

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**HİDROJEN OLUŞUM REAKSİYONU İÇİN GEÇİŞ METALİ DİKALGOJENİT NANO  
KATALİZÖRLERİNİN GENİŞ ÖLÇEKLİ ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

SÜLEYMAN CAN

TEZ DANIŞMANI  
DOÇ. DR. CİHAN KURU

BİLECİK, 2025  
10759016

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**HİDROJEN OLUŞUM REAKSİYONU İÇİN GEÇİŞ METALİ DİKALGOJENİT NANO  
KATALİZÖRLERİNİN GENİŞ ÖLÇEKLİ ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

SÜLEYMAN CAN

TEZ DANIŞMANI  
DOÇ. DR. CİHAN KURU

BİLECİK, 2025  
10759016

## BEYAN

Hidrojen Oluşum Reaksiyonu için Geçiş Metali Dikalgojenit Nano Katalizörlerinin Geniş Ölçekli Üretimi adlı doktora tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığımı bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |          |                            |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------|--|
| Bu çalışmanın,<br>Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir. |          |                            |  |
| <b>DESTEK ALINMIŞTIR</b>                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>X</b> | <b>DESTEK ALINMAMIŞTIR</b> |  |
| <b>Destek alındı ise;</b>                                                                                                                                                                                                                                                                           |          |                            |  |
| <b>Destekleyen kurum; Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi</b>                                                                                                                                                                                                                                         |          |                            |  |
| <b>Desteğin Türü</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                |          | <b>Proje Numarası</b>      |  |
| <b>1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)</b>                                                                                                                                                                                                                                                          |          | 2023-01.BŞEÜ.03-12         |  |
| <b>Diğer;.....</b><br>.....                                                                                                                                                                                                                                                                         |          |                            |  |
| <b>ETİK KURUL onayı var ise;</b>                                                                                                                                                                                                                                                                    |          |                            |  |
| <b>ETİK KURUL karar tarih/sayı:</b>                                                                                                                                                                                                                                                                 |          | ...../.....<br>.....       |  |

**Süleyman CAN**

**Tarih**

.....

**İmza**

.....

## ÖN SÖZ

Akademi sürecimin başından bu yana hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, her daim yol göstererek bana yardımcı olan, üzerimde büyük hakkı bulunan danışmanım Sn. Doç. Dr. Cihan KURU hocama çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde katkılarını sunan ve her zaman yardımcı olan Sn. Prof. Dr. Miraç ALAF'a teşekkürlerimi sunarım. Tezin başından sonuna kadar büyük emeği ve katkısı olan Sn. Dr. Öğr. Üyesi Ubeyd TOÇOĞLU'na yardımları için teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca arkamda durarak bana dayanak olan aileme teşekkür ederim.

Her zaman destekçim olan hayat arkadaşım, yoldaşım, sevgili eşime yürekten teşekkür ederim.

**Süleyman CAN**  
**2025**

## ÖZET

### HİDROJEN OLUŞUM REAKSİYONU İÇİN GEÇİŞ METALİ DİKALGOJENİT NANO KATALİZÖRLERİNİN GENİŞ ÖLÇEKLİ ÜRETİMİ

Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilen temiz hidrojen, fosil yakıtlara alternatif önemli bir enerji taşıyıcısıdır. Son yıllarda geçiş metali dikalgojenitleri (TMD'ler), hidrojen oluşum reaksiyonunda (HER) umut vadeden katalizör malzemeler olarak ortaya çıkmıştır. Bu tez çalışmasında, geniş ölçekte üretim sağlanabilen mekanokimyasal üretim yöntemi kullanılarak, argon (Ar) atmosferi altında molibden sülfür ( $\text{MoS}_2$ ) ve molibden selenür ( $\text{MoSe}_2$ ) nanotabakaları sentezlenmiştir. Her bir sentezde yaklaşık 2 g  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  nano tozu sırasıyla %94,3 ve %90,9 verimle üretilmiştir. Sentez işleminde geçiş metali kaynağı olarak molibden (Mo) tozu, kalgojenit kaynağı olarak da kükürt (S) ve selenyum (Se) tozları kullanılmıştır. Mekanokimyasal yöntemdeki bilye-toz ağırlık oranı, öğütme süresi, reaksiyon atmosferi ve katı dispersant oranı gibi sentez koşulları en yüksek üretim verimini elde edecek şekilde optimize edilmiştir. Deneylerden elde edilen numunelerin yapısal ve kimyasal karakterizasyonları X-ışını Difraksiyonu (XRD), Fotölüminesans Spektroskopisi (PL), Raman Spektroskopisi, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ile Barrett-Joyner-Halenda (BJH), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve UV-Vis Spektroskopisi analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal hidrojen oluşumu testleri bir potansiyostat (Gamry Interface 1000) ile borosilikat cam hücrede üç elektrotlu ölçüm düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonlar sonucunda en yüksek verim elde edilen optimum sentez koşullarının 100:1 bilye-toz ağırlık oranı, 72 saat öğütme süresi ve 1:1  $\text{NaCl}:(\text{Mo}+\text{S}/\text{Se})$  molar orana sahip deney koşulları olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullar altında sentezlenen malzemeler, yüksek HER aktivitesi göstermiştir.  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğuna ulaşmak için,  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  katalizör malzemeleri için sırasıyla 191 mV ve 165 mV'luk bir aşırı potansiyel gerekli iken,  $75 \text{ mV dec}^{-1}$  ve  $48 \text{ mV dec}^{-1}$  gibi oldukça düşük Tafel eğimi değerleri elde edilmiştir. Sentezlenen nano katalizörlerin yüksek katalitik aktivitesi nanotabakaların kısmen amorf yapısına, kristal kusurlarına ve yapılarındaki S, Se boşluklarına bağlanmıştır. Bu durum, hidrojen adsorpsiyonu ve desorpsiyonu süreçlerini kolaylaştırmakta ve HER kinetiğinin hızlanmasına katkıda bulunmaktadır. Önerilen bu yöntem, diğer nano TMD'lerin büyük ölçekte üretimi için de oldukça umut vadetmektedir.

**Anahtar sözcükler:** Hidrojen, Yenilenebilir enerji, Geçiş metali dikalgojenitleri, Katalizör, Mekanokimyasal sentez.

## ABSTRACT

### LARGE-SCALE PRODUCTION OF TRANSITION METAL DICHALCOGENIDE NANOCATALYSTS FOR HYDROGEN EVOLUTION REACTION

Clean hydrogen produced using renewable energy sources is an important energy carrier that can serve as an alternative to fossil fuels. In recent years, transition metal dichalcogenides (TMDs) have emerged as promising catalyst materials for the hydrogen evolution reaction (HER). In this thesis, molybdenum sulfide ( $\text{MoS}_2$ ) and molybdenum selenide ( $\text{MoSe}_2$ ) nanosheets were synthesized under an argon (Ar) atmosphere using a mechanochemical production method that enables large-scale synthesis. In each synthesis, approximately 2 g of  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoSe}_2$  nanopowder were produced with yields of 94.3% and 90.9%, respectively. Molybdenum (Mo) powder was used as the transition metal source and sulfur (S) and selenium (Se) powders as the chalcogen sources. Synthesis parameters such as ball-to-powder weight ratio, milling time, reaction atmosphere, and solid dispersant content were optimized to achieve the highest production yield. Structural and chemical characterizations of the obtained samples were performed using X-ray diffraction (XRD), photoluminescence spectroscopy (PL), Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Brunauer–Emmett–Teller (BET) and Barrett–Joyner–Halenda (BJH) analyses, scanning electron microscopy (SEM), as well as UV-Vis Spectroscopy. Electrochemical hydrogen evolution tests were conducted in a borosilicate glass cell using a three-electrode setup and a potentiostat (Gamry Interface 1000). As a result of structural and electrochemical characterizations, the optimum synthesis conditions yielding the highest efficiency were determined to be a 100:1 ball-to-powder weight ratio, 72 hours of milling, and a 1:1  $\text{NaCl}:(\text{Mo}+\text{S}/\text{Se})$  molar ratio. Under these optimum conditions, the synthesized materials exhibited high HER activity. To achieve a current density of  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , the  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoSe}_2$  catalysts required overpotentials of 191 mV and 165 mV, respectively, and showed low Tafel slopes of 75 and  $48 \text{ mV dec}^{-1}$ . The high catalytic activity of the synthesized nanocatalysts was attributed to the partially amorphous nature of the nanosheets, crystal defects, and the presence of S and Se vacancies. This facilitates hydrogen adsorption and desorption processes and contributes to the acceleration of HER kinetics. The proposed method also shows great promise for the large-scale production of other nano-TMDs.

**Keywords:** Hydrogen, Renewable energy, Transition metal dichalcogenides, Catalyst, Mechanochemical synthesis.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                           | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖN SÖZ.....                                                               | i     |
| ÖZET.....                                                                 | ii    |
| ABSTRACT .....                                                            | iii   |
| İÇİNDEKİLER.....                                                          | iv    |
| TABLolar LİSTESİ.....                                                     | vi    |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                    | vii   |
| KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ .....                                     | xi    |
| 1. GİRİŞ.....                                                             | 1     |
| 1.1. Küresel Isınma ve Yenilenebilir Enerji .....                         | 1     |
| 1.2. Sürdürülebilir Bir Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen .....           | 4     |
| 1.2.1. Hidrojenin Önemi .....                                             | 4     |
| 1.2.2. Hidrojenin Avantajları ve Kullanım Alanları.....                   | 5     |
| 1.3. Hidrojen Üretim Yöntemleri .....                                     | 7     |
| 1.3.1. Buhar-Metan Reformasyonu .....                                     | 10    |
| 1.3.2. Gazlaştırma .....                                                  | 12    |
| 1.3.3. Piroliz Yöntemi.....                                               | 14    |
| 1.3.4. Termoliz Yöntemi .....                                             | 15    |
| 1.3.4. Fotokataliz Yöntemi.....                                           | 16    |
| 1.3.5. Elektroliz Yöntemi .....                                           | 17    |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ .....                                                  | 20    |
| 2.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları için TMD Malzemeler.....               | 20    |
| 2.2. Yüksek HER Performansı için TMD'lerin Yapısal Modifikasyonları ..... | 25    |
| 2.2.1. Fazların Kontrolü .....                                            | 27    |
| 2.2.2. Hibrit Yapılar .....                                               | 30    |
| 2.2.3. Kimyasal Katkılama .....                                           | 31    |
| 2.2.4. Kusurların Kontrolü.....                                           | 33    |
| 2.2. TMD'lerin Üretim Yöntemleri .....                                    | 35    |
| 2.2.1. Mekanik Eksfoliyasyon .....                                        | 35    |
| 2.2.2. Sıvı Fazlı Sentez.....                                             | 36    |
| 2.2.3. Kimyasal Buhar Biriktirme .....                                    | 36    |
| 2.2.4. Hidrotermal Sentez .....                                           | 38    |
| 2.2.5. Mekanokimyasal Sentez .....                                        | 39    |
| 3. KURAMSAL BİLGİLER.....                                                 | 42    |
| 3.1. Elektrokatalitik Su Ayrıştırma.....                                  | 42    |
| 3.2. Hidrojen Oluşum Reaksiyonu (HER) ve Mekanizmaları.....               | 43    |

|                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.1. Polarizasyon Eğrisi, Tafel Eğimi ve Değişimli Akım Yoğunluğu .....                             | 46  |
| 3.2.2. Aşırı Potansiyel.....                                                                          | 48  |
| 3.2.3. Yüzey Alanı.....                                                                               | 49  |
| 3.2.4. Volkan Eğrisi.....                                                                             | 50  |
| 3.2.5. Stabilité .....                                                                                | 52  |
| 4. DENEYSEL YÖNTEMLER .....                                                                           | 53  |
| 4.1. Yapısal Karakterizasyon için Kullanılan Teknikler .....                                          | 53  |
| 4.1.1. X-ışınımı Kırınım Difraksiyonu (XRD) .....                                                     | 53  |
| 4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM) .....                                            | 53  |
| 4.1.3. UV-Vis Spektroskopisi.....                                                                     | 54  |
| 4.1.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) .....                                                      | 54  |
| 4.1.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) .....                                                | 54  |
| 4.1.6. Raman Spektroskopisi.....                                                                      | 55  |
| 4.1.7. Fotolüminesans Spektroskopisi (PL).....                                                        | 55  |
| 4.1.8. Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) Analizleri .....                  | 56  |
| 4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon .....                                                            | 56  |
| 4.3. MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> Nanotabakalarının Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu..... | 58  |
| 4.3.1. MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> Nanotabakalarının Mekanokimyasal Sentezi .....           | 58  |
| 4.3.2. X-ışını Difraksiyonu (XRD) Analizleri.....                                                     | 61  |
| 4.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri .....                                            | 72  |
| 4.3.4. UV-Vis Spektroskopisi.....                                                                     | 74  |
| 4.3.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri .....                                           | 75  |
| 4.3.6. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri .....                                     | 78  |
| 4.3.7. Raman ve Fotolüminesans (PL) Spektroskopisi Analizleri .....                                   | 81  |
| 4.3.8. BET ve BJH Analizleri .....                                                                    | 83  |
| 4.4. Elektrokimyasal Sistem ve Karakterizasyonlar .....                                               | 85  |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                                                          | 101 |
| 7.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları .....                                                          | 101 |
| 7.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları .....                                                  | 103 |
| 7.3. Öneriler.....                                                                                    | 104 |
| KAYNAKÇA .....                                                                                        | 105 |

## TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

|                                                                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tablo 1.1.</b> Hidrojenin farklı endüstrilerdeki kullanım alanları.....                                | <b>7</b>  |
| <b>Tablo 1.2.</b> Hidrojen üretim teknolojilerinin türleri, maliyetleri ve çevresel etkileri.....         | <b>9</b>  |
| <b>Tablo 4.1.</b> Mekanokimyasal yöntemle sentezi gerçekleştirilen numuneler ve sentez parametreleri..... | <b>58</b> |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

|                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Sera etkisi ve küresel ısınmanın şematik gösterimi. ....                                                                                                         | 1  |
| Şekil 1.2. Küresel kara ve okyanus ortalama sıcaklığı değerleri (1850-2025). ....                                                                                           | 2  |
| Şekil 1.3. Birincil enerji dönüşümünü ve kaynağına göre küresel enerji tüketimini göstermektedir. ....                                                                      | 3  |
| Şekil 1.4. 2001–2023 döneminde Web of Science atıf analizine dayalı hidrojen üretimi, hidrojen depolama ve hidrojen taşımacılığına ilişkin yayın sayısı. ....               | 8  |
| Şekil 1.5. Hidrojen üretimi için geleneksel buhar metan reformasyon ünitesinin şematik görünümü. ....                                                                       | 10 |
| Şekil 1.6. Geleneksel kömür gazlaştırma işlemi (a), CO <sub>2</sub> yakalama ile modifiye edilmiş kömür membran gazlaştırma işlemi ile hidrojen üretiminin şeması (b). .... | 12 |
| Şekil 1.7. Biyokütle gazlaştırmadan hidrojen üretiminin şematik gösterimi. ....                                                                                             | 13 |
| Şekil 1.8. Biyokütlenin pirolizi ile hidrojen üretiminin adım adım şematik diyagramı. ....                                                                                  | 15 |
| Şekil 1.9. Suyun H <sub>2</sub> ve O <sub>2</sub> 'ye ayrışımı şematik gösterimi. ....                                                                                      | 16 |
| Şekil 1.10. Hidrojen üretimi için alkali su elektrolizinin şematik gösterimi. ....                                                                                          | 18 |
| Şekil 2.1. TMD elementlerinin öne çıkarıldığı periyodik tablo. ....                                                                                                         | 21 |
| Şekil 2.2. MX <sub>2</sub> 'nin üstten görünümü ve yan görünümü. ....                                                                                                       | 22 |
| Şekil 2.3. 1H, 1T, 1T', 1T'', 2H, 3R, pentagonal ve tetragonal fazlarına ait atomik modeller. ....                                                                          | 23 |
| Şekil 2.4. Çok katmanlı 2H-MoS <sub>2</sub> 'de elektron sıçraması ve bazal düzlem ile kenar bölgelerdeki ΔG <sub>H*</sub> değerleri. ....                                  | 24 |
| Şekil 2.5. Katalitik performansın iyileştirilmesi için benimsenen bazı stratejiler. ....                                                                                    | 26 |
| Şekil 2.6. Lityumla eksfoliyasyon ve IR lazer işlemi vasıtasıyla tabakalar halindeki 2H MoS <sub>2</sub> 'nin hazırlanmasına yönelik reaksiyon şeması. ....                 | 28 |
| Şekil 2.7. Mo <sub>2</sub> C/MoS <sub>2</sub> hibrit nanotabakalarının şematik görünümü. ....                                                                               | 30 |
| Şekil 2.8. Çeşitli iyon ve atomların MoS <sub>2</sub> katmanlarına/üzerine katkılanmasının şematik görünümü. ....                                                           | 31 |
| Şekil 2.9. TMD'lerin kristal kafeslerinde karşılaşılan tipik kusurların şematik gösterimi. ....                                                                             | 33 |
| Şekil 2.10. Mekanik ayrıştırma işleminin şematik görünümü. ....                                                                                                             | 35 |
| Şekil 2.11. CVD yöntemine ait genel bir şematik görüntü. ....                                                                                                               | 37 |
| Şekil 2.12. Hidrotermal sentez yönteminin şematik görünümü. ....                                                                                                            | 38 |
| Şekil 2.13. Bir planetary yüksek enerjili bilyalı değirmen cihazı ile nanomalzemelerin sentezinin şematik görünümü. ....                                                    | 39 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Şekil 3.1.</b> Suyun ayrıştırma reaksiyonlarının gerçekleştirildiği tipik bir hücre tasarımı. ....                                                                                                                                                                                                                 | <b>43</b> |
| <b>Şekil 3.2.</b> Asidik ve alkali ortamlarda bir katalizör yüzeyinde Volmer-Heyrovsky ve Volmer-Tafel işlemlerinin şematik mekanizma. ....                                                                                                                                                                           | <b>45</b> |
| <b>Şekil 3.3.</b> Polarizasyon eğrilerinin (a) ve iki HER katalizörünün Tafel çizimlerinin şematik gösterimi (b) ( $\eta_I$ ve $\eta_{II}$ sırasıyla katalizör I ve II'nin başlangıç aşırı potansiyelidir. $j_{0-I}$ ve $j_{0-II}$ sırasıyla katalizör I ve II'nin değişim akımı yoğunluğunu temsil etmektedir). .... | <b>48</b> |
| <b>Şekil 3.4.</b> HER katalizörlerinin Gibbs serbest enerji değişimleri. ....                                                                                                                                                                                                                                         | <b>51</b> |
| <b>Şekil 4.1.</b> MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> nanotabakalarının sentezinde kullanılan tozlar; Mo (a), S (b), Se (c), NaCl (d). ....                                                                                                                                                                         | <b>59</b> |
| <b>Şekil 4.2.</b> Sentez süresince kullanılan hava geçirmez paslanmaz çelik hazneler (a ve b), yüksek enerjili bilyalı değirmen sistemi (c). ....                                                                                                                                                                     | <b>60</b> |
| <b>Şekil 4.3.</b> Tez çalışması kapsamında sentezlenen MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> toz numuneleri. ....                                                                                                                                                                                                     | <b>61</b> |
| <b>Şekil 4.4.</b> BPR oranı 10:1 olan MoS <sub>2</sub> numunesine ait 2, 5, 10, 24 ve 48 saat (a), MoSe <sub>2</sub> numunesine ait 2, 5, 10, 24 ve 48 saat (b). ....                                                                                                                                                 | <b>62</b> |
| <b>Şekil 4.5.</b> Yapıya NaCl dahil edilmeden gerçekleştirilen bazı deneylerin XRD spektrumları. ....                                                                                                                                                                                                                 | <b>63</b> |
| <b>Şekil 4.6.</b> BPR oranı 100:1 olan MoS <sub>2</sub> numunesine ait 24, 48 ve 72 saatlik öğütme süresine sahip (a), MoSe <sub>2</sub> numunesine ait 24, 48 ve 72 saatlik öğütme süresine sahip deneylere ait XRD spektrumları (b). ....                                                                           | <b>66</b> |
| <b>Şekil 4.7.</b> NaCl mol oranının 1:1 olduğu 72 saat öğütme süresine sahip MoS <sub>2</sub> numunelerinin XRD spektrumları (HT olarak isimlendirilen numuneye ısıtma işlem uygulanmıştır). ....                                                                                                                     | <b>68</b> |
| <b>Şekil 4.8.</b> NaCl mol oranının optimize edildiği ve optimum koşullardaki MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> numunelerinin XRD spektrumları (a ve b). ....                                                                                                                                                     | <b>69</b> |
| <b>Şekil 4.9.</b> Rietveld analizi gerçekleştirilen MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> katalizör numunelerine ait kırınım desenleri (siyah), fit eğrileri (yeşil) ve fark deseni (kırmızı). ....                                                                                                                   | <b>70</b> |
| <b>Şekil 4.10.</b> MoS <sub>2</sub> -Hava ve MoSe <sub>2</sub> -Hava numuneleri ile MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> fazlarına ait XRD spektrumlarını karşılaştırılması (sırasıyla a ve b). ....                                                                                                                 | <b>71</b> |
| <b>Şekil 4. 11.</b> NaCl kullanılmadan sentezlenen MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> numuneleri (a, b) ve NaCl varlığında sentezlenen MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> numunelerinin SEM görüntüleri (c ve d). ....                                                                                          | <b>72</b> |
| <b>Şekil 4. 12.</b> NaCl kullanılmadan sentezlenen MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> numuneleri (a, b) ve NaCl varlığında sentezlenen MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> numunelerinin EDS spektrumları (c ve d). ....                                                                                         | <b>73</b> |
| <b>Şekil 4.13.</b> MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> numunelerine ait Uv-Vis Spektrum absorban spektrumu (a ve b), Tauc eğrileri (c ve d). ....                                                                                                                                                                   | <b>74</b> |
| <b>Şekil 4.14.</b> MoS <sub>2</sub> nanotabakalarının düşük çözünürlüklü (a), yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri (b), Kristal bir bölgenin yüksek çözünürlüklü görüntüsü (c), MoS <sub>2</sub>                                                                                                                       |           |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| nanotabakalarının seçili alan kırınım deseni (SAED) (d), bir MoS <sub>2</sub> nanotabakasının HAADF görüntüsü (e) ve Mo, S, O elementlerinin EDX haritalama görüntüleri (f, g, h). ....                                                                                                                                                                                                              | 76 |
| <b>Şekil 4.15.</b> MoSe <sub>2</sub> nanotabakalarının düşük çözünürlüklü (a), yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü (b), kristal yapıdaki bir bölgenin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü (c), MoSe <sub>2</sub> nanotabakalarının seçili alan kırınım (SAED) deseni (d), MoSe <sub>2</sub> nanotabakalarının HAADF görüntüsü (e) ve Mo, Se, O elementlerinin EDX haritalama görüntüleri (f, g, h). .... | 77 |
| <b>Şekil 4.16.</b> MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> 'nin genel XPS spektrumları (a ve b), MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> için yüksek çözünürlüklü Mo 3d spektrumları (c ve d), yüksek çözünürlüklü S 2p (e) ve Se 3d (f) spektrumları.....                                                                                                                                               | 79 |
| <b>Şekil 4.17.</b> MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> nanotabakalarına ait PL analiz sonuçları (a), MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> nanotabakalarının Raman spektrumları (b). ....                                                                                                                                                                                                          | 82 |
| <b>Şekil 4.18.</b> MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> nano katalizörlerinin N <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi (a ve b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 83 |
| <b>Şekil 4.19.</b> MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> nano katalizörünün BJH adsorpsiyon diferansiyel gözenek hacmi grafiği (a ve b). ....                                                                                                                                                                                                                                                        | 84 |
| <b>Şekil 4.20.</b> Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirildiği sistemin şematik görünümü.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 85 |
| <b>Şekil 4.21.</b> Deney düzeneğinin yer aldığı görsel. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 87 |
| <b>Şekil 4.22.</b> Katalizör yüklü ve boş grafit çubuk elektrotlara ait Nyquist grafikleri (a), R <sub>s</sub> değerlerinin kolaylıkla görülebileceği kadar büyütülmüş halini temsil etmektedir (b). ....                                                                                                                                                                                            | 87 |
| <b>Şekil 4.23.</b> MoS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , Pt ve karbon siyahının LSV polarizasyon eğrileri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 88 |
| <b>Şekil 4.24.</b> MoS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , Pt ve karbon siyahının Tafel eğrilerinin liner bölgeleri ve bunlara karşılık gelen eğim değerleri. ....                                                                                                                                                                                                                                    | 89 |
| <b>Şekil 4.25.</b> MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> katalizörlerine ait Nyquist grafikleri ve Nyquist grafiklerini fit etmek için kullanılan eşdeğer devre modeli. ....                                                                                                                                                                                                                         | 91 |
| <b>Şekil 4.26.</b> MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> katalizörlerine ait çevrimsel voltametri eğrileri (a ve b), MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> katalizörlerinin çift katmanlı kapasitans değerlerini hesaplamada kullanılan Δj-tarama hızı grafikleri (c ve d). ....                                                                                                                     | 92 |
| <b>Şekil 4.27.</b> MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> katalizörlerinin sabit potansiyeldeki 18 saatlik stabilite testleri (a ve b), MoS <sub>2</sub> ve MoSe <sub>2</sub> katalizörlerinin 18 saatlik stabilite testlerinin öncesinde ve sonrasında elde edilen LSV polarizasyon eğrileri (c ve d). ....                                                                                          | 93 |
| <b>Şekil 4.28.</b> Kronoamperometri ölçümleri sırasında alınan görsel. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 94 |
| <b>Şekil 4.29.</b> MoS <sub>2</sub> elektrodunun kararlılık testinden önce ve sonra SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (Ölçek çubuğu 50 µm'yi temsil etmektedir). ....                                                                                                                                                                                                                              | 95 |
| <b>Şekil 4.30.</b> MoSe <sub>2</sub> elektrodunun kararlılık testinden önce ve sonra SEM görüntüleri ve EDX spektrumları. (Ölçek çubuğu 50 µm'yi temsil etmektedir).....                                                                                                                                                                                                                             | 96 |

|                                                                                                                                                                                                                                                      |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Şekil 4.31.</b> Polarizasyon eğrileri (a ve b), $\Delta j$ -tarama hızı grafikleri (c ve d) ve NaCl katı dağıtıcı kullanılarak ve kullanılmadan sentezlenen $\text{MoS}_2$ ve $\text{MoSe}_2$ katalizörlerinin Nyquist grafikleri (e ve f). ..... | <b>97</b>  |
| <b>Şekil 4.32.</b> Bu çalışma dahil olmak üzere literatürde bildirilen çeşitli TMD katalizörlerinin aşırı potansiyel ve Tafel eğimi karşılaştırmalı çubuk grafikleri .....                                                                           | <b>98</b>  |
| <b>Şekil 4.33.</b> Ticari olarak temin edilen $\text{MoS}_2$ için gerçekleştirilen empedans spektroskopisi analizleri (a ve b sırasıyla $R_s$ ve $R_{ct}$ değerlerinin hesaplanması için kullanılmıştır).....                                        | <b>99</b>  |
| <b>Şekil 4.34.</b> Ticari $\text{MoS}_2$ numunesine ait LSV (a), Tafel eğimi grafiği (b) ve CV analizleri (c ve d).....                                                                                                                              | <b>100</b> |



## KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

|                                |                                           |
|--------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>0D</b>                      | :Sıfır Boyutlu                            |
| <b>1D</b>                      | :Tek Boyutlu                              |
| <b>2D</b>                      | :İki Boyutlu                              |
| <b>3D</b>                      | :Üç Boyutlu                               |
| <b>Å</b>                       | :Angstrom                                 |
| <b>AC</b>                      | :Doğru Akım                               |
| <b>Al-K<math>\alpha</math></b> | :Alüminyum-K Alfa                         |
| <b>Ar</b>                      | :Argon                                    |
| <b>atm</b>                     | :Atmosfer                                 |
| <b>b</b>                       | :Tafel Eğimi                              |
| <b>BET</b>                     | :Brunauer-Emmett-Teller                   |
| <b>BJH</b>                     | :Barrett-Joyner-Halenda                   |
| <b>BPR</b>                     | :Bilye-Toz Ağırlık Oranı                  |
| <b>Cdl</b>                     | :Çift Katman Kapasitansı                  |
| <b>cm</b>                      | :Santimetre                               |
| <b>CNT</b>                     | :Karbon Nanotüp                           |
| <b>CPE</b>                     | :Sabit Faz Elemanı                        |
| <b>C<sub>s</sub></b>           | :Özgül Kapasitans                         |
| <b>Cu-K<math>\alpha</math></b> | :Bakır-K Alfa                             |
| <b>CV</b>                      | :Çevrimsel Voltametri                     |
| <b>CVD</b>                     | :Kimyasal Buhar Biriktirme                |
| <b>d</b>                       | :Düzlemlee Arası Mesafe                   |
| <b>dec</b>                     | :Decade                                   |
| <b>DFT</b>                     | :Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi             |
| <b>E</b>                       | :Potansiyel                               |
| <b>ECSA</b>                    | :Elektrokimyasal Yüzey Alanı              |
| <b>EDX</b>                     | :Enerji Dağışımllı X-Işını Spektroskopisi |
| <b>EIS</b>                     | :Empedans Spektroskopisi                  |
| <b>E°</b>                      | :Standart Elektrot Potansiyeli            |
| <b>eV</b>                      | :Elektron Volt                            |
| <b>F</b>                       | :Faraday Sabiti                           |

|                        |                                                              |
|------------------------|--------------------------------------------------------------|
| <b>g</b>               | :Gram                                                        |
| <b>H<sub>ads</sub></b> | :Adsorbe Edilmiş Hidrojen                                    |
| <b>HER</b>             | :Hidrojen Oluşum Reaksiyonu                                  |
| <b>HRTEM</b>           | :Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu           |
| <b>i</b>               | :Akım                                                        |
| <b>ICDD</b>            | :Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi                       |
| <b>j</b>               | :Akım Yoğunluğu                                              |
| <b>JCPDS</b>           | :Toz Difraksiyon Standartları Ortak Komitesi.                |
| <b>j<sub>0</sub></b>   | :Değişim Akım Yoğunluğu                                      |
| <b>K</b>               | :Kelvin                                                      |
| <b>Kg</b>              | :Kilogram                                                    |
| <b>kj</b>              | :Kilojoule                                                   |
| <b>L</b>               | :Litre                                                       |
| <b>Log</b>             | :Logaritma                                                   |
| <b>LSV</b>             | :Lineer Tarama Voltametrisi                                  |
| <b>m</b>               | :Metre                                                       |
| <b>M</b>               | :Molarite                                                    |
| <b>mA</b>              | :Miliamper                                                   |
| <b>m-TMD</b>           | :Metalik Geçiş Metali Dikalkojenitleri                       |
| <b>mV</b>              | :Milivolt                                                    |
| <b>n</b>               | :Elektrokimyasal Reaksiyonda Transfer Edilen Elektron Sayısı |
| <b>nm</b>              | :Nanometre                                                   |
| <b>°C</b>              | :Celcius                                                     |
| <b>OER</b>             | :Oksijen Oluşum Reaksiyonu                                   |
| <b>PDF</b>             | :Kristalografik Kart Numarası                                |
| <b>pH</b>              | :Potansiyel Hidrojen                                         |
| <b>PL</b>              | :Fotoluminesans Spektroskopisi                               |
| <b>R</b>               | :İdeal Gaz Sabiti                                            |
| <b>Raman</b>           | :Raman Spektroskopisi                                        |
| <b>R<sub>ct</sub></b>  | :Şarj Transfer Direnci                                       |
| <b>RHE</b>             | :Tersinebilir Hidrojen Elektrotu                             |
| <b>rpm</b>             | :Dakikadaki Dönüş Sayısı                                     |
| <b>Rs</b>              | :Çözelti Direnci                                             |

|                                  |                                      |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| <b>s</b>                         | :Saniye                              |
| <b>SAED</b>                      | :Seici Alan Elektron Difraksiyonu   |
| <b>SCE</b>                       | :Doygun Kalomel Elektrot             |
| <b>SEM</b>                       | :Taramalı Elektron Mikroskobu        |
| <b>T</b>                         | :Mutlak Sıcaklık                     |
| <b>TEM</b>                       | :Geçirimli Elektron Mikroskobu       |
| <b>TMC</b>                       | :Geiş Metali Karbürleri             |
| <b>TMD</b>                       | :Geiş Metali Dikalgojenitleri       |
| <b>TMN</b>                       | :Geiş Metali Nitrürleri             |
| <b>TMO</b>                       | :Geiş Metali Oksitleri              |
| <b>TMP</b>                       | :Geiş Metali Fosfatları             |
| <b>UV</b>                        | :Ultraviole                          |
| <b>V</b>                         | :Volt                                |
| <b>vdW</b>                       | :van der Waals                       |
| <b>W</b>                         | :Watt                                |
| <b>XPS</b>                       | :X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi |
| <b>XRD</b>                       | :X-Işını Difraksiyonu                |
| <b><math>\alpha</math></b>       | :Katsayı                             |
| <b><math>\Delta E</math></b>     | :Enerji Değışimi                     |
| <b><math>\Delta G_H^*</math></b> | :Gibbs Serbest Enerjisi              |
| <b><math>\eta</math></b>         | :Aşırı Potansiyel                    |
| <b><math>\theta</math></b>       | :Kırınım Açısı                       |
| <b><math>\lambda</math></b>      | :Dalga Boyu                          |
| <b><math>\mu A</math></b>        | :Mikroamper                          |
| <b><math>\mu g</math></b>        | :Mikrogram                           |
| <b>v</b>                         | :Tarama Hızı                         |
| <b><math>\Omega</math></b>       | :Ohm                                 |

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Küresel Isınma ve Yenilenebilir Enerji

İnsanlık tarihinin en önemli dönüm noktalarından biri olarak kabul edilen sanayi devrimi, günlük yaşamı köklü bir şekilde değiştirmiş ve sanayileşme sürecini hızlandırmıştır. İçten yanmalı motorlar ve buharla çalışan araçlar, insanların ve malların uzun mesafelere taşınabilmesine olanak sağlayarak ulaşım ve ticareti geliştirmiştir. Sanayi devriminden itibaren elde edilen yaşam kalitesi ve teknolojik gelişmeler, tartışmasız bir şekilde fosil yakıtlarla bağlantılıdır. Artan dünya nüfusunun enerji ihtiyacını daha da artırması, enerji kaynaklarının hızlı tüketiminin de önünü açmıştır. Bu doğrultuda geleneksel fosil yakıtların aşırı kullanımı sonucu uçucu bileşiklerin, azot oksitlerin, karbondioksitin ve hatta katı parçacıkların atmosfere salımı gerçekleşerek sera gazı emisyonlarında yüksek bir oranda artış görülmüştür (Kovac vd., 2021; Wang vd., 2019).

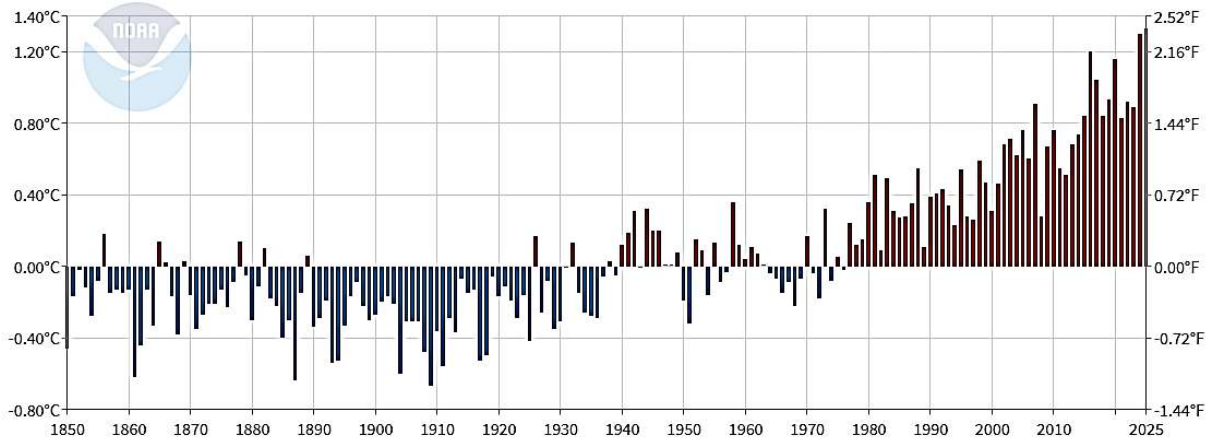


**Şekil 1.1.** Sera etkisi ve küresel ısınmanın şematik gösterimi.

**Kaynak:** (MIT, 2017).

Atmosfer, güneş kaynaklı kısa dalga boylu ışınlar karşı geçirgen bir yapıya sahipken, yeryüzünden salınan uzun dalga boylu radyasyona karşı daha az geçirgendir. Kızılötesi ışınların sera gazları tarafından tutulması, yerkürenin sıcaklığının artmasına yol açmaktadır (Kweku vd., 2018). Her ne kadar bu süreç yerkürenin daha fazla ısınmasına neden olsa da, aynı zamanda gezegenin ısı dengesinin korunmasına katkı sağlamaktadır. Bu doğal süreç “doğal sera etkisi” olarak adlandırılmakta olup, yeryüzündeki sıcaklıkların yaşam için uygun düzeylerde kalmasını mümkün kılmaktadır (Kweku vd., 2018). Ancak atmosferdeki sera gazı yoğunluğunun insan faaliyetleri nedeniyle aşırı derecede artması, doğal dengenin bozulmasına ve küresel ısınmanın hızlanmasına neden olmakta, bu da doğal ekosistemi olumsuz etkilemektedir.

Dünyanın enerji ihtiyacının yaklaşık %85'i karbon bazlı yakıtlarla karşılanırken, her yıl atmosfere 36 milyar tondan fazla karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) salınımı gerçekleşmektedir (Yue vd., 2021; Worku, 2022). Sera gazı olarak adlandırılan bu emisyonların neredeyse %90'ı, 2050 yılına kadar yaygın olarak kullanılması beklenen fosil yakıtlardan kaynaklanmaktadır ve önümüzdeki yıllarda daha fazla artması öngörülmektedir (Nasser vd., 2022; Can ve Kuru, 2025). Şekil 1.2'de görüldüğü üzere küresel kara ve okyanus ortalama sıcaklığı değerleri, özellikle 20. yüzyılın sonlarından itibaren anormal şekilde artışa geçmiştir. Fosil yakıtların kullanımı sonucu doğaya salınan sera gazları, yalnızca iklim değişikliği üzerinde etkili olmakla kalmayıp, tarımsal verimliliği azaltmakta ve su yönetimini zorlaştırmaktadır (Worku vd., 2024). Bu bağlamda, enerji kaynağı yetersizliği ve çevre sorunları, yalnızca günümüzde değil gelecekte de insanlığın karşılaştacağı en büyük zorluklardan biri olarak öne çıkmaktadır. Dolayısıyla geleneksel fosil yakıtlara alternatif enerji kaynakları geliştirmek büyük bir önem taşımaktadır (Çelikkalek vd., 2021; Can, 2021).



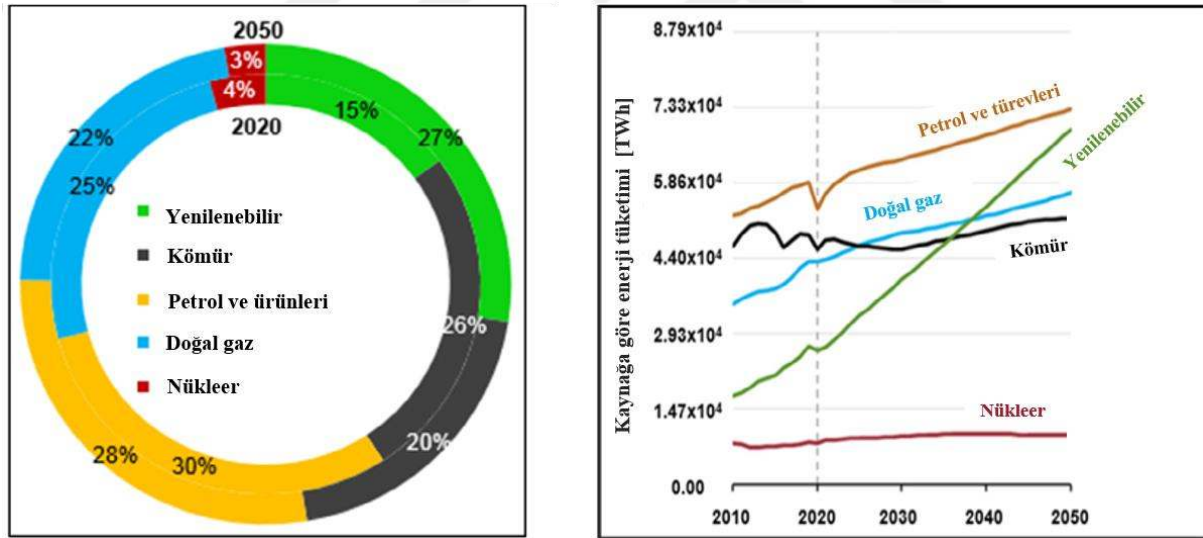
**Şekil 1.2.** Küresel kara ve okyanus ortalama sıcaklığı değerleri (1850-2025).

