş.*

- Kang, H.C., Geckeler, K.E. (2000). Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: Effect of the preparation technique and polymer additive. *Polymer*, 41 (18), 6931-6934.
- Karanfil, G. (2020). Importance and applications of DOE/optimization methods in PEM fuel cells: A review. *International Journal of Energy Research*, 44(1), 4-25.
- Kolobov, A.V., Tominaga, J. (2016). *Emerging Applications of 2D TMDCs*. In: Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides. Springer Series in Materials Science, vol 239. Springer, Cham.
- Kopoen, J. (2015). *Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems*. Unpublished master dissertation, Lappeenranta University of Technology.
- Kuraganti, V., Siva, P., Bar-Ziv, R., Bar Sadan, M. (2022). Incorporating Nb into MoSe₂ Nanoflowers for Overall Electrocatalytic Water Splitting. *Israel Journal of Chemistry*, 62 (3-4), E202100055.
- Kwak, I.H., Kwon, I.S., Lee, J.H., Lim, Y.R., Park J. (2021). Chalcogen-vacancy group VI transition metal dichalcogenide nanosheets for electrochemical and photoelectrochemical hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry C*, 9 (1), 101-109.
- Lau, T.H.M., Lu, X., Kulhavy, J., Wu, S., Lu, L., Wu, T.-S., Kato, R., Foord, J.S., Soo, Y.-L., Suenaga, K., Tsang, S.C.E. (2018). Transition metal atom doping of the basal plane of MoS₂ monolayer nanosheets for electrochemical hydrogen evolution. *Chemical Science*, 9 (21), 4769-4776.
- Lazar, P., Otyepka, M. (2017). Role of the Edge Properties in the Hydrogen Evolution Reaction on MoS₂. *Chemistry A European Journal*, 23(20), 4863-4869.
- Li, G.-L., Miao, Y.-Y., Qiao, X.-Y., Wang, T.-Y., Deng, F. (2023). Engineering edge sites based on NiS₂/MoS₂/CNTs heterojunction catalyst for overall water splitting. *Applied Surface Science*, 615, 156309.
- Li, L., Wang, P., Shao, Q., Huang, X. (2020). Metallic nanostructures with low dimensionality for electrochemical water splitting *Chemical Society Reviews*, 49 (10), 3072-3106.
- Liu, D., Lu, Q., Luo, Y., Sun, X., Asiri, A.M. (2015). NiCo₂S₄ nanowires array as an efficient bifunctional electrocatalyst for full water splitting with superior activity. *Nanoscale*, 7 (37), 15122-15126.
- Liu, Y., Liu, Y., Yu, Y., Liu, C., Xing, S. (2022). Facile route to achieve MoSe₂-Ni₃Se₂ on nickel köpük as efficient dual functional electrocatalysts for overall water splitting. *Frontiers in Energy*, 16 (3), 483-491.
- Liu, Y., Ren, L., Zhang, Z., Qi, X., Li, H., Zhong, J. (2016). 3D Binder-free MoSe₂ Nanosheets/Carbon Cloth Electrodes for Efficient and Stable Hydrogen Evolution

Prepared by Simple Electrophoresis Deposition Strategy. *Scientific Reports*, 22516.

- Lu, X., Lin, Y., Dong, H., Dai, W., Chen, X., Qu, X., Zhang, X. (2017). One-step hydrothermal fabrication of three-dimensional MoS₂ nanoflower using polypyrrole as template for efficient hydrogen evolution reaction. *Scientific Reports*, 7, 42309.
- Lv, X., Tao, L., Cao, M., Xiao, X., Wang, M., Shen, Y. (2018). Enhancing photoelectrochemical water oxidation efficiency via self-catalyzed oxygen evolution: A case study on TiO₂. *Nano Energy*, 44, 411 – 418.
- Mathew, S., Chandu, K.K.S., Halder, S., Polumati, G., Chakraborty, C., Sahatiya, P., Pal, S. (2023). Band alignment and charge transport study of Au nanoparticles decorated over MoS₂/MoSe₂ hybrid heterostructure for plasmon enhanced photodetection. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 156, 107302.
- Matsumoto, Y., Sato, E. (1986). Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction. *Materials Chemistry and Physics*, 14 (5), 397-426.
- Najafi, L., Bellani, S., Martín-García, B., Oropesa-Nunez, R., Del Rio Castillo, A.E., Prato, M., Moreels, I., Bonaccorso, F. (2017). Solution-Processed Hybrid Graphene Flake/2H-MoS₂ Quantum Dot Heterostructures for Efficient Electrochemical Hydrogen. *Evolution Chemistry of Materials*, 29 (14), 5782-5786.
- Pandurangan, S., Kaliyappan, K., Ramaswamy, A.P., Ramaswamy, M. 2021. Polymer-garnet composite electrolyte based on comb-like structured polymer for lithium-metal batteries. *Materials Today Energy*, 21,100836.
- Pang, H., Xu, L., Yan, D.-X., Li, Z.-M. (2014). Conductive polymer composites with segregated structures. *Progress in Polymer Science*, 39 (11), 1908-1933.
- Patil, S.J., Chodankar, N.R., Hwang, S.-K., Shinde, P.A., Seeta Rama Raju, G., Shanmugam Ranjith, K., Huh, Y.S., Han, Y.-K. (2022). Co-metal–organic framework derived CoSe₂@MoSe₂ core–shell structure on carbon cloth as an efficient bifunctional catalyst for overall water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132379.
- Pauling, L.C. (1949). A resonating-valence-bond theory of metals and intermetallic compounds. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 196, 343-362.
- Rai, R.K., Sarkar, B., Ram, R., Nanda, K.K., Ravishankar, N. (2022). Designed synthesis of a hierarchical MoSe₂@WSe₂ hybrid nanostructure as a bifunctional electrocatalyst for total water-splitting. *Sustainable Energy and Fuels*, 6 (7), 1708-1718.
- Raveendran, A., Chandran, M., Dhanusuraman, R.A. (2023). Comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of

electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC Advances*, 13 (6), 3843-3876.

Roger, I., Symes, M.D. (2017). Silver leakage from Ag/AgCl reference electrodes as a potential cause of interference in the electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (1), 472-478.

Sanad, M.F., Sreenivasan, S.T. (2022). *Electrochemical Applications of Metal-Organic Frameworks. Advances and Future Potential*. Chapter 7-Metal-organic framework in fuel cell technology: Fundamentals and application. Elsevier, 135-189.

Shaw, J.C., Zhou, H., Chen, Y., Weiss, N.O., Liu, Y., Huang, Y., Duan, X. (2014). Chemical vapor deposition growth of monolayer MoSe₂ nanosheets. *Nano Research*, 7 (4), 511-517.

Shi, J., Qiu, F., Yuan, W., Guo, M., Lu, Z.H., (2021). Nitrogen-doped carbon-decorated yolk-shell CoP@FeCoP micro-polyhedra derived from MOF for efficient overall water splitting. *Chemical Engineering Journal* 403, 126312.

Su, S., Hu, S., Liu, Q. (2022). Application of Polypyrrole Cellulose Nanocrystalline Composite Conductive Material in Garment Design. *Advances in Materials Science and Engineering*, 4187826.

Su, Y., Li, Y., Shi, Y., Qi, F., Gong, S., Yang, G., Wu, X.-L., Zhang, J., Xie, H., Sun, H. (2021). Pseudocapacitive sodium storage in a new brand foveolate TiO₂@MoSe₂nanocomposite for high-performance Na-ion hybrid capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (43), 24419-24425.

Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.-J., Chen, H.M. (2017). Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 46 (2), 337-365.

Sun, L., Luo, Q., Dai, Z., Ma, F. (2021). Material libraries for electrocatalytic overall water splitting. *Coordination Chemistry Reviews*, 444, 214049.

Talib, S.H., Lu, Z., Yu, X., Ahmad, K., Bashir, B., Yang, Z., Li, J. (2021). Theoretical Inspection of M1/PMA Single-Atom Electrocatalyst: Ultra-High Performance for Water Splitting (HER/OER) and Oxygen Reduction Reactions (OER). *ACS Catalysis*, 11 (14), 8929-8941.

Trasatti, S. 1972. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 39, 163–184.

URL-1: precedenceresearch.com/hydrogen-fuel-cells-t (son erişim tarihi: 14.07.2023)

URL-2: [Newsroom.posco.com](https://newsroom.posco.com) (son erişim tarihi: 14.07.2023)