**Kaynak:** (NCEI, 2025).

Yenilenebilir enerji kaynakları, bu sorunlara yönelik umut verici çözümler sunabilir. Bu kapsamda, doğal kaynaklardan elde edilen yenilenebilir enerji sayesinde ihmal edilebilir derecede sera gazı emisyonları salınımı gerçekleşmektedir (Can vd., 2024; Lökçü vd., 2023). Günümüzde rüzgar, güneş ve su gibi doğal kaynaklar, enerji üretiminde giderek daha fazla tercih edilmektedir. Örneğin, rüzgarın kinetik enerjisinin elektriğe dönüştürüldüğü rüzgar türbinleri, çeşitli tesisler için enerji sağlamaktadır. Diğer taraftan bireysel ve toplumsal seviyede enerji ihtiyacını karşılayabilme noktasına gelen fotovoltaik güneş santralleri, güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Ayrıca suyun türbinlere dönme hareketi sağlamasıyla hidroelektrik enerji santralleri, büyük miktarlarda enerji üretme kapasitesine sahiptir. Bu durum, yenilenebilir enerjilerin küresel enerji kıtlığı ve çevre kirliliği sorunlarına karşı sunduğu

temiz ve sürdürülebilir bir yaklaşımın önemini vurgulamaktadır (Megia vd., 2021). Dolayısıyla, yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonu, daha yeşil ve sürdürülebilir bir gelecek için kritik bir adım olarak değerlendirilmektedir (Çayırılı, 2021).

Şekil 1.3, sırasıyla enerji dönüşümü ve kaynağına göre küresel enerji tüketimini göstermektedir. Bu analizler incelendiğinde yenilenebilir enerji tüketiminin, 2050 yılına kadar %15'den %27'ye yükselerek sıvı yakıt tüketimine neredeyse eşit olacağı öngörülmektedir. Kömürün tüketim payı 2020'den 2050'ye kadar hemen hemen aynıdır. Tüm enerji kaynakları arasında en yüksek sıçramanın "yenilenebilir" kaynaklarda gerçekleşeceği öngürüsü mevcuttur. Çünkü bilimsel otoritelere göre yenilenebilir kaynakların payı 2050'ye kadar neredeyse ikiye katlanacak ve üretiminde %300'lük bir artış olacaktır. Ayrıca, doğal gaz tüketiminin 2020-2050 döneminde yaklaşık %50 oranında artacağı tahmin edilmektedir (Omid, 2024). Bahsi geçtiği üzere, fosil yakıtların artan tükenme eğilimi, küresel ısınma ve hava kirliliği sorunları, yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı teknolojilerin geliştirilmesine ivme kazandırmıştır (Kakoulaki vd., 2021). Güneş, rüzgar ve biyokütle ek olarak, özellikle hidrojen bazlı enerji dönüşüm teknolojileri de literatürde giderek daha fazla incelenmektedir (Omid, 2024).



**Şekil 1.3.** Birincil enerji dönüşümünü ve kaynağına göre küresel enerji tüketimini göstermektedir.

**Kaynak:** (Omid, 2024).

## 1.2. Sürdürülebilir Bir Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen

### 1.2.1. Hidrojenin Önemi

Günümüzde gerçekleştirilen çok sayıda araştırmada, fosil yakıtların yerine yenilenebilir enerji kaynakları için yeni teknolojiler yaratmaya odaklanılmıştır. Yenilenebilir enerji teknolojileri kapsamında güneş ve rüzgar enerjilerinin başlangıç maliyetleri veya hava koşullarına bağlılık gibi dezavantajları, hidrojeni ön plana çıkarmaktadır (Singla vd., 2021). Dünyadaki en yaygın element hidrojendir demek yanlış bir tabir olmaz. Hidrojen, diğer elementlerle hızla birleşen (oldukça reaktif) bir kimyasal element olduğundan, su, hidrokarbonlar ve alkol gibi diğer maddelerde mevcuttur.

Hidrojen, düşük yoğunluklu olması, yüksek enerji içeriği taşıması ve elektriğe kıyasla daha kolay depolanabilirliği nedeniyle enerji sistemlerinde bir enerji taşıyıcısı olarak tercih edilebilecek bir unsur haline gelmiştir. Birincil enerji kaynağı olarak kabul edilmeyip enerji taşıyıcısı olarak değerlendirilmesinin nedeni ise hidrojenin doğada serbest moleküler formda bulunmamasıdır. Hidrojenin oksijen ile tepkimesi sonucunda su ( $H_2O$ ) ve enerji açığa çıkmakta olup, bu süreçte  $CO_2$  emisyonu gerçekleşmemektedir. Bu özelliği nedeniyle hidrojen, çevre dostu bir yakıt olarak tanımlanmaktadır. Ancak fosil yakıtlar aracılığıyla gerçekleştirilen hidrojen üretimi sırasında  $CO_2$  salımı meydana geldiğinden, gerçekten temiz bir enerji kaynağı olarak nitelendirilecek hidrojenin üretiminde, yenilenebilir enerji kaynakları kullanılması gerekmektedir (Egeland-Eriksen vd., 2021; Bhuiyan ve Siddique 2025). Yakın gelecekte enerji sektörü için çok önemli olması beklenen hidrojen, bir proton ve bir elektrondan oluşan atomik yapısıyla yeryüzünde en bol bulunan elementtir. Zehirli olmayan, tatsız ve renksiz bir gaz olmasının yanı sıra kokusuz ve yanıcı olma özelliği güvenlik endişelerine yol açabilmektedir (Liguori vd., 2020). Moleküler hidrojen ( $H_2$ ), oda koşullarında bir gazdır ve tüm maddelerin en hafif molekülüdür. Hidrojen, havada hızlı difüzyon hızına sahip madde olma özelliğine sahiptir. Bu nedenle, bir sızıntıdan hızla dağılır ve havadaki patlama aralığı genişir (%4–75 hacim) (Moller vd., 2017). Gravimetrik enerji yoğunluğu göz önüne alındığında hidrojen için bu değer  $\sim 120 \text{ MJ kg}^{-1}$  iken, benzin gibi çoğu yakıtlarda  $44 \text{ MJ kg}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, sıvı hidrojenin enerji yoğunluğu  $8 \text{ MJ/L}^{-1}$ 'dir. Bu da benzin gibi hidrokarbon yakıtlardan hacim başına yaklaşık dört kat daha azdır. Hidrokarbonlarla karşılaştırıldığında, hidrojen gazı hacimce daha düşük bir enerji yoğunluğuna ancak ağırlıkça daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir; bu nedenle daha büyük bir depolama tankına ihtiyaç duyulmaktadır.

Hidrojen, temiz yanma özellikleri, basit üretim potansiyeli, yakıt hücresel otomobillerle uyumluluğu ve benzinden daha yüksek verimlilik potansiyeli nedeniyle yeşil bir yakıt olarak tercih edilebilir (Zuwei vd., 2018). Hidrojeni enerji uygulamaları için kullanmak sera gazları salınımına yol açmasa da, hidrojenin sürdürülebilirliği ne kadar temiz üretildiğine ve süreçte ne kadar enerji kullanıldığına bağlıdır (Djinovic ve Schüth, 2015). Yeşil hidrojen üretimi; nükleer, jeotermal, güneş veya rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının yanı sıra su ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklar kullanılarak sürdürülmelidir. Aralıklı enerji üretimine ek olarak, yenilenebilir enerji kaynaklarıyla ilgili bir diğer sorun da üretilen elektriği ekonomik olarak depolayamamaktır. Her an depolanabilen ve kullanılabilen yeşil hidrojen üretilerek bu sorun çözülebilir. Hidrojen doğrudan içten yanmalı motorlarda veya alevsiz yanma süreçlerinde kullanılabilse de, küresel ölçekte hidrojen teknolojisinin geliştirilmesinde asıl odak noktası yakıt hücresi teknolojisidir. (Garcia Martinez vd., 2021).

Hidrojen, periyodik tablodaki diğer elementlerin çoğuyla çeşitli kimyasal bağlar vasıtasıyla bileşikler oluşturabilir (Moller vd., 2017). Dolayısıyla hafif elementleri katı halde hidrojenle birleştirmek, yüksek gravimetrik enerji yoğunluklarına ulaşabildiğinden oldukça avantajlıdır. Ana hedef, fosil yakıtlara dayalı mevcut enerji kaynağı ekonomisini, kolayca bulunabilen enerji kaynaklarını kullanarak hidrojen üretimiyle değiştirmektir. Özetle, hidrojen ekonomisi önemlidir. Çünkü karbon emisyonu olmayan bir toplumun kapısını açarak iklim değişikliği ve küresel ısınmayla mücadele çabalarına katkıda bulunur ve sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır (Kudoh ve Ozawa, 2018).

### **1.2.2. Hidrojenin Avantajları ve Kullanım Alanları**

Sıfır emisyon ve enerji depolama potansiyeli sunan hidrojen, gelecek vaat eden bir temiz yakıt olarak öne çıkmaktadır. Hidrojen, sıvı formda depolanabilir ve boru hatları aracılığıyla taşınabilir olmasıyla lojistik açıdan avantaj sağlarken; doğada bol miktarda bulunan sudan üretilmesi, sürdürülebilirlik açısından önemli bir üstünlük sunmaktadır. Ayrıca hafif olması, yüksek enerji yoğunluğu ve elektriğe yüksek verimle dönüştürülebilme kapasitesi ile enerji sistemlerinde verimli bir çözüm olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca hidrojenin toksik etkilerinin olmaması, çevresel zararlardan arındırılmış bir enerji taşıyıcısı oluşu ve yenilenebilir enerji kaynaklarının depolanmasında kullanılabilmesi, onu geleceğin enerji sistemleri için ideal bir enerji taşıyıcı haline getirmektedir (Shi ve Yu, 2018).

Enerji sistemlerinin yanı sıra endüstriyel sektörde hidrojenin çeşitli kullanım alanları mevcuttur. Çoğunlukla bir rafineri malzemesi olarak kullanımının yanı sıra metal işlemede, gübre üretiminde ve gıda işlemede kullanılır. Hidrojen çoğunlukla petrol endüstrisinde, petrol işleme veya petrokimya üretimi için bir katalizör olarak da kullanılır. Petrol işlemede hidrojen, bir katalizör varlığında hidrokarbonla reaksiyona sokularak ürünlerdeki kükürt ve nitrojen bileşiklerini kolay uzaklaştırma amacıyla amonyak ve hidrojen sülfüre dönüştürmek için kullanılır. Petrokimya üretiminde ise yüksek basınç ve sıcaklıkta ve katalizör varlığında metanol üretmek için karbon monoksit (CO) ile reaksiyona sokulur. Hidrojenin reaktan olarak kullanıldığı bir diğer işlem ise gübre için amonyak üretimidir. Amonyak, gübre üretmek için ana hammadde olduğundan, dünya çapında üretilen hidrojenin yaklaşık %50'sini tüketir (Shi ve Yu, 2018). Buna ek olarak  $N_2$  ve  $H_2$  karışımı, metalurjik süreçte cihazları ısıtmak için kullanılabilir. Bu yöntem, hidrojenin buhar reaktörlerindeki oksijen seviyesini 100 ppb'nin altına düşürmek amacıyla nükleer araştırmalarda ve endüstride de kullanılmaktadır. (Shi ve Yu, 2018).

Hidrojenin en temel uygulamalarından bir diğeri de yakıt olarak kullanılabilmesidir. Hidrojen öncelikle havacılık endüstrisinde yakıt olarak kullanılmıştır. Burada  $O_2$  ve  $H_2$  karışımı roket için itici güç olarak kullanılır. Ancak  $H_2$ 'nin yakıt olarak kullanılmasının en büyük ve temel zorluğu, diğer gazların işlenmesi ve depolanmasıyla karşılaştırıldığında maliyetidir. Hidrojenin bazı diğer uygulamaları da otomobillerde yakıt olarak kullanımıdır. Hidrojenin otomobillerde iki türlü uygulaması mevcuttur. Bunlar; içten yanmalı motorda doğrudan kullanım ve araçları çalıştırmak için elektrik üretmek amacıyla yakıt hücreleri aracılığıyla dolaylı kullanımdır (Hossain vd., 2017). Son zamanlarda da hidrojen elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla yakıt hücrelerinde elektrik üretimi için kullanılmaktadır (Ehsan vd., 2016).  $H_2$ 'nin petrol rafinasyonu, cam saflaştırma, kaynakçılık, tavlama ve metal ısıt işlemleri, ilaç sanayi, elektrik santrallerinde soğutucu madde olarak kullanımı ve gıda sektörü gibi farklı endüstrilerdeki kullanımları özetle Tablo 1.1'de gösterilmiştir.

**Tablo 1.1.** Hidrojenin farklı endüstrilerdeki kullanım alanları.

| Sektör            | Kullanım Alanları                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Petrol            | <ul style="list-style-type: none"><li>• Kükürt ve safsızlıkların giderilmesi</li><li>• Büyük hidrokarbonların daha küçük yakıt fraksiyonlarına dönüştürülmesi</li></ul>                                                                                                                     |
| Kimya             | <ul style="list-style-type: none"><li>• Amonyak ve metanol gibi temel kimyasalların üretimi</li></ul>                                                                                                                                                                                       |
| Gıda              | <ul style="list-style-type: none"><li>• Şekerlerin şeker alkollerine dönüştürülmesi</li><li>• Yenilebilir yağların katı yağlara dönüştürülmesi</li><li>• İçyağı ve hayvansal yağların hayvan yemi üretiminde kullanımı</li></ul>                                                            |
| Plastik           | <ul style="list-style-type: none"><li>• Naylon, poliüretan, polyester, poliolefin gibi polimerlerin sentezi</li><li>• Kullanılmış plastiklerin geri dönüşümü</li></ul>                                                                                                                      |
| Metal             | <ul style="list-style-type: none"><li>• Oksijen giderici olarak kullanımı</li><li>• Demir, magnezyum ve molibden üretiminde indirgen atmosfer sağlanması</li><li>• Kaynak alevlerinde kullanımı</li><li>• Isıl işlemlerde (sünekliği artırma, gerilim giderme, sertleştirme, vb.)</li></ul> |
| Elektronik        | <ul style="list-style-type: none"><li>• Vakum tüpleri ve yüksek saflıkta bileşenlerin üretimi</li></ul>                                                                                                                                                                                     |
| Cam               | <ul style="list-style-type: none"><li>• Yüksek sıcaklıklı alevle kesme ve şekillendirme</li><li>• Cam parlatma işlemleri</li><li>• Optik fiberlerin ısıtılması</li></ul>                                                                                                                    |
| Elektrik Enerjisi | <ul style="list-style-type: none"><li>• Büyük jeneratör ve motorlarda soğutucu olarak kullanımı</li><li>• Nükleer yakıt işleme süreçlerinde</li></ul>                                                                                                                                       |

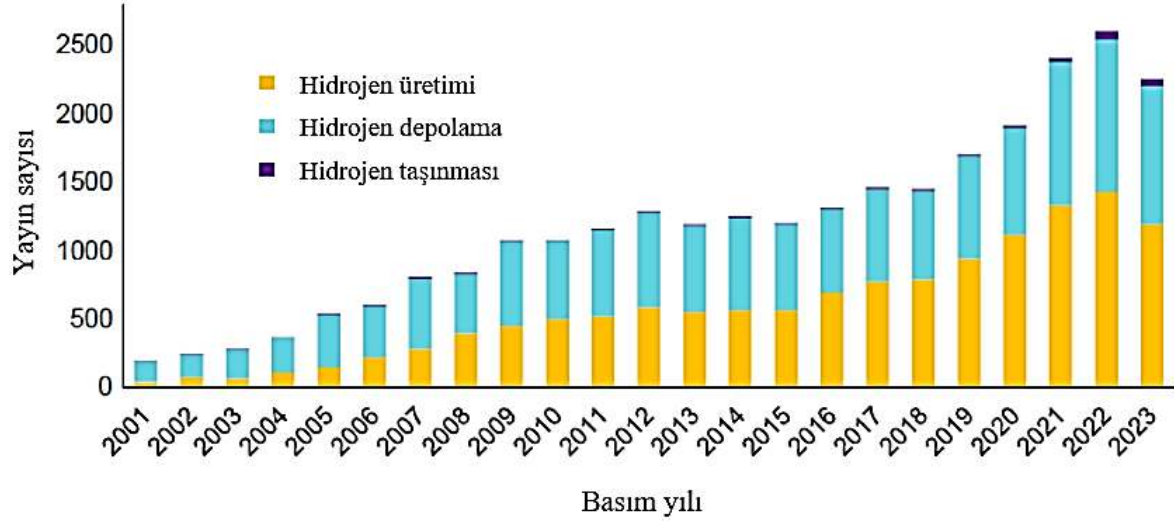
**Kaynak:** (Rand ve Dell, 2007).

Bunların yanı sıra hidrojen, yakıt hücresi teknolojisiyle çalışan çeşitli uygulamalarda da etkin olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalara örnek olarak; hidrojenle çalışan otomobiller ve otobüsler (örneğin Toyota (Mirai, 2025) ve BMW modelleri (BMW, 2025) hidrojenle çalışan forklift araçları (Walmart ve BMW, 2016), hidrojen bazlı yedekleme ve şebekeden bağımsız enerji sistemleri (Almanya'daki yayın kuleleri ve Hymera™ jeneratörü gibi), hidrojenle çalışan denizaltılar (çeşitli ülkelerin donanmaları tarafından işletilmektedir) ve hidrojenle çalışan gemiler (örneğin Hamburg, Almanya'daki feribotlar) gösterilebilir (Bobbitt vd., 2016). Diğer taraftan Avrupa Birliği ülkeleri, Power-to-Gas teknolojisini içeren pilot uygulamalara yönelik projeler yürütmektedir. Bu teknoloji, fazla üretilen yenilenebilir elektriğin elektroliz teknolojisi kullanılarak hidrojene dönüştürülmesi sürecini ifade etmektedir. Bu yöntemde elde edilen hidrojen, doğal gaz şebekesine enjekte edilebilmekte; böylece doğal gazın yerini kısmen alarak hem sera gazı emisyonlarının hem de yüksek karbon içeren yakıtlara olan bağımlılığın azaltılmasına katkı sağlanması hedeflenmektedir (Abdalla vd., 2018).

### 1.3. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen yakıtına olan ilginin artmasında etkili olan bazı temel unsurlar; farklı enerji kaynakları kullanılarak üretilebilirliği, kirletici olmayan bir enerji kaynağı olması ve yakıt hücrelerinde veya yanma süreçlerinde kullanıldığında atık olarak yalnızca su oluşturmasıdır. Hidrojen, konut uygulamalarında, yakıt hücresi araçlarda, enerji taşıyıcılarında ve entegre ısı ve güç üretim sistemlerinde ihtiyaç duyulan enerjiyi karşılayabilir. Ayrıca, açık deniz rüzgar enerjisi kullanılarak temiz yakıt üretimi aracılığıyla, denizcilik sektörünün karbon ayak izinin

azaltılmasında önemli rol oynayabilir. Hidrojen aynı zamanda enerji taşıyıcısı ve potansiyel olarak bir enerji depolama aracı olarak en uygun maddelerden biridir. 2001 ile Kasım 2023 dönemi arasında “hidrojen üretimi, depolanması ve taşınması” üzerine yayın sayısı Şekil 1.4’de gösterilmektedir. Görülebileceği gibi, hidrojen üretimi, depolanması ve taşınmasına odaklanan araştırma sayısı belirtilen dönemde önemli ölçüde artmaktadır (Omid, 2024).



**Şekil 1.4.** 2001–2023 döneminde Web of Science atf analizine dayalı hidrojen üretimi, hidrojen depolama ve hidrojen taşımacılığına ilişkin yayın sayısı.

**Kaynak:** (Omid, 2024).

Literatür ve çeşitli araştırma raporlarına göre, hidrojen üretiminde kullanılan kaynaklara göre “renk” temelli bir sınıflandırma geliştirilmiştir. Bu kapsamda yeşil, mavi ve kırmızı olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılmaktadır (Mari vd., 2016; Boretti, 2020; Chen vd., 2019). Yeşil hidrojen eldesi yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalıyken, mavi hidrojen üretimi kömür gazlaştırma ve doğal gazla bağlıdır. Diğer taraftan, kırmızı hidrojenin üretimi sırasında geleneksel fosil yakıtlar kullanıldığından CO<sub>2</sub> ve sera gazı emisyonu oldukça yüksektir. Hidrojen, çoğunlukla buhar metan reformasyonu yöntemiyle üretilmesine rağmen, yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak da üretilir. Örneğin elektroliz, suyu elektrik akımı yardımıyla oksijen ve hidrojene ayırarak doğrudan karbondioksit emisyonu olmaksızın yeşil hidrojen üretimi sağlayan tipik bir yöntemdir. Bu yöntemde ihtiyaç duyulan elektrik, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilir (Dash vd., 2023).

**Tablo 1.2.** Hidrojen üretim teknolojilerinin türleri, maliyetleri ve çevresel etkileri.

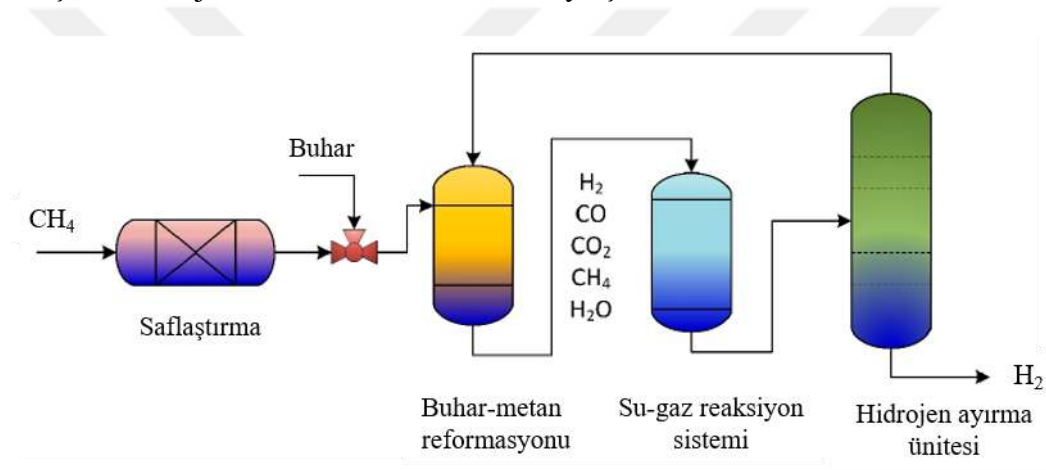
| Renk ve Terminoloji | Üretim Teknolojisi     | Elektrik veya Hammadde Kaynağı    | Üretim Maliyeti [\$ g <sup>-1</sup> ] | Karbon Ayak İzi |
|---------------------|------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| Yeşil hidrojen      | Suyun elektrolizi      | Rüzgar, güneş, hidro, jeotermal.  | 2.28–7.39                             | Minimal         |
| Sarı hidrojen       | Suyun elektrolizi      | Karışık kaynaklı şebeke elektriği | 6.06–8.81                             | Orta            |
| Pembe/Mor hidrojen  | Suyun elektrolizi      | Nükleer enerji                    | 2.18–5.92                             | Minimal         |
| Mavi hidrojen       | Buhar reformasyon      | Doğal gaz/kömür                   | 0.99–2.05                             | Düşük           |
| Turkuaz hidrojen    | Piroliz                | Doğal gaz                         | 2.00                                  | Düşük           |
| Gri hidrojen        | Doğal gaz reformasyonu | Doğal gaz                         | 0.67–1.31                             | Orta            |
| Kahverengi hidrojen | Gazlaştırma            | Linyit                            | 2.00                                  | Yüksek          |

**Kaynak:** (Ajanovic vd., 2022).

Diğer yandan özellikle yeşil hidrojen için olmak üzere, hidrojen üretim maliyeti önemli bir engel teşkil etmektedir. Buhar reformasyonu kullanılarak hidrojen üretmenin maliyeti, doğal gaz kullanılarak üretilen birim enerji maliyetinin yaklaşık üç katıdır. Elektroliz yöntemiyle hidrojen üretimi, doğal gazdan üretilene kıyasla yaklaşık iki kat daha maliyetlidir (Dash vd., 2023). Düşük konsantrasyonlu hidrojen, Power-to-Gas projesinde de yer aldığı gibi mevcut doğal gaz boru hattı altyapısı kullanılarak taşınabilir ve bu da doğal gaz reformasyon tesislerinden kaynaklanan CO<sub>2</sub> emisyonlarının azaltılmasına katkı sağlayabilir. Hidrojen üretiminde çevreye salınan kirleticilerin azaltılmasına yönelik çok sayıda teknolojik gelişme literatürde belgelenmiştir (Rabiee vd., 2021; Manna vd., 2021). Bu doğrultuda, güncel literatürde yenilenebilir enerji kaynaklarının hidrojen üretiminde kullanımına yönelik gelişmelere kapsamlı bir şekilde yer verilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak elektroliz hücrelerinde üretilen yeşil hidrojen, söz konusu süreçlerin bir ürünü olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, biyokütle ve biyometanın yakılması gibi biyoenerji temelli kaynakların da yeşil hidrojen üretiminde kullanılabileceği vurgulanmaktadır. Farklı yöntemlerle elde edilen yeşil hidrojenin net sıfır emisyon özelliği göstermesi, hem akademik çevrelerin hem de özel sektör aktörlerinin bu alandaki üretim süreçlerinin geliştirilmesine yönelik ilgisini önemli ölçüde artırmaktadır (Shiva ve Lim, 2022; Julian vd., 2022).

### 1.3.1. Buhar-Metan Reformasyonu

Hidrojen üretiminde yaygın olarak kullanılan ve oldukça gelişmiş bir yöntem olan buhar metan reformasyonu, dünya genelinde üretilen hidrojenin %80'inden fazlasını sağlamaktadır (Suleman vd., 2015). Bu yöntem, katalitik reaksiyonlar yoluyla hidrokarbon gazından hidrojen gazı üretmek için kullanılır. Sürecin ilk aşamasında, doğal gaz ve metan içeren diğer hidrokarbonlar, ısıtma ve kükürt giderimi amacıyla buhar sistemine gönderilir (Nikolaidis ve Poullikkas, 2017). Çünkü kükürt, hidrojen üretimini ve katalizör etkinliğini olumsuz etkileyen bir kirletici olarak süreci yavaşlatabilmektedir. Hidrodesülfürizasyon ve aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon teknikleriyle bu kükürt giderilebilir (Holladay vd., 2009). Devam eden süreçte buhar ve saflaştırılmış metan arasında bir katalizör aracılığıyla reaksiyon gerçekleşerek hidrojen, CO ve CO<sub>2</sub> ürünleri ortaya çıkar.



**Şekil 1.5.** Hidrojen üretimi için geleneksel buhar metan reformasyon ünitesinin şematik görünümü.

**Kaynak:** (Ghasem, 2022).

Yöntem içeriğinde hidrojen üretim verimliliğini artırmak amacıyla su-gaz değişim reaksiyonu uygulanır. Bu reaksiyonda CO, su ile katalizör eşliğinde reaksiyona girer. Endotermik olan bu süreç, kok oluşumunu engellemek için yaklaşık 427 – 827°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir (Kothari vd., 2004). Son olarak CO<sub>2</sub> ve diğer safsızlıklar basınç salınlımlı adsorpsiyon ile uzaklaştırılarak geride saf hidrojen bırakılır (Iribarren vd., 2014). Örneğin etanolün buhar reformasyonu, nispeten yüksek maliyetine karşın bir mol etanol başına 6 mol hidrojen üretimi potansiyeli sayesinde büyük ilgi görmektedir (Zhang vd., 2013). Bu işlem sırasında aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:



Bu endotermik reaksiyon genellikle 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, atmosferik basınçta ve fazla miktarda su kullanılarak yürütülür. Aşağıda ise buhar-metan reaksiyonlarına ait ayrışma reaksiyonları verilmiştir (Younas vd., 2022):



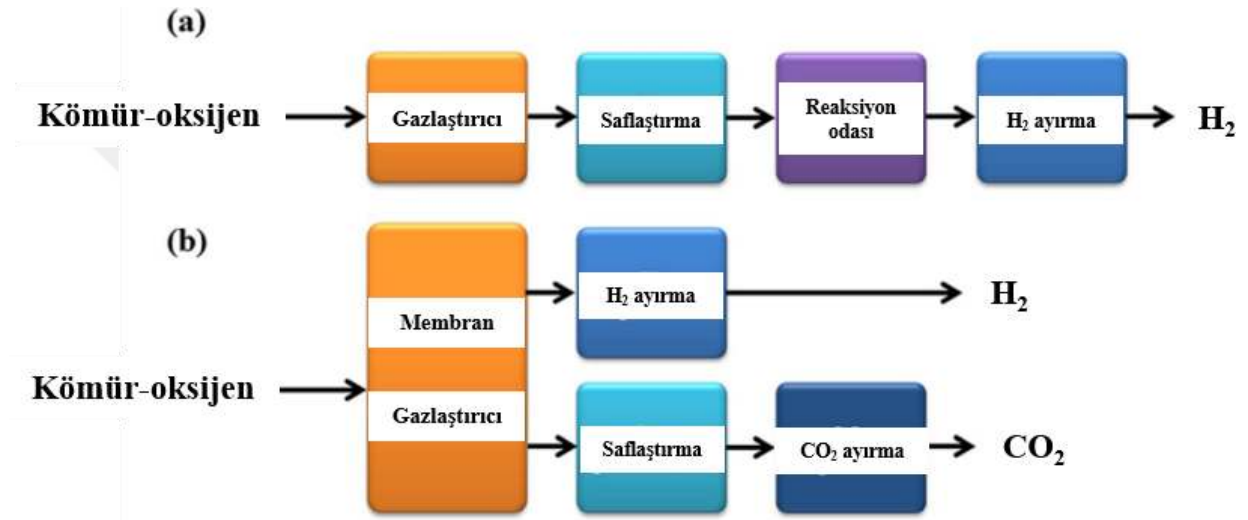
Bu reaksiyonlar, platin (Pt) ve rodyum (Rh) gibi kıymetli metallere veya nikel (Ni) gibi daha ucuz metal katalizörlerle hızlandırılabilir. En verimli katalizörler, süreci kısıtlamayan ve daha ekonomik olan nikel bazlı katalizörlerdir (Holladay vd., 2009). Günümüzde üretilen hidrojenin %90'ından fazlası fosil yakıtlardan elde edilmekte olup, bu süreç her yıl yaklaşık 830 milyon ton CO<sub>2</sub> salımına neden olmaktadır (Franchi vd., 2020).

2015 yılında buhar-metan reformasyonu kaynaklı hidrojen üretimi, yılda 65 milyon ton seviyesinde olup, bu miktar küresel CO<sub>2</sub> emisyonlarının yaklaşık %2'sine denk gelmektedir. Buhar-metan reformasyonunun en büyük dezavantajlarından biri CO<sub>2</sub> salınımıdır (Kothari vd., 2004). Karbon yakalama ve depolama sistemleri, hidrojen üretim verimliliğini korumaya yardımcı olsa da uzun vadeli bir çözüm değildir. Bu kapsamda gerçekleştirilen bir çalışmada fosil yakıtlar ve güneş enerjisine dayalı hidrojen üretimini karşılaştırılmış ve güneş enerjili buhar-metan reformasyonu yöntemiyle CO<sub>2</sub> emisyonlarının %24 azaltıldığını raporlamıştır (Wang vd., 2014). Ancak yenilenebilir enerjiye dayalı üretim yöntemlerinde, düşük verimlilik ve kesintili üretim gibi sorunların iyileştirilmesi gerekmektedir.

Buhar-metan reformasyonu yöntemi, karmaşık katalitik süreçler ve yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir. Ayrıca bu yöntemde, küresel enerji talebi nedeniyle tükenmekte olan sıvılaştırılmış petrol gazı, metanol, jet yakıtı ve biyodizel gibi yenilenemeyen ham maddeler kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu yöntem ile hidrojen üretiminde sera gazı emisyonlarının ana kaynağı olan CO<sub>2</sub> salınımı ve küresel ısınma potansiyeli artmaktadır. Günümüzde ise temiz ve yeşil enerji kaynaklarına olan ilgi artmaktadır. 2060 yılına kadar yenilenebilir kaynakların elektrik üretiminde baskın hale gelmesi beklenmektedir (Schiffer vd., 2018). Buhar-metan reformasyonu, gelişmiş bir teknoloji olmasına rağmen, yeşil ve sürdürülebilir bir yöntem değildir.

### 1.3.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, hidrojen üretimi için eski ve gelişmiş bir teknolojidir. Karbon bazlı malzemelerin yüksek sıcaklık ve düşük oksijen ortamında sentez gazına ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  vb.) dönüştürüldüğü bir yöntemdir. Gazlaştırma süreçlerinde verimli hidrojen üretimi için ticari olarak en uygun besleme malzemeleri kömür ve biyokütledir (Yılmaz vd., 2019; Al-Zareer vd., 2017; Zhang vd., 2019). Kömür, gazlaştırma yoluyla büyük ölçekli hidrojen üretimi için ekonomik ve fiziksel olarak uygundur. Bu yöntemde kömür; su buharı ve  $O_2$  ile kısmen oksitlenir. Sonuçta yüksek sıcaklık ve basınçta  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  ve buhar üretilir (Şekil 1.6).

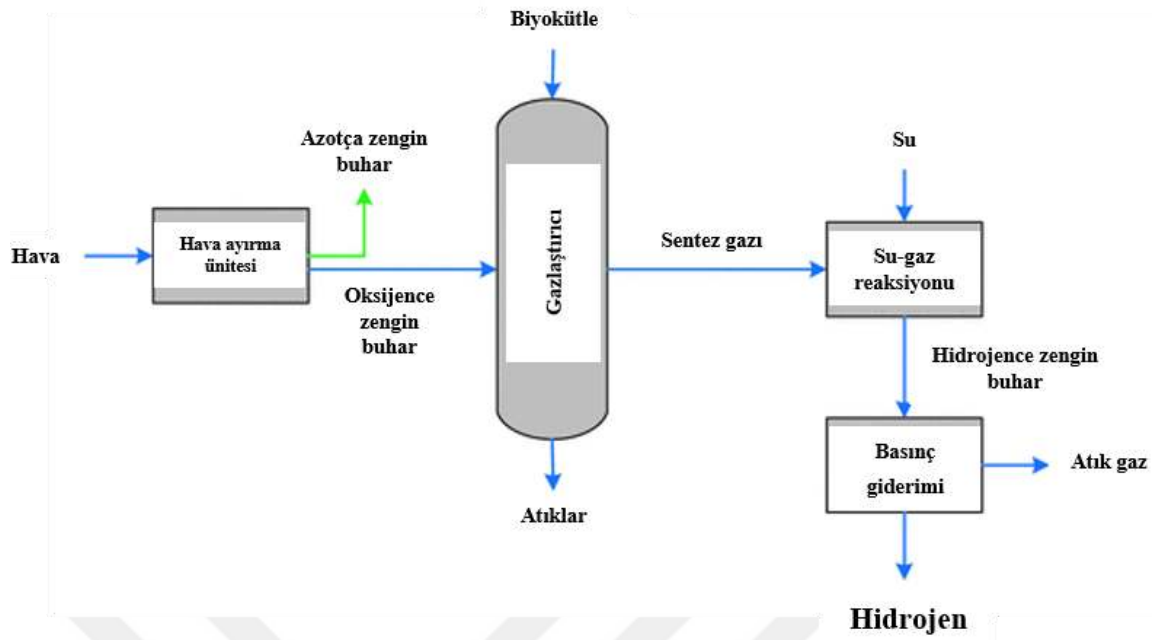


**Şekil 1.6.** Geleneksel kömür gazlaştırma işlemi (a),  $CO_2$  yakalama ile modifiye edilmiş kömür membran gazlaştırma işlemi ile hidrojen üretiminin şeması (b).

**Kaynak:** (Le vd., 2023).

Ancak kömür gazlaştırması da buhar-metan reformasyon işlemi gibi büyük miktarda  $CO_2$  üretir. Dolayısıyla %75 verimlilikle çalışan bir kömür gazlaştırma sisteminde 1 kg  $H_2$  üretimi başına 29,33 kg  $CO_2$  salındığı bildirilen bir çalışma mevcuttur (Kothari vd., 2008). Bu sistemde  $CO_2$  yakalama teknolojisi kullanılsa da uzun vadeli kullanım için uygun bir çözüm değildir. Ayrıca, mevcut üretim hızlarında dünya kömür rezervlerinin 150 yıl yeteceği tahmin edilmektedir (Hyder vd., 2016). Bu çevresel etkiler ve rezerv tükenmesi, gelecekte hidrojen üretimi için yenilenebilir öncü malzemelere olan ilgiyi artırmaktadır.

Bu doğrultuda alternatif olarak biyokütle gazlaştırması, son zamanlarda yaygın olarak kullanılmıştır. Bu yöntemle  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  ve diğer hidrokarbonlar üretilmektedir (Şekil 1.7). Biyokütle gazlaştırması  $700-1200^\circ C$  sıcaklıkta, buhar, oksijen, hava veya bunların karışımıyla yapılır (Arregi vd., 2018). Katalizörler, biyokütle gazlaştırmasında hidrojen verimini artırmada önemli rol oynar. Özellikle nikel bazlı katalizörlerin en uygun olduğu, ucuz ve sanayide yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir (Luo vd., 2018).



**Şekil 1.7.** Biyokütle gazlaştırmadan hidrojen üretiminin şematik gösterimi.

**Kaynak:** (Karellas vd.,2015).

Sera gazı emisyonlarının başlıca kaynaklarından biri olan kömür, aynı zamanda asit yağmurlarının oluşumuna da neden olmaktadır. Bu nedenle, kömür ile biyokütlenin birlikte gazlaştırılması (ko-gazlaştırma), enerji verimliliğinden ödün vermeden emisyonların azaltılmasına olanak sağlar. Biyokütlenin düşük enerji içeriği, sera gazı salımının önlenmesine katkı sunar. Yapılan çalışmalarda, %10'a kadar biyokütle ilavesinin  $H_2$  ve CO üretimini artırdığı rapor edilmiştir (Seçer vd., 2018).

Biyokütlenin geleneksel ısıtma yöntemleri, süreç boyunca enerjiye ihtiyaç duyar ve bu enerji genellikle kömür, petrol gibi fosil kaynaklardan sağlandığı için çevresel sorunlara yol açmaktadır (Nzihou vd., 2012). Bu bağlamda, güneş enerjisiyle çalışan biyokütle gazlaştırma sistemleri, hidrojen üretiminde etkili ve gelecek vadeden yöntemlerden biri olarak değerlendirilmektedir. Bu kapsamda güneş ışınımı kullanılarak biyokütlenin enerji değeri 1,21 kat artırılabilmiştir. Ancak bu sistemler, yapısal olarak oldukça hassas ve karmaşıktır. Ayrıca, güneş enerjisinin kesintili doğası nedeniyle, uygun depolama çözümleri büyük önem taşımaktadır (Pandu vd., 2012).

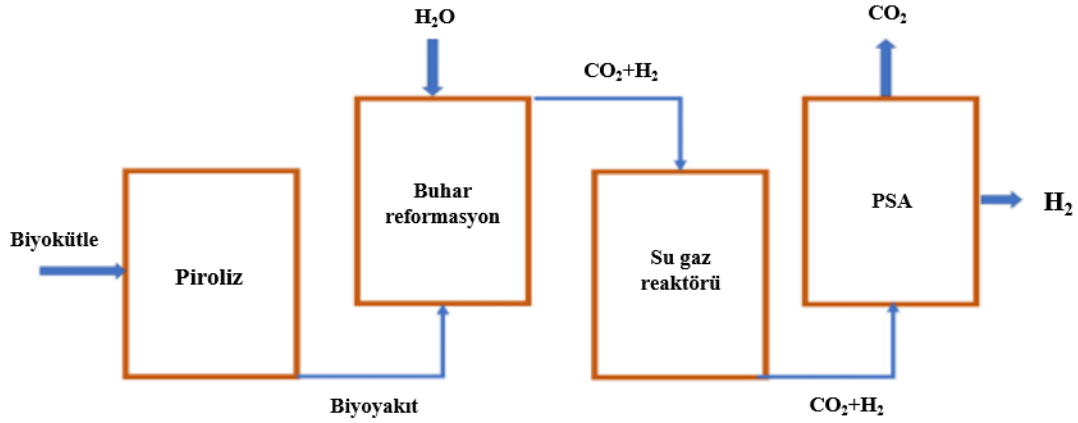
### 1.3.3. Piroliz Yöntemi

Piroliz, organik materyallerin oksijen yokluğunda ısıtılmasıyla sentez gazı, katı kömür ve sıvı yakıt üretilmesi yöntemidir (Yang vd., 2006). Piroliz prosesleri yavaş, hızlı ve ani piroliz olarak sınıflandırılabilir (Chen vd., 2011). Bu sınıflandırmalar ısıtma şiddeti, reaksiyon sıcaklığı ve bekleme süresi parametrelerine bağlıdır. Bu kapsamda yüksek nem oranı, uzun bekleme süresi ve küçük parçacık boyutunun hidrojen üretim verimini arttırıcı etkisi vardır (Cao vd., 2020).

Hidrojen konsantrasyonu, sıcaklık artırılarak veya katalizör eklenerek önemli ölçüde artırılabilir. Hızlı pirolizde yüksek sıcaklıklar, hidrojen açısından zengin üretim için uygundur. Bu nedenle, yüksek ısıtma hızları ve nispeten uzun bekleme süresi, yüksek konsantrasyonlu hidrojen sentezi için optimal koşullardır. Katalizör ilavesi, hidrojen üretim hızını önemli ölçüde artırır. Rodyum ve rutenyum gibi değerli metaller önemli katalitik özelliklere sahiptir. Ancak nadir ve pahalı olmaları süreci ekonomik olmaktan çıkarır. Ni bazlı katalizörler vasıtasıyla daha ekonomik gaz üretimi elde edilebilir (Uddin vd., 2013).

Fosil yakıtlar ve hidrokarbonlar ile hidrojen üretimi, piroliz prosesinde geleneksel bir tekniktir. Doğal gazın doğrudan pirolizle hidrojen ve karbon bazlı ürünlere dönüştürülmesi, doğal gazın ve sera gazı içermeyen ürünlerin kolay bulunabilirliği nedeniyle değerlendirilebilir. Bu süreçte CO<sub>2</sub> salınımı olmadan hidrojen üretebilir, ancak ortaya çıkan karbonun bertarafı için verimli bir yöntem geliştirilemediğinden dolayı ekonomik olarak uygulanabilirliği zordur. Son zamanlarda, iki aşamalı piroliz yöntemiyle verimin artırılabilirliğini gösteren çalışmalar da mevcuttur. Bu amaçla önce hızlı piroliz, ardından buharla katalitik reformasyon yapılır. Elde edilen gaz, saf hidrojen haline getirilir (Soria vd., 2019).

Diğer yandan, fosil yakıt rezervleri azaldığı için biyokütle pirolizi, yenilenebilir ve sürdürülebilir bir alternatif olarak ilgi görmektedir. Bu yenilenebilir kaynak, sera gazı salınımı olmadan hidrojen üretebilir (Bhattacharya, 2012). Bu nedenle, biyokütle piroliziyle hidrojen üretimi, uzun vadede sürdürülebilir bir süreç olarak kabul edilmektedir. Biyokütleden hidrojen üretimi, geleneksel buhar-metan reformasyonu tekniğiyle karşılaştırıldığında da CO<sub>2</sub> emisyonlarını önemli ölçüde azaltabilir. Yenilenebilir enerji kaynakları, maliyet açısından uygun ve daha verimli olarak değerlendirilebilir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisiyle çalışan piroliz, en verimli yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu doğrultuda gerçekleştirilen bir çalışmada geleneksel piroliz ile güneş enerjisi destekli pirolizi karşılaştırılarak güneş enerjili pirolizde %25 enerji tasarrufu bildirilmiştir (Fahmy vd., 2020).



**Şekil 1.8.** Biyokütlenin pirolizi ile hidrojen üretiminin adım adım şematik diyagramı.  
**Kaynak:** (Das ve Peu, 2022).

Piroliz yönteminin en büyük kısıtlaması, katalizör yüzeyinde oluşan katran ve kömür birikimleridir. Bu birikimler hidrojen üretimini azaltarak katalizörü devre dışı bırakmaktadır. Biyokütleden hidrojen üretiminin sınırlamaları arasında yüksek taşıma maliyeti ve mevsimsel bulunabilirlik de yer almaktadır. Bir diğer önemli sorun ise, nihai ürünün kirlenmeler nedeniyle düşük kalitede olmasıdır. Son olarak ayrışma, saflaştırma, üretim maliyetleri, istenilen katalizör seçimi ve yenilenebilir biyokütleye erişim kısıtlamaları gibi engeller, hidrojen üretiminde pirolizin önündeki başlıca zorluklardır (Uddin vd., 2013).

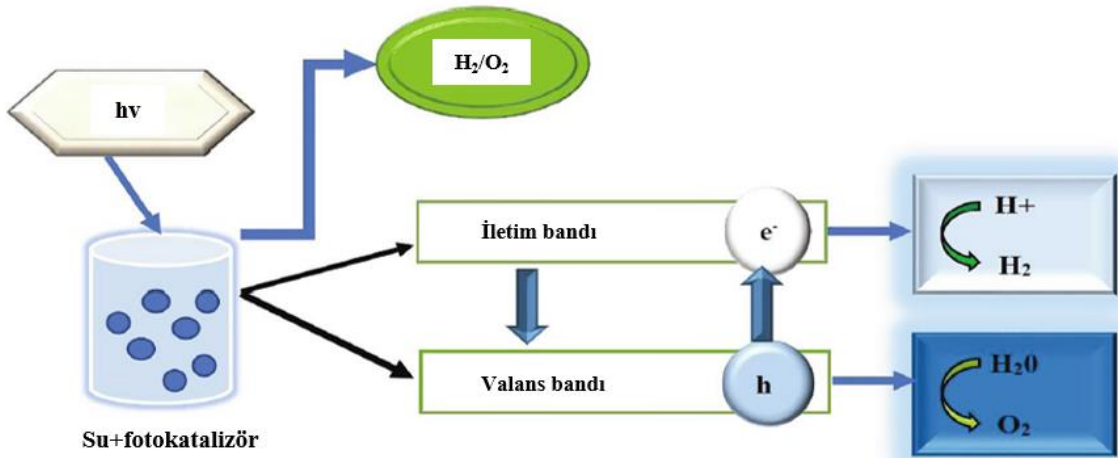
### 1.3.4. Termoliz Yöntemi

Termokimyasal döngüler, hidrojen üretmek için yüksek sıcaklıklar (500–2000°C) kullanarak suyun hidrojene dönüşmesini içeren teknolojilerdir. Bu süreçte kimyasalların kapalı bir sistemde döngüsüne bağlı olarak su, hidrojen ve oksijene ayrılır. Sonuçta sadece su, hidrojen ve oksijen üretilir (Dincer ve Zamfirescu, 2012). Bu süreç, büyük ölçekli sürdürülebilir hidrojen üretimi için umut verici bir teknoloji olarak görülmektedir. Termokimyasal döngüler, metal oksit döngüsü, Cu-Cl döngüsü, hibrit sülfür döngüsü gibi farklı mekanizmalara sahip olup, her biri hidrojen üretiminde farklı verimliliklere ulaşabilir. Bu süreçlerde daha yüksek verimliliklerle hidrojen elde edebilmek için daha yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Termokimyasal döngüler, kimyasal olarak inert malzemelerle inşa edilmiş yüksek sıcaklığa dayanıklı bir reaktör gerektirir. Ancak bu malzemenin ekonomik olarak üretilmesi, önemli bir zorluktur (Acar ve Dincer, 2014). Reaktör tasarımı ve sıcaklık, basınç ve korozyon olaylarına bağlı henüz çözülmemiş olan zorlu koşullar halen araştırma aşamasındadır.

Bu yöntemle nükleer veya güneş enerjisi entegre edilebilir, ancak halen ticari kullanıma girmemiştir ve araştırma aşamasındadır (Safari ve Dincer, 2020). Termokimyasal döngülerin nükleerle entegrasyonu, diğer hidrojen üretim teknolojileriyle karşılaştırıldığında çevresel olarak daha az zararlıdır (Özbilen vd., 2011). Ancak sürdürülebilir hidrojen üretimi için, termokimyasal su parçalama döngüleri nükleer ve güneşle entegre edildiğinde birkaç önemli sorunla karşılaşmaktadır. Nükleer entegrasyon döngüsü halen ticari olarak araştırma ve geliştirme aşamasındadır. Güneşle entegre sistemler ise aralıklı üretim ve düşük verimlilik gibi sorunlara sahiptir.

#### 1.3.4. Fotokataliz Yöntemi

Fotokataliz, bir katalizör ve güneş ışığı kullanılarak suyun parçalanmasıyla hidrojen üretimini kapsamaktadır. Bu teknoloji temiz, yenilenebilir ve çevre dostudur. Çünkü suyun fotokimyasal dönüşümüyle hidrojen üretilir ve yan ürün ya da sera gazı emisyonu yoktur (Zhu ve Zach, 2009). Temiz, güvenli ve yenilenebilir bir teknoloji olarak fotokataliz, seçici organik sentez, CO<sub>2</sub> indirgenmesi, bakteriyel dezenfeksiyon, kirlenici giderme ve suyun ayrılması gibi alanlarda kullanılmaktadır (Yang vd., 2019). Şekil 1.9, şematik olarak suyun H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'ye ayrılmasını göstermektedir.



**Şekil 1.9.** Suyun H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'ye ayrışımı şematik gösterimi.

**Kaynak:** (Younas vd., 2022).

Güneş enerjisinin fotonik temelli kullanımı, foto-elektrokimyasal ve foto-biyolojik yaklaşımları kapsamaktadır. Foto-elektrokimyasal sistemlerde, yarıiletken yüzeylere entegre edilen katalizörler aracılığıyla süreç yürütülmektedir. Fotokatalitik suyun ayrılması; foton emilimi, yük taşıyıcılarının göçü ve yüzeydeki kimyasal reaksiyonlar olmak üzere üç ana adımdan oluşur (Younas vd., 2022). Yarı iletken malzeme, güneş ışığını absorbe ederek elektron-hol çiftlerinin oluşumuna neden olur. Oluşan bu yük taşıyıcıları, katalizörler üzerinden

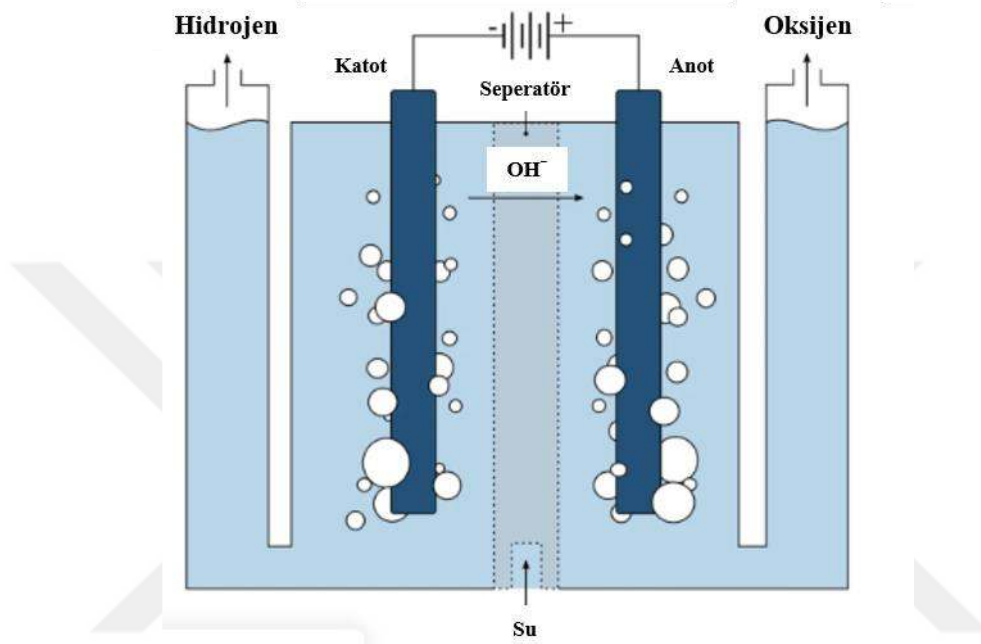
elektrolit ortamına transfer edilerek suyun indirgenme ve oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlar. Bir diğer ifadeyle, fotonların absorpsiyonu ile üretilen foto-voltaj, su moleküllerinin hidrojen ve oksijene ayrışmasını mümkün kılar. Ancak fotokatalizörlerde fotonların etkisiyle yük taşıyıcılarının yeniden birleşmesi verimliliği düşürür. Bu sorunu çözmek için, daha düşük bant aralığına sahip yarı iletkenler ve yardımcı katalizörler geliştirilmiştir.  $\text{TiO}_2$  gibi fotokatalizörler, UV ışınımı altında suyun ayrılmasında yaygın olarak kullanılır, ancak görünür ışık altında CdS gibi malzemeler daha verimli olabilmektedir (Shen vd., 2010).

Fotokataliz, çevresel performans açısından büyük bir potansiyele sahiptir (Kaçar vd., 2023; Lökçü vd., 2022; Can Çelt vd., 2025). Bu teknolojinin ekonomik sıralaması düşüktür, çünkü teknoloji yenidir ve başlangıç maliyetlerini azaltmak için bazı önemli gelişmeler devam etmektedir (Acar ve Dincer, 2014). Günümüzde yenilikçi nano fotokatalizörlerin geliştirilmesi için önemli araştırmalar yapılmaktadır. Böylece hidrojen üretiminin verimliliğinin mühendislik gereksinimlerini karşılayacak şekilde artırılması sağlanabilir. Yeni yarı iletken malzemelerinin yeterli stabilite, düşük maliyet ve bulunabilirlik ile geliştirilmesi en çok karşılaşılan zorluklardır (Tong vd., 2012). Bu yöntemde enerji bant aralığı konfigürasyonu, gelen fotonların emilmesini belirleyen önemli bir faktördür. Diğer yandan fotokatalitik kapasiteyi etkileyen bir sorun ise yüzey/ara yüz kimyasıdır. Bu durum, elektron ve enerji transferini etkilemektedir (Thompson ve Yates, 2006). Yarı iletken morfolojilerinde yapılan araştırmalar, önemli reaktif yüzeyler sağlamak amacıyla devam etmektedir. Ek olarak fotokatalitik hidrojen üretiminin maliyeti günümüzde sürdürülebilir değildir. Bu teknoloji yeni olduğundan, daha ucuz ve bol bulunan yarı iletken malzemelerin hazırlanması için yapılan geliştirmeler devam etmektedir (Wei vd., 2020).

### **1.3.5. Elektroliz Yöntemi**

Elektroliz, bir elektrolit, anot–katot elektrotları ve ayırıcıdan oluşan bir hücrede, iyon içeren bir çözeltiye elektrik akımı gönderildiğinde gerçekleşen kimyasal çözülme tekniğidir (Grimes vd., 2008). Alkalın su elektrolizi, katı oksit elektrolizi, polimer elektrolit membran elektrolizi ve yüksek sıcaklık su elektrolizi, hidrojen üretimi için kullanılabilecek çeşitli elektroliz yöntemleridir. Alkalın su ve polimer elektrolit membran elektroliz sistemleri 373 K gibi orta sıcaklıklarda çalışırken, katı oksit elektroliz sistemi 800-1273 K aralığındaki yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadır (Hosseini ve Wahid, 2020). Elektroliz yöntemindeki enerji tüketim maliyeti, hidrojen üretim maliyetini belirler. Bilindiği üzere suyun elektrolizi, dünya çapında hidrojen talebinin %4'ünü karşılamaktadır (Kothari vd., 2008). Bu yöntem, hidrojen üretimi

için uygulanabilir bir teknik olarak kabul edilir. Çünkü hidrojen ve oksijen farklı elektrotlar üzerinde oluşur. Ek olarak elektrolizin ana avantajlarından biri, dış ayırıcı kaynaklara ihtiyaç duyulmaması ve saf hidrojen elde edilebilmesidir. Ancak bu yöntemin dezavantajı, diğerk elektroliz yöntemlerine kıyasla enerji tkütiminin oldukça yüksek olmasıdır. Bununla birlikte, suyun elektrolizi için gereken enerji yenilenebilir kaynaklarından (rneğın rüzgar ve güneş) sağlanırsa enerji verimliliğı artırılabilir (Kothari vd., 2008).



**şekil 1.10.** Hidrojen retimi için alkali su elektrolizinin şematik gösterimi.  
**Kaynak:** (SH, 2023).

Genel olarak, elektroliz hücreleri enerji ihtiyaçlarını enerji santrallerinden almaktadır. Bu santraller ise genellikle kömür yakarak çalışır ki bu verimsiz ve çevreye zarar vericidir (Wang vd., 2014). Gelecekte yenilenebilir enerji fiyatları düşerse, suyun elektrolizi maliyet açısından uygun hale gelebilir. Sürekli gelişim için, dünya enerji gereksinimlerini karşılamak amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması gerekmektedir. Örneğın 2019 yılında, hidrojen üretimi için entegre rüzgar elektrolizi türbini, Hollanda’da yakıt ikmal istasyonunu çalıştırmak için kurulmuştur. Diğerk yandan Japonya’da Yokohama ve Kawasaki’de yakıt hücreli forkliftleri çalıştırmak için kullanılması planlanan doğrudan rüzgar elektrolizi projeleri başlatılmıştır.

Hidrojen retimi için suyun elektrolizinde bazı engeller vardır ve bunların çözülmesi gerekmektedir. Suyun elektrolizi, hidrojen üretimini maliyet etkin bir şekilde gerçekleştirme konusunda kritik bir zorlukla karşılaşmaktadır ve belirli maliyetler, ekonomik kriterlere uygun olmalıdır (Grigoriev vd., 2020). Bu yüzden řu anda elektroliz yöntemleri, üretim maliyeti göz

önüne alındığında daha az cazip kabul edilmektedir. Yatırım ve işletme maliyetlerini düşürmek, hem alkalın suyun elektrolizi hem de polimer elektrolit membran için hidrojen üretimini ticarileştirmenin ana amacıdır. Sonuç olarak, suyun elektrolizi hidrojen üretimi için önemli ve temiz bir yöntem olup, daha verimli hale gelmesi için araştırmalar devam etmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarıyla desteklenen elektroliz sistemlerinin yakın gelecekte daha düşük maliyetli ve yaygın hale gelmesi beklenmektedir (Younas vd., 2022).



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları için TMD Malzemeler

Hidrojen enerjisi, çevre dostu, yüksek enerji yoğunluğuna sahip ve karbon emisyonu oluşturmeyen bir enerji taşıyıcısı olarak ön plana çıkmaktadır. Ancak, hidrojenin mevcut üretim yöntemleri bu potansiyeli tam anlamıyla gerçekleştirmekten uzaktır. Dolayısıyla güvenli, sürdürülebilir ve büyük ölçekli hidrojen üretimi için yenilikçi ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi son derece kritik bir önem taşımaktadır. Bilindiği üzere, günümüzde üretilen hidrojenin yaklaşık %96'sı kömür gazlaştırma ve doğal gaz reformasyonu gibi fosil yakıt temelli işlemlerle elde edilmekte olup, yalnızca yaklaşık %4'lük bir kısmı su elektrolizi gibi temiz yöntemlerle sağlanmaktadır (Zou vd., 2015). Bu durum, hidrojen üretiminin halen büyük ölçüde fosil kaynaklara bağımlı olduğunu ve dolayısıyla karbon salınımı, küresel ısınma ve hava kirliliği gibi çevresel sorunlara katkıda bulunduğunu açıkça göstermektedir. Bu nedenle, hidrojenin çevreyle uyumlu yöntemlerle üretilmesi, sürdürülebilirlik açısından büyük önem arz etmektedir. Bu noktada su elektrolizi, yenilenebilir enerji kaynaklarıyla entegre edilebilmesi ve emisyon oluşturmaması nedeniyle oldukça cazip bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Suyun elektrolizi sürecinde hidrojenin verimli bir şekilde üretilmesi için temel reaksiyon, elektrokatalitik HER olarak bilinmektedir. Ancak, bu reaksiyonun doğal kinetiği oldukça yavaştır ve dolayısıyla sürecin verimliliği açısından bir darboğaz oluşturmaktadır. Bu nedenle, katalizör malzemelerin kullanımı, bu sürecin hızlandırılması ve enerji tüketiminin azaltılması için temel bir gerekliliktir (Wang vd., 2021).

Günümüzde suyun elektrolizi sürecinde çeşitli değerli metaller kullanılmaktadır. Bunlar arasında platin, paladyum ve renyum yer almaktadır. Pt metalinin üstün katalitik aktivitesi nedeniyle, araştırmacılar Pt temelli birçok katalizör geliştirmiştir. Örneğin, Bi-Pt alaşımları ve Pt-MXene gibi çalışmalar gerçekleştirilerek hem performans korunup hem de Pt kullanımının azaltılması hedeflenmiştir (Greeley vd., 2006; Zhang vd., 2018). Ancak, Pt grubu metallerin sınırlı bulunabilirliği ve çok yüksek maliyeti, onları pahalı bir yatırım haline getirmektedir. Bu yüzden HER için daha ucuz ve kolay bulunabilir katalizörlerin keşfedilmesi, yeşil hidrojen üretimi için kilit bir rol üslenmektedir. Dolayısıyla araştırmacılar, bol bulunan kaynaklardan elde edilebilen ve yüksek performans gösterebilen Pt grubu malzemeler harici alternatif katalizör malzemeler üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmaktadır.

Son dönemlerde, özellikle nanoteknoloji ve malzeme bilimi alanındaki gelişmelerle birlikte, farklı boyut ve morfolojilere sahip geçiş metali temelli nanomalzemelere yönelik ilgi artmıştır. Bu malzemeler; sıfır boyutlu (0D), tek boyutlu (1D) nanotüpler veya nanotel yapılar,

iki boyutlu (2D) tabakalı yapılar ve üç boyutlu (3D) yapılar gibi çeşitli formlarda olabilmektedir. Bu kapsamda geçiş metali oksitleri (TMO), geçiş metali dikalkojenitleri (TMD), geçiş metali karbürleri (TMC), geçiş metali nitrürleri (TMN) ve geçiş metali fosfatları (TMP) gibi katalitik olarak aktif olan hidrojen üretimi için potansiyel malzemeler ortaya çıkmıştır. Bu bağlamda, iki boyutlu katalizörler, büyük yüzey-hacim oranı, elektronik yapıları ve üç boyutlu katalizörlere karşı farklı ilginç fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle büyük dikkat çekmiştir (Kuang vd., 2016). Bahsi geçen çeşitli iki boyutlu malzemeler arasında birçok bilimsel araştırmaya konu olan geçiş metali dikalkojenitleri, elektrokataliz uygulamaları için yeni nesil malzemeler olma potansiyeli göstermektedir.

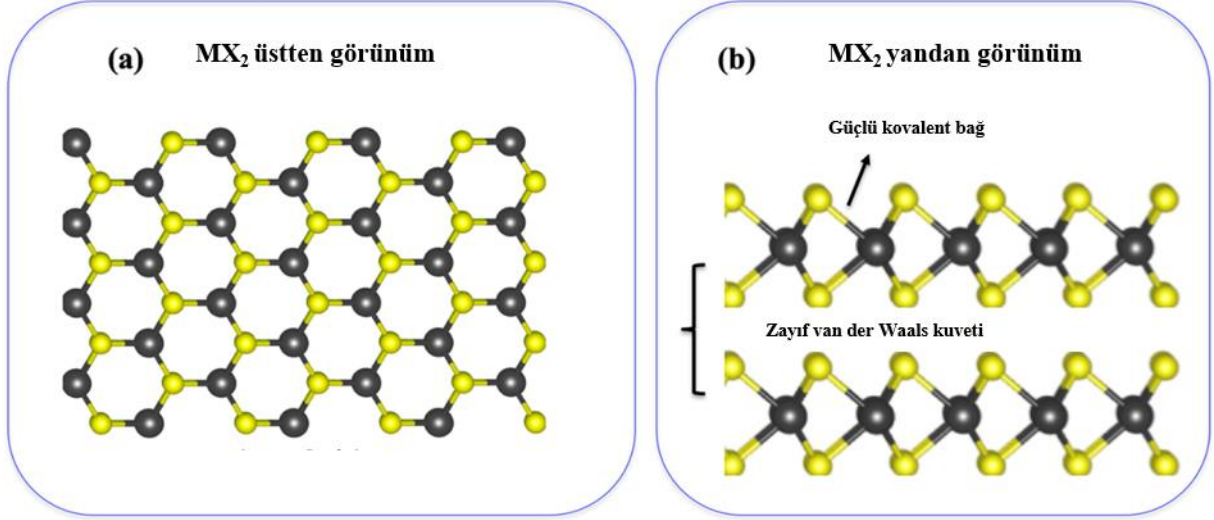
|                       |    |         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |     |     |    |
|-----------------------|----|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|-----|-----|----|
| <b>MX<sub>2</sub></b> |    |         |    |    |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

**Şekil 2.1.** TMD elementlerinin öne çıkarıldığı periyodik tablo.

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

TMD malzemeler genel olarak MX<sub>2</sub> kimyasal formülü ile tanımlanabilir. Bu formülde M, geçiş metalleri grubunu temsil ederken, X ise bir kalkojen elementi olan kükürt (S), selenyum (Se) veya teleryum (Te) olarak yer almaktadır. M elementi, periyodik tablonun IVB (Ti, Zr, Hf), VB (V, Nb, Ta), VIB (Mo, W), VIIB (Re) ve XB (Pd, Pt) gruplarında bulunan çeşitli geçiş metallerini temsil etmektedir. İlgili geçiş metalleri ve kalkojen elementlerinin periyodik tablodaki konumları Şekil 2.1’de görsel olarak işaretlenmiş şekilde sunulmuştur. TMD yapıları, karakteristik olarak sandviç benzeri bir atomik düzene sahiptir. Bu yapıda bir geçiş metali katmanı, iki kalkojen katmanı arasında yer alır ve bu dizilim X–M–X şeklinde tanımlanmaktadır (Yu vd., 2020). Başka bir ifadeyle, kalkojen atomları geçiş metali atomlarını yukarıdan ve aşağıdan çevreleyerek üç katmanlı bir yapı oluşturur. Bu yapı, TMD’lerin iki boyutlu malzeme sınıfında yer almasını sağlar ve onların katmanlar arası zayıf van der Waals (vdW) etkileşimleriyle kolayca ayrılabilir olmasına olanak tanımaktadır (Yu vd., 2020). Ayrıca, Şekil 2.2’de hem MX<sub>2</sub> yapısının üstten görünümü hem de yan görünümü şematik olarak

sunulmuştur. Üstten bakıldığında altıgen simetri sergileyen bu yapılar, yan görünümde ise üç katmanlı düzlemlili bir yapı ortaya koymaktadır. Bu düzen, TMD'lere özgü mekanik, elektronik ve katalitik özelliklerin temelini oluşturmaktadır. Farklı geçiş metalleri ve kalkojenlerin kombinasyonu ile çok çeşitli TMD türevleri sentezlenebilir ve bu da onları geniş bir uygulama yelpazesi için potansiyel adaylar haline getirmektedir.



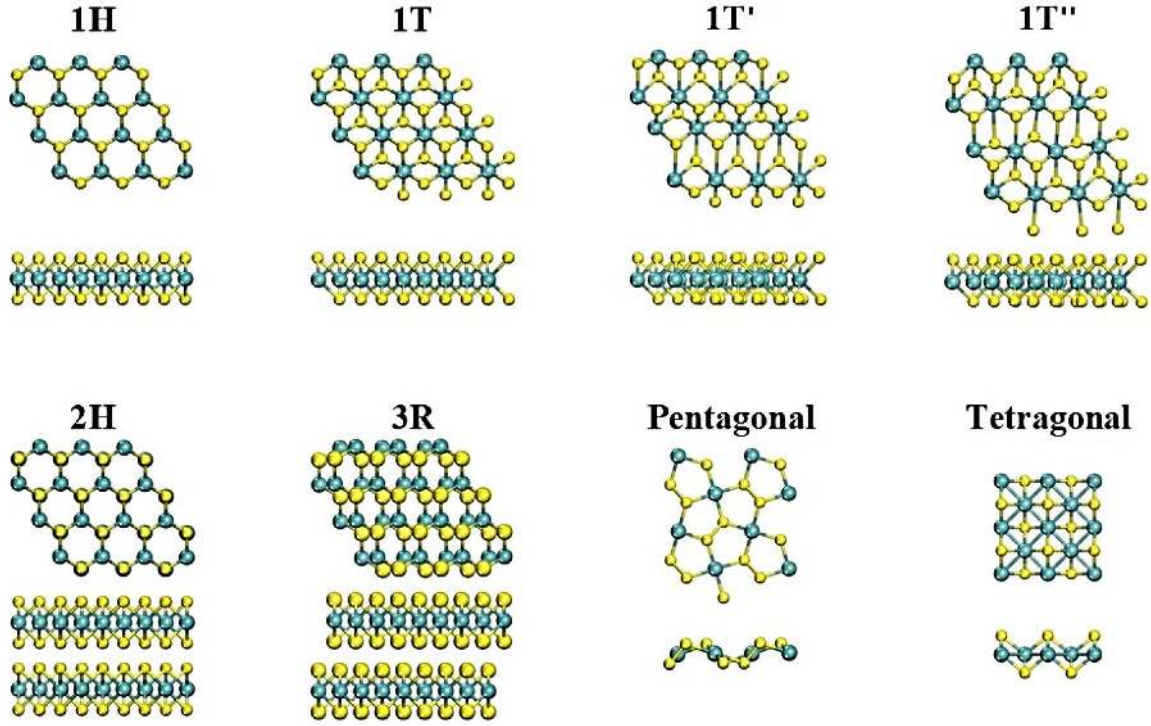
**Şekil 2.2.**  $MX_2$ 'nin üstten görünümü ve yan görünümü.

**Kaynak:** (Ghatak vd., 2020).

Geçiş metali ve kalkojen atomlarının farklı katman dizilimleri, TMD'ler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu etki, TMD'lerin sergilediği temel kristal fazları belirlemektedir. TMD'ler genellikle 1T, 2H ve 3R fazlarını (Şekil 2.3) sergilemektedir (Chia vd., 2015). Bunlara ek olarak, bazı TMD'ler 1H, beşgensel (pentagonal) ve dörtgensel (tetragonal) fazlar gibi alternatif yapılar da gösterebilirler (Şekil 2.3). 1H fazı, metal atomlarının trigonal prizmatik düzenle yer aldığı hegzagonal simetrik bir yapıya sahiptir. Bu fazda metal atomları, genellikle üç komşu kalkojen atomu ile bağ kurarak stabil bir yapı oluşturur.

Öte yandan, 1T fazı, metalik özellikler gösteren bir yapıdır ve tetragonal simetriye sahip olup, metal atomu oktahedral bir dizilim sergilemektedir. 1T fazı, 1H fazından farklı olarak, üstteki X katmanının  $60^\circ$  döndürülmesiyle ortaya çıkar. Bu yapısal değişim, TMD'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli farklılıklara yol açmaktadır. Ancak, ideal 1T fazının yanı sıra, bozulmuş fazlar da mevcuttur; bunlar arasında 1T' ve 1T'' gibi fazlar bulunmaktadır. Örneğin,  $MoS_2$ 'de 1T fazı, daha düşük enerjiye sahip olan ve termodinamik kararlılığı artıran 1T' veya 1T'' fazlarına dönüşebilir. Buna ek olarak  $MoTe_2$ ,  $ReS_2$  ve  $ReSe_2$  gibi bazı TMD'lerde gözlemlenen 1T' fazı, oktahedral bir yapı göstermektedir ve bu fazlar bozulmuş oktahedral fazlar olarak tanımlanmaktadır (Kim vd., 2023).

Bu çeşitlilik, farklı faz yapılarının ve bileşimlerin, iki boyutlu TMD'lere birçok fonksiyonel özellik kazandırarak onları çeşitli katalitik uygulamalar için son derece uygun hale getirmektedir. Son olarak, 1H fazındaki birkaç katmanlı TMD'lerin üst üste dizilmesi, z-yönünde farklı tabaka dizilimlerine yol açarak 2H ve 3R gibi yeni yapıları oluşturabilir. Bu yapıların ortaya çıkışı, TMD'lerin yine çok katmanlı yapılarına bağlı olarak kristalin yeni fiziksel ve kimyasal özellikler kazanmasına neden olabilir.

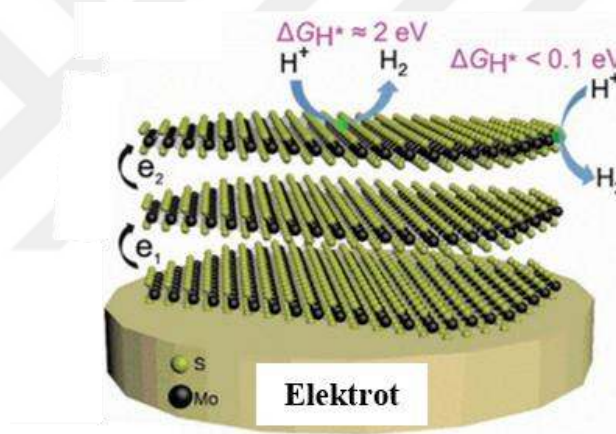


**Şekil 2.3.** 1H, 1T, 1T', 1T'', 2H, 3R, pentagonal ve tetragonal fazlarına ait atomik modeller.

**Kaynak:** (Yang vd., 2024).

Özet olarak, kristalin yapıya ve atomik düzene bağlı olarak 1T, 2H ve 3R fazları olmak üzere genellikle üç farklı polimorfik form oluşmaktadır. Buradaki sayılar, kristalin birim hücrelerinde yer alan X-M-X katmanlarının sayısını ifade eder. Yani bu terimler, yapının atomik düzeydeki istiflenme biçimini tanımlamaktadır. TMD'lerin bu farklı fazları, onların fiziksel ve elektronik özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Örneğin, grup 5 elementlerini içeren TMD'ler genellikle 1T veya 2H fazında bulunabilirken grup 4, 7 ve 10 elementleri içeren TMD'ler çoğunlukla 1T fazını tercih etmektedir. Öte yandan, grup 6 elementlerinden oluşan TMD'ler ise genellikle 2H fazında daha karardır (Tsai vd., 2014). Elektronik özellikler açısından bakıldığında, grup 4 ve 5 TMD'leri çoğunlukla metalik özellik gösterirken, grup 6, 7 ve 10 TMD'leri ise genellikle yarı iletken karakterdedir. Bu faz farklılıkları ve elektronik özellikler, TMD'leri hem temel malzeme bilimi araştırmaları hem de elektronik, fotonik ve elektrokataliz gibi uygulamalar için oldukça esnek ve ilgi çekici kılmaktadır (Tsai vd., 2015).

Metalik ve yarı iletken özellik gösteren TMD'lerin HER üzerindeki katalitik aktiviteleri ve bu sürece ilişkin mekanizmaları arasında farklılıklar bulunmaktadır. Özellikle 1H/2H fazına sahip TMD'lerde (örneğin  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  ve  $\text{WSe}_2$ ) yapının bazal düzlemleri genellikle HER için katalitik olarak inert kabul edilmektedir. Bunun nedeni, bu düzlemlerde hidrojen adsorpsiyonunun serbest enerji değişiminin ( $\Delta G_{\text{H}^*}$ ) yaklaşık olarak +2 eV gibi yüksek ve yukarı yönlü bir değere sahip olmasıdır. Bu yüksek değer, hidrojenin yüzeye adsorbe edilmesini ve dolayısıyla reaksiyonun başlamasını zorlaştırmaktadır (Tsai vd., 2014). Buna karşılık, aynı TMD'lerin kenar bölgeleri, özellikle metalik karaktere sahip olanlar, çok daha düşük  $\Delta G_{\text{H}^*}$  değerleri göstererek HER için termodinamik olarak daha uygun hale gelmektedir. Örneğin, 2H fazındaki  $\text{MoS}_2$ 'nin kenar bölgelerinde  $\Delta G_{\text{H}^*}$  değeri yaklaşık olarak 0,08 eV civarındadır. Bu değer, teorik olarak Pt'ye yakın olup, reaksiyonun gerçekleşmesi için termo-nötr bir durum sağlar (Hinnemann vd., 2005). Bu durum, TMD'lerin HER uygulamalarındaki oldukça üstün potansiyelini ortaya koymaktadır.



**Şekil 2.4.** Çok katmanlı 2H- $\text{MoS}_2$ 'de elektron sıçraması ve bazal düzlem ile kenar bölgelerdeki  $\Delta G_{\text{H}^*}$  değerleri.

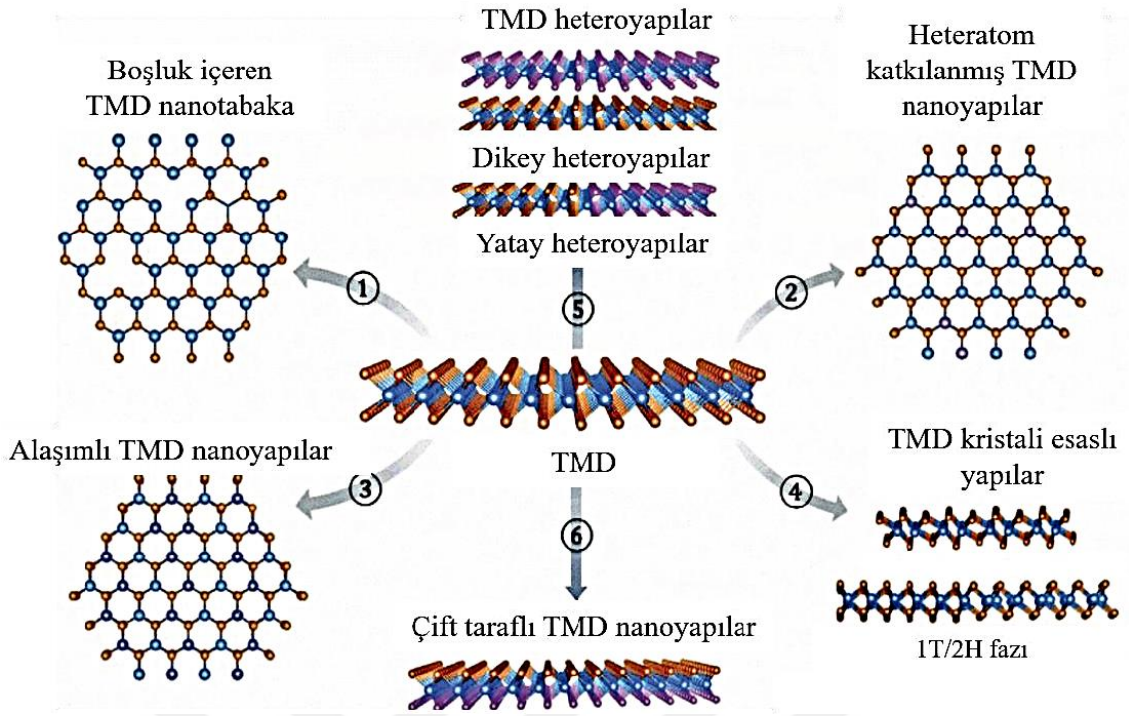
**Kaynak:** (Yang vd., 2024).

Kısa bir özetle belirtmek gerekirse, TMD'lerin metalik kenar bölgeleri, yaklaşık 0 eV olan  $\Delta G_{\text{H}^*}$  değerleriyle HER açısından son derece uygundur. Dahası, bazı TMD'lerin metalik bazal düzlemleri de belirli koşullar altında HER için kullanılabilir hale gelmektedir. Örneğin, 1T fazındaki  $\text{MoS}_2$  ve 2H fazındaki  $\text{NbS}_2$ 'nin bazal düzlemlerinde  $\Delta G_{\text{H}^*}$  değeri ~0,12 eV seviyesindedir ve bu değerler, onların HER için potansiyel adaylar olduğunu göstermektedir (Tsai vd., 2014). Ayrıca, bazı geçiş metali sülfürlerin (örneğin, 1T- $\text{VS}_2$ ) sulu ortamda kimyasal kararlılığı düşük olmasına rağmen,  $\Delta G_{\text{H}^*}$  değerlerinin yaklaşık 0,05 eV gibi oldukça umut verici değerlere ulaşabildikleri gösterilmiştir. Bu da onların gelecekte HER uygulamalarında kullanılabilirliğini artırmaktadır (Tsai vd., 2015).