- URL-3: https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphoric_acid_fuel_cell (son erişim tarihi: 29.07.2023)
- URL-4: cero2050.es/en/new-fuel-cell-multi-fuel (son erişim tarihi: 08.07.2023)
- URL-5: bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_707 (Son erişim tarihi: 15.07.2023)
- URL-6: www.kimyabilimi.gen.tr/katalizorler (son erişim tarihi: 15.07.2023)
- Vernitskaya, T.V., Efimov, O.N. (1997). Polypyrrole: A conducting polymer (synthesis, properties, and applications. *Uspekhi Khimii*, 66(5), 392-414.
- Wang, Jiahai, Cui, Wei, Liu, Qian, Xing, Zhicai, Asiri, Abdullah M, Sun, Xuping, Wang, J, Cui, W, Liu, Q, Xing, Z, Sun, X, Asiri, A M. 2016. Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting. *Advanced Materials*, 28, 215–230.
- Wazir, M.B., Daud, M., Safeer, S., Almarzooqi, F., Qurashi, A. (2022). Review on 2D Molybdenum Diselenide (MoSe₂) and Its Hybrids for Green Hydrogen (H₂) Generation Applications. *ACS Omega*, 7(20), 16856–16865.
- Xia, L., Song, H., Li, X., Zhang, X., Gao, B., Zheng, Y., Huo, K., Chu, P.K. (2020). Hierarchical 0D–2D Co/Mo Selenides as Superior Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Frontiers in Chemistry*, 8, 382.
- Xianguo, L. (1962). *Principles of Fuel Cells*. New York London: Taylor and Francisgroup.
- Xiao, P., Chen, W., Wang, X. (2015). A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Energy Materials*, 5 (24), 1500985.
- Xiong J., Yan C., Liu W., Guo X., Ma J., Yi W., Han M. (2021). Insights into the principles, design methodology and applications of electrocatalysts towards hydrogen evolution reaction. *Energy Reports*, 7, 8577–8596.
- Xiong, X., Huo, P. & Xie, H. (2019). Fabrication of Ni₃S₂@polypyrrole core-shell nanorod arrays on nickel köpük as supercapacitor device. *Journal of Polymer Research*, 26, 209.
- Yan, J., Zhang, Y., Huang, Y., Miao, Y.-E., Liu, T. (2017). MoSe₂ Nanosheets Grown on Polydopamine-Derived Porous Fibers: A High-Performance Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Materials Interfaces*, 4 (6), 1600825.
- Yang J., Wang C., Ju H., Sun Y., Xing S., Zhu J., Yang Q. (2017). Integrated Quasipplane Heteronanostructures of MoSe₂/Bi₂Se₃ Hexagonal Nanosheets: Synergetic Electrocatalytic Water Splitting and Enhanced Supercapacitor Performance. *Advanced Functional Materials*, 27 (48), 1703864.

- Yang, L.J., Deng, Y.Q., Zhang, X.F., Liu, H., Zhou, W.J. (2018). MoSe₂ nanosheet/MoO₂ nanobelt/carbon nanotube membrane as flexible and multifunctional electrodes for full water splitting in acidic electrolyte. *Nanoscale*, 10 (19), 9268 – 9275.
- Yuson, J.M., Contreras, D., Achterman, M., Jung, E., Boulesbaa, A. (2022). Dynamics of exciton formation, recombination, and trapping in monolayers of 2D-TMD materials. *Proceedings of SPIE. The International Society for Optical Engineering*, 11990, 1199005.
- Zhang J., Wang T., Liu P., Liu Y., Ma J., Gao D. (2016). Enhanced Catalytic Activities of Metal-Phase-Assisted 1T@2H-MoSe₂ Nanosheets for Hydrogen Evolution. *Electrochimica Acta*, 217, 181 – 186.
- Zhang Y., Zhang S., He Y., Li H., He T., Shi H., Ma X., Yang Q., Chen L., Chen J. (2021). Self-supporting MoSe₂/CoSe₂@CFP electrocatalyst electrode for high-efficiency HER under alkaline solution *Journal of Solid State Chemistry*, 298, 122108.
- Zhang, L., Wang, T., Sun, L., Sun, Y., Hu, T., Xu, K., Ma, F. (2017). Hydrothermal synthesis of 3D hierarchical MoSe₂/NiSe₂ composite nanowires on carbon fiber paper and their enhanced electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (37), 19752-19759.
- Zhang, N., Ma, W., Wu, T., Wang, H., Han, D., Niu, L. (2015). Edge-rich MoS₂ Nanosheets Rooting into Polyaniline Nanofibers as Effective Catalyst for Electrochemical Hydrogen Evolution. *Electrochimica Acta*, 180, 155-163.
- Zhang, X., Si, C., Guo, X., Kong, R., Qu, F. 2017. MnCo₂S₄ nanowire array as an earth-abundant electrocatalyst for an efficient oxygen evolution reaction under alkaline conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (33), 17211-17215.
- Zhang, Y., Chang, T.-R., Zhou, B., Cui, Y.-T., Yan, H., Liu, Z., Schmitt, F., Lee, J., Moore, R., Chen, Y., Lin, H., Jeng, H.-T., Mo, S.-K., Hussain, Z., Bansil, A., Shen, Z.-X. (2014). Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂. *Nature Nanotechnology*, 9 (2), 111-115.
- Zhu, X.-D., Fan, X.-H., Gao, J., Qiu, S.-Y., Zhang, L.-S., Gu, L.-L., Wang, C., Wang, K.-X., Mao, Y.-C. (2021). Controllable construction of Ag/MoSe₂ hybrid architectures for efficient hydrogen evolution and advanced lithium anode. *Chemical Engineering Science*, 233, 116404.
- Zong, H., Yu, K., Zhu, Z. (2020). Heterostructure nanohybrids of Ni-doped MoSe₂ coupled with Ti₂NTx toward efficient overall water splitting. *Electrochimica Acta*, 353, 136598.