Bununla birlikte, tüm bu teorik veriler ışığında, 2010 yılından önce TMD'lerin deneysel olarak HER performansı sınırlı kalmıştır. Bu sınırlı performansın başlıca iki önemli nedeni bulunmaktadır. İlk olarak, katalitik olarak aktif kenar bölgelerinin miktarının oldukça az olması, HER katalizörünün etkinliğini büyük ölçüde kısıtlamaktadır. İkinci olarak ise, çoğu TMD'nin düşük elektrik iletkenliğine sahip olması, bu malzemelerin reaksiyon sürecindeki verimliliğini düşürmüştür. Örneğin, çok katmanlı 2H-MoS<sub>2</sub> yapılarında her ilave katmanın, HER'in katalitik aktivitesini azalttığı bildirilmektedir (Yu vd., 2014). Bu durum, aktif yüzey alanının azalması ve elektrik iletiminin zayıflamasıyla ilişkilidir. Ancak bu sınırlamaların iyi anlaşılmasıyla birlikte araştırmacılar, TMD'lerin elektronik yapılarını ve kimyasal özelliklerini mühendislik yaklaşımlarıyla optimize ederek, HER için katalitik performanslarını iyileştirmeye yönelik çeşitli stratejiler geliştirmiştir. Aşağıda aktarılabilecek olan bu yöntemler, TMD bazlı katalizörlerin yeşil hidrojen üretimi için uygulanabilirliğini artırmaya yönelik umut verici bir vizyon sunmaktadır.

## **2.2. Yüksek HER Performansı için TMD'lerin Yapısal Modifikasyonları**

Son yıllarda, TMD malzemelerinin katalitik özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik olan bilimsel ilgi önemli ölçüde artmıştır. Özellikle katalitik olarak aktif bölgelerin tanımlanması, reaksiyonun kinetik olarak sınırlayıcı adımlarının anlaşılması ve TMD'lerin kimyasal ile yapısal özelliklerinin kontrolünün öneminin kavranmasıyla daha da ilgi odağı haline gelmiştir. Bu bağlamda, söz konusu malzemelerin katalitik performanslarını iyileştirmek amacıyla çeşitli yapısal ve kimyasal modifikasyon stratejileri geliştirilmiştir. Bu stratejiler arasında fazların kontrolü, heteroyapıların oluşturulması, kimyasal katkılama, kusurların kontrolü ve bu yaklaşımların kombinasyonları yer almaktadır (Şekil 2.5).



**Şekil 2.5.** Katalitik performansın iyileştirilmesi için benimsenen bazı stratejiler.  
**Kaynak:** (Zhang vd., 2018).

Bu yapısal mühendislik stratejilerinin ayrıntılarına geçmeden önce, HER katalizörü bağlamında çok katmanlı TMD'lerin son yıllarda kullanımına ilişkin literatürdeki temel gelişmelerin kısaca gözden geçirilmesi yerinde olacaktır. Söz konusu süreçte, TMD temelli katalizörlerin elektrokimyasal performanslarını iyileştirmeye yönelik çeşitli yapısal ve morfolojik stratejiler geliştirilmiştir. Literatürde öne çıkan bu yaklaşımlar temel olarak üç ana başlık altında toplanabilir. İlk olarak, nanoyapılı ve amorf fazlara sahip TMD'lerin sentezlenmesi, aktif yüzey alanının artırılması ve yeni katalitik yüzeylerin ortaya çıkarılması açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır (Lau vd., 2012). Bu tür yapılar, yük taşınımı açısından bazı dezavantajlara sahip olsalar da, yüksek miktarda aktif bölgelere sahip olması sayesinde önemli katalitik performanslar sergileyebilmektedir. İkinci olarak, kenar bölgeleri açığa çıkaracak şekilde hazırlanmış TMD yapılarının geliştirilmesi, bu malzemelerin özellikle kenar bölgelerinin bazal düzlemlere kıyasla daha yüksek katalitik aktivite göstermesi nedeniyle oldukça etkili bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır. Üçüncü strateji ise, üç boyutlu gözenekli TMD yapıların tasarlanmasıdır (Kibsgaard vd., 2012). Bu yapılar, yüksek yüzey alanı özellikleriyle katalitik reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkileyebilmektedir. Bu üç yaklaşım, çok katmanlı TMD'lerin HER performansını iyileştirmeye yönelik olarak literatürde en yaygın şekilde benimsenmiş temel yöntemler olarak dikkat çekmektedir.

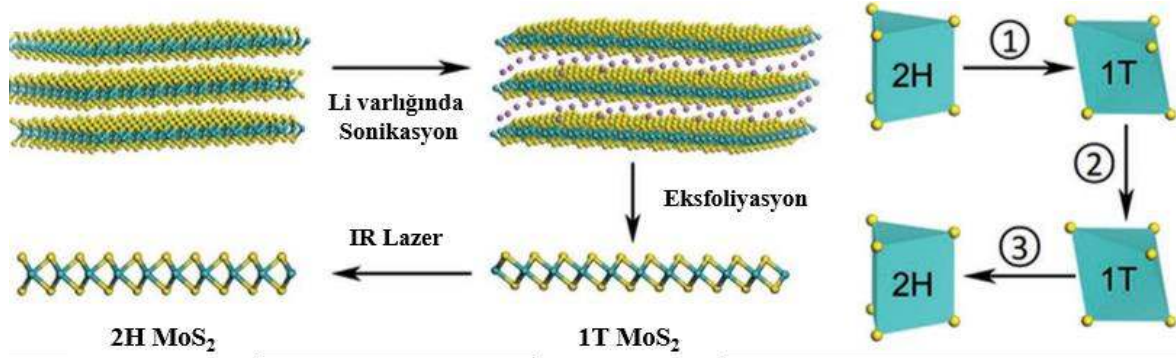
TMD nanotabakalarının oluşturulması, katalitik açıdan aktif kenar alanlarının yüzey oranını artırarak teorik olarak fayda sağlasa da, çok katmanlı yapıların doğası gereği zayıf elektron iletkenliği nedeniyle elde edilen genel katalitik performans halen sınırlı kalmaktadır. Bununla birlikte, amorf fazlı TMD’lerde yük taşıma kapasitesinin nispeten zayıf olmasına rağmen, aktif yüzey alanının belirgin biçimde arttığı ve bazı örneklerin son derece başarılı katalitik sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir (Ge vd., 2014). Bu tür amorf yapılar, yakın zamanda geliştirilen iki boyutlu TMD sistemleriyle kıyaslanabilir düzeyde performans sergileyebilmektedir. Ancak, bu yapıların amorf doğasından kaynaklanan düşük yapısal stabilite gibi zorlukları halen tam anlamıyla çözülememiştir.

Ek olarak, hem kenar bölgeleri düzenlenmiş hem de gözenekli yapılara sahip TMD’ler de katalitik etkinliği artırmak amacıyla araştırılmıştır. Bu yapılar, katmanlar arası mesafeyi artırmak ve kristal yapı üzerine mekanik gerilme uygulamak gibi yöntemlerle daha da optimize edilmiştir (Kibsgaard vd., 2012). Ancak, bu tür düzenlemelere rağmen genel katalitik performans halen istenilen düzeye ulaşamamıştır. Bu stratejilerin etkinliğini sınırlayan başlıca teknik engeller, üç boyutlu yapıların iç bölgelerindeki düzlemlerin katalitik olarak inaktif kalması ve kenar bölgelerdeki zayıf yük taşıma kapasitesidir. Tüm bu sınırlamaların aksine, az katmanlı veya genel olarak nanotabaka formundaki TMD yapılar, yüksek yüzey alanı/hacim oranları ve gelişmiş yük taşıma kabiliyetleri sayesinde oldukça üstün katalitik performans potansiyeli sergilemektedir. Bu tür yapılar, hidrojen oluşum reaksiyonunu desteklemek üzere geliştirilecek farklı stratejiler için uygun birer platform olarak değerlendirilmekte olup, bu stratejilere aşağıda ayrıntılı biçimde değinilmektedir.

### **2.2.1. Fazların Kontrolü**

Daha önce de belirtildiği üzere TMD’ler, kendilerine özgü katmanlı yapılarıyla dikkat çeken iki boyutlu malzemelerdir ve 1H, 1T ve 1T’ gibi üç farklı kristal fazdan birinde bulunabilir. Bu fazların her biri, farklı elektronik özelliklere ve katalitik aktivitelere sahiptir. Örneğin, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> ve WSe<sub>2</sub> gibi yaygın TMD bileşiklerinin termodinamik olarak en kararlı formu 1H veya 2H fazıdır. Bu fazlar yarı iletken karaktere sahip olup, düşük elektriksel iletkenlik göstermeleri nedeniyle elektrokatalitik uygulamalarda sınırlı etkiye sahiptir. Ancak bu malzemelerin uygun yöntemlerle kimyasal veya fiziksel olarak yeniden düzenlenmesi sonucunda 1T fazına, yani metalik yapıya dönüştürülmeleri mümkündür. 1T fazına olan bu dönüşüm, sadece daha yüksek elektriksel iletkenlik sağlamakla kalmaz, aynı zamanda yeni katalitik olarak aktif alanların ortaya çıkmasına da olanak tanır. Kuramsal hesaplamalar, özellikle MoS<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub>, VS<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> ve TiS<sub>2</sub> gibi bazı TMD’lerin 1T fazında, bazal

düzlemlerinin HER açısından katalitik olarak aktif olduğunu ortaya koymaktadır. Buna karşın, aynı bileşiklerin 1H veya 2H fazlarında bulunan bazal düzlemler, serbest enerji değişimindeki yüksek  $\Delta G_{H^*}$  değeri nedeniyle genellikle katalitik olarak inert kabul edilmektedir (Tsai vd., 2014).



**Şekil 2.6.** Lityumla eksfoliyasyon ve IR lazer işlemi vasıtasıyla tabakalar halindeki 2H MoS<sub>2</sub>'nin hazırlanmasına yönelik reaksiyon şeması.

**Kaynak:** (Wu vd., 2022).

2013 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, kimyasal eksfoliyasyon yöntemi kullanılarak sentezlenen WS<sub>2</sub> tabakalarının HER performansı detaylı şekilde raporlanmıştır (Voiry vd., 2013). Yapılan elektrokimyasal testler, 1H fazındaki WS<sub>2</sub> ince filmlerinin 150–200 mV aralığında başlangıç aşırı potansiyellerine ve yüksek değerlere ulaşan Tafel eğimlerine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Çalışmada ayrıca, 1H fazına kıyasla daha iletken olan 1T fazının oranı arttırıldığında, HER performansında önemli ölçüde iyileşme gözlemlenmiştir. Özellikle farklı WS<sub>2</sub> örnekleri arasında karşılaştırma yapıldığında, 1T fazındaki tek tabakalı WS<sub>2</sub>'nin yüksek katalitik performansı sergilediği görülmüştür. Bu örnekler, iR düzeltmesi öncesinde 60 mV dec<sup>-1</sup>, düzeltme sonrası ise 55 mV dec<sup>-1</sup>'lik düşük Tafel eğimi ile dikkat çekmiş; ayrıca yaklaşık 80–100 mV başlangıç aşırı potansiyeli değerleriyle yüksek kinetik etkinlik göstermiştir (Voiry vd., 2013). Bu bulgular, WS<sub>2</sub>'nin faz dönüşümüne dayalı çalışmaların, HER üzerinde performans artırıcı bir unsur olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Diğer taraftan farklı boyutlara sahip tek tabakalı 1H WS<sub>2</sub>'nin performansı da incelenmiştir. Bu yapılar, 102–104 mV dec<sup>-1</sup> Tafel eğimi ve 6.31–17.78  $\mu\text{A cm}^{-2}$  akım yoğunluğu ( $j_0$ ) değerleri ile yüksek performans göstermiştir. Elde edilen  $j_0$  değerlerinin, 1T WS<sub>2</sub> nanotabakaları ile karşılaştırılabilir düzeyde olduğu gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen bir başka çalışmada, 1T fazının HER üzerindeki olumlu etkisi, LiBH<sub>4</sub> ile eksfoliye edilen 1T MoS<sub>2</sub> nanotabakalarında da görülmüştür. Bu nanotabakalar, yaklaşık 1  $\mu\text{m}$  boyuta ve %80'in üzerinde

1T faz içeriğine sahiptir (Voiry vd., 2013). Bu çalışmada 1T MoS<sub>2</sub>'nin yüksek performansının, 1H MoS<sub>2</sub>'de bazal düzlemin düşük  $\Delta G_{H^*}$  ( $\sim 0.12$  eV) değerinden kaynaklandığı tartışılmıştır. Faz mühendisliği ile kenar bölge zenginleştirme stratejilerinin birleştirilmesi, küçük boyutlu 1T MoS<sub>2</sub> tabakalarının sentezini mümkün kılmıştır. 2017 yılındaki bir başka çalışmada 100–200 nm boyutlarında %70'in üzerinde 1T faz içeriğine sahip nanotabakalar üretilmiştir. Bu katalizör, 42.7 mV dec<sup>-1</sup> Tafel eğimi ve 156 mV başlangıç aşırı potansiyeli ile önceki örneklerle kıyasla daha düşük bir performans sergilemiş, bu durum düşük 1T:1H faz oranı ve çok katmanlı yapıların varlığı ile açıklanmıştır (Li vd., 2017). Buna rağmen bu performans, birçok 1H MoS<sub>2</sub> malzemesine kıyasla kayda değer bir iyileşme sunmuştur.

Diğer yandan, HER performansını daha da artırmak amacıyla solvotermal bir yöntem kullanarak dikey olarak hizalı 1T WS<sub>2</sub> tabakaları üretilmiştir. %70 1T faz içeriğine ve birkaç mikrometrelik yanal boyutlara sahip bu yapıların, oldukça düşük Tafel eğimi ve başlangıç aşırı potansiyeli ile yüksek performans gösterdiği bildirilmiştir (He vd., 2018). Buna karşın, camı karbon elektrot üzerine yatay olarak sentezlenmiş 1T WS<sub>2</sub> tabakaları daha düşük bir performans sergilemiştir. Bu fark, bazal düzlemin daha etkin şekilde açığa çıkmasıyla açıklanmıştır. Bu gözlemler, 1T fazındaki TMD'lerde bazal düzlemlerin de katalitik olarak aktif hale gelebileceğini göstermektedir.

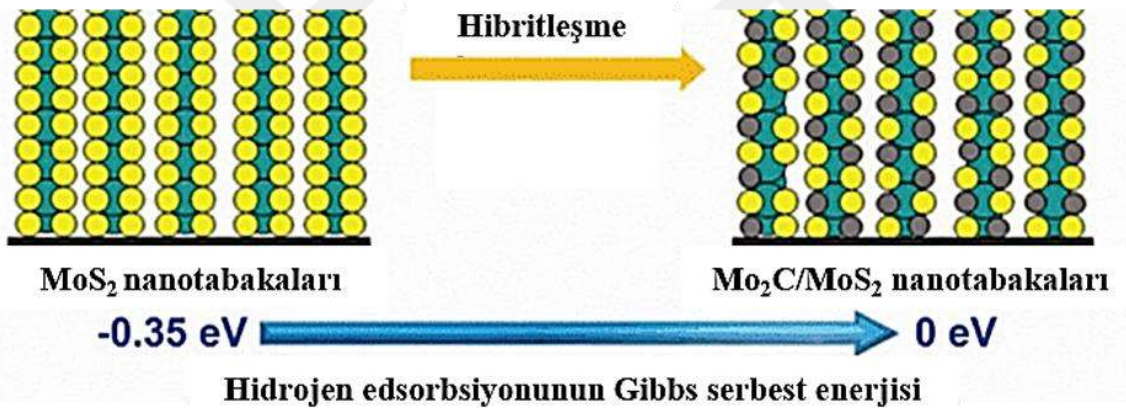
Diğer bir çalışmada, interkalasyon temelli bir yöntem kullanarak çeşitli TMD nanodotları (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, Mo<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub> ve MoSSe) sentezlemişlerdir. Elde edilen bu nanodotlar, 5 nm'nin altında boyutlara sahip olup, %67 ila %80 arasında değişen oranlarda 1T faz içeriği göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda, bu nanodotların Tafel eğimleri 40 ile 63 mV dec<sup>-1</sup> aralığında ölçülmüş ve özellikle MoSSe numunesi, içerisindeki selenyum boşlukları nedeniyle en düşük Tafel eğimini sergilemiştir. Dikkat çekici bir şekilde, bu 1T fazındaki nanomalzemelerin Tafel eğimleri, yalnızca 1H fazındaki karşılıklarına kıyasla değil, aynı zamanda daha büyük boyutlu 1T TMD'lere göre de daha düşük bulunmuştur (Lin vd., 2016).

Tüm bu avantajların yanı sıra faz mühendisliği kapsamında dikkat çeken temel sorunlardan biri, 1T ve 1T' fazlarının net bir şekilde ayırt edilememesidir. Bu iki faz, benzer kristal yapıya sahip olmalarına rağmen, oldukça farklı elektronik özellikler sergilemekte ve dolayısıyla HER mekanizmalarında farklılık yaratmaktadır. Bu çerçevede, 1T' fazındaki WSe<sub>2</sub>'nin çeşitli altlıklar üzerinde sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir (Sokolikova vd., 2019). Elde edilen 1T' WSe<sub>2</sub> yapıları, oldukça düşük bir kütle yükleme miktarı olan 40  $\mu\text{g cm}^{-2}$  koşullarında dahi 150 mV dec<sup>-1</sup> Tafel eğimi ile dikkat çekici bir HER performansı sergilemiştir.

Ancak, bu yapılar ısı ile termodinamik olarak daha kararlı olan 1H/2H fazlarına dönüştürüldüğünde, Tafel eğimi belirgin biçimde artarak  $232 \text{ mV dec}^{-1}$  seviyesine ulaşmıştır. Bu bulgular, faz dönüşümlerinin katalitik etkinlik üzerindeki kritik etkisini ortaya koymakta ve faz mühendisliğinin doğru uygulandığında HER performansını önemli ölçüde iyileştirebileceğini göstermektedir.

### 2.2.2. Hibrit Yapılar

Tam anlamıyla element doygunluğu sağlamaya yönelik stratejiler yerine, TMD'ler ile yardımcı katalizörlerin hibrit yapılar halinde birleştirilmesi, HER açısından uygulanabilir ve etkili bir yaklaşım olarak öne çıkan bir başka stratejidir. Yapılan çalışmalar, TMD katmanlarının farklı fazlara dönüşüm potansiyelini ortaya koymuştur. Örneğin,  $\text{MoS}_2$ 'nin karbon ve azot ortamlarında  $\text{MoC}_x$  ve  $\text{MoN}_x$  gibi karbür ve nitrür türevlerine dönüşebildiği gösterilmiştir (Zhao vd., 2017). Şekil 2.7'de şematik olarak hibrit nanotabakaların görünümü verilmiştir.



Şekil 2.7. Mo<sub>2</sub>C/MoS<sub>2</sub> hibrit nanotabakalarının şematik görünümü.

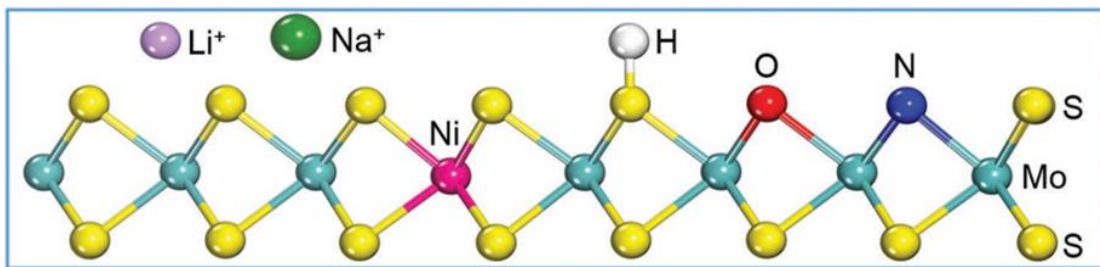
Kaynak: (Zhao vd., 2017).

Hibrit yapıların elektron bant yapısı Pt ile benzer olup, bu durum HER etkinliğini önemli ölçüde artırmaktadır. Bu yaklaşımın başarılı bir örneği, MoS<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>C hibrit nanotabakalarında gösterilmiştir. Ortalama kalınlığı yaklaşık 9 nm olan bu yapılar, Mo<sub>2</sub>C ve MoS<sub>2</sub> katmanları içerisinde S ve C atomlarının karışımını içermektedir (Zhao vd., 2017). Kuramsal hesaplamalar, Mo-S-C arayüzlerinde  $\Delta G_{H^*}$  değerinin sıfıra oldukça yakın olduğunu ve bu nedenle HER için yüksek katalitik performans sergilediğini göstermektedir. Benzer şekilde, MoS<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>C yapılarının N katkılı karbon nanotüpler (CNT'ler) üzerindeki uygulamaları da benzer katalitik özellikler katmıştır (Zhang vd., 2014). Dolayısıyla hibrit yapılar çoğu zaman saf fazlardan veya fiziksel karışımlardan daha yüksek performans göstermektedir.

Gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MoS}_2$  yapılarda, hidrojen üretiminin hızlandığını bildirmiştir. Ayrıca, gerçekleştirilen bazı kuramsal çalışmalarda,  $\text{Mo}_2\text{N}$  ve  $\text{MoS}_2$  arayüzeyleri arasında oluşan elektrik alanın yük taşıma süreçleri hızlandırılarak HER verimliliğini artırdığı gösterilmiştir. Yük transferi konusu,  $\text{Ag}_2\text{N}/\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoO}_2/\text{MoS}_2$  gibi diğer nanokompozit hibritlerde de dikkate alınarak benzer şekillerde değerlendirilmiştir (Solomon vd., 2019).

### 2.2.3. Kimyasal Katkılama

Şimdiye dek tartışılan stratejiler, büyük oranda TMD'lerin elektriksel iletkenlikleri ve kenar yapılarının modifikasyonu üzerine odaklanmıştır. Ancak, TMD yapısındaki geçiş metali ya da kalkojen elementlerinin kısmi yer değiştirmesi yoluyla gerçekleştirilen kimyasal katkılama, HER performansında belirgin iyileştirmeler sağlayabilir. Bu katkılama yaklaşımları, yeni kimyasal bileşimler, bant yapıları ve kafes gerilimi modifikasyonları sunarak, HER için daha optimize edilmiş aktif bölgelerin elde edilmesine olanak tanımaktadır. Pt, Co, Fe, Ni, O, C, S ve Se gibi çeşitli elementlerle gerçekleştirilen katkılama işlemleri, TMD'lerin elektronik yapılarını etkili biçimde değiştirerek katalitik aktivitelerini önemli ölçüde artırabilmektedir (Deng vd., 2015; Shifa vd., 2017). Bu bağlamda dış atomlar, katkılama mekanizmasına ve yapının kararlılığına bağlı olarak, bazal düzlem veya kenar bölgelerinde metal ya da kalkojen atomlarıyla yer değiştirebilir ya da bunlara bağlanabilir. Bu kimyasal modifikasyonlar, özellikle  $\Delta G_{\text{H}^*}$  değerinin ayarlanmasına olanak sağlayarak HER etkinliğini artırır. Ayrıca, katkılama atomları yeni aktif bölgeler oluşturabilir ve elektriksel iletkenliği geliştirerek yük taşınımını kolaylaştırabilmektedir (Xie vd., 2013).



**Şekil 2.8.** Çeşitli iyon ve atomların  $\text{MoS}_2$  katmanlarına/üzerine katkılanmasının şematik görünümü.

**Kaynak:** (Guan ve Han, 2016).

Bu kapsamda metal atomu ile katkılama, HER açısından kritik bir parametre olan  $\Delta G_{\text{H}^*}$  değerini ayarlama en sık başvurulmuş stratejilerden biridir. Kuramsal hesaplamalar, Mo yerine V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, W ve Re elementleri ile yapılan katkılama çalışmalarının, 1T- $\text{MoS}_2$ 'nin  $\Delta G_{\text{H}^*}$  değerinde kayma oluşturduğunu ortaya koymuştur (Tang ve Jiang, 2016).

1T fazındaki TMD'lerin yüzeyleri yüksek reaktiviteye sahip olduğundan bu tür fazlara katkılar teknik olarak zordur. Öte yandan, 2H/1H fazlar nispeten inert yüzeylere sahip oldukları için katkılama işlemi daha da güçleşmektedir (Voiry vd., 2015). Gerçekleştirilen diğer çalışmalar, özellikle MoS<sub>2</sub>'nin kenar bölgelerindeki S boşluklarının ve aktif yüzeylerinin katkılama için tercih edildiğini ve bu bölgelerin kimyasal olarak daha kararlı hale getirilerek HER etkinliğinin artırılabilirdiğini göstermektedir (Voiry vd., 2015). Yayımlanan bir başka çalışmada amorf MoS<sub>3</sub> üzerinde elektrokimyasal yöntemlerle Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn gibi çeşitli metallerle katkılama işlemi gerçekleştirmiştir (Merki vd., 2015). Burada, katkılanmış amorf MoS<sub>3</sub> filmleri 171–203 mV başlangıç aşırı potansiyeli ve 86 mV dec<sup>-1</sup> Tafel eğimi sergilemiştir. Fe, Co ve Ni katkı metalleri, elde edilen akım yoğunluğu değerini önemli ölçüde artırarak içsel katalitik aktiviteyi iyileştirmiştir.

Diğer yandan, solvotermal yöntemle Fe, Co, Ni ve Ag ile katkılanmış MoS<sub>2</sub> nanotabakaların üretildiği bir çalışmada mevcuttur. Katkılanmamış MoS<sub>2</sub> nanotabakaları 300 mV başlangıç potansiyeli ve 94 mV dec<sup>-1</sup> Tafel eğimi sunarken, Co katkılanmış numuneler daha düşük başlangıç potansiyeli göstererek belirgin bir iyileşme sağlamıştır. Benzer şekilde, Co katkılanmış 2D MoSe<sub>2</sub>/CoMoSe<sub>2</sub> heteroyapıları geliştirerek HER performansında dikkate değer artışlar elde etmişlerdir (Chen vd., 2017).

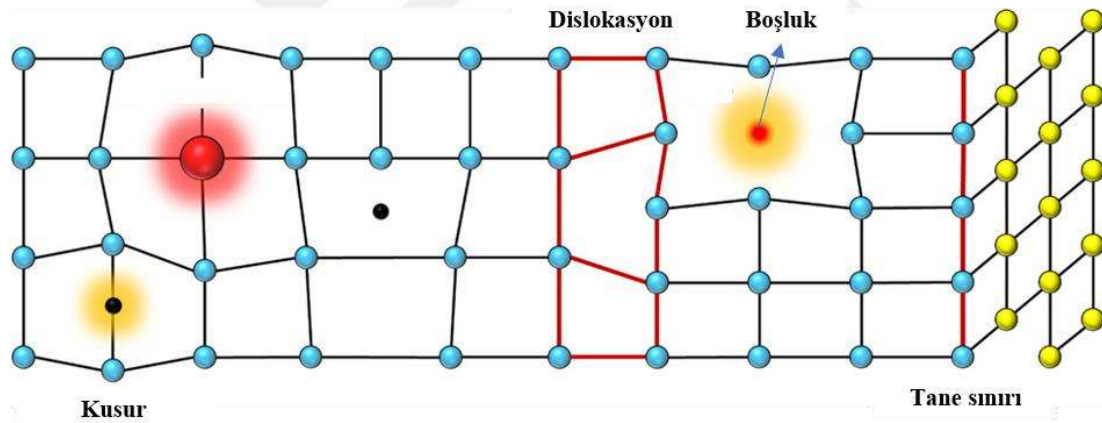
Geçiş metallerinin yanı sıra yarı metallerle yapılan katkılar, HER katalitik performansı artırma potansiyeli taşıyan başka bir araştırma alanı olmuştur. Kuramsal hesaplamalar fosfor katkılanmanın, kükürt atomlarıyla yer değiştirme sonucu, yeni aktif bölgeler oluşturabileceğini ve HER'i iyileştirebileceğini önermektedir (Liu vd., 2017). Benzer şekilde fosfor katkılanmış MoS<sub>2</sub> üzerindeki diğer deneysel çalışmalar da HER performansındaki iyileşmeyi desteklemiştir. Bu konudaki bir çalışmada, azot katkılanmasının (S atomlarıyla yer değiştirme) bazal düzlemde  $\Delta G_{H^*}$  değerini azalttığı, ancak azot atomunun pasif olduğu belirtmiştir. Bu çalışmada azot katkılı MoS<sub>2</sub> nanotabakaları, 45 mV dec<sup>-1</sup> Tafel eğimi ve 168 mV'luk düşük bir başlangıç potansiyeli göstererek saf MoS<sub>2</sub>'ye kıyasla önemli bir performans iyileşmesi sergilemiştir (Liv d., 2017).

Diğer yandan, selenyum katkılanmış MoS<sub>2</sub> nanotabakalarının HER performansı da incelemiş ve bu malzemede 55 mV dec<sup>-1</sup>'lik bir Tafel eğimi ve 140 mV'luk bir başlangıç potansiyeli ölçülmüştür. Selenyum katkılı MoS<sub>2</sub>, katkılanmamış MoS<sub>2</sub> nanotabakalarına kıyasla çok daha yüksek performans göstermiştir (Ren vd., 2015). Bu çalışmanın yanı sıra S-Mo-Se tabakaları CVD yöntemiyle hazırlanmıştır. Yapılan elektrokimyasal ölçümler, MoSe<sub>2</sub> yapısından Se-Mo-S yapısına doğru gidildikçe HER performansının önemli ölçüde iyileştiğini

göstermiştir. HER performansındaki gözlemlenen iyileşme, TMD'lerin yüzeyindeki S veya Se boşluklarının varlığına bağlanmaktadır (Zhang vd., 2017). Sonuçta Se-Mo-S'nin, daha az yüzey boşluğu ile verimli ve stabil HER için daha umut verici olduğunu göstermektedir. Ancak bu tür TMD'lerin deneysel HER performansı, büyük ölçekli üretim zorlukları nedeniyle henüz tam olarak belirlenmiş olmasa da, gelecekteki uygulamalar için umut verici bir yol sunduğu düşünülmektedir.

#### 2.2.4. Kusurların Kontrolü

Belirtildiği üzere, TMD malzemelerin bazal düzlemlerinin yüksek  $\Delta G_{H^*}$  değeri, katalitik performansı düşürmektedir. Kusur ve boşluklu yapıların oluşturulması, malzemelerde HER'in katalitik etkinliğini artırmak amacıyla  $\Delta G_{H^*}$  değerinin optimizasyonunu sağlayabilir ve aktif bölge sayısını artırabilir. Bu alanda öncü çalışmalardan biri, kusur açısından zengin MoS<sub>2</sub> nanotabakalarının üretimine odaklanmıştır (Xie vd., 2013). Bu kapsamda, MoS<sub>2</sub> nanotabakaların yüzeyinde boşluk oluşumu ve daha fazla aktif kenar bölgesinin açığa çıkması sağlanmakta ve böylece HER katalitik aktivitesi kayda değer şekilde artmaktadır.



**Şekil 2.9.** TMD'lerin kristal kafeslerinde karşılaşılan tipik kusurların şematik gösterimi.

**Kaynak:** (Ippolito ve Samori, 2022).

Benzer şekilde, oksijen plazması işlemi ve ardından uygulanan hidrojen ısıtma işlemi yoluyla tek katmanlı MoS<sub>2</sub> üzerinde kusurlar oluşturularak aktif bölgelerin artırılabilmesi ortaya konmuştur (Ye vd., 2016). Bu işlem sonucunda, çok miktarda kenar bölgesi içeren tek tabakalı yapılar elde edilmiş ve bunların HER için geliştirilmiş katalitik performans gösterdiği saptanmıştır. Diğer yandan, yapısal boşluklarının oluşturulmasıyla  $\Delta G_{H^*}$ 'nin optimize edilebileceği de gösterilmektedir. Örneğin, ZrSe<sub>2</sub> ve ZrTe<sub>2</sub> düşük boşluk yoğunluklarında Pt ile benzer  $\Delta G_{H^*}$  değerlerine ulaşırken; MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>, ReSe<sub>2</sub>, ReTe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, IrTe<sub>2</sub> ve HfTe<sub>2</sub> gibi TMD'ler ise belirli boşluk yoğunluklarında ideal  $\Delta G_{H^*}$  değerleri sergilemiştir.

Yapısal boşluk mühendisliği birçok TMD'nin bazal düzlemlerini aktive ederek onları HER için potansiyel adaylara dönüştürebilir (Liv d., 2015). Diğer taraftan büyük boyutlu tek tabakalı yapıda gözenek oluşumu da aktif kenar bölgelerinin yoğunluğunu artırarak katalitik etkinliği artırabilir. Bu yaklaşım, kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle sentezlenen tek tabakalı 1H MoS<sub>2</sub> ile gösterilmiştir (Ye vd., 2016). Bu nanotabakalar, HER açısından başlangıçta neredeyse inert olup Tafel eğimi 342 mV dec<sup>-1</sup> ve başlangıç aşırı potansiyeli yaklaşık 500 mV olarak belirlenmiştir. Bu numuneler, O<sub>2</sub> plazma işlemiyle gözenekli hale getirilmiş ve Tafel eğimi 162–171 mV dec<sup>-1</sup> aralığına, başlangıç aşırı potansiyeli ise 400 mV'ye düşürülmüştür. Oluşan iç kenarlar S boşluklarına sahip yapılar içermektedir. Ayrıca, MoSe<sub>2</sub> için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu ile geleneksel sıvı faz eksfoliyasyonu birleştirilerek gözenekler elde edilmiştir. Bu işlem sırasında, eksfoliye edilmiş MoSe<sub>2</sub> tabakaları oksidasyona uğrayarak yüksek yoğunluklu gözenek yapıları geliştirmiştir. Tafel eğimi çok fazla bir değişiklik göstermemiş (80 mV dec<sup>-1</sup>), ancak başlangıç aşırı potansiyeli 220 mV'den 75 mV'ye önemli ölçüde azalmıştır (Lei vd., 2016).

Daha önce de belirtildiği gibi, 1H/2H fazındaki TMD'lerin bazal düzlemleri, HER açısından inaktif olup, bu durum katalitik performanslarını sınırlamaktadır. Farklı tiplerdeki S boşluklarının MoS<sub>2</sub> bazal düzlemi üzerindeki HER aktivitesini artırabileceği de gösterilmiştir (Ouyang vd., 2016). Her ne kadar bu boşlukların hassas bir şekilde kontrol edilmesi halen güç olsa da, bazı çalışmalarda MoS<sub>2</sub> nanotabakalarında belirli düzeylerde S boşluğu oluşabileceği öne sürülmektedir. Bu bağlamda, 2016 yılında yapılan bir çalışmada, tek tabakalı ve S boşluklu yapıya sahip MoS<sub>2</sub> nanoyapılarının HER katalizörü olarak kullanımı incelenmiştir. HER katalitik performansı, saf MoS<sub>2</sub> yapılarına kıyasla önemli ölçüde iyileşmiş; Tafel eğimi 29 mV dec<sup>-1</sup>'ye, başlangıç aşırı potansiyeli ise 60–75 mV'ye düşürülmüştür (Lin vd., 2016).

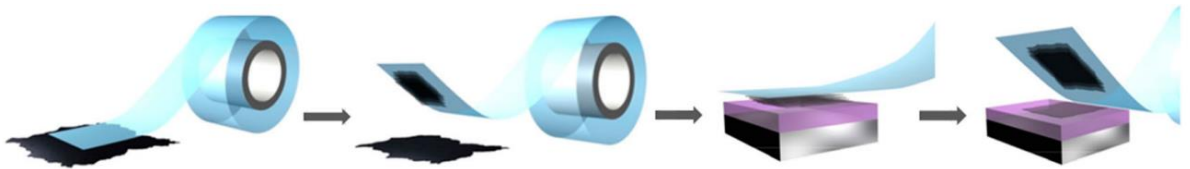
Kontrollü S boşluklarının oluşturulması ve buna bağlı olarak HER katalitik aktivitesinin optimize edilmesi ise iyileştirme çalışmaları için bir temel teşkil etmektedir. Bu doğrultuda, 2016 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, MoS<sub>2</sub>'nin bazal düzlemindeki noktasal S boşlukları ile HER aktivitesi arasındaki ilişkiyi sistematik olarak incelenmiştir (Liv d., 2016). Elde edilen sonuçlar, S boşluğu yoğunluğunun dikkatli bir biçimde ayarlanmasıyla  $\Delta G_{H^*}$  değerinin termodinamik olarak nötr hale getirilebileceğini ve bu sayede optimize kenar bölgelerinden bile üstün performans sağlanabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, boşluklar ve yapısal gerilme genellikle yapısal kararlılığı azaltmakta ve bu stratejilerin geniş çaplı kullanımını kısıtlamaktadır.

## 2.2. TMD'lerin Üretim Yöntemleri

TMD'lerin üretiminde kullanılan yöntemler, bu malzemelerin özelliklerini ve uygulama alanlarını büyük ölçüde etkilemektedir. Farklı sentez yöntemleri, farklı özelliklere ve uygulamalara sahip çeşitli TMD'lerin üretimine olanak sağlar. Sentez yöntemleri, aşağıdan yukarıya (bottom-up) veya yukarıdan aşağıya (top-down) olmak üzere ikiye ayrılır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımda,  $MX_2$  katmanları kütle (bulk) formundan elde edilir. TMD kristallerinde katmanlar arasında zayıf vdW etkileşimleri, katmanlar içinde ise güçlü kovalent bağlar bulunur (Wang vd., 2021). Bu sentez yöntemi, mekanik veya ultrasonik enerji uygulayıp bu vdW kuvvetlerini aşarak ince katmanların elde edilmesini sağlamaktadır. Aşağıdan yukarıya yöntemde ise  $MX_2$  katmanları, hedeflenen yüzeylerde elementel öncül maddelerden üretilir. Her iki teknik de kendine özgü avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Aşağıdaki bölümlerde, iki boyutlu TMD'lerin farklı hazırlama yöntemleri irdelenmektedir.

### 2.2.1. Mekanik Eksfoliyasyon

Mekanik eksfoliyasyon, tek katmanlı veya birkaç katmanlı nanomalzemelerin bulk yapıdaki numunelerden elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde kristal yapıdaki malzemelerin tabakaları, yapışkan bir bant yardımıyla fiziksel olarak birbirinden ayrılır. İlk olarak 1966 yılında Frindt tarafından raporlanan ve “Scotch bant yöntemi” olarak bilinen bu teknik ile birkaç nanometre kalınlığında  $MoS_2$  tabakaları elde edilmiştir (Frindt, 1966). Grafenin bulk grafitten başarılı bir şekilde eksfoliye edilmesi, benzer iki boyutlu katmanlı malzemelerin de bu yöntemle üretilebileceğini göstermiştir. Özellikle  $MoS_2$  ve  $WS_2$  gibi yaygın olarak çalışılan tek katmanlı TMD'lerin, genellikle  $SiO_2/Si$  gibi uygun altlıklar üzerinde sentezlenmesinde kullanılmaktadır (Huo vd., 2015). İşlem sırasında, yapışkan bantlar aracılığıyla  $MX_2$  kristallerinin katmanları ayrılır ve bu katmanlar hedef yüzeylere transfer edilir.



**Şekil 2.10.** Mekanik ayrıştırma işleminin şematik görünümü.

**Kaynak:** (Liu vd., 2021).

Yapışkan bantların taban düzlemleriyle olan etkileşimi, katmanlar arası zayıf vdW kuvvetlerinden daha güçlü olduğundan, oldukça ince tabakaların ayrıştırılması mümkün olmaktadır. Bu işlemin yeni elde edilen katmanlar üzerinde tekrarlanmasıyla tek veya birkaç

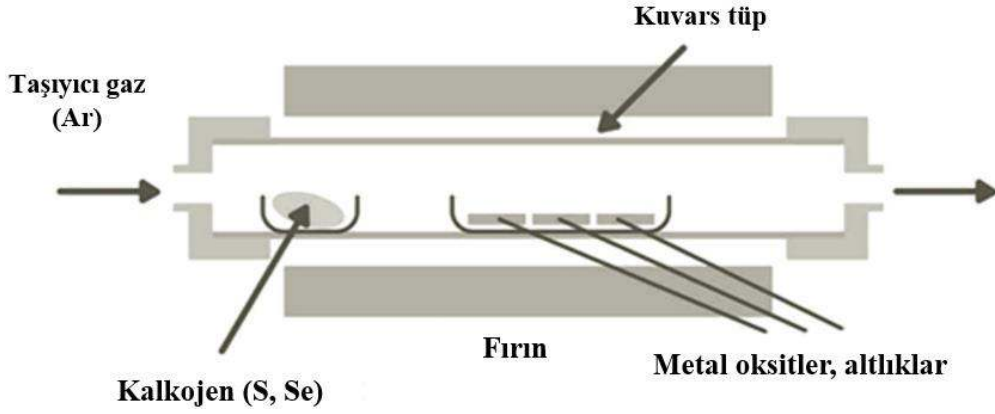
katman kalınlığında nanotabakalar elde edilebilir. Mekanik eksfoliyasyon, tek kristal TMD numunelerinden yüksek kalitede tek katmanların üretimini mümkün kılmaktadır. Örneğin bu yöntemle MoS<sub>2</sub> tek katmanları üretilmiş ve bu katmanlar, oda sıcaklığında diazot monoksit gazını algılayabilen transistör aygıtlarında test edilmiştir (Gacem vd., 2012). Ancak, eksfoliye edilen tabakaların boyutu ve katman sayısı kontrol edilmesi oldukça zor olduğundan, bu yöntem ölçeklenebilirlik açısından pratik uygulamalar için uygun değildir. Ticari uygulamalara yönelik kitlesel üretimin başarılabilmesi için mekanik eksfoliasyon yöntemi halen büyük zorluklarla karşı karşıyadır.

### **2.2.2. Sıvı Fazlı Sentez**

Bu yöntem iki boyutlu nanotabakaların üretiminde diğer yöntemlere kıyasla bazı çeşitli avantajlar sunmaktadır. Bu avantajlar arasında; düşük maliyetli öncül maddelerin kullanımı, büyük ölçekli üretime uygunluk, malzemelerin kolaylıkla ayrıştırılması ve sınıflandırılması, istenilen boyut ve kalınlıkta nanotabakaların kolay elde edilebilmesi yer almaktadır. Bunun yanı sıra, bu yöntemler kimyasal fonksiyonelleştirme için oldukça elverişli bir platform sunar. Bu sayede çözelti ortamında iki boyutlu nanotabakaların elektriksel, mekanik ve kimyasal özellikleri çeşitli malzemeler aracılığıyla geliştirilebilir. Aynı zamanda, bu yöntemler nanotabakaların çözelti içerisinde kolaylıkla taşınabilmesine de imkan tanımaktadır. Örnek olarak, MoS<sub>2</sub> nanotabakaları, bir daldırma kaplama yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntem, sulu bir öncül çözeltiden MoS<sub>2</sub> tabakalarının büyütüldüğü ilk örneklerden biri olma özelliğini taşımaktadır. Burada elde edilen büyük boyutlu tabakalar, ıslak kimyasal çöktürme teknikleri ile literatürde raporlanan en büyük örnekler arasında yer almaktadır. Bu durumun temel nedeni, tabakaların doğrudan altlık üzerinde değil, öncül çözeltinin yüzeyinde gelişmeleridir (Zeng vd., 2017).

### **2.2.3. Kimyasal Buhar Biriktirme**

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), iki boyutlu TMD'lerin atomik incelikte, yüksek kristallığe, iyi bilinen morfolojiye ve düşük kusur oranına sahip ince tabakalar şeklinde sentezlenmesi için etkili bir yöntemdir. Bu nitelikler, özellikle elektronik ve optoelektronik cihaz uygulamaları açısından kritik öneme sahiptir (Lee vd., 2012). CVD sürecinde, yükseltilmiş sıcaklık ve/veya basınç altında reaktanlar (geçiş metali ve kalkojen elementlerini içerir) altlık yüzeyi ile temas halindedir. Reaksiyon sonucunda, yüzey üzerinde tabakalı yapıdaki MX<sub>2</sub> bileşikler oluşur. Bu yöntemle sentezlenen başlıca TMD'ler arasında MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub> gibi örnekler yer almaktadır (Ling vd., 2014; Yan vd., 2023; Xia vd., 2014; Zhou vd., 2016).



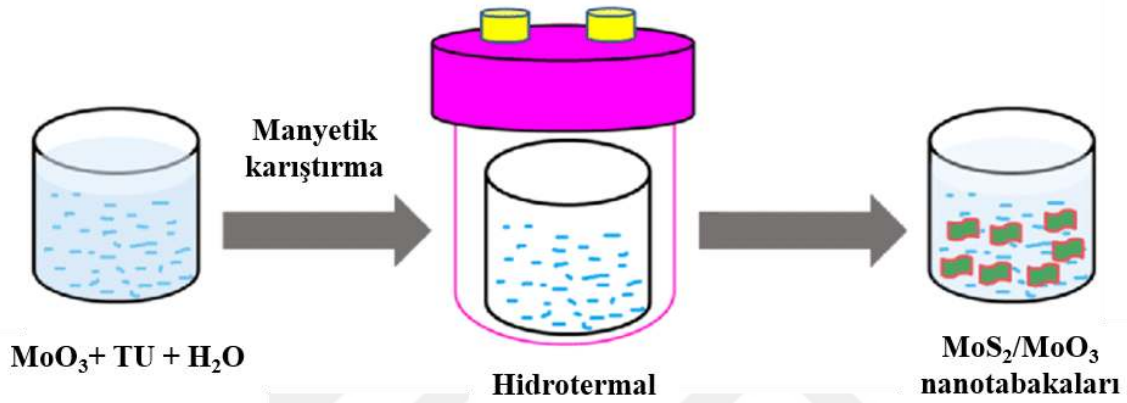
**Şekil 2.11.** CVD yöntemine ait genel bir şematik görüntü.

CVD, aynı zamanda modifiye edilmiş iki boyutlu TMD'lerin sentezine de olanak tanımaktadır. Bu bağlamda katkılama ve heteroyapı oluşturma gibi teknikler kullanılarak malzemelerin elektronik, optik ve manyetik özellikleri istenilen şekilde ayarlanabilir. Farklı CVD bazlı teknikler, çeşitli iki boyutlu TMD malzemelerin üretimi için başarılı şekilde uygulanmıştır. Örneğin, iki aşamalı bir termoliz yöntemiyle yüksek kristallik düzeyine sahip ince MoS<sub>2</sub> tabakaları elde edilmiştir (Liu vd., 2012). Benzer şekilde, MoS<sub>2</sub> sentezinde, öncelikle SiO<sub>2</sub>/Si yüzeye Mo filmi kaplanmış ve ardından bu filmi S atmosferi altında ısıtılma tabi tutulan bir çalışma mevcuttur. Bu çalışmada oluşan MoS<sub>2</sub> tabakasının kalınlığı, başlangıçta kaplanan Mo filminin kalınlığına doğrudan bağlıdır. Ancak bu yöntemin temel sınırlayıcı noktası, yüzeye homojen kalınlıkta Mo filmi kaplamanın zorluğudur.

Elementel öncüllerin yanı sıra, CVD sürecinde geçiş metali oksitleri de kullanılabilir. Bu kapsamda gerçekleştirilen bir çalışmada, MoO<sub>3</sub> tozunu S ile birlikte SiO<sub>3</sub>/Si altlık üzerinde reaksiyona sokarak MoS<sub>2</sub> tabakaları üretilmiştir (Lee vd., 2010). Bu yöntemde MoO<sub>3</sub>, önce indirgenerek alt oksit formu olan MoO<sub>3-x</sub>'e dönüşmekte, ardından buhar fazındaki S ile tepkimeye girerek iki boyutlu MoS<sub>2</sub> nanofilm oluşturmaktadır. Bununla birlikte, CVD yöntemiyle üretilen nanotabakaların çoğunlukla altlıktan ayrılması ve transfer edilmesi gerektiği için ek işlem adımları gerektirir. Ayrıca, yüksek üretim maliyeti de bu yöntemin önemli dezavantajlarından biridir.

#### 2.2.4. Hidrotermal Sentez

Hidrotermal yöntem, yüksek verimli, ultra ince iki boyutlu metalik geçiş metali dikalkojenitleri (m-TMD'ler) elde etmek için suyun reaksiyon ortamı olarak kullanıldığı aşağıdan-yukarıya bir sentez yöntemidir. Bu yöntemde reaktanlar, su ve yüzey aktif maddeler oda sıcaklığında karıştırılır ve ardından kapalı bir reaktöre yerleştirilir. Reaksiyon sisteminin sıcaklığı, çözücünün kaynama noktasının üzerinde olmalıdır; bu da yüksek basınç oluşumuna olanak sağlayarak m-TMD'lerin kristal kalitesini artırır (Zhou vd., 2019).



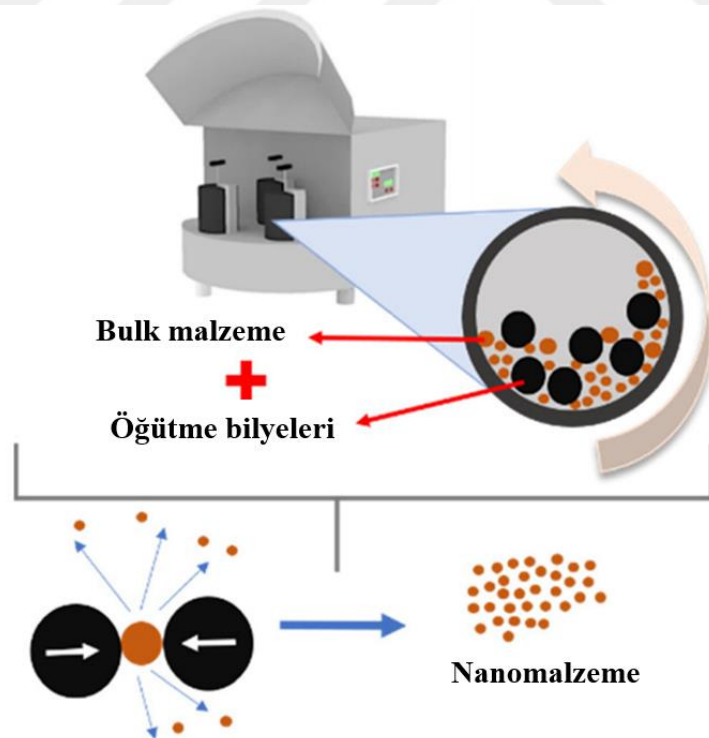
Şekil 2.12. Hidrotermal sentez yönteminin şematik görünümü.

Kaynak: (Duraismy vd., 2021).

Hidrotermal sentez yöntemi, potansiyel endüstriyel uygulama alanları olan, pratik ve tekrarlanabilir bir strateji olarak görülmektedir. Bu alanda gerçekleştirilen bir çalışmada selenyum dioksit, sodyum molibdat ve etilendiamin öncüllerini kullanarak, 200 °C'de 12 saatlik hidrotermal yöntemle 1T-MoSe<sub>2</sub> nanotabakaları sentezlendiği ve bunların oldukça iyi lityum iyon depolama kapasitesine sahip olduğunu gösterilmiştir (Zhou vd., 2021). Benzer şekilde, reaktan olarak sodyum metavanadat ve selenyum dioksit kullanarak, hidrotermal yöntemle 1T-VSe<sub>2</sub> nanotabakaları elde etmiş ve bunların yüksek performanslı süperkapasitör elektrotları olarak kullanılabileceğini ortaya konmuştur (Marri vd., 2017). Özellikle hidrotermal yöntem, aşağıdan-yukarıya yöntemle sentezlenmesi zor olan, tabaka yapısı olmayan çeşitli m-TMD'lerin üretiminde de olarak kullanılmıştır. Bunlar arasında NiSe<sub>2</sub> nanotabakaları CoS nanotel yapıları CoS nanoparçacıkları ve CoSe<sub>2</sub> nanotabakaları (Fang vd., 2020) bulunmaktadır. m-TMD'lerin sentezinde hidrotermal yöntemin avantajları arasında basitlik, düşük maliyet, yüksek verim ve ölçeklenebilirlik yer alır. Ancak bu yöntem, öncüller, çözücü sistemleri, yüzey aktif maddeler ve sıcaklık gibi deneysel koşullara karşı oldukça hassastır.

### 2.2.5. Mekanokimyasal Sentez

Mekanokimyasal sentez yöntemi ile iki bileşenli ve çok bileşenli sistemlerde kararlı fazlar elde edebilir (Zadorozhnyi vd., 2008). Sentez reaksiyonu, güçlü bir mekanik kuvvetin malzemelerin öğütülmesine yol açtığı ve farklı bir yapının oluşumunu sağladığı bir süreci kapsamaktadır. Mekanokimyasal süreç, basit, çevre dostu ve düşük maliyetli bir teknolojidir. Mekanokimyasal sentezin gerçekleştirildiği değirmenin türü, öğütme sürecinin verimliliğini etkileyebilir. Titreşimli değirmenler darbe kuvvetlerine, gezegensel bilyeli değirmenler ise darbe, sürtünme ve kesme kuvvetlerinin birleşimine dayanır. Gezegensel bilyalı değirmen, mekanokimyasal süreçlerde yaygın olarak kullanılan tipik bir makinedir. Bu cihaz, büyük bir plakanın sürekli dönmesini ve kapların aynı anda dönecek şekilde hareket etmesini sağlayarak öğütme işlemini gerçekleştirir. Öğütme işlemi sırasında topların çarpışması, toplardan ham maddelere enerji transferinde önemli bir rol oynar. Toplardan mekanik enerji alan ham madde parçacıkları kırılır. Bu sayede parçacık boyutu azalır ve yüzey alanı ile yüzey enerjisi artar. Ayrıca, ürünler öğütme makinesinden kolayca toplanabilir. Mekanokimyasal yöntemin en çok ilgi çekici özelliği, basit bir şekilde nanoyapılı malzemeler için kolay bir sentez süreci sunmasıdır.



**Şekil 2.13.** Bir planetary yüksek enerjili bilyalı değirmen cihazı ile nanomalzemelerin sentezinin şematik görünümü.

**Kaynak:** (de Lima Barizao vd., 2021).

Dolayısıyla TMD'lerin sentezinde kullanılabilecek alternatif yöntemlerden biri de mekanokimyasal sentez yöntemidir. Mekanokimyasal sentez yöntemi, sahip olduğu çok yönlü kullanım potansiyelinin yanı sıra, uygulama açısından sunduğu basitlik ve aynı zamanda yüksek miktarlarda üretim yapabilme kapasitesi sayesinde TMD nanomalzeme sentezi açısından son derece uygun bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Bu sentez yöntemi, içerisinde reaktan tozlarının ve yüksek sertliğe sahip bilyaların yer aldığı bir bilyalı değirmen sistemi içerisinde yürütülmektedir. Süreç boyunca, bilyaların tozlarla tekrarlı şekilde çarpışması sonucunda fiziksel karışma, soğuk kaynaklama, katı hal difüzyonu ve mekanik öğütme gibi işlemler eş zamanlı olarak meydana gelmekte ve bu olayların birleşimiyle reaksiyon gerçekleşmektedir (Tsuzuki ve McCormick, 2004).

Bu yöntemde sentezlenen ürünlerin fiziksel ve yapısal özellikleri, işlem sürecinde uygulanan çeşitli parametrelere doğrudan bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Bu parametreler arasında öğütme süresinin uzunluğu, bilye-toz karışımının ağırlık oranı, kullanılan reaktan maddelerin oranları, değirmenin döndürülme hızı ve işlem sırasında kullanılan öğütme atmosferi gibi değişkenler yer almaktadır. Bu sentez parametrelerinin her biri, elde edilen ürünün kristal yapısını, morfolojisini ve tane boyutunu doğrudan etkilemektedir. Söz konusu parametrelerdeki farklılıklara bağlı olarak yarı-kararlı fazlara sahip yapılar, tamamen amorf özellik gösteren ürünler, belirgin kristal fazlar ya da mikro ve nano boyutta taneler içeren ürünler üretilmektedir (Kanazawa vd., 2018; Hatchard vd., 2017; Tsuzuki vd., 1997). Ayrıca bilye boyutu, sayısı ve yoğunluğu gibi parametreler de enerji aktarımını etkileyerek öğütme sürecinin etkinliğini belirler. Büyük bilyeler darbe enerjisini artırırken, küçük bilyeler sürtünmeyi artırır; bu nedenle farklı boyuttaki bilyelerin birlikte kullanılması daha homojen bir öğütme sağlayabilir. Öğütme süresi ise dikkatle optimize edilmelidir. Süre uzadıkça kontaminasyon riski artar ve yüksek sıcaklıklara bağlı olarak istenmeyen faz dönüşümleri meydana gelebilir. Bu nedenle, işlem sırasında aralıklı öğütme ya da sıcaklık kontrollü sistemlerin tercih edilmesi önerilir.

Mekanokimyasal sentez yöntemi, geçmişte metal sülfür bileşiklerine ait nanoparçacıkların üretiminde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Tsuzuki vd., 1997; Achimovicova vd., 2019). TMD'lerin mekanokimyasal sentezi üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  ve  $\text{WSe}_2$  gibi malzemeleri 650 rpm'de 6, 12 ve 24 saat sürelerde öğütürerek farklı boyutlarda nanotabakalar elde edilmiştir. Bu çalışmada farklı polimer katkıları kullanılmış ve eksfoliyasyon verimi incelenmiştir. Yaklaşık %60 verim eldesinin yanı sıra 8-40 nm aralığında nano yapılar üretilmiştir (Zhang vd., 2022). Diğer yandan hidrotermal ön

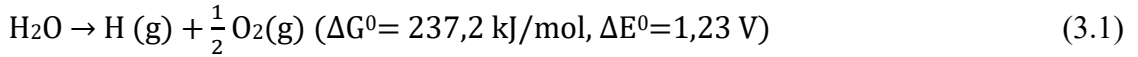
işlemi ile interkalasyon sağladıktan sonra MoS<sub>2</sub> tozlarını 150 rpm’de 25 mm çapında paslanmaz çelik bilyelerle, BPR oranı yaklaşık 100:1 olacak şekilde 6–24 saat öğütme yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrası sonikasyon yapılarak dispersiyon sağlanmış ve interkalasyon adımıyla kombine edilen mekanokimyasal yöntem sayesinde eksfoliye edilmiş nanotabakalar elde edilmiştir (Ahmadi vd., 2019). Daha uzun süreli kuru mekanik öğütmeye odaklanan bir çalışmada, gezegensel bilyeli değirmende 450 rpm’de MoS<sub>2</sub> tozları 2 ila 40 saat arasında öğütülmüştür. Bu deneyler sonucunda kristallik derecesinin giderek azaldığı ve yüzey alanının arttığı rapor edilmiştir (Cantarella vd., 2019). Alternatif bir strateji olarak NaCl gibi katkı tuzlarıyla destekli kuru mekanik öğütme üzerine de çalışılmıştır. Yaklaşık 15 saatlik öğütme sonrasında elde edilen ince partiküller, sonikasyonla eksfoliye edilerek %25’e kadar verim sağlanabilmiştir. (Han vd., 2017). Bu gibi çalışmaların bulunmasına rağmen, mekanokimyasal yöntemin TMD’ler gibi daha karmaşık iki boyutlu yapıya sahip nano yapı malzemelerin sentezinde genel ve sistematik bir üretim yöntemi olarak ele alındığı çalışmalar literatürde oldukça sınırlı kalmıştır. Dolayısıyla, son derece basit, düşük maliyetli ve çevre dostu olan bu yöntemin TMD nanotabakalarının üretimindeki potansiyeli henüz yeterince değerlendirilmemiştir.

MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> için doğrudan Mo metali ile S veya Se elementleri arasında gerçekleşen katı hal reaksiyonları  $Mo+2S = MoS_2$  ve  $Mo+2Se = MoSe_2$  olarak gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonların oluşum entalpisi değerleri sırasıyla -271,8 ve -234,2 kJ mol<sup>-1</sup>’dir. Her iki reaksiyon da negatif oluşum entalpilerine sahip olduğundan termodinamik olarak gerçekleşebilir durumdadır. Reaksiyonlar, Mo ve S/Se atomlarının yüksek sıcaklık veya mekanik aktivasyonla bir araya gelmesiyle başlar ve önce amorf yapılar oluşur, ardından yeterli enerji girdisiyle kristalin MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> fazları elde edilir (O’Hare ve Lewis, 1988; O’Hare vd., 1987; Zotev vd., 2023). Uygun koşullar sağlandığında bu süreçler, nanoyapılı TMD malzemelerinin yüksek miktarlarda sentezi için etkili bir yöntem sunabilir.

### 3. KURAMSAL BİLGİLER

#### 3.1. Elektrokatalitik Su Ayrıştırma

Suyun elektrokimyasal parçalanması (suyun elektrolizi), sürdürülebilir ve çevre dostu enerji üretim teknolojileri arasında yer alan, enerji dönüşüm sistemlerinde giderek artan öneme sahip bir süreçtir. Bu işlemde elektrik enerjisi kullanılarak su moleküllerinden H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazları elde edilmektedir. Söz konusu süreç, enerji dönüşüm verimliliği açısından incelendiğinde oldukça umut verici bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Suyun elektrolizinin genel reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Jung vd., 2022).

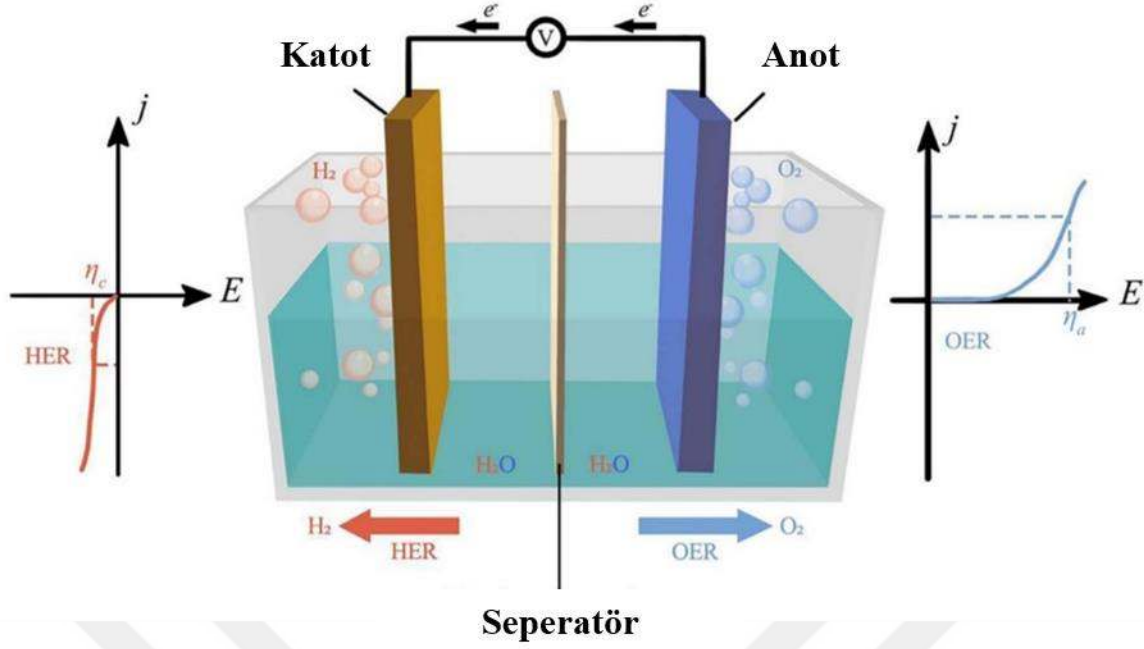


Bu genel reaksiyon, standart koşullarda (298.15 K ve 1 atm) gerçekleştiğinde 237.2 kJ mol<sup>-1</sup>'lik pozitif bir standart Gibbs serbest enerji değişimi değeri ile karşımıza çıkmaktadır. Bu değer, suyun kendiliğinden hidrojen ve oksijene ayrışamayacağını, yani bu sürecin dışarıdan enerji girişi olmaksızın kendiliğinden bir şekilde gerçekleşmeyeceğini ortaya koymaktadır. Suyun elektrolizi genellikle (Şekil 3.1) bir anot, bir katot ve bir elektrolitten oluşan bir elektroliz hücresinde gerçekleşir (Rashid vd., 2015). Harici bir devre aracılığıyla doğru akım uygulanarak her iki elektrottaki reaksiyonlar gerçekleştirilir. Elektrolit çözeltisinin pH değeri bu yarı-reaksiyonların mekanizmasını belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Dolayısıyla, farklı pH seviyeleri özellikle asidik ve bazik koşullar altında farklı HER yarı-reaksiyonlarına neden olmaktadır. Tipik bir asidik elektrolitte HER, katotta gerçekleşir. Burada hidrojen iyonları elektron alarak hidrojen gazına dönüşür. Anotta ise oksijen oluşumu reaksiyonu (OER) meydana gelir (Yu vd., 2015):



Bu reaksiyonlar bazik koşullarda da gerçekleşebilir. Bu durumda katotta su molekülleri indirgenerek hidrojen, anotta ise hidroksil iyonları yükseltgenerek oksijen oluşmaktadır. Aşağıda bazik koşullar altında HER ve OER verilmiştir (Denklem 3.4 ve 3.5):





**Şekil 3.1.** Suyun ayrıştırma reaksiyonlarının gerçekleştirildiği tipik bir hücre tasarımı.  
**Kaynak:** (Lakhan vd., 2024).

Bu yarı-reaksiyonlar, asidik ortamda hidrojenin protonlardan türediğini gösterirken, bazik koşullarda hidrojen üretimi suyun elektrokimyasal indirgenmesini takip etmektedir. Bu süreçte su molekülü elektron kazanarak hidrojene indirgenir ve eş zamanlı olarak hidroksil iyonları oluşur. Dolayısıyla bazik koşullarda daha yavaş bir su ayrışma süreci gerçekleşir. Bu pH farklılıkları nedeniyle, asidik ortamlarda HER hızları bazik ortamlara göre genellikle iki ila üç kat daha yüksektir. Bu durum, yukarıda verilen reaksiyonlardan da anlaşılacağı üzere HER'in asidik ve bazik ortamlarda farklı mekanizmalarla gerçekleştiğini göstermektedir (Shi ve Zhang, 2016). Su elektroliz sistemlerinin çalışma verimliliğini artırmak için, su parçalanması reaksiyonlarının temel düzeyde incelenmesi çok önemlidir. Daha sonraki bölümlerde, özellikle katodik HER'e odaklanılarak su elektrolizinin temelleri ve mekanizmaları anlatılacaktır.

### 3.2. Hidrojen Oluşum Reaksiyonu (HER) ve Mekanizmaları

HER için yalnızca hidrojen nihai ürün olsa da, bu reaksiyon gerçekte adsorpsiyon, indirgenme ve desorpsiyon olmak üzere çok adımlı bir süreçten oluşmaktadır (Shi ve Zhang, 2016). Gerçekleşen reaksiyonlar, asidik ve nötr/bazik ortamlarda farklılık göstermektedir. Bu farklı ortamlar için genel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



HER'in genel mekanizması üç temel adımdan oluşmaktadır. İlk adım, Volmer reaksiyonu olarak adlandırılan hidrojenin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu sürecidir. Bu reaksiyon, asidik ortamda bir hidronyum iyonunun ( $H_3O^+$ ) elektrottan gelen bir elektron ile birleşerek katalizör yüzeyinde adsorbe edilmiş hidrojen ( $H_{ads}$ ) oluşturmasıyla gerçekleşir (Denklem 3.6). Ancak, bazik ortamda bu adımın öncesinde suyun ayrışması gerekmektedir (Denklem 3.7). Bu da ilave bir enerji bariyeri oluşturabilir ve dolayısıyla toplam reaksiyon hızını sınırlayabilir. Asidik ve nötr/bazik ortamlar için Volmer reaksiyonuna ait tepkimeler aşağıda verilmiştir.



Bu adımda Tafel eğimi ( $b_{volmer}$ ) aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

$$b_{volmer} = \frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (3.10)$$

Burada R, T,  $\alpha$  ve F değerleri sırasıyla ideal gaz sabiti, mutlak sıcaklık, katsayı (0,5) ve Faraday sabitini temsil etmektedir. Bir sonraki reaksiyon adımı ise iki farklı yoldan devam edebilir. Bunlar ya elektrokimyasal desorpsiyon (Heyrovsky reaksiyonu) ya da kimyasal desorpsiyon (Tafel reaksiyonu) sürecidir. Heyrovsky reaksiyonu, elektrot yüzeyinde adsorbe olmuş hidrojen atomunun, asidik çözeltideki bir hidronyum iyonu (Denklem 3.11) ya da bazik çözeltideki ayrılmış bir su molekülü (Denklem 3.12) ile etkileşerek moleküler hidrojen oluşturması durumudur. Heyrovsky adımına ait reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Bu adımda Tafel eğimi ( $b_{heyrovsky}$ ) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$b_{heyrovsky} = \frac{2.3RT}{\alpha F(1 + \alpha)} \quad (3.13)$$

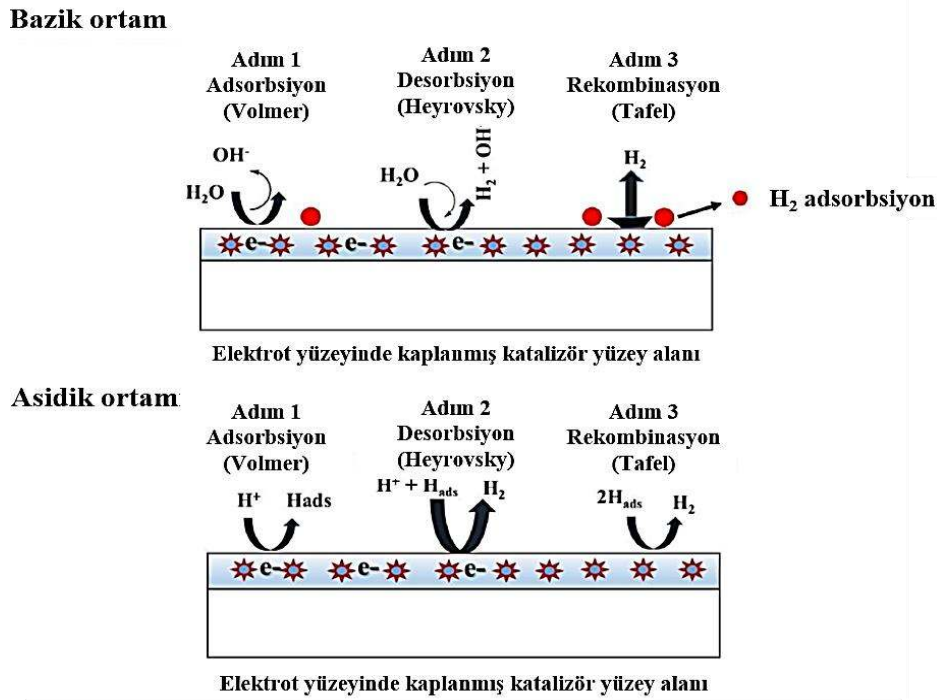
Alternatif olarak ikinci adım, elektrot yüzeyinde iki adsorbe olmuş hidrojen atomunun birleşerek bir hidrojen molekülü oluşturduğu kimyasal desorpsiyon süreci olan Tafel reaksiyonu da olabilir (Denklem 3.14).



Bu durumda Tafel eğimi ( $b_{tafel}$ ) aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$b_{tafel} = \frac{2.3RT}{2F} \quad (3.15)$$

Nötr ve bazik ortamlarda, Tafel adımı benzer kalırken, Volmer ve Heyrovsky adımları değişiklik gösterir. Bu ortamlarda proton kaynağı olarak  $H_3O^+$  yerine  $H_2O$  görev yapar ve elektron kazanarak  $H_{ads}$  oluşturur; bunun yanında  $OH^-$  da açığa çıkar. Yukarıda teorik olarak formülleri verilen Tafel eğimi değerleri pratikte sistemin karmaşıklıkları nedeniyle sapmalar gösterebilmektedir. Örneğin  $200 \text{ mV dec}^{-1}$  ya da daha yüksek Tafel eğimi, genellikle yüksek aşırı potansiyel altında çalışmayı gösterirken  $80 \text{ mV dec}^{-1}$  gibi daha düşük Tafel eğimi ise, Volmer-Heyrovsky ya da Volmer-Tafel adımlarının birlikte etkili olduğu bir karma mekanizmayı göstermektedir. Bu da adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri arasında dinamik bir denge olduğunu ifade etmektedir (Wan vd., 2024).



**Şekil 3.2.** Asidik ve alkali ortamlarda bir katalizör yüzeyinde Volmer-Heyrovsky ve Volmer-Tafel işlemlerinin şematik mekanizma.

**Kaynak:** (Zaman vd., 2021).

HER’de yer alan üç adımdan en yavaş olanı, hız belirleyici adım olarak kabul edilir. Hız belirleyici adımın belirlenmesi, HER performansını değerlendirmek için kritik bir gösterge olan Tafel eğimi analizi ile yapılabilir (Wan vd., 2024). Tafel denklemi, aşırı potansiyel ile akım yoğunluğu arasında bir ilişki kurularak ve belirli bir akım yoğunluğu aralığında doğrusal ilişki yoluyla bir doğru çizilir. Bu doğrunun eğimi, Tafel eğimini temsil eder. Dolayısıyla HER mekanizmasının anlaşılması ve verimli katalizörlerin geliştirilmesi açısından, aşağıdaki bölümde detaylandırılacak olan Tafel eğimi değerleri de önemli bir değerlendirme aracıdır.

### 3.2.1. Polarizasyon Eğrisi, Tafel Eğimi ve Değişimli Akım Yoğunluğu

Termodinamik olarak dengede olmayan koşullarda gerçekleşen elektrokimyasal redoks reaksiyonları için Butler–Volmer denklemi, HER ile aşırı potansiyel (diğer bölümde açıklanacaktır) arasındaki kinetik ilişkiyi şu şekilde tanımlamaktadır (Zeng ve Li, 2015):

$$j = j_0 e^{\alpha_a n F \eta / RT} - e^{\alpha_c n F \eta / RT} \quad (3.16)$$

Bu denklemde  $j$  akım yoğunluğunu,  $j_0$  değişim akım yoğunluğunu ifade eder.  $\alpha_a$  ve  $\alpha_c$  sırasıyla anot ve katot için yük transfer katsayılarıdır. Diğer taraftan  $T$ ,  $R$ ,  $F$  ve  $n$  ifadeleri sırasıyla sıcaklık, ideal gaz sabiti, Faraday sabiti ve aktarılan elektron sayısını temsil etmektedir. Denklem, elektrot yüzeyinde gerçekleşen ileri ve geri reaksiyonları dikkate alarak yük transfer kinetiğini açıklamaktadır. Aşırı potansiyel düşük olduğunda ( $\eta < 5$  mV), Butler–Volmer denklemi şu şekilde sadeleştirilebilir (Zeng ve Li, 2015):

$$\eta = \frac{RT}{nF j_0} j \quad (3.17)$$

Katodik HER sırasında nispeten yüksek bir aşırı potansiyel ( $\eta > 50$  mV) olduğunda, anot akımı ihmal edilebilir ve denklem şu hale gelir (Zeng ve Li, 2015):

$$j_c = j_0 e^{\alpha_c n F \eta / RT} \quad (3.18)$$

$$j_c = j_0 e^{(\eta/b)} \quad (3.19)$$

Bu ifadeler, aşırı potansiyel ile akım yoğunluğunun logaritması arasında doğrusal bir ilişki olduğunu gösterir. Bu doğrusal ilişkinin eğimi Tafel eğimi ( $b$ ) olarak adlandırılır:

$$b = \frac{2,303 RT}{\alpha F} \quad (3.20)$$

Tafel eğimi, genellikle reaksiyonun hız belirleyici adımını belirlemek için kullanılır ve akım yoğunluğunu on kat artırmak için gerekli olan aşırı potansiyeli ifade eder (Zeng ve Li, 2015). Bu tür analizlerde genellikle  $T = 298$  K iken, elektron transferi içermeyen reaksiyonlar için  $\alpha=0$ , tek elektron transferi için  $\alpha=0.5$  kabul edilir.

Bir önceki bölümde bahsedildiği üzere HER; Volmer, Tafel ve Heyrovsky aşamaları olmak üzere üç temel adımdan oluşmaktadır (Fang ve Liu, 2014). Hız belirleyici aşamanın hangi adım olduğu Tafel eğimiyle belirlenebilir ve aşağıda detaylandırılmaktadır:

- Hız belirleyici adım Volmer adsorpsiyonu olduğunda, bu adımdan önce elektron transferi gerçekleşmez ve Tafel eğimi şu şekilde hesaplanır (Fang ve Liu, 2014):

$$b = \frac{2,303RT}{(0+0,5)F} = 120 \text{ mV dec}^{-1} \quad (3.21)$$

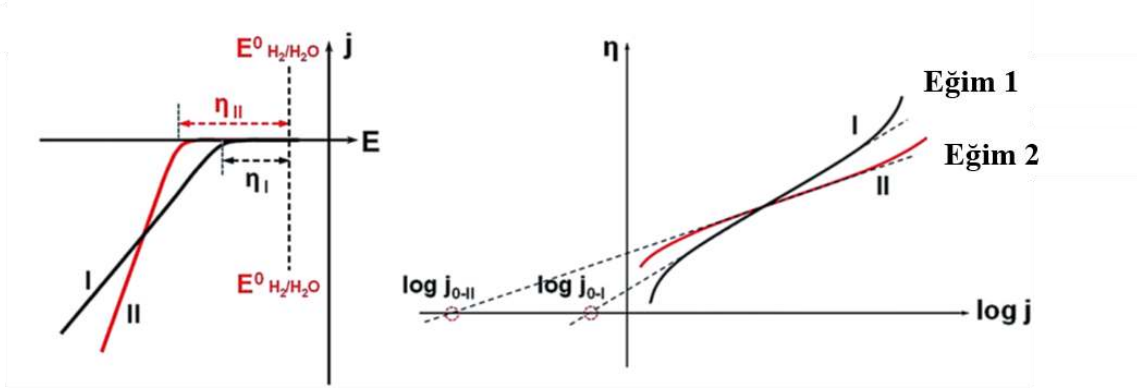
- Heyrovsky elektrokimyasal desorpsiyon hız belirleyici adım olduğunda, bir elektron transferi gerçekleşir ve Tafel eğimi (Fang ve Liu, 2014):

$$b = \frac{2,303RT}{(1+0,5)F} = 40 \text{ mV dec}^{-1} \quad (3.22)$$

- Hız belirleyici adım Tafel kimyasal desorpsiyonu olduğunda, bu adımdan önce iki elektron transferi gerçekleşir ve Tafel eğimi (Fang ve Liu, 2014):

$$b = \frac{2,303RT}{(2+0)F} = 30 \text{ mV dec}^{-1} \quad (3.23)$$

Katalizörlerin polarizasyon eğrileri, genellikle doğrusal taramalı voltammetri (LSV) ile analiz edilir ve bu eğrilerde akım yoğunluğu potansiyele karşı çizilir. Aynı akım yoğunluğunda daha düşük bir potansiyel veya aynı potansiyelde daha yüksek bir akım yoğunluğu elde edilmesi, incelenen katalizörlerin daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Polarizasyon eğrileri yardımıyla, HER performansını değerlendirmek için başlangıç aşırı potansiyeli, Tafel eğimi ve değişim akım yoğunluğu olmak üzere üç temel parametre elde edilmektedir. Bu eğriler elde edilirken, potansiyelin artışı dikkatle izlenerek akımın birden arttığı nokta gözlemlenir. Reaksiyonun başladığı ve akımın yükselmeye başladığı ilk potansiyel noktası, başlangıç aşırı potansiyeli olarak tanımlanmaktadır. Daha düşük bir başlangıç aşırı potansiyeli, reaksiyonun daha az enerjiyle başladığını ve dolayısıyla daha iyi bir HER performansı sağlandığını göstermektedir. Devam eden süreçte başlangıç potansiyelinin üzerindeki değerlerde akım yoğunluğu, uygulanan potansiyelle logaritmik bir ilişki gösterir (Fang ve Liu, 2014). Tafel eğrileri bir diğer anlatımla; polarizasyon eğrilerinin aşırı potansiyel ( $\eta$ ) ve  $|\text{akım yoğunluğu}|$ 'nin logaritması ( $\log|j|$ ) ile yeniden çizilmesiyle elde edilir ( $\eta = b \log(j)$ ). Daha düşük Tafel eğimi, aynı akım artışı için daha düşük potansiyel gerektiğini göstermektedir. Bu da daha iyi katalitik verim anlamına gelmektedir.



**Şekil 3.3.** Polarizasyon eğrilerinin (a) ve iki HER katalizörünün Tafel çizimlerinin şematik gösterimi (b) ( $\eta_I$  ve  $\eta_{II}$  sırasıyla katalizör I ve II'nin başlangıç aşırı potansiyelidir.  $j_{0-I}$  ve  $j_{0-II}$  sırasıyla katalizör I ve II'nin değişim akımı yoğunluğunu temsil etmektedir).

**Kaynak:** (Zeng ve Li, 2015).

Şekil 3.3'de, katalizör I ve katalizör II olmak üzere iki farklı katalizörün HER performansı karşılaştırılmaktadır. Katalizör I, daha düşük bir başlangıç potansiyeline sahip olup daha düşük enerji girdisiyle HER gerçekleştirebilmektedir. Katalizör II ise daha düşük bir Tafel eğimi ile daha yüksek reaksiyon hızı ve verim sunmaktadır. Bu bağlamda ideal bir HER katalizörü, hem düşük başlangıç potansiyeline hem de düşük Tafel eğimine sahip olmalıdır. Örneğin, Pt katalizörü yaklaşık  $30 \text{ mV dec}^{-1}$  Tafel eğimine ve sıfıra yakın başlangıç potansiyeline sahiptir. Bu da Tafel mekanizmasının hız belirleyici adım olduğu durumda Pt'nin oldukça üstün katalitik performansını ortaya koymaktadır (Gomez vd., 1993). Polarizasyon eğrilerinden elde edilen bir diğer önemli parametre değişim akım yoğunluğudur. Bu, aşırı potansiyel sıfır olduğunda elektrot üzerinde net akım olmadan gerçekleşen akım yoğunluğunu temsil eder. Değişim akım yoğunluğu, bir katalizörün içsel aktivitesini gösterir. Dolayısıyla daha yüksek bir değişim akım yoğunluğu, reaksiyonun gerçekleşme olasılığının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 3.3'de, katalizör I, katalizör II'ye göre daha yüksek bir değişim akım yoğunluğuna sahiptir. Buradan Katalizör I'in daha iyi bir içsel aktiviteye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

### 3.2.2. Aşırı Potansiyel

HER sürecinde katalizörlerin aşırı potansiyeli, katalitik performanslarının değerlendirilmesinde en önemli parametrelerden biri olarak kabul edilmektedir. HER'in gerçekleşebilmesi için, termodinamik potansiyelin yanı sıra ek bir potansiyel de gereklidir. Nernst denkleminde göre, suyun ayrışma reaksiyonunun denge koşullarında standart elektrot potansiyeli ( $E^0$ ) değerinin  $1,23 \text{ V}$  olduğunu bilinmektedir. Ancak, elektrot kinetiğine bağlı enerji bariyerleri nedeniyle genellikle bu değerden daha yüksek bir uygulanan potansiyel ( $E$ )

gereklidir. Bu ilave enerji girdisi, aşırı potansiyel ( $\eta$ ) olarak adlandırılır ve aşağıdaki denklemle tanımlanmaktadır (Wolfschmidt vd., 2010):

$$E = E^0 + iR + \eta \quad (3.24)$$

Katalizörler genellikle ara kimyasal dönüşümleri aktive ederek reaksiyonların aşırı potansiyelini azaltmak için kullanılmaktadır. Bu nedenle, iyi bir katalitik malzeme, en yüksek verimliliği elde etmek için en düşük aşırı potansiyele sahip olmalıdır. Pratik uygulamalarda, katalizörlerin 10, 50 veya 100 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğundaki aşırı potansiyel değerleri malzemelerin HER performansını karşılaştırmak için hesaplanmaktadır. Daha düşük bir  $\eta$  değeri, katalizörün daha iletken olduğunu ve daha yüksek HER aktivitesine sahip olduğunu gösterir. Hazırlanan malzemelerin gerçek katalitik aktivitelerinin hesaplanması ve karşılaştırılması için, sentezlenen katalizörlerin standart bir miktarda, standart yüzey alanına sahip bir elektrotta yüklenmesi ve HER davranışının standart bir süreçte değerlendirilmesi gerekmektedir (Van Nguyen vd., 2023).

Yukarıda verilen denklemde yer alan  $iR$ , iyonik elektrolitlerde akım akışı nedeniyle oluşan Ohmik potansiyel düşüştür. Elektrokimyasal hücrelerde uygulanan potansiyel, sistemdeki tüm dirençleri ve elektrot yüzeylerinin özelliklerine göre belirlenmektedir. Ancak, katalizörlerin performansını daha doğru bir şekilde değerlendirebilmek için,  $iR$  düzeltmesinin yapılması gerekmektedir.  $iR$  düzeltmesi, sistemdeki çözünürlük direncinin etkisini ortadan kaldırarak, gerçek reaksiyon potansiyelinin daha doğru bir şekilde belirlenmesini sağlamaktadır. Bu bağlamda, katalizörlerin etkinliğini ve verimliliğini değerlendirmek için  $iR$  düzeltmesinin uygulanması, sistemin gerçek elektrokimyasal davranışını daha doğru bir şekilde belirlenmesine yardımcı olmaktadır (Sarker, 2018).

### 3.2.3. Yüzey Alanı

Katalizörlerin yüzey alanı, akım değerlerinin normalize edilmesi için temel bir parametre olarak büyük önem taşımaktadır. Normalizasyon işlemi için genellikle geometrik yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ve elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı (ECSA) olmak üzere üç farklı yüzey alanı türü kullanılır. Geometrik yüzey alanı, elektrot yüzeyinin alanını ifade eder ve HER testlerinde kullanılan bir normalizasyon yöntemidir. Ancak bu yaklaşım, katalizör kütle yüklemesi gibi kritik parametrelerin göz ardı edilmesinden dolayı katalitik aktiviteyi tam anlamıyla yansıtmayabilir (Sun vd., 2018). Diğer yandan, Brunauer-Emmett-Teller yöntemi, gaz adsorpsiyon-desorpsiyonundan yararlanarak yüzey alanını belirler ve özellikle gözenekli ya da toz formundaki katalizörler için uygundur. Ancak,

BET ile ölçülen toplam yüzey alanı elektrokimyasal olarak aktif bölgeleri kapsamayabileceğinden, bu yöntem de deneysel doğruluk açısından bazı endişeleri barındırmaktadır (Trasatti vd., 1992). Katalizörlerin spesifik aktivitesini hesaplamak için genel olarak kabul edilen en mantıklı yöntem, elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanını kullanmaktır. Bu hesaplama, Faradik olmayan potansiyel aralığında çevrimsel voltametri ölçümleri alınarak gerçekleştirilir. Elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı değerini elde etmek için önce çift katman kapasitansı ( $C_{dl}$ ), aşağıdaki denklemle belirlenir (Trasatti vd., 1992):

$$i = C_{dl} \times v \quad (3.25)$$

Burada  $i$  ve  $v$ , sırasıyla akım yoğunluğu ve çevrimsel voltametrimin tarama hızıdır.  $i$ 'ye karşı  $v$  grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi  $C_{dl}$  olarak kabul edilmektedir. Daha sonra, katalizör malzemesinin elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı değeri, aşağıdaki denklemle  $C_{dl}$  kullanılarak hesaplanır:

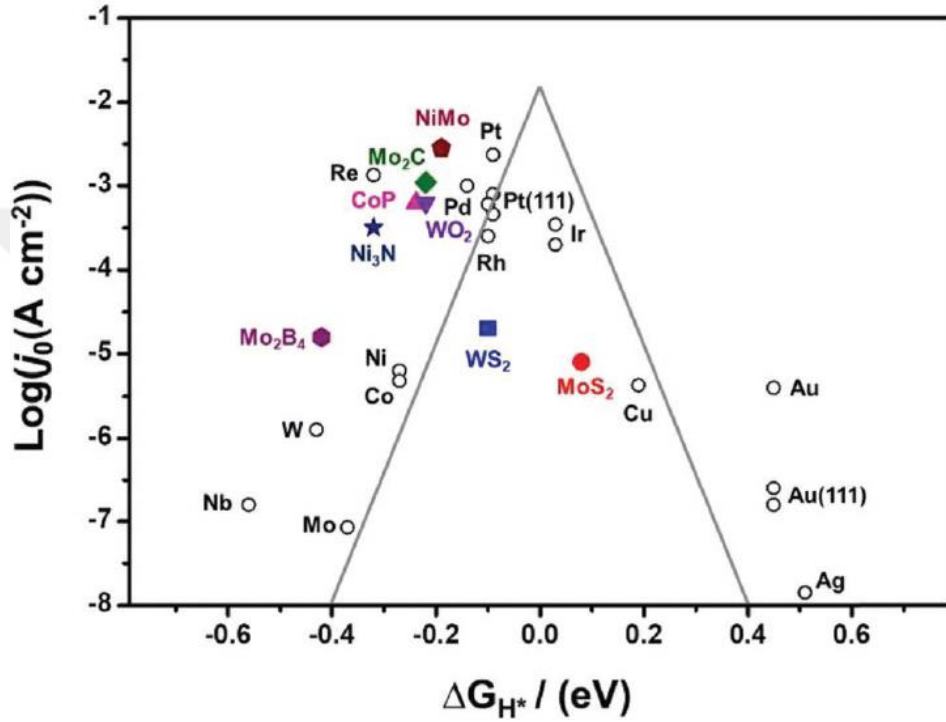
$$E_{CSA} = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (3.26)$$

Burada  $C_s$ , katalizörün özgül kapasitansıdır. Bu kavram, bir malzemenin atomik olarak düzgün bir yüzeyinin birim alandaki kapasitansını ifade etmektedir (Jung vd., 2016). Ancak, özellikle metal olmayan katalizörler için elektrokimyasal yüzey alanının doğru bir şekilde belirlenmesi halen büyük bir zorluktur. Ayrıca bu verinin elde edildiği yöntemler olan çevrimsel voltametri ve empedans spektroskopisi arasında önemli deneysel uyumsuzluklar olabilmektedir.

### 3.2.4. Volkan Eğrisi

Asidik ortamda gerçekleşen HER süreci için, katyon ( $H^+$ ) ile oluşan ürün ( $H_2$ ) arasındaki serbest enerji değişimi termodinamik olarak hesaplanmıştır. Bu enerji değeri,  $H_2$ 'nin içsel bir özelliği olduğundan tüm katalizörler için sabittir. Yukarıdaki bölümlerde de belirtildiği gibi, termodinamik olarak ideal bir katalizör, yüksek akım yoğunlukları için en düşük aşırı potansiyele sahip olanıdır. Elektrokatalitik reaksiyonlarda, yeni malzemeler hazırlamak amacıyla elementlerin kimyasal bağları yeniden yapılandırılabilir (Van Nguyen vd., 2023).

Volkan eğrisi, HER sürecinin Sabatier ilkesine uygun olarak ilerlediğini göstermektedir. Bu teoriye göre ideal bir katalizör ile reaktan arasındaki bağ ne çok güçlü ne de çok zayıf olmalıdır (Sabatier, 1922). HER için, hidrojen bağlanma enerjisi çok zayıfsa, katalizör yüzeyinde adsorplanan hidrojen yetersiz olur ve bu da düşük katalitik aktiviteye yol açar. Buna karşılık, hidrojen katalizöre çok güçlü bağlanıyorsa, adsorplanan hidrojenin yüzeyden ayrılması ve hidrojen gazı olarak çıkması zorlaşır. Bu nedenle, hidrojen iyonu ile katalizör arasındaki bağlanma enerjisinin sıfır olduğu koşullarda ideal katalitik ortam sağlanmış olmaktadır.



**Şekil 3.4.** HER katalizörlerinin Gibbs serbest enerji değişimleri.

**Kaynak:** (Fu vd., 2021).

Şekil 3.4, farklı HER katalizörlerinin deneysel olarak ölçülen değişim akım yoğunlukları ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak hesaplanan adsorplanmış atomik hidrojenin Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G_{H^*}$ ) arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

- $\Delta G_{H^*} < 0$  olduğunda, hidrojenin adsorpsiyonu kendiliğinden gerçekleşirken desorpsiyon (yüzeyden ayrılma) kendiliğinden gerçekleşmez.
- Pt'nin solunda kalan katalizörlerin HER aktivitesi, yavaş hidrojen desorpsiyonu ve aktif yüzey alanlarının azalması nedeniyle sınırlıdır.
- Pt'nin sağındaki katalizörlerin HER performansı ise yetersiz hidrojen bağlanması nedeniyle düşüktür.

Pt, HER verimliliği açısından volkan eğrisinin tepe noktasına en yakın konumda yer almaktadır. Bu durum, deneysel olarak elde edilen HER performansı ile uyumludur (Gomez vd., 1993). Bunun nedeni, Pt'nin hidrojen bağlanma enerjisinin ne çok güçlü ne de çok zayıf olması, yani reaksiyon sürecini hızlı bir şekilde gerçekleştirebilmesidir. Dolayısıyla volkan eğrisi sayesinde, deneysel veriler ve teorik hesaplamalar bir araya getirilerek HER için katalizör verimliliği etkin şekilde değerlendirilebilir (Li, 2025).

### **3.2.5. Stabilité**

Katalizörler ne kadar kararlı olursa, hidrojen eldesinin maliyeti o kadar düşük olur. Dolayısıyla katalizörün stabilitesi, katalitik aktiviteyi değerlendirmede anahtar bir faktör olarak kabul edilmektedir. Stabilitéyi değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan iki ana yöntem bulunmaktadır. Bunlardan biri, belirli bir potansiyel aralığında tekrarlanan potansiyel döngüleri içeren çevrimsel voltametri yöntemidir. Bu bağlamda, çevrimsel voltametri testleri genellikle, LSV eğrilerindeki değişimleri gözlemlemek amacıyla en az 1000 döngü ile gerçekleştirilir. Bu testler sonucunda aynı akım değerine, daha düşük potansiyelde ya da benzer bir potansiyel değerinde ulaşılması, katalizörün yüksek stabilitesini göstermektedir. Dolayısıyla çevrimsel voltametri testleri öncesi ve sonrasında gerçekleştirilen LSV eğrilerindeki daha küçük değişiklikler, katalizörün daha iyi bir stabiliteye sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Diğer yandan Kronoamperometri ve kronopotansiyometri testleri ise sırasıyla sabit potansiyel ve sabit akım yoğunluğu altında katalizör performansının zamana bağlı değişimini ele alan stabilite testleridir. Kronoamperometri testlerinde, sabit potansiyel altında zamana bağlı olarak akım yoğunluğundaki değişiklikler incelenir. Buna karşın, kronopotansiyometri testlerinde ise sabit akım yoğunluğu altında aşırı potansiyeldeki değişiklikler araştırılır. Bu testlerden elde edilen eğrilerdeki daha küçük sapmalar, katalizörlerin daha iyi bir stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir (Van Nguyen vd., 2023).

## 4. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 4.1. Yapısal Karakterizasyon için Kullanılan Teknikler

#### 4.1.1. X-ışınımı Kırınım Difraksiyonu (XRD)

X-ışınlarının elastik saçılımına dayanan ve malzemelerin kristal yapılarını tahribatsız bir şekilde incelemek için kullanılan bir teknik olan XRD, kristal yapıdaki atomların düzenini, kafes parametrelerini ve kristallik derecelerini analiz etme imkanı sağlar. XRD, Bragg yasasına dayanmaktadır. Bu yasa, atomik düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının arasındaki mesafe farkının, dalga boyunun tam katı olduğunda girişim olayının meydana geldiğini ifade etmektedir (Bragg, 1929).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Burada  $\lambda$ ,  $d$ ,  $\theta$  ve  $n$  sırasıyla X-ışını dalga boyunu, kristalin düzlemler arası mesafesini, gelen ışının kafes düzlemiyle yaptığı açığı ve bir tam sayıyı temsil etmektedir. Bir malzeme X-ışınlarıyla bombardımana tutulduğunda, çeşitli kafes düzlemlerinden saçılan ışınlar birbirleriyle girişim yapar. Eğer saçılan dalgalar birbirini güçlendirirse (yapıcı girişim), XRD deseninde pik noktası olarak gözlemlenen güçlü bir ışın elde edilir. Bu kırınımına uğrayan ışın, orijinal X-ışınının geliş açısına eşit bir açıyla yansıtılır (Li, 2025). Bu teknik ile sentezlenen bir malzemedeki bilinmeyen kristallerin tanımlanması mümkündür. Kırınım deseninde gözlenen pik konumları ve şiddetleri, standart bir kırınım deseniyle veya hesaplamalarla karşılaştırılarak eşleştirilir. Genellikle deneysel olarak belirlenen kırınım deseni, Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (ICDD) tarafından sağlanan bilinen malzeme desenleri ile karşılaştırılır (Giannini vd., 2016). Tez çalışmasında XRD verileri, Cu-K $\alpha$  kaynağı (1,54056 Å) ile donatılmış Rigaku D-Max difraktometresi ile elde edilmiştir. Ayrıca Rietveld analizi işlemi, X'Pert HighScore Plus yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

SEM, katı yüzeylerin morfolojik özelliklerini yüksek çözünürlükte görüntülemek için yaygın olarak kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Bu yöntemde, numune yüzeyine odaklanan yüksek enerjili elektron demeti ile yüzeyden yayılan ikincil elektronlar toplanarak detaylı yüzey görüntüsü elde edilir. SEM, özellikle mikron ve nanometre ölçeğindeki yapısal detayların belirlenmesinde oldukça etkilidir ve bu yönüyle nanomalzeme çalışmaları için vazgeçilmez bir araçtır. SEM analizleri sayesinde, malzemenin yüzey pürüzlülüğü, parçacık boyutu, aglomerasyon durumu, çatlaklar, gözenekler ve tabaka düzeni gibi morfolojik özellikler doğrudan gözlemlenebilir. Ayrıca, farklı büyütme seviyelerinde yapılan gözlemler,

malzemenin yapısal bütünlüğünü değerlendirmek ve sentez/işlem süreçlerinin mikroyapısal etkilerini analiz etmek açısından önemli bilgiler sağlayabilir. Bu çalışmada SEM görüntüleri ve EDX spektrumları, FEI Quanta FEG 450 taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir.

#### **4.1.3. UV-Vis Spektroskopisi**

UV-Vis Spektroskopisi, malzemelerin ışıkla etkileşimini inceleyerek optik geçişleri, bant aralığı (band gap) enerjisini ve elektronik yapısını belirlemeye yarayan bir tekniktir. Bu yöntem, numunenin belirli dalga boylarındaki ışığı soğurma veya geçirme miktarını ölçerek optik özellikler hakkında bilgi sağlar. Elde edilen absorptans spektrumları genellikle Tauc yöntemi kullanılarak analiz edilir ve bu sayede doğrudan veya dolaylı bant aralığı değerleri hesaplanabilir. UV-Vis analizi özellikle yarı iletken özellik gösteren TMD'lerin elektronik yapılarını değerlendirmede önemli bir karakterizasyon yöntemidir. Tez kapsamındaki analizler Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### **4.1.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)**

Yüksek enerjili elektronların numuneyle etkileşiminin kullanıldığı bir tekniktir. Malzeme üzerinde ise morfoloji, bileşenlerin analizi ve kristal yapı hakkında bilgi edinmeye olanak sağlar. TEM cihazından filamentten yayılan elektronlar, çeşitli elektromanyetik merceklerden geçerek ekrana ulaşır ve burada elektronlar ışığa dönüştürülerek bir görüntü oluşturulur. Günümüzde bir TEM cihazı; elektron tabancası, yoğunlaştırıcı (kondansör) mercek sistemi, objektif mercek sistemi, büyütme sistemi ve veri kayıt sisteminden oluşur. Yoğunlaştırıcı mercekler elektron demetini numune üzerine odaklar, objektif mercek ise numune ile etkileşen tüm elektronları toplar. Ardından bu mercek, numunenin bir görüntüsünü oluşturur. Son olarak, ara merceklerden oluşan bir sistem bu görüntüyü büyütür ve aygıt üzerine yansıtır. Diğer yandan yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu dam (HRTEM), yarı iletkenler, metaller ve nanotabakalar dahil olmak üzere malzemelerin atomik ölçekteki özelliklerini incelemek için güçlü bir araçtır. HRTEM, çeşitli ileri malzemelerin kristal yapılarının ve kafes kusurlarının atomik çözünürlükte analizi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Mohamed vd., 2020). TEM ve EDX haritalama analizleri 200 kV'da çalışan FEI TALOS F200S elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

#### **4.1.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)**

XPS, bir malzemenin yüzey kimyasını analiz etmek için yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu teknikle, bir malzeme içindeki elementlerin elementel bileşimi, ampirik formülü, kimyasal ve elektronik durumu tespit edilebilir. Genel olarak XPS spektrumları, bir elektron

emisyon tabancası tarafından üretilen X-ışını ile katı bir yüzeyin etkileşimi sonucu elde edilir ve X-ışını fotonunun üretilmesi sağlanır. Numune bir X-ışını fotonunu absorbe ettiğinde, fotoelektron numunenin yüzeyinden salınır. Elektronun kinetik ve bağlanma enerjisi, numune yüzeyine yayılan foton enerjisine bağlıdır. Bir fotoelektron spektrumu, bir dizi elektron kinetik enerjisinde salınan elektronlar sayılarak kaydedilir. XPS spektrumundaki fotoelektron piklerinin bağlanma enerjisi ve yoğunluğu, tespit edilen bir elementin elementel kimliği, kimyasal durumu ve miktarını belirlemek ve ölçmek için kullanılabilir. XPS analizi, doğrudan sentezlenen numuneyi analiz etmede kullanabileceği için karmaşık numune hazırlığı gerektirmemektedir. Bu çalışmada XPS verileri, Al-K $\alpha$  X-ışını kaynağına (1486,71 eV) sahip bir SPECS FlexMod spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Genel tarama için enerji geçişi 50 eV ve enerji basamağı 1 eV iken, yüksek çözünürlüklü taramalar için 20 eV enerji geçişi ve 0,1 eV enerji basamağı kullanılmıştır. Bağlanma enerjileri, 248,4 eV'de C 1s'ye göre kalibre edilmiştir (Mohamed vd., 2020).

#### **4.1.6. Raman Spektroskopisi**

Raman spektroskopisi, malzeme yapılarının analiz edilmesi için kullanılan inelastik ışın saçılma tekniğidir. Bu teknik, malzemelerdeki ışın ve kimyasal bağlar arasındaki etkileşimi tespit ederek, tahribatsız bir şekilde analitik veriler sunar. Bu teknikte ışın, bir malzemeyle etkileşime girdiğinde, gelen ışığın çoğunluğu aynı dalga boyunda saçılır. Bu olay Rayleigh saçılması olarak adlandırılır. Ancak, ışığın küçük bir kısmı farklı dalga boylarında saçılır ve Raman saçılması olarak adlandırılır (Li, 2025). Bu teknik sayesinde numunelerin kimyasal yapısı, faz durumu, kristal yapı hakkında tahminler ve moleküler etkileşimleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Raman spektroskopisi ölçümleri, 2 mW'da 532 nm lazer uyarımı kullanan bir WITech alpha 300R spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

#### **4.1.7. Fotolüminesans Spektroskopisi (PL)**

PL, malzemelerin yapısal karakterizasyonu için kullanılan, tahribatsız ve temassız bir tekniktir. Bu yöntemde, lazer ışını ile numune üzerine fotouyarım yapılması sağlanır. Elektronlar, temel durumdan daha yüksek bir enerji seviyesine çıkar ve ardından bu enerji foton olarak serbest bırakılırken malzeme orijinal düşük enerji seviyesine geri döner. Yayılan ışının enerjisi, band aralığını yansıtır. PL spektroskopisi, numunenin ışın yayma miktarını ve ışıma sürecinin türünü analiz ederek malzemenin kimyasal yapısı, band aralığı ve diğer özelliklerinin belirlenmesine olanak tanımaktadır (Mohamed vd., 2020). PL spektrumları, sırasıyla 325 nm ve 200 mW'lık bir uyarma dalga boyu ve gücü kullanılarak oda sıcaklığında bir Dongwoo Optron spektrofotometresi ile 350 ila 900 nm arasında kaydedilmiştir.

#### **4.1.8. Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH)**

##### **Analizleri**

BET analizi, katı malzemelerin özgül yüzey alanını belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, yüzey üzerine adsorplanan gaz (genellikle azot) miktarını ölçerek, malzemenin birim kütle başına sahip olduğu toplam yüzey alanını hesaplamaya dayanır. BET teorisi, çok katmanlı adsorpsiyon yaklaşımını temel alır ve özellikle gözenekli yapıların karakterizasyonunda önemli bilgiler sağlar. Yüzey alanı, elektrokataliz gibi yüzey-aktif süreçlerde kritik bir parametre olduğundan, bu analiz katalizör malzemelerinin performans değerlendirmesinde kullanılan tekniklerden biridir. BJH yöntemi ise, malzeme içerisindeki gözenek dağılımını ve ortalama gözenek çaplarını belirlemek amacıyla uygulanır. BJH analizi, özellikle 2–50 nm aralığındaki mezogözenekli yapıların detaylı incelenmesinde kullanılır ve desorpsiyon verileri üzerinden hesaplama yapar. Bu analizle elde edilen veriler, gözenekli malzemelerin kütle transfer özellikleri ve aktif madde-difüzyon ilişkileri açısından değerlendirilmesinde önemli katkılar sağlar. BET ve BJH analizlerinin birlikte kullanımı, bir malzemenin yüzey morfolojisi ve gözenek mimarisi hakkında bütüncül bir anlayış sunmaktadır. BET ve BJH analizleri MICROMERITICS ASAP 2020 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

#### **4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon**

Elektrokimyasal ölçümler iki, üç veya dört elektrotlu sistemlerle gerçekleştirilebilir. İki elektrotlu sistemlerde, çalışma ve karşıt elektrotlar anot ve katot olarak görev yapar ve genellikle tüm hücre performansı ölçülür. Üç elektrotlu sistem ise çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşur. Bu sistemde elektrik akımı çalışma ve karşıt elektrotlar arasında gerçekleşirken, referans elektrottan ihmal edilebilir düzeyde akım geçer; bu da referans elektrodun potansiyelinin sabit kalmasını sağlar. Üç elektrotlu sistemler, özellikle elektroliz reaksiyonlarını incelemek amacıyla yarı hücre özelliklerinin analizinde yaygın olarak kullanılır. Dört elektrotlu sistemler ise daha nadir tercih edilir. Bu sistemlerde bir çalışma elektrodu, bir karşıt elektrot ve iki referans elektrot bulunur. Özellikle empedans veya direnç ölçümlerinde yüksek hassasiyet gerektiğinde kullanılır. Her bir elektrot, elektrokimyasal sistemde farklı işlevlere sahiptir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, referans elektrota göre ölçülür ve bu elektrotun seçimi genellikle çalışılan reaksiyona bağlıdır. Karşıt elektrot, çalışma elektrodunda gerçekleşen reaksiyonu dengeleyerek sistemde kapalı bir devre oluşturur ve dış potansiyelin uygulanmasını mümkün kılar. Referans elektrot, sabit bir denge potansiyeline sahip olmalı ve ölçümler sırasında kutuplanmamalıdır. Kullanılacak referans elektrot türü, elektrolit ortamına bağlı olarak değişir (Anantharaj vd., 2023).

Tez çalışmasında elektrokimyasal ölçümler kapsamında yaygın olarak kullanılan çevrimsel voltametri (CV), lineer tarama voltametrisi (LSV), empedans spektroskopisi (EIS) ve kronoamperometri testleri gerçekleştirilmiştir. CV testlerinde çalışma elektrodu üzerine belirli bir tarama hızıyla uygulanan potansiyele karşılık geçen akım ölçülerek, sistemdeki indirgenme-yükseltgenme süreçleri analiz edilmiştir. Faradik bölgede gözlemlenen akım, elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarına karşılık gelirken; faradik olmayan bölgelerde gözlemlenen kapasitif akım, elektrot-elektrolit arayüzünde oluşan elektriksel çift katman davranışını yansıtmaktadır. Bu kapsamda akım ile tarama hızı arasındaki doğrusal ilişki kullanılarak,  $C_{dl}$  hesaplanabilir. Bu parametre, katalizörlerin aktif yüzey alanı hakkında önemli bilgiler sunmaktadır.

LSV analizleri, elektrokimyasal sistemlerdeki oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarının analizinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemde, potansiyel yalnızca tek yönde doğrusal olarak artırılır ve elde edilen akım-potansiyel grafiği üzerinden elektrodun davranışı değerlendirilir. Bu teknikte tarama hızı, uygulanan potansiyelin zamana göre değişim hızını ifade eder. LSV, özellikle HER gibi elektrokatalitik süreçlerin değerlendirilmesinde kullanılarak, polarizasyon eğrileri ve Tafel analizleri yardımıyla katalizör performansının belirlenmesini sağlamaktadır.

Empedans, bir sistemin alternatif akıma karşı gösterdiği elektriksel direnci tanımlayan bir büyüklük olup, gerçek ( $Z_{real}$ ) ve sanal ( $Z_{im}$ ) bileşenlerden oluşur. Elektrokimyasal ölçümlerde uygulanan alternatif potansiyele karşılık elde edilen akım, genellikle Nyquist diyagramları aracılığıyla analiz edilir. Nyquist diyagramında,  $Z_{real}$  yatay ekseninde,  $-Z_{im}$  dikey ekseninde gösterilerek sistemin dirençsel davranışları analiz edilir. Diğer yandan Kronoamperometri analizleri ise elektrokimyasal sistemlerde yaygın olarak kullanılan bir diğer analiz yöntemidir. Üç elektrotlu sistemde, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında belirli bir süre boyunca sabit bir potansiyel uygulanır ve bu süreçte çalışma elektrodundaki akım değişimi kaydedilir. Bu yöntem, sensör teknolojileri, korozyon analizleri ve batarya performans değerlendirmelerinde, anot ile katot arasındaki potansiyel değişimlerinin izlenmesi amacıyla sıkça kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra katalizörlerin kararlılığının belirlenmesinde de yaygın olarak başvuru bir tekniktir.

### 4.3. MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> Nanotabakalarının Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

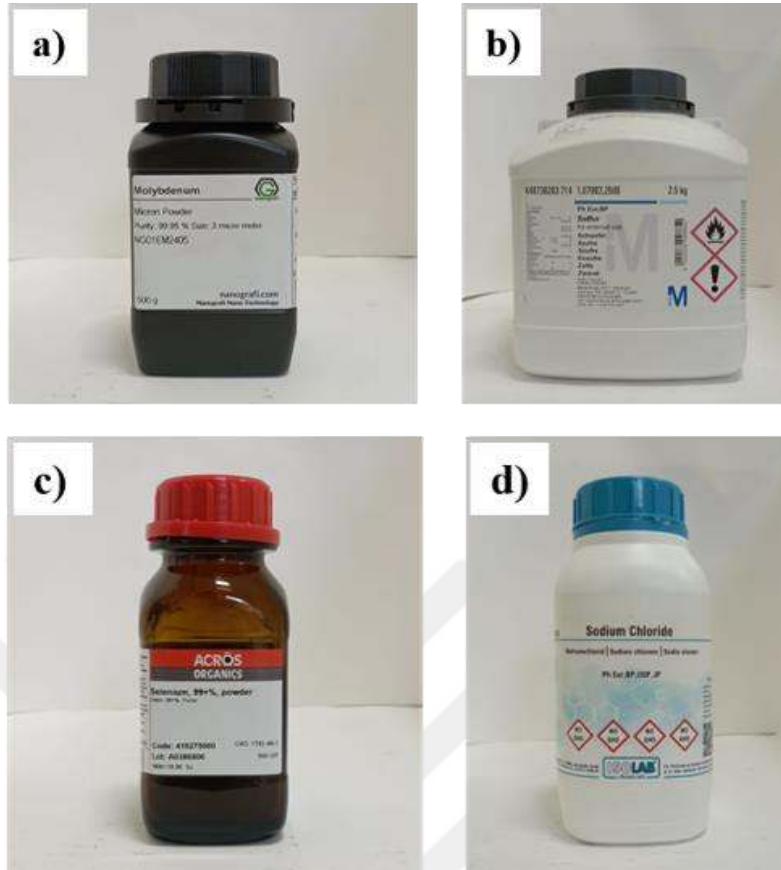
#### 4.3.1. MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> Nanotabakalarının Mekanokimyasal Sentezi

Tez çalışması kapsamında MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarının sentezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan Fritsch Pulverisette 5/2 model yüksek enerjili gezegensel bilyeli değirmen sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemleri, Tablo 4.1’de ayrıntılı olarak sunulan deneysel parametreler doğrultusunda yürütülmüştür. Örneğin, 10:1 BPR oranında NaCl içeren MoS<sub>2</sub> numunesi için Mo, S ve NaCl miktarları sırasıyla 1,2, 0,8 ve 2,18 g olarak kullanılmıştır. Öğütme işlemi 2, 5, 10, 24 ve 48 saat olmak üzere 400 rpm’de gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 4.1.** Mekanokimyasal yöntemle sentezi gerçekleştirilen numuneler ve sentez parametreleri.

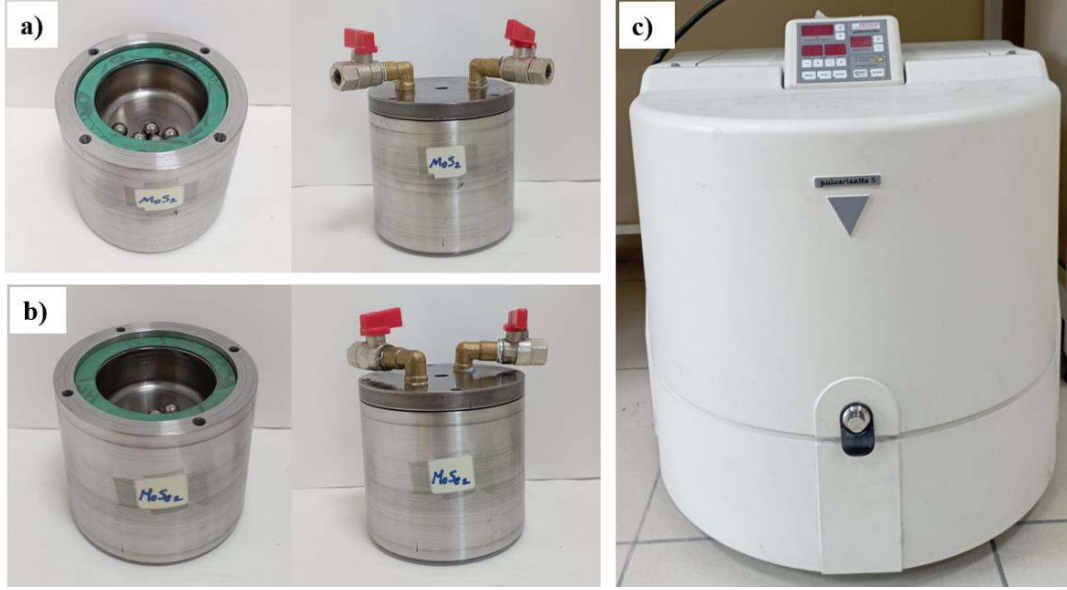
| BPR   | Numune Adı              | Reaktan Miktarları (g) |       |       |       | Öğütme Süresi (saat) |   |    |    |    |    |
|-------|-------------------------|------------------------|-------|-------|-------|----------------------|---|----|----|----|----|
|       |                         | Mo                     | S     | Se    | NaCl  | 2                    | 5 | 10 | 24 | 48 | 72 |
| 10:1  | MoS <sub>2</sub>        | 1,2                    | 0,8   | -     | 2,18  | x                    | x | x  | x  | x  | -  |
|       | MoSe <sub>2</sub>       | 0,94                   | -     | 1,53  | 1,7   | x                    | x | x  | x  | x  | -  |
|       | MoS <sub>2</sub>        | 2,508                  | 1,67  | -     | -     | -                    | x | -  | -  | -  | -  |
| 50:1  | MoS <sub>2</sub>        | 0,85                   | 0,57  | -     | -     | -                    | x | -  | -  | -  | -  |
|       | MoS <sub>2</sub>        | 0,85                   | 0,57  | -     | -     | -                    | - | -  | x  | -  | -  |
| 100:1 | MoS <sub>2</sub>        | 0,425                  | 0,285 | -     | -     | -                    | - | -  | x  | x  | x  |
|       | MoSe <sub>2</sub>       | 0,273                  | -     | 0,457 | -     | -                    | - | -  | x  | x  | x  |
|       | MoS <sub>2</sub>        | 0,267                  | 0,178 | -     | 0,255 | -                    | - | -  | x  | x  | x  |
|       | MoSe <sub>2</sub>       | 0,204                  | -     | 0,335 | 0,161 | -                    | - | -  | x  | x  | x  |
|       | MoS <sub>2</sub>        | 0,200                  | 0,135 | -     | 0,365 | -                    | - | -  | -  | -  | x  |
|       | MoS <sub>2</sub> -Hava  | 0,267                  | 0,178 | -     | 0,255 | -                    | - | -  | -  | -  | x  |
|       | MoSe <sub>2</sub> -Hava | 0,204                  | -     | 0,335 | 0,161 | -                    | - | -  | -  | -  | x  |

Gezegensel bilyeli değirmen sisteminde MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarının üretimi, oda koşullarında ve kontrollü atmosfer altında gerçekleştirilmiştir. Deneysel yöntem, Şekil 4.2’de gösterilen AISI 420 kalite paslanmaz çelikten imal edilmiş öğütme hazneleri içerisinde ve argon (Ar) gazı atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Bu sentez sürecinde, elementel formdaki yüksek saflıktaki toz hammaddeler kullanılmıştır. Bu bağlamda; molibden (Mo, %99.95 saflık, 3 µm), kükürt (S, >%99, Merck), selenyum (Se, %99+, Acros Organics) ve katı dispersant olarak sodyum klorür (NaCl, %99.5 saflık) kullanılmıştır.



**Şekil 4.1.** MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarının sentezinde kullanılan tozlar; Mo (a), S (b), Se (c), NaCl (d).

Sentez süresince değirmenin dönüş hızı 400 rpm olarak sabitlenmiştir. Döndürme hızının yüksek rpm’de seçilmesinin temel nedeni; Mo, S ve Se elementleri arasında gerçekleşen reaksiyonların genellikle 400 °C üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelen yüksek enerjili reaksiyonlar olmasıdır. Dolayısıyla bu reaksiyonların oda sıcaklığında ilerleyebilmesi için yüksek mekanik enerji girdisi gerekmektedir. Dolayısıyla sistemin sağlayabileceği maksimum dönüş hızı değeri seçilmiştir. Sentez işlemleri farklı parametrelerin etkisini gözlemleyebilmek amacıyla 2, 5, 10, 24, 48 ve 72 saatlik öğütme süreleri boyunca yürütülmüştür. Mo-S ve Mo-Se reaksiyonlarının birbirinden etkilenmesini engellemek amacıyla her bir sistem için ayrı öğütme hazneleri kullanılmıştır. Öğütme süresince sistem her 30 dakikada bir 10 dakikalık dinlenme periyodu ile çalıştırılarak haznelerde aşırı sıcaklık artışının önüne geçilmiştir.



**Şekil 4.2.** Sentez süresince kullanılan hava geçirmez paslanmaz çelik hazneler (a ve b), yüksek enerjili bilyalı değirmen sistemi (c).

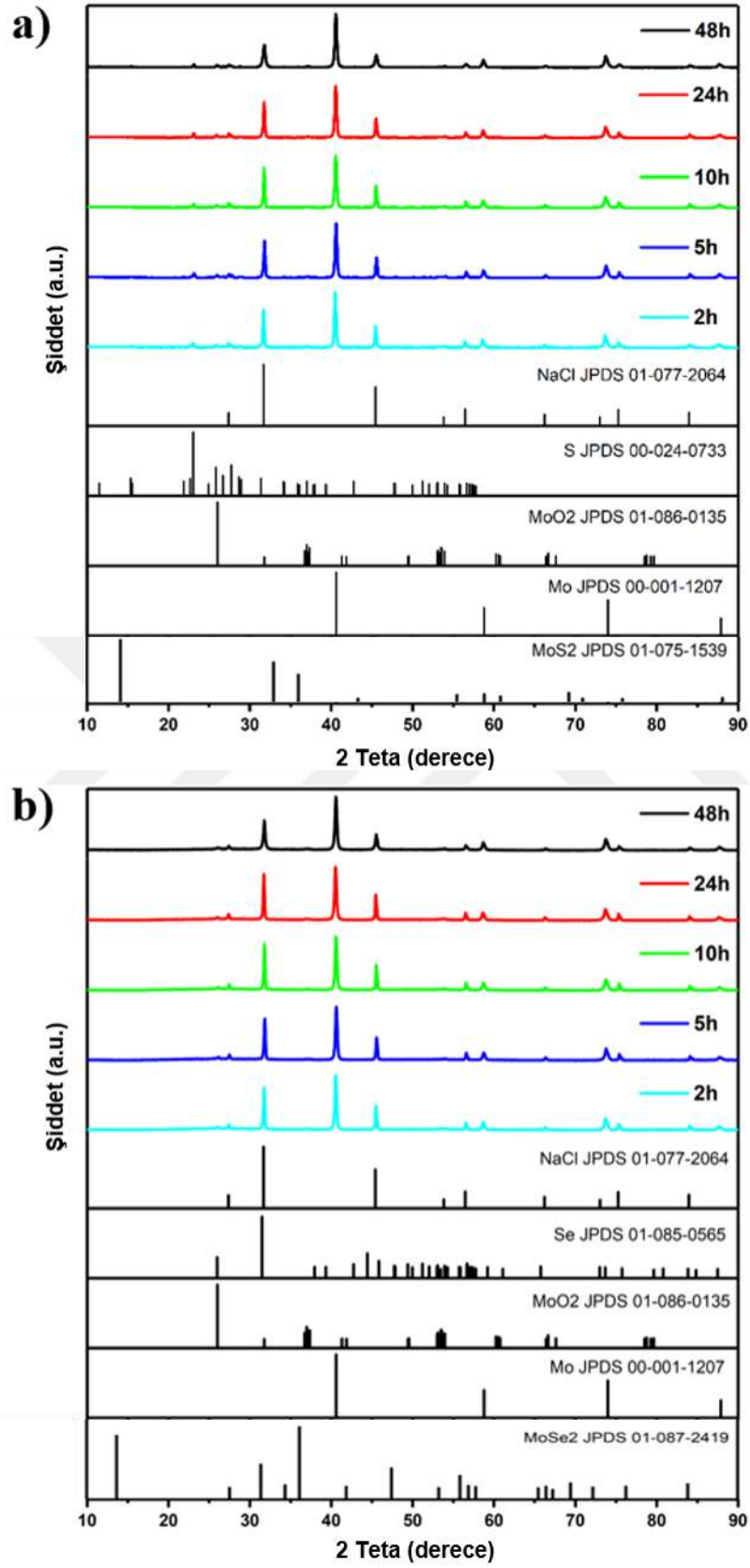
Ayrıca, katı dispersant NaCl:reaktan oranı molce 0, 1:1 ve 3:1 olacak şekilde değiştirilmiştir. Sentez işlemlerinde 10 mm çapında paslanmaz çelik bilyeler kullanılmış ve bilye-toz oranı (BPR) ağırlıkça 10:1, 50:1 ve 100:1 şeklinde ayarlanmıştır. Kullanılan BPR oranları, başlangıçtaki toz miktarları ve uygulanan öğütme süreleri detaylı bir şekilde Tablo 4.1’de sunulmuştur. Hava ortamında yürütülen deneyler hariç olmak üzere, tüm sentez işlemlerinde reaksiyon öncesi hazneler argon gazı ile temizlenmiş ve inert atmosfer oluşturulmuştur. Mekanokimyasal öğütme sonucunda elde edilen numuneler, safsızlıkların uzaklaştırılması ve öğütme esnasında katı dispersant olarak görev yapan NaCl’nin ortamdan arındırılması amacıyla vakum filtrasyon sistemi kullanılarak saf su ve izopropil alkol ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra 80 °C sıcaklıkta etüvde kurutulan toz numuneler, yapısal karakterizasyonlara geçilmeden önce Şekil 4.3’de gösterildiği şekilde muhafaza edilmiştir. Devam eden süreçte numuneler üzerinde yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.3.** Tez çalışması kapsamında sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  toz numuneleri.

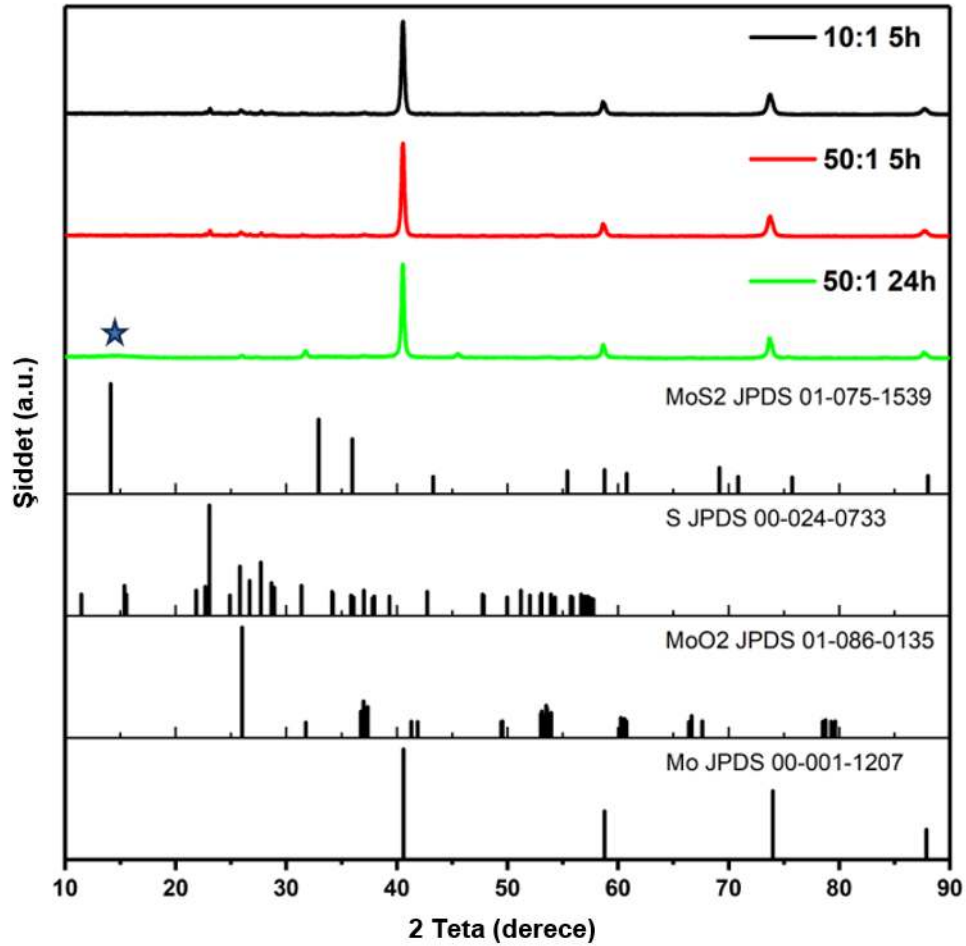
#### 4.3.2. X-ışını Difraksiyonu (XRD) Analizleri

Tablo 4.1’de yer alan deneysel parametreler doğrultusunda gerçekleştirilen on farklı deney koşulunda elde edilen numunelerin XRD spektrumları, Şekil 4.4’de sunulmuştur. Bu spektrumlar, sentezlenen numunelerin kristal faz yapılarının belirlenmesi ve hedeflenen fazların başarıyla oluşup oluşmadığının değerlendirilmesi amacıyla analiz edilmiştir. Şekil 4.4a’da,  $\text{MoS}_2$  içeren numunelere ait kırınım desenleri detaylı biçimde incelendiğinde,  $2\theta$  açıları sırasıyla  $15,46^\circ$  (hkl:113),  $23,14^\circ$  (222) ve  $28,72^\circ$  (313) olan piklerin, 00-024-0733 numaralı PDF kartındaki S yapılarının karakteristik pikleriyle eşleştiği tespit edilmiştir. Bu durum, S bileşenlerinin sentez sürecinde herhangi bir reaksiyona girmeden yapıda kaldığını göstermektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.4’de sunulan diğer XRD desenlerinde,  $2\theta = 40,60^\circ$  (110),  $58,66^\circ$  (200) ve  $87,66^\circ$  (220) derecelerinde ortaya çıkan piklerin, 00-001-1207 PDF kartına göre Mo tozuna karşılık geldiği görülmektedir. Bu durum,  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  numunelerinde tam dönüşümün sağlanmadığını ve reaktan olarak kullanılan molibdenin tepkimeye girmeden kaldığını göstermektedir. Ayrıca her iki deney sürecinde katı dispersant olarak kullanılan NaCl tuzuna ait karakteristik piklerin ise  $27,42^\circ$  (111),  $31,76^\circ$  (200),  $45,50^\circ$  (220),  $56,53^\circ$  (222),  $75,36^\circ$  (420) ve  $84,04^\circ$  (422) açılarında yer aldığı ve bu piklerin 01-077-2064 PDF kartındaki NaCl fazı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4.4.** BPR oranı 10:1 olan MoS<sub>2</sub> numunesine ait 2, 5, 10, 24 ve 48 saat (a), MoSe<sub>2</sub> numunesine ait 2, 5, 10, 24 ve 48 saat (b).

Öte yandan, spektrumlarda  $26,04^\circ$ ,  $37,12^\circ$  ve  $53,96^\circ$  ( $222$ ) derecelerinde gözlenen pikler, 01-086-0135 PDF kartı ile uyumlu olup  $\text{MoO}_2$  fazına karşılık gelmektedir. Bu durum, reaksiyon sırasında molibdenin bir kısmının oksitlenerek  $\text{MoO}_2$  oluşturduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, Şekil 4.4’de yer alan XRD analiz sonuçlarına göre değerlendirilen on farklı deney numunesinde,  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$ ’ye ait beklenen karakteristik kırınım piklerinin gözlemlenememesi, gerçekleştirilen mekanokimyasal sentez reaksiyonlarında istenen fazların henüz tam anlamıyla oluşmadığını göstermektedir. Bu bağlamda, tepkime kinetiğini ve malzeme dönüşüm verimliliğini artırmak amacıyla, öğütme ortam parametrelerinin yeniden düzenlenmesi yönünde yeni deneysel çalışmalara başlanmıştır. BPR oranının yükseltilmesiyle, enerji aktarımının artırılması ve böylece hedeflenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  fazlarının oluşumunun teşvik edilmesi amaçlanmıştır.



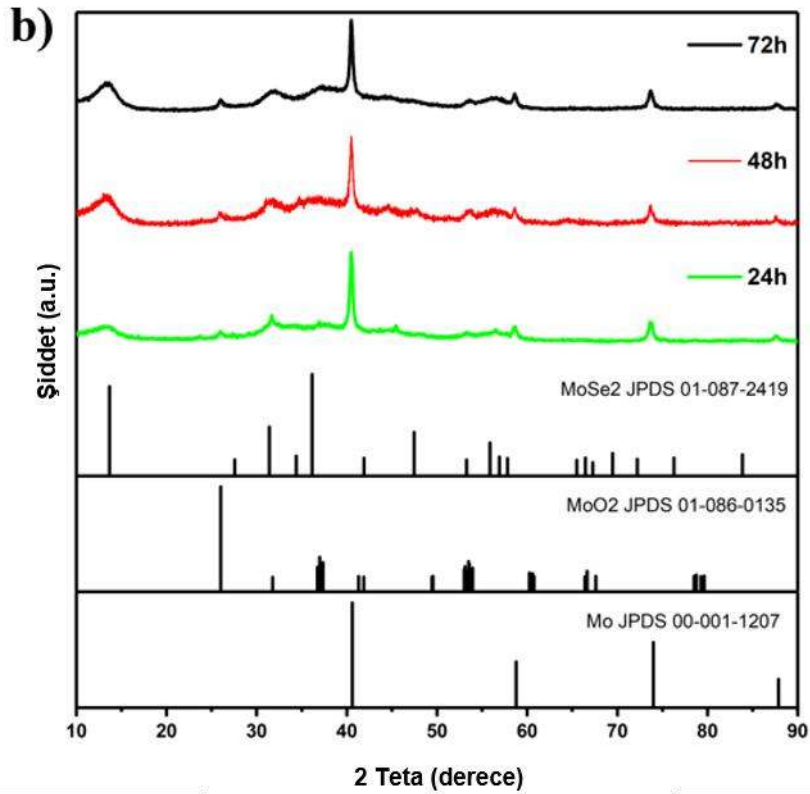
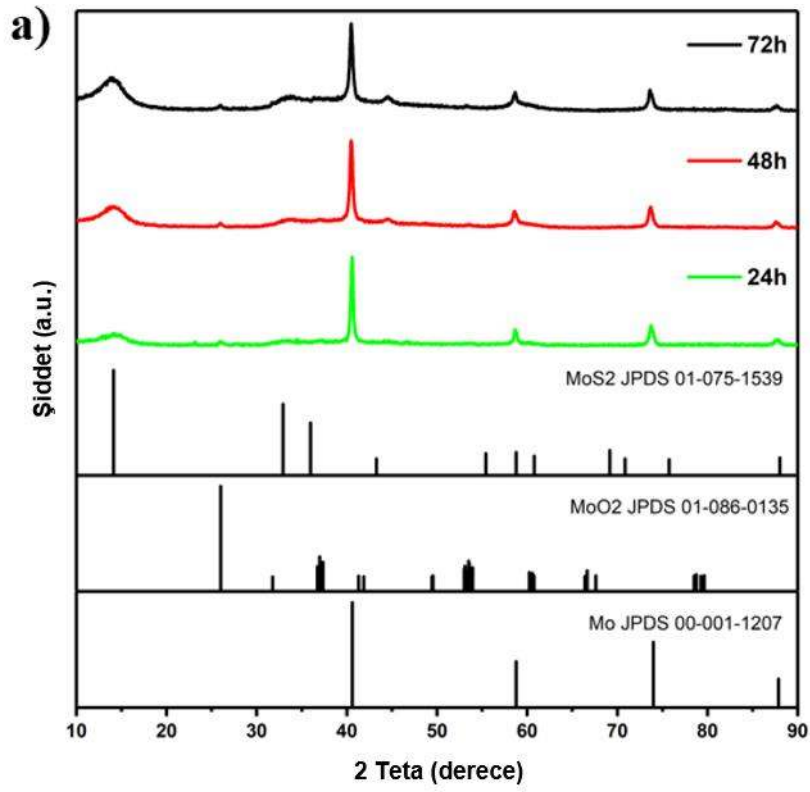
**Şekil 4.5.** Yapıya NaCl dahil edilmeden gerçekleştirilen bazı deneylerin XRD spektrumları.

Şekil 4.5’de, NaCl kullanılmadan sentezlenen ve BPR sırasıyla 10:1 ve 50:1 olarak belirlenen  $\text{MoS}_2$  numunelerine ait XRD desenleri sunulmaktadır. Şekilde sunulan tüm numunelere ait XRD spektrumları incelendiğinde,  $2\theta$  açıları yaklaşık  $15,39^\circ$  (113),  $23,14^\circ$  ( $222$ )

ve  $28,77^\circ$  (313) olan piklerin 00-024-0733 numaralı S PDF kartı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu eşleşme, numunelerde halen S elementinin bulunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, önceki deneylerde olduğu gibi,  $2\theta = 40,61^\circ$  (110),  $58,74^\circ$  (200),  $73,76^\circ$  (211) ve  $87,72^\circ$  (220) derecelerinde gözlemlenen kırınım piklerinin 00-001-1207 PDF kartı ile eşleştiği ve bu piklerin Mo'ya ait olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgu, sistemde halen reaktan olarak kullanılan molibden tozlarının dönüşüm geçirmediğini ve sentezin tamamlanmamış olabileceğini göstermektedir. Dikkat çeken bir diğer unsur, deney ortamına bilinçli olarak NaCl eklenmemesine rağmen, spektrumlarda  $27,36^\circ$  (111),  $31,72^\circ$  (200),  $45,46^\circ$  (220),  $56,52^\circ$  (222),  $75,36^\circ$  (420) ve  $84,02^\circ$  (422) gibi açılarda piklerin gözlemlenmesidir. Bu pikler, 01-077-2064 numaralı PDF kartına göre NaCl fazına karşılık gelmektedir. Söz konusu bulgu, numunelerin sentezlendiği deney kabında daha önce gerçekleştirilen işlemlerden kalmış ihmal edilen NaCl kalıntılarıdır. Ek olarak, tüm numunelerde 01-086-0135 PDF kartı ile uyumlu olacak şekilde, MoO<sub>2</sub> fazına ait karakteristik piklerin de mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, Mo elementinin bir kısmının reaksiyon ortamında oksidasyona uğrayarak MoO<sub>2</sub> fazına dönüştüğünü işaret etmektedir.

Şekil 4.5'te BPR oranı 50:1 olan 24 saat öğütmeye tabi tutulmuş ve NaCl içermeyen MoS<sub>2</sub> numunesinin XRD spektrumu dikkatle değerlendirildiğinde, yaklaşık  $2\theta = 14-15^\circ$  aralığında geniş bir kırınım piki olduğu görülmektedir. Bu pik, 01-075-1539 PDF kartı ile uyumlu olup MoS<sub>2</sub>'nin 2H fazını temsil etmektedir. Söz konusu bulgu, NaCl katkısı olmaksızın daha yüksek BPR oranı ve daha uzun öğütme süresi uygulandığında MoS<sub>2</sub> fazının oluşumunun mümkün olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuçlara dayanarak, NaCl'nin reaksiyon ortamında dağıtıcı olarak görev yapmasına rağmen, aynı zamanda tepkime kinetiği üzerinde yavaşlatıcı bir etki oluşturabileceği değerlendirilmiştir. Özellikle aşırı miktarda NaCl varlığı, parçacıklar arası temasın sınırlandırılmasına ve reaktanların etkileşime girmesinin engellenmesine neden olarak hedeflenen faz dönüşümlerinin önüne geçebilmektedir (Tsuzuki ve McCormick, 2004). Bu bağlamda, NaCl'nin reaksiyon ortamına dahil edilmediği, ancak BPR oranının artırıldığı ve öğütme süresinin uzatıldığı deney koşullarının, MoS<sub>2</sub> fazının verimli biçimde sentezlenmesini destekleyebileceği sonucuna varılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda, ilerleyen deneysel çalışmalarda NaCl katkısı olmadan, daha yüksek enerji girdisine sahip parametreler ile mekanokimyasal sentez sürecinin optimize edilmesine yönelik çalışmalara devam edilmesi planlanmıştır.

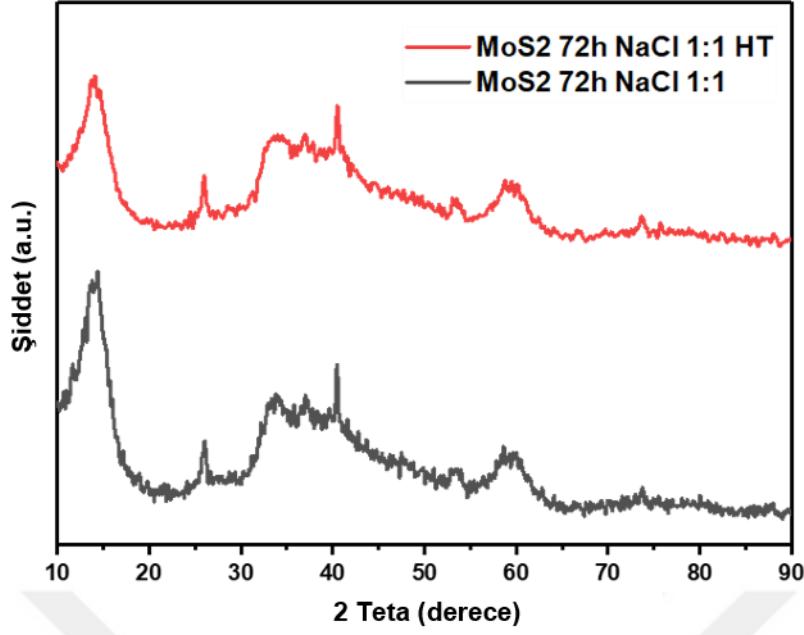
Yüksek BPR oranına sahip ve farklı öğütme sürelerinde sentezlenen MoS<sub>2</sub> numunelerine ait XRD desenleri Şekil 4.6a'da sunulmuştur. Bu spektrumlar şekilde incelendiğinde, 24 saatlik reaksiyon süresine sahip MoS<sub>2</sub> numunesinde yaklaşık  $2\theta = 23,74^\circ$  açısında yer alan ve S yapısına karşılık gelen karakteristik bir pik gözlemlenmiştir. Bu pik, 00-024-0733 numaralı PDF kartı ile eşleşmektedir ve numunenin S içeriğini doğrulamaktadır. Ancak, öğütme süresinin 48 ve 72 saate çıkarılmasıyla birlikte  $2\theta = 23,74^\circ$ 'deki S piklerinin belirginliğinde kayda değer bir azalma meydana gelmiş, nihayetinde pikler spektrumdan tamamen kaybolmuştur. Bu durum, uzayan reaksiyon süresiyle birlikte S'nin Mo ile daha etkin şekilde reaksiyona girerek MoS<sub>2</sub> fazının oluşumunu desteklediğini göstermektedir. Ek olarak, Şekil 4.6a'da yer alan tüm MoS<sub>2</sub> numunelerinde,  $2\theta = 14^\circ$  civarında gözlenen piklerin, 01-075-1539 numaralı PDF kartı ile uyumlu olup MoS<sub>2</sub> fazını temsil ettiği anlaşılmaktadır. Reaksiyon süresi arttıkça, ilgili faza ait karakteristik XRD piklerinin şiddetinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir (Xuan vd., 2020). Ayrıca, Mo'ya karşılık gelen ve hem MoS<sub>2</sub> hem de MoSe<sub>2</sub> numunelerinde ortak olarak gözlemlenen  $2\theta = 40,48^\circ$ ,  $58,66^\circ$ ,  $73,62^\circ$  ve  $87,76^\circ$ 'deki kırınım pikleri (PDF: 00-001-1207) Mo'nun tamamen dönüşüm geçirmediğini göstermektedir. Bu durum, bazı Mo taneciklerinin reaksiyona girmeden kalabildiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, numunelerde 01-086-0135 numaralı PDF kartı ile eşleşen ve MoO<sub>2</sub>'ye ait olan fazların da yer aldığı belirlenmiştir. Daha önceki numunelere benzer şekildeki bu durum, reaksiyon sırasında bir miktar Mo'nun oksitlenerek MoO<sub>2</sub> fazına dönüştüğünü göstermektedir.



**Şekil 4.6.** BPR oranı 100:1 olan MoS<sub>2</sub> numunesine ait 24, 48 ve 72 saatlik öğütme süresine sahip (a), MoSe<sub>2</sub> numunesine ait 24, 48 ve 72 saatlik öğütme süresine sahip deneylere ait XRD spektrumları (b).

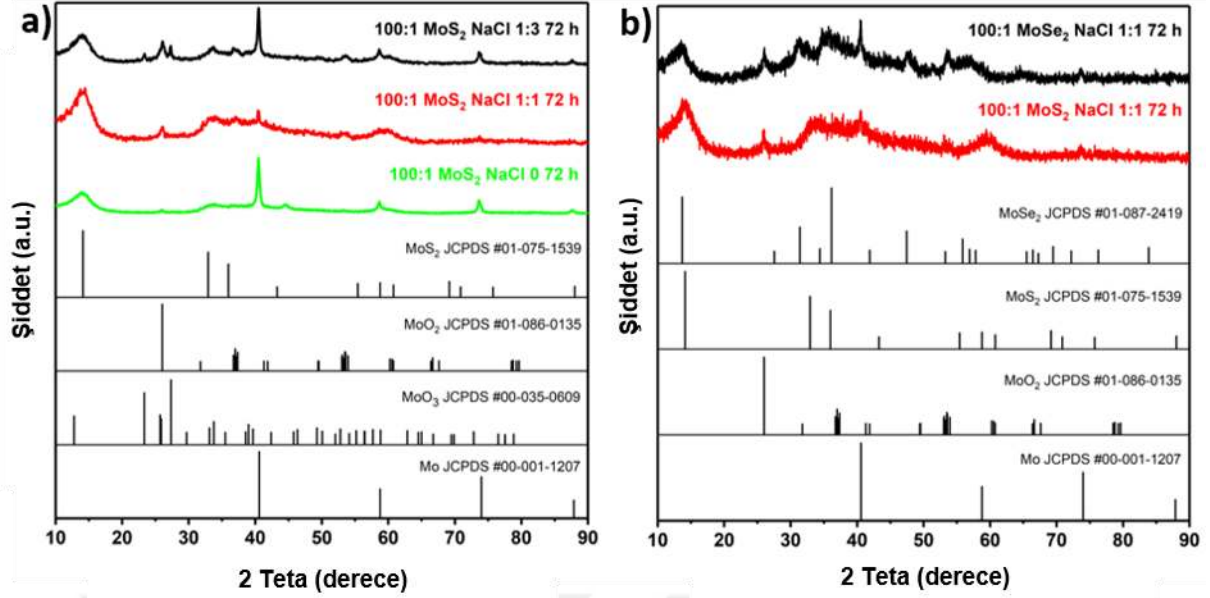
Şekil 4.6b’de sunulan XRD spektrumları, yüksek BPR oranı altında farklı sürelerle öğütülerek hazırlanan MoSe<sub>2</sub> numunelerinin kristal yapısını ortaya koymaktadır. Elde edilen XRD spektrumlarında, her üç farklı süreye (24, 48 ve 72 saat) ait numunelerde,  $2\theta = 13,5^\circ$  civarında ortaya çıkan ve reaksiyon süresi uzadıkça şiddeti artan belirgin bir kırınım piki gözlemlenmiştir. Bu pik, 01-087-2419 PDF kart numarası ile eşleşmekte olup, MoSe<sub>2</sub> fazının karakteristik yansımalarını temsil etmektedir. Bu durum, özellikle 72 saatlik öğütme süresi sonunda MoSe<sub>2</sub> fazının daha belirgin şekilde kristalleştiğini göstermektedir. Ayrıca yaklaşık  $2\theta=31,6^\circ$  civarında gözlemlenen ve Se elementi ile eşleşen pik, yapı içerisinde halen serbest Se’nin mevcut olabileceğine işaret etmektedir. Bu, reaksiyonun tam anlamıyla tamamlanmamış olabileceğini düşündürmektedir. Tıpkı MoS<sub>2</sub> numunelerinde olduğu gibi, MoSe<sub>2</sub> numunelerinde de  $2\theta = 40,48^\circ, 58,66^\circ, 73,62^\circ$  ve  $87,76^\circ$ ’de yer alan pikler, başlangıçta kullanılan Mo tozuna ait olup, 00-001-1207 PDF kartı ile uyum göstermektedir. Bu piklerin varlığı, Mo’nun tam dönüşüm geçirmediğini ve bazı taneciklerin reaktan olarak kalabildiğini göstermektedir. Ayrıca, numunelerde MoO<sub>2</sub> piklerinin bulunması, benzer şekilde Mo’nun kısmi oksidasyonunu işaret etmektedir. Sonuç olarak, uygulanan deneysel parametreler ve uzatılmış reaksiyon süreleri neticesinde MoSe<sub>2</sub> fazının başarıyla elde edildiği, artan süre ile kristal yapının geliştiği ve MoSe<sub>2</sub>’nin oluşumunun XRD analizleriyle açık şekilde doğrulandığı anlaşılmaktadır.

Gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda elde edilen veriler, sentezlenen numunelerin kristal yapılarında yaklaşık  $2\theta = 40-90^\circ$  aralığında yer alan ve başlangıçta kullanılan Mo tozuna ait karakteristik piklerin halen varlığını sürdürmesi, reaksiyonun tam anlamıyla tamamlanmadığını göstermektedir. Bu gözlemler doğrultusunda, MoS<sub>2</sub> fazının daha yüksek verimlilikle elde edilebilmesi ve yapıda kalıntı halinde kalan Mo piklerinin etkisinin minimize edilmesi amacıyla deney parametrelerinde optimizasyon çalışmalarına devam edilmesinin gerekli olduğu anlaşılmıştır. Bu kapsamda, BPR oranı 100:1 olarak sabit tutulmuş ve MoS<sub>2</sub> ile NaCl arasındaki molar oran 1:1 olacak şekilde yeni bir deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7 ve 4.8). Sentezlenen bu numunenin deney koşulları Tablo 4.1’de özetlenmiştir. XRD analizinde  $2\theta = 40,48^\circ, 58,66^\circ, 73,62^\circ$  ve  $87,76^\circ$  derecelerinde daha önce belirgin şekilde gözlenen Mo piklerinin bu numunede neredeyse tamamen kaybolduğu dikkat çekmektedir. Bu durum, NaCl’nin dispersant etkisiyle reaksiyonun etkinliğini artırdığı ve Mo’nun büyük ölçüde MoS<sub>2</sub> fazına dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Ayrıca, MoS<sub>2</sub> fazına ait piklerin hem şiddet hem de belirginlik açısından arttığı gözlemlenmiştir. Yapı içerisinde bir miktar oksitlenmiş ürünün de yer aldığı anlaşılmış olup, MoO<sub>2</sub> fazına ait kırınım pikleri tespit edilebilmektedir.



**Şekil 4.7.** NaCl mol oranının 1:1 olduğu 72 saat öğütme süresine sahip MoS<sub>2</sub> numunelerinin XRD spektrumları (HT olarak isimlendirilen numuneye ısıtma işlemi uygulanmıştır).

Öte yandan, bu numuneye uygulanan deneysel parametrelerin kristal yapı üzerindeki etkisini daha da ayrıntılı biçimde analiz edebilmek amacıyla bir ısıtma işlemi (inert atmosfer altında 400°C) uygulanmıştır. Bu numunenin XRD spektrumu, işlem öncesi ile karşılaştırıldığında kırınım desenlerinin büyük ölçüde birbirine benzediği, hatta pik konumlarının ve şiddetlerinin neredeyse tamamen örtüştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum, uygulanan ısıtma işlemin kristal fazlar üzerinde önemli bir yeniden düzenlenme ya da dönüşüm sağlamadığını göstermektedir. Sonuç olarak, BPR oranının 100:1 olarak belirlendiği, NaCl'nin molar oranı optimizasyonunun devam ettiği ve 72 saat öğütme işlemine tabi tutulan MoS<sub>2</sub> numunesi için sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, belirlenen optimum sentez parametreleriyle MoSe<sub>2</sub> numunesinin de sentezinin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

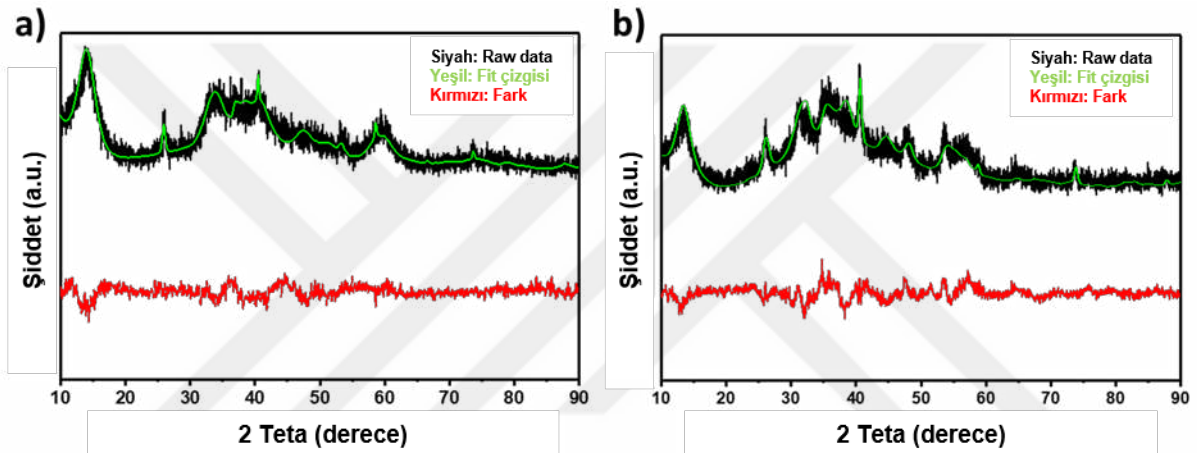


**Şekil 4.8.** NaCl mol oranının optimize edildiği ve optimum koşullardaki MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> numunelerinin XRD spektrumları (a ve b)

Katı dispersant olarak kullanılan NaCl, fiziksel bir bariyer oluşturarak soğuk kaynaklanma etkisini ve parçacıklar arası kümelenmeyi engellemekte ve böylece reaktan bileşenlerin daha etkin temasını sağlamaktadır (Tsuzuki ve McCormick, 2004). Daha önce gerçekleştirilen analizlerde, NaCl'nin molar oranının Mo ve S toplamına karşılık 1:1 olacak şekilde kullanılması, MoS<sub>2</sub>'ye ait kırınım piklerinin hem şiddet hem de netlik açısından anlamlı bir artış sergilemesine neden olurken, molibdene ait pikin şiddetinde düşüşe yol açmıştır (Şekil 4.8a). Bu durum, NaCl'nin yalnızca dağıtıcı bir katkı malzemesi olarak değil, aynı zamanda reaksiyonun ilerleyişini destekleyen bir ortam sağlayıcı olarak da işlev gördüğünü göstermektedir. Bu doğrultuda, NaCl molar oranının 3:1'e çıkarılması halinde, aşırı NaCl miktarının reaksiyon kinetiği üzerinde yavaşlatıcı bir etki yarattığı ve bu nedenle MoS<sub>2</sub> oluşum veriminde düşüşe neden olduğu saptanmıştır. Elde edilen tüm bu bulgular ışığında, MoS<sub>2</sub>'nin mekanokimyasal sentezi için optimum koşulların BPR = 100:1, öğütme süresi = 72 saat ve NaCl:(Mo+S) molar oranı = 1:1 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

MoS<sub>2</sub> için belirlenen optimum deneysel koşullar, benzer kristal yapısına ve sentez mekanizmasına sahip olan MoSe<sub>2</sub> fazının üretimi için de örnek alınarak uygulanmıştır. Böylelikle, BPR oranı 100:1, öğütme süresi 72 saat ve NaCl:(Mo+Se) molar oranı 1:1 olacak şekilde MoSe<sub>2</sub> sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar altında elde edilen numunelere ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.8b'de sunulmaktadır. MoSe<sub>2</sub> numunesi, XRD analizinde  $2\theta \approx 13,52^\circ$ ,  $31,28^\circ$ ,  $32,40^\circ$ ,  $34,78^\circ$ ,  $47,52^\circ$ ,  $53,74^\circ$ ,  $57,16^\circ$  ve  $65,76^\circ$  derecelerinde yer alan kırınım pikleriyle temsil edilmektedir. Bu pikler, JCPDS kart numarası 01-087-2419 ile tanımlanan

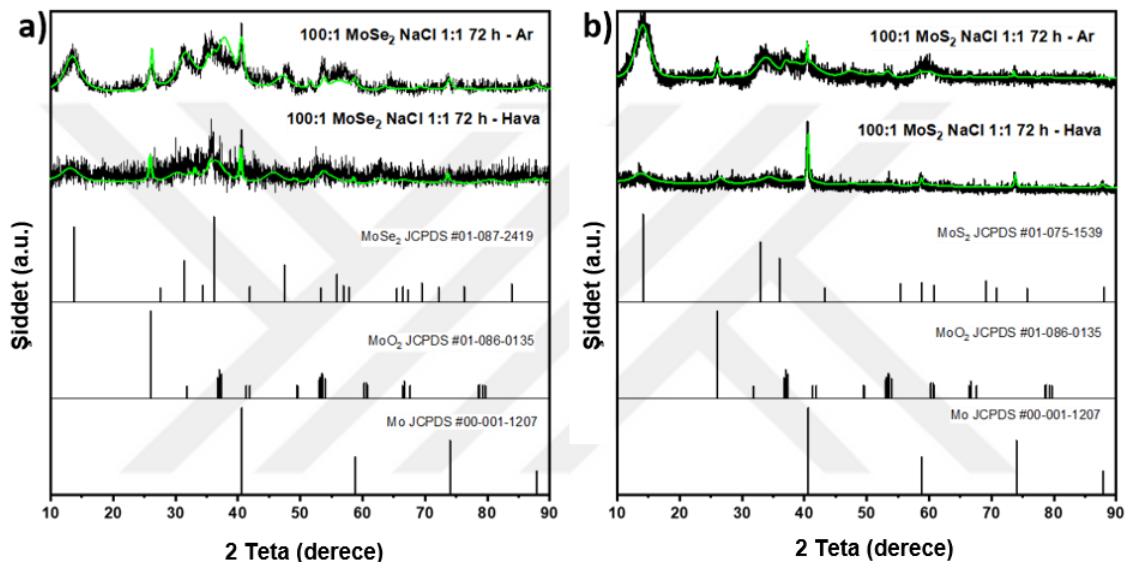
hekzagonal MoSe<sub>2</sub> kristal yapısının sırasıyla (002), (100), (101), (102), (105), (106), (008) ve (200) düzlemlerine karşılık geldiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, uygulanan sentez parametrelerinin MoSe<sub>2</sub> fazının başarılı şekilde elde edilmesine olanak sağladığını göstermektedir. Ayrıca, hem MoS<sub>2</sub> hem de MoSe<sub>2</sub> numunelerinde yaklaşık  $2\theta \approx 26,06^\circ$ 'de MoO<sub>2</sub> fazına (JCPDS #01-086-0135) ve yaklaşık  $2\theta \approx 40,56^\circ$  ve  $73,68^\circ$ 'de Mo'ya ait (JCPDS #00-001-1207) kırınım piklerine rastlanmıştır. Ancak bu piklerin yoğunluklarının her iki numunede de oldukça düşük olması, başlangıçtaki Mo miktarının büyük ölçüde hedeflenen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> fazlarına dönüştürüldüğünü göstermektedir. Böylece, seçilen sentez parametrelerinin yüksek dönüşüm verimliliği sağladığı ve her iki katalizör malzemenin kristal yapısının başarıyla sentezlendiği XRD verileriyle doğrulanmıştır.



**Şekil 4.9.** Rietveld analizi gerçekleştirilen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizör numunelerine ait kırınım desenleri (siyah), fit eğrileri (yeşil) ve fark deseni (kırmızı).

MoS<sub>2</sub> numunesinin kristal yapısal bileşimini nicel olarak belirlemek amacıyla, XRD analiz verilerine Rietveld çözümlemesi uygulanmıştır. Bu yöntem, çok fazlı malzemelerin yapısal karakterizasyonunda oldukça yaygın bir teknik olup, fazların oranlarının tayin edilmesine olanak sağlamaktadır. Rietveld analizinden elde edilen sonuçlara göre, MoS<sub>2</sub> numunesi %94,3 oranında hedeflenen MoS<sub>2</sub> fazını içermektedir. Bu yüksek oran, uygulanan mekanokimyasal sentez koşullarının MoS<sub>2</sub> oluşumu açısından oldukça etkin olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, numunede %0,8 oranında tepkimeye girmemiş Mo kalıntısı saptanmış olup, bu değer daha önceki çalışmalara kıyasla oldukça düşük seviyededir. Bu durum, reaktan bileşenlerin büyük ölçüde hedef faza dönüştüğünü ve sentez etkinliğinin yüksek olduğunu teyit etmektedir. Ek olarak, yapıda %4,9 oranında MoO<sub>2</sub> fazı tespit edilmiştir. Bu oksit fazının varlığı, öğütme sırasında veya sonrasında maruz kalınan sınırlı miktarda oksijenle molibdenin oksitlenmesine bağlı olarak oluşmuş olabilir. Ancak bu değer, reaksiyon ortamının yeterince inert olduğunu ve oksidatif bozunmanın sınırlı düzeyde kaldığını göstermektedir.

Benzer şekilde, MoSe<sub>2</sub> numunesinin faz kompozisyonunu belirlemek amacıyla uygulanan Rietveld analizinde de başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu analiz sonucunda, numunenin %90,2 oranında hedeflenen MoSe<sub>2</sub> fazını içerdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, XRD verilerine göre numunede %3,0 oranında tepkimeye girmemiş molibden tespit edilmiştir. Bu değer, MoS<sub>2</sub> numunesine kıyasla biraz daha yüksek olsa da, yine de reaksiyonun büyük ölçüde tamamlandığını göstermektedir. Öte yandan, numunede %6,8 oranında MoO<sub>2</sub> fazının bulunduğu belirlenmiştir. Genel anlamda değerlendirildiğinde elde edilen yüksek MoSe<sub>2</sub> oranı, uygulanan sentez yönteminin hedeflenen fazı üretmede başarılı olduğunu ve süreç optimizasyonunun etkili şekilde yürütüldüğünü ortaya koymaktadır.

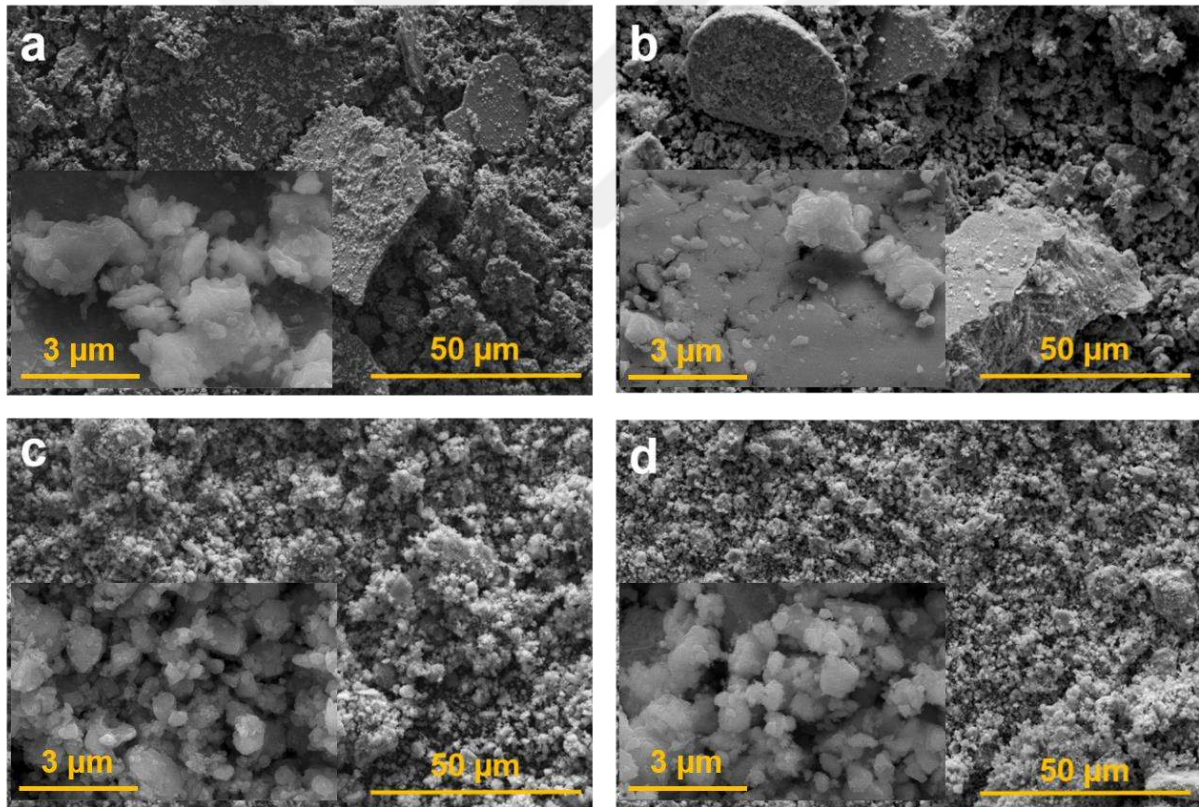


**Şekil 4.10.** MoS<sub>2</sub>-Hava ve MoSe<sub>2</sub>-Hava numuneleri ile MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> fazlarına ait XRD spektrumlarını karşılaştırılması (sırasıyla a ve b).

Sentez yönteminin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğini değerlendirebilmek amacıyla, deneyler inert argon atmosfer yerine doğrudan hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda sentezlenen numunelere yapılan XRD analizleri, her iki numunede de MoO<sub>2</sub> fazına ait kırınım piklerinin önemli ölçüde arttığını ortaya koymuştur. Nitekim hava ortamında sentezlenen MoS<sub>2</sub> numunesinde MoO<sub>2</sub> oranı %4,9'dan %23,1'e, MoSe<sub>2</sub> numunesinde ise %6,8'den %17,5'e yükselmiştir. Bu oksitlenmeye bağlı olarak MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> faz oranlarında da sırasıyla %94,3'ten %67,6'ya ve %90,2'den %76,7'ye düşüş gözlemlenmiştir. Bu veriler, hava atmosferinin oksidatif etkisinin sentezlenen yapılar üzerinde önemli bir önleyici etki yarattığını ve hedeflenen fazların verimini azalttığını göstermektedir. Sonuç olarak, MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub>'nin yüksek saflıkta ve yüksek verimle sentezlenebilmesi için inert atmosfer koşullarının önemli olduğu, hava ortamında ise oksitlenmenin baskın bir yan reaksiyon mekanizması olarak devreye girdiği belirlenmiştir.

#### 4.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

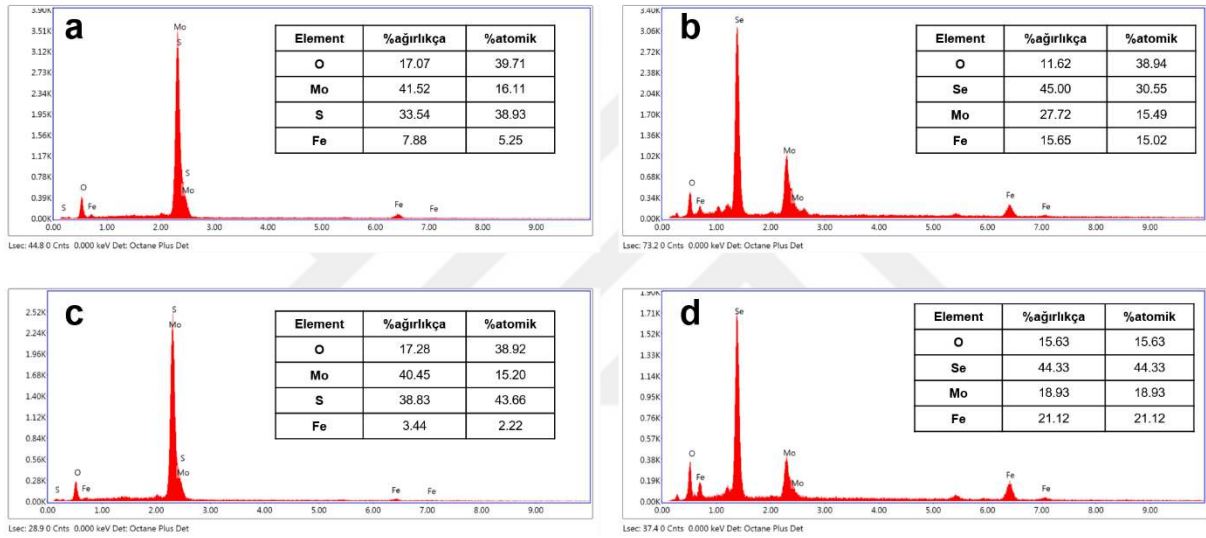
Mekanokimyasal yöntemle sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  numunelerinin yüzey morfolojileri, SEM görüntüleri üzerinden incelenmiştir. Numunelerin ikisinde NaCl katı dispersantı kullanılmamış (BPR oranı 100:1, öğütme süresi 72 saat), diğer ikisi ise NaCl varlığında hazırlanmıştır (BPR oranı 100:1, öğütme süresi 72 saat ve  $\text{NaCl}:\text{Mo}(\text{S}/\text{Se})_2$  molar oranı 1:1). Elde edilen görüntüler, NaCl'nin sentez sürecinde parçacık morfolojisi üzerinde belirgin bir etkisinin bulunduğunu ortaya koymaktadır. NaCl kullanılmadan sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  numunelerinde düzensiz ve birbiriyle kaynaşmış partikül kümeleri gözlenmiştir (sırasıyla Şekil 4.11a ve b). Bu numunelerde aglomerasyon eğilimi oldukça belirgindir. Bu durum, öğütme sırasında yüksek mekanik enerjinin doğrudan iki partikülün temasına yol açması ve bunun sonucunda soğuk kaynak etkisiyle partiküllerin yeniden birleşmesiyle açıklanabilir. Partiküllerin morfolojisi genellikle heterojen ve kenarları keskindir. Dolayısıyla malzemenin yüksek oranda aglomere partiküllerden oluştuğu gözlenmiştir.



**Şekil 4. 11.** NaCl kullanılmadan sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  numuneleri (a, b) ve NaCl varlığında sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  numunelerinin SEM görüntüleri (c ve d).

Buna karşılık, NaCl dispersantı varlığında sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  numunelerinde partikül morfolojisinin önemli ölçüde değiştiği görülmüştür (sırasıyla Şekil 4.11c ve d). NaCl katkısı sayesinde parçacık boyutları belirgin şekilde küçülmüş, yüzey daha homojen bir dağılım

göstermiş ve aglomerasyon büyük ölçüde engellenmiştir. NaCl'nin bu etkisi, öğütme ortamında katı dispersant olarak davranmasından kaynaklanmaktadır. NaCl kristalleri, mekanik darbe sırasında parçacıklar arasında fiziksel bir bariyer oluşturarak doğrudan temasın önüne geçmekte ve yeniden birleşmeyi engellemektedir. Ayrıca NaCl'nin sert ve kırılğan yapısı, öğütme sırasında enerji transferini kolaylaştırarak hedef malzemenin daha etkin parçalanmasını sağlamaktadır (Tsuzuki ve McCormick, 2004). Böylece mekanokimyasal süreçte hem etkin öğütme hem de parçacık ayrışması gerçekleşmiş olur. Dolayısıyla NaCl dispersantının kullanımı, MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> numunelerinde aglomerasyonu azaltarak partikül boyutlarının küçülmesine ve morfolojik homojenliğin artmasına neden olmuştur. Bu bulgu, NaCl'nin mekanokimyasal sentezde katı dispersant olarak etkin bir rol oynadığını göstermektedir.

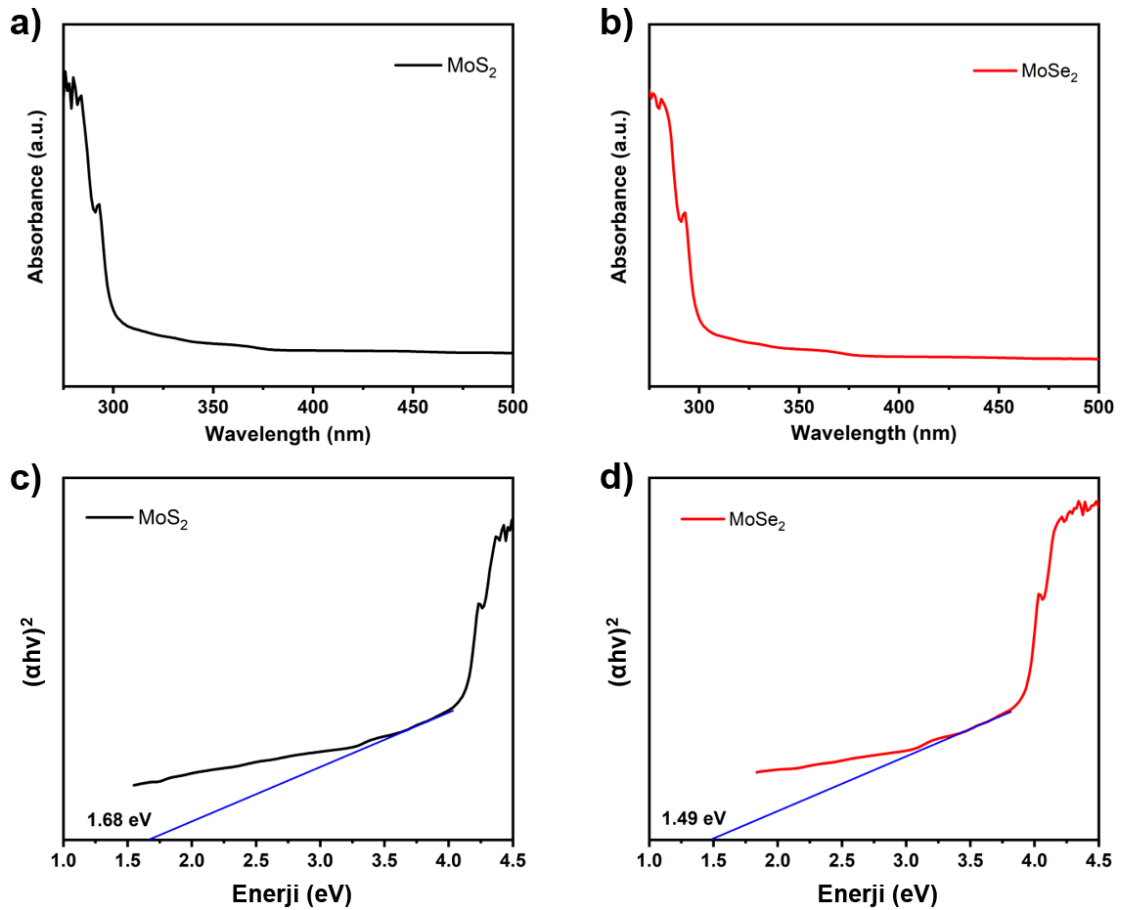


**Şekil 4. 12.** NaCl kullanılmadan sentezlenen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> numuneleri (a, b) ve NaCl varlığında sentezlenen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> numunelerinin EDS spektrumları (c ve d).

SEM görüntüleri üzerinden gerçekleştirilen enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizleri, mekanokimyasal yöntemle sentezlenen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> numunelerinin elementel bileşimlerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre tüm numunelerde Mo, S ve Se elementlerine ek olarak belirli miktarda O ve Fe tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Oksijen sinyalinin, malzeme yüzeyinde sentez veya son işlem aşamalarında meydana gelen oksitlenmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Fe elementinin varlığı ise, öğütme işleminin paslanmaz çelik hazne ve bilyelerle gerçekleştirilmesinden kaynaklanan metalik kontaminasyonun bir göstergesidir.

#### 4.3.4. UV-Vis Spektroskopisi

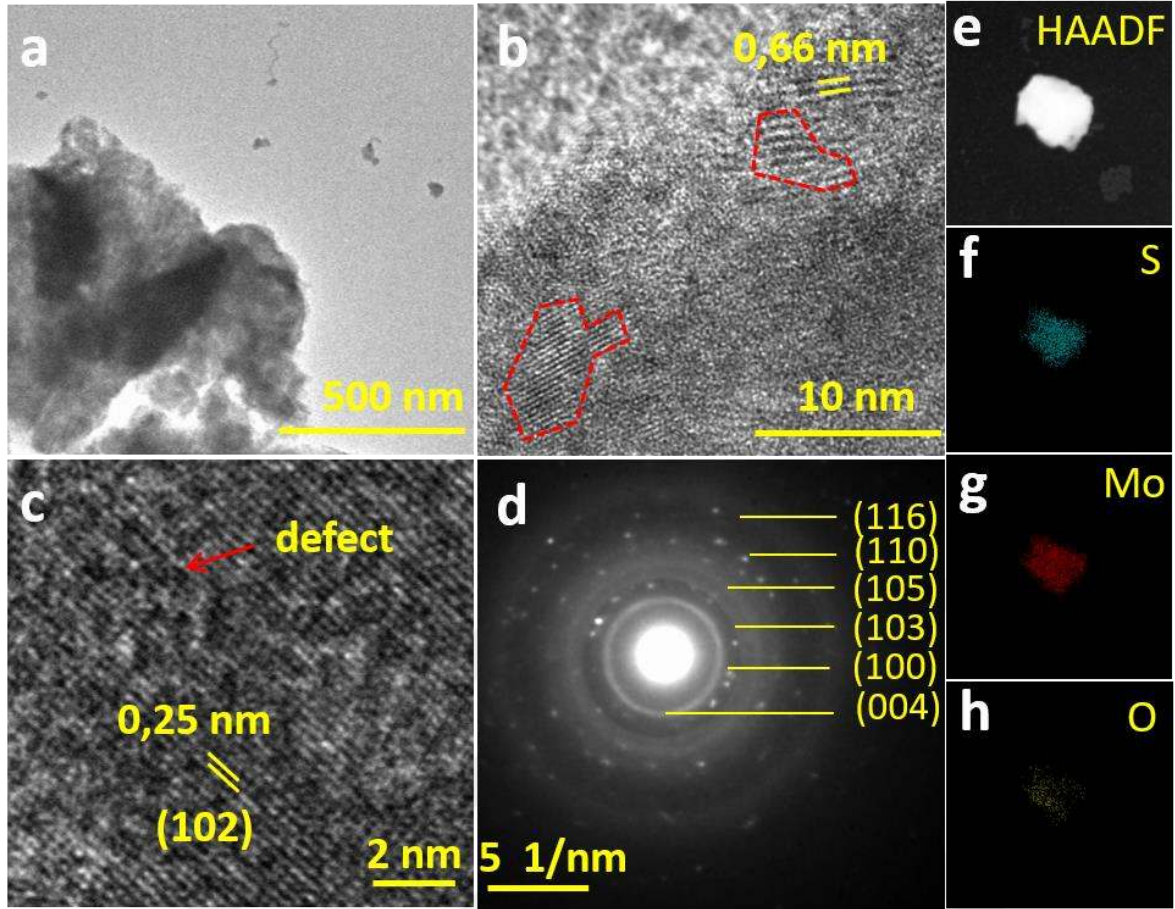
Bu çalışmada, MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> numuneleri üzerine UV-Vis spektroskopisi uygulanmış ve elde edilen absorbans spektrumlarından Tauc yöntemi ile bant aralıkları hesaplanmıştır. Tauc eğrilerinde kullanılan  $(\alpha h\nu)^2$ –Enerji(eV) eksenlerine karşı yapılan grafiksel analiz sonucunda, MoS<sub>2</sub> için 1,68 eV, MoSe<sub>2</sub> için ise 1,49 eV band aralığı (band gap) elde edilmiştir (Şekil 4.13c ve d). Literatürde, kristalin ve bulk yapıdaki 2H fazlı MoS<sub>2</sub> için indirekt bant geçişine sahip bir band aralığı yaklaşık 1,2 eV olarak bildirilmektedir. Benzer şekilde, 2H-MoSe<sub>2</sub> için bu değer yaklaşık 1,1 eV civarındadır (Kadam vd., 2023; Li vd., 2021). Bu bağlamda, elde edilen band aralığı değerleri numunelerin 2H fazına sahip olduğunu desteklemekte ve literatürle tutarlı sonuçlar ortaya koymaktadır (Sivakumar vd., 2020; Kumar vd., 2024).



Şekil 4.13. MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> numunelerine ait Uv-Vis Spektrum absorbans spektrumu (a ve b), Tauc eğrileri (c ve d).

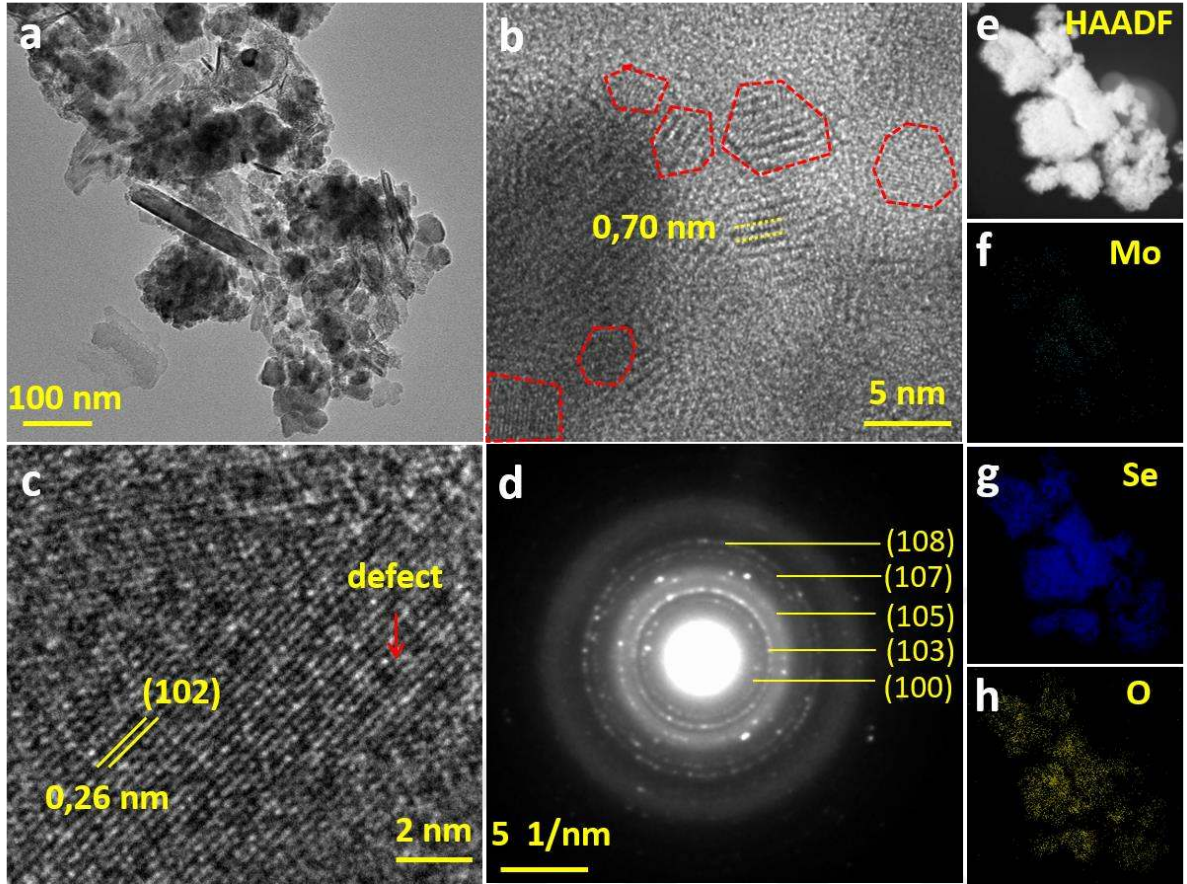
#### 4.3.5. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri

Bu çalışmada optimum koşullarda sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  numunelerinin yapısal ve morfolojik özellikleri, TEM ve HRTEM teknikleri kullanılarak detaylı şekilde incelenmiştir. Şekil 4.14a'da sunulan TEM görüntüsü,  $\text{MoS}_2$  numunesinin ağırlıklı olarak nanotabaka morfolojisine sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu analizler sonucunda, yaklaşık 10 nanometre mertebesinde yanal boyutlara sahip çok sayıda ince tabaka gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, bu tabakaların zaman zaman birbirleriyle aglomere olarak mikrometre boyutuna ulaşan kümelenmiş yapılar oluşturduğu da tespit edilmiştir. Bu durum, sentez sırasında oluşan mekanokimyasal reaksiyonların, bazı bölgelerde tabakaların birbirine bağlanmasına ve kalınlaşmasına yol açtığı bir göstergesi olabilir. Şekil 4.14b'de yer alan HRTEM görüntüleri,  $\text{MoS}_2$  nanotabakalarının hem kristalin hem de amorf yapılar içerdiğini ortaya koymaktadır. Görüntülerde kırmızıyla çevrelenmiş alanlar kristalin bölgeleri temsil ederken, düzensiz yoğunluk dağılımına sahip alanlar amorf karakteri yansıtmaktadır. Sarı çizgilerle işaretlenmiş kristal düzlemler arasındaki mesafe yaklaşık 0,66 nm olarak ölçülmüş olup bu değer, literatürde 2H-  $\text{MoS}_2$  fazı için bildirilen (002) düzleminin ideal mesafesi olan 0,62 nm değerine kıyasla biraz daha büyük bulunmuştur (Deokar vd., 2016). Bu fark, muhtemelen tabakalar arasında kısmi genişleme veya gerilme kaynaklı bozulmaların varlığını işaret etmektedir. Ayrıca, Şekil 4.14c'de gösterilen kristalin bölgelerdeki örgü çizgileri üzerinde yapılan analiz, bu bölgelerdeki düzlemler arası mesafenin yaklaşık 0,25 nm olduğunu ortaya koymuş ve bu değer,  $\text{MoS}_2$ 'nin (102) düzlemi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Vikraman vd., 2017).



**Şekil 4.14.** MoS<sub>2</sub> nanotabakalarının düşük çözünürlüklü (a), yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri (b), Kristal bir bölgenin yüksek çözünürlüklü görüntüsü (c), MoS<sub>2</sub> nanotabakalarının seçili alan kırınım deseni (SAED) (d), bir MoS<sub>2</sub> nanotabakasının HAADF görüntüsü (e) ve Mo, S, O elementlerinin EDX haritalama görüntüleri (f, g, h).

Yüksek çözünürlüklü görüntülerde gözlenen siyah boşluklar, özellikle kristalin alanlar içinde dağılım gösteren nokta kusurları olarak değerlendirilmektedir. Bu yapısal kusurlar, malzemenin elektriksel ve mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiler yaratabilir. Şekil 4.14d’de sunulan seçici alan elektron difraksiyonu (SAED) deseninde, eş merkezli halka yapıları ve difüzyon alanlarının bir arada görülmesi, MoS<sub>2</sub> numunesinde hem kristalin hem de amorf fazların bir arada bulunduğunu doğrulamaktadır. Bu desenler, sırasıyla (004), (100), (103), (105), (110) ve (116) düzlemleri ile 2H fazı MoS<sub>2</sub> kristal yapısı arasında uyum göstermekte ve XRD verileriyle desteklenmektedir. Elementel dağılımın analiz edilmesi amacıyla gerçekleştirilen enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) haritalamaları (Şekil 4.14e, f, g, h), numunede Mo, S ve O elementlerinin varlığını ve homojen dağılımını ortaya koymuştur. Elde edilen veriler, MoS<sub>2</sub> nanotabakalarının hedeflenen kimyasal bileşimle uyumlu olarak sentezlendiğini doğrulamaktadır.



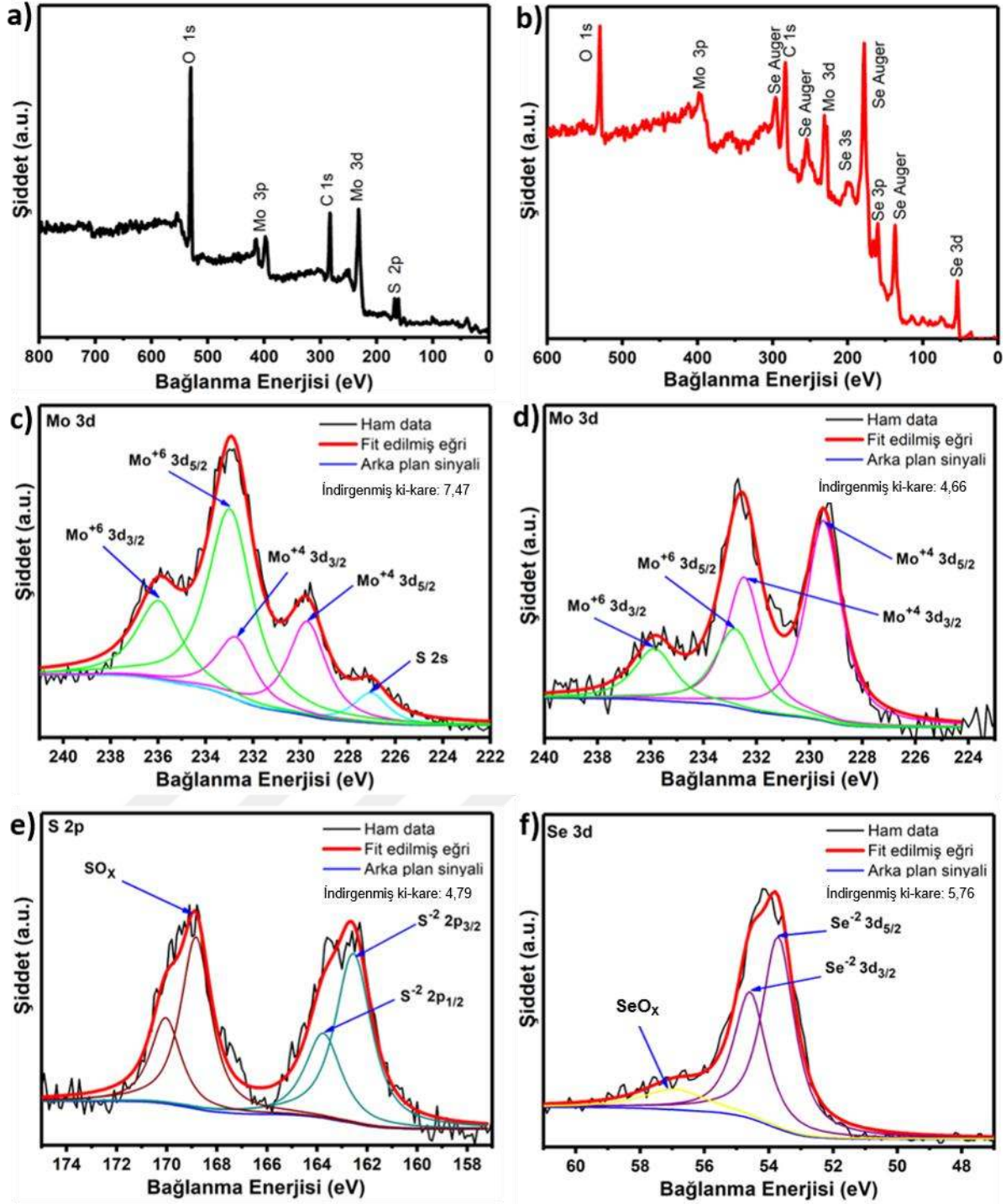
**Şekil 4.15.** MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarının düşük çözünürlüklü (a), yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü (b), kristal yapıdaki bir bölgenin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü (c), MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarının seçili alan kırınım (SAED) deseni (d), MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarının HAADF görüntüsü (e) ve Mo, Se, O elementlerinin EDX haritalama görüntüleri (f, g, h).

TEM ve HRTEM analizleri yoluyla MoSe<sub>2</sub> numunelerine ait detaylı yapısal ve morfolojik incelemeler de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15a'da yer alan TEM görüntüsü, MoSe<sub>2</sub>'nin de tıpkı MoS<sub>2</sub> gibi ağırlıklı olarak nanotabaka formunda oluştuğunu göstermektedir. Görüntülerde yaklaşık 10 nm çapında yanal boyutlara sahip tabakalar gözlenirken, bazı bölgelerde bu tabakaların bir araya gelerek mikrometre ölçeğinde aglomerasyonlar oluşturduğu görülmüştür. Bu tür kümelenmeler, MoS<sub>2</sub> numunesine benzer şekilde, malzemenin sentez süreci boyunca yüksek enerji altında maruz kaldığı mekanik etkilerin sonucu olarak değerlendirilmektedir. Şekil 4.15b'de sunulan HRTEM görüntüleri, MoSe<sub>2</sub> numunesinin yapısal olarak hem düzenli kristalin bölgeleri hem de amorf yapıları içerdiğini göstermektedir. Kristalin alanlar, kırmızı ile çevrelenmiş olarak tanımlanmış olup, düzlemler arası mesafe yaklaşık 0,70 nm olarak ölçülmüştür. Bu değer, literatürde belirtilen 2H- MoSe<sub>2</sub> fazının (002) düzlemine karşılık gelen 0,67 nm'lik ideal değerden biraz daha yüksektir (Deokar vd., 2016). Bu farklılık, malzemede katmanlar arası boşluklarda artış olduğunu ve bunun da muhtemelen

yapısal gerilmeler veya kusurlardan kaynaklandığını düşündürmektedir. Şekil 4.15c’de yer alan kristal yapı analizinde,  $\text{MoSe}_2$ ’nin (102) düzlemi ile örtüştüğü anlaşılan örgü çizgileri arasındaki mesafe yaklaşık 0,26 nm olarak belirlenmiştir. (Hussain vd., 2017). Ayrıca, kristal alanlar içinde gözlenen koyu bölgeler, tıpkı  $\text{MoS}_2$ ’de olduğu gibi, nokta kusurlarının varlığına işaret etmektedir. Bu yapısal bozukluklar, malzemenin katalitik performansını önemli ölçüde etkileyebilir. Şekil 4.15d’de sunulan SAED deseninde görülen halka yapısı ve difraksiyon yoğunluğu,  $\text{MoSe}_2$ ’nin kristalin ve amorf bölgeleri birlikte barındıran yapısal doğasını desteklemektedir. Bu desen, 2H fazı  $\text{MoSe}_2$ ’nin (100), (103), (105), (107) ve (108) düzlemleri ile uyumlu olarak indekslenmiştir. Bu kristal yansıma düzlemleri, ayrıca XRD analizleri ile de doğrulanmıştır. Son olarak, Şekil 4.15e, f, g ve h’de sunulan EDX haritalama sonuçları,  $\text{MoSe}_2$  numunesinde Mo, Se ve O elementlerinin tespit edildiğini ve bu elementlerin numunenin tamamında homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Bu sonuçlar, sentezlenen malzemenin istenen kimyasal kompozisyona sahip olduğunu ve başarılı bir sentez süreci gerçekleştirildiğini teyit etmektedir.

#### **4.3.6. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri**

$\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  katalizörleri için gerçekleştirilen XPS analizleri, malzemelerin yüzey kimyası hakkında kritik bilgiler sunmakta olup, özellikle katalizör yüzeyinde bulunan elementlerin türü, oksidasyon durumu ve bağlanma ortamı gibi parametrelerin belirlenmesini mümkün kılmaktadır. Şekil 4.16a ve b’de sunulan XPS genel tarama spektrumları, hem  $\text{MoS}_2$  hem de  $\text{MoSe}_2$  katalizörlerinde Mo, S, Se, C ve O elementlerine ait karakteristik piklerin varlığını açıkça göstermektedir. Bu elementlerin tespit edilmesi, sentezlenen katalizörlerin beklenen kimyasal yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. XPS analizlerinde (yüzeye yakın bölgeler, sinyallerin algılandığı yaklaşık 5-10 nm derinlik) Fe tespit edilmemiş olup, yüzeyde kayda değer bir metalik kirlenme oluşmadığını göstermektedir.



**Şekil 4.16.** MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub>'nin genel XPS spektrumları (a ve b), MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> için yüksek çözünürlüklü Mo 3d spektrumları (c ve d), yüksek çözünürlüklü S 2p (e) ve Se 3d (f) spektrumları.

MoS<sub>2</sub> katalizörü üzerine yapılan yüksek çözünürlüklü Mo 3d bölgesi XPS analizleri, Şekil 4.16c'de görüldüğü üzere, iki farklı dublet bileşenine ayrıştırılabilmektedir. Bu dubletlerden birincisi, 229,7 eV ve 232,8 eV değerlerinde yer alan Mo<sup>+4</sup> 3d<sub>5/2</sub> ve Mo<sup>+4</sup> 3d<sub>3/2</sub> piklerini kapsamaktadır. Bu sinyaller, MoS<sub>2</sub> yapısındaki Mo'nun S ile oluşturduğu Mo-S

kimyasal bağlarına karşılık gelmektedir ve katalizörün temel yapısal bileşenini temsil etmektedir. Öte yandan, 232,9 eV'deki  $\text{Mo}^{+6} 3d_{5/2}$  ve 236,0 eV'deki  $\text{Mo}^{+6} 3d_{3/2}$  pikleri, yüzeyde oluşmuş olan  $\text{MoO}_3$  bileşiğinin varlığına işaret etmektedir (Li vd., 2019). Ayrıca, 227,0 eV seviyesinde gözlenen pik, S 2s orbitalinden kaynaklanmakta olup, S elementinin varlığını doğrulamaktadır (Li vd., 2019).  $\text{MoSe}_2$  katalizörü için gerçekleştirilen XPS yüksek çözünürlüklü Mo 3d analizi de benzer bir yapıya sahiptir. Burada da 229,5 eV ve 232,6 eV'da  $\text{Mo}^{+4} 3d_{5/2}$  ve  $\text{Mo}^{+4} 3d_{3/2}$  sinyalleri tespit edilmiştir. Bu pikler,  $\text{MoSe}_2$ 'nin Mo-Se bağlarından kaynaklanmaktadır.  $\text{MoSe}_2$  numunesinde 232,8 eV ve 235,9 eV'da  $\text{Mo}^{+6} 3d_{5/2}$  ve  $3d_{3/2}$  pikleri tespit edilmiştir. Bu durum, tıpkı  $\text{MoS}_2$ 'de olduğu gibi yüzeyde  $\text{MoO}_3$  fazının varlığını göstermektedir. Bununla birlikte,  $\text{MoO}_3$  fazı sadece XPS analizleriyle tespit edilmiş olup, bu bileşiğin malzemenin tüm hacminde değil, yalnızca yüzey katmanlarında ve muhtemelen katalizörlerin atmosfere, yani havayla temasına bağlı olarak oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu oksidasyonun miktarı, XPS pik alanlarının integral hesaplamaları yoluyla nicel olarak değerlendirilmiştir. Bu hesaplama sonuçlarına göre,  $\text{MoO}_3$  fazının yüzeydeki varlığı,  $\text{MoS}_2$  katalizöründe yaklaşık %66 iken,  $\text{MoSe}_2$  katalizöründe yaklaşık %30 seviyesinde ölçülmüştür. Bu sonuç,  $\text{MoS}_2$  yüzeyinin  $\text{MoSe}_2$  yüzeyine kıyasla daha fazla oksidasyona uğradığını ve dolayısıyla daha yüksek oranda oksitlenmiş olduğunu göstermektedir. Son olarak, her iki katalizör için  $\text{Mo}^0$  (metalik molibden) durumuna karşılık gelen herhangi bir pik tespit edilmemiştir. Bu durum, Mo elementinin büyük bir kısmının  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  yapısında bulunduğunu doğrulamaktadır.

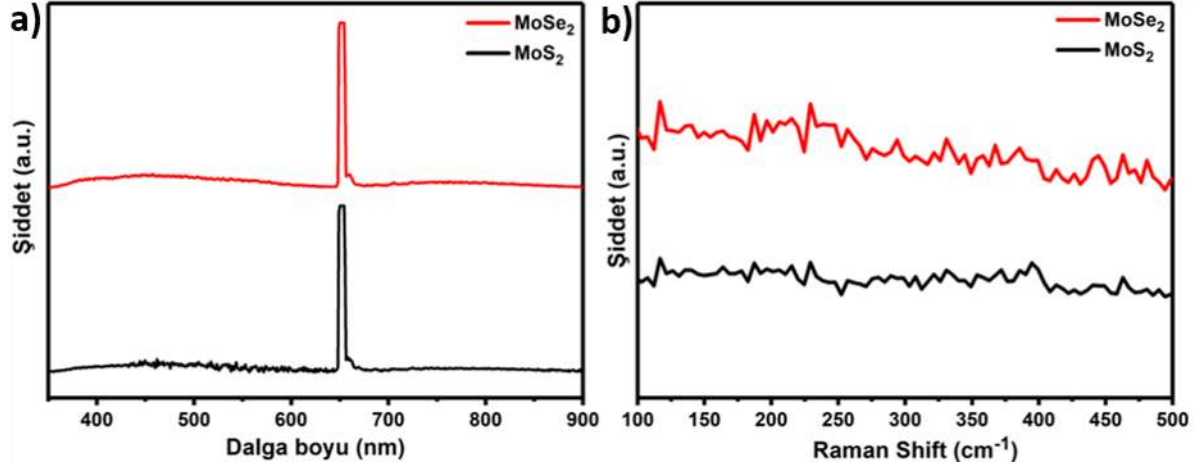
$\text{MoS}_2$  katalizörünün yüzeyindeki S elementinin kimyasal durumunu incelemek amacıyla gerçekleştirilen XPS analizinde, S 2p bölgesi dikkatle değerlendirilmiştir. Bu bölgede, 162,6 eV ve 163,8 eV bağlanma enerjilerinde iki ayrı pik tespit edilmiştir. Bu iki pik, sırasıyla  $\text{S}^{-2} 2p_{3/2}$  ve  $\text{S}^{-2} 2p_{1/2}$  dubletlerine karşılık gelmektedir ve  $\text{MoS}_2$  kristal yapısında S atomlarının karakteristik bağlanma enerjilerini temsil etmektedir. Bununla birlikte, daha yüksek bağlanma enerjilerine sahip olan dublet bileşenleri,  $\text{MoS}_2$  yüzeyinde bulunan S atomlarının oksijenle kimyasal bağlar oluşturduğunu, yani S-O bağlarının varlığını göstermektedir. Bu tür bağlar genellikle yüzeyde gerçekleşen oksidasyon süreçlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar ve malzemenin hava ile temasında oluşan S oksitlenmelerini işaret edebilmektedir (Huang vd., 2019).  $\text{MoSe}_2$  katalizörü için yapılan Se 3d spektrum analizinde ise,  $\text{Se}^{-2} 3d_{5/2}$  ve  $\text{Se}^{-2} 3d_{3/2}$  dubletlerine karşılık gelen 53,7 eV ve 54,6 eV bağlanma enerjilerinde karakteristik pikler gözlenmiştir (Xiao vd., 2023). Ek olarak, 56,9 eV'de ortaya çıkan küçük bir ek pik, yüzeyde Se atomlarının kısmi oksidasyon geçirdiğini ortaya koymaktadır. (Patil vd., 2022).

Ayrıca katalizörlerdeki atomik oranlar da detaylı bir şekilde hesaplanmıştır. Mo 3d, S 2p ve Se 3d spektrumlarındaki pik alanlarının integrasyonu yoluyla elde edilen S:Mo ve Se:Mo atom oranları sırasıyla 1,48 ve 1,75 olarak bulunmuştur. Bu değerler, teorik olarak MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> bileşiklerinde beklenen stokiometrik oran olan 2'den belirgin şekilde düşüktür. Bu durum, her iki katalizörde de S ve Se boşluklarının yani eksikliklerinin varlığına işaret etmektedir. Bu boşluklar, katalizörlerin kimyasal yapısında önemli bir rol oynamakta ve özellikle yüzey kimyasında reaktiviteyi artırıcı etkiler göstermektedir. Ancak bu boşlukların varlığı aynı zamanda malzemenin hava ortamında oksidasyona karşı hassasiyetini de artırmaktadır (Li vd., 2018).

MoS<sub>2</sub> katalizör yüzeyindeki yüksek orandaki MoO<sub>3</sub> fazının varlığı göz önüne alındığında, S boşluklarının büyük bir kısmının oksijen atomları tarafından kaplandığı ve pasifleştirildiği söylenebilir. Yani, S boşlukları yüzeyde oksitlenme sonucunda MoO<sub>3</sub> oluşumuna katkıda bulunmuş ve böylece S eksiklikleri oksijenle doldurularak malzemenin reaktif yüzeyi stabilize edilmiştir. Buna karşın, MoSe<sub>2</sub> katalizöründe MoO<sub>3</sub> fazının nispeten daha düşük oranda bulunması sebebiyle, Se boşluklarının sadece kısmi bir pasivasyon geçirdiği ve dolayısıyla yüzeyde kısmen serbest kaldığı anlaşılmaktadır. Bu farklılık, her iki katalizörün yüzey kimyası ve oksidasyon davranışları arasındaki ayrımı ortaya koymaktadır.

#### **4.3.7. Raman ve Fotoluminesans (PL) Spektroskopisi Analizleri**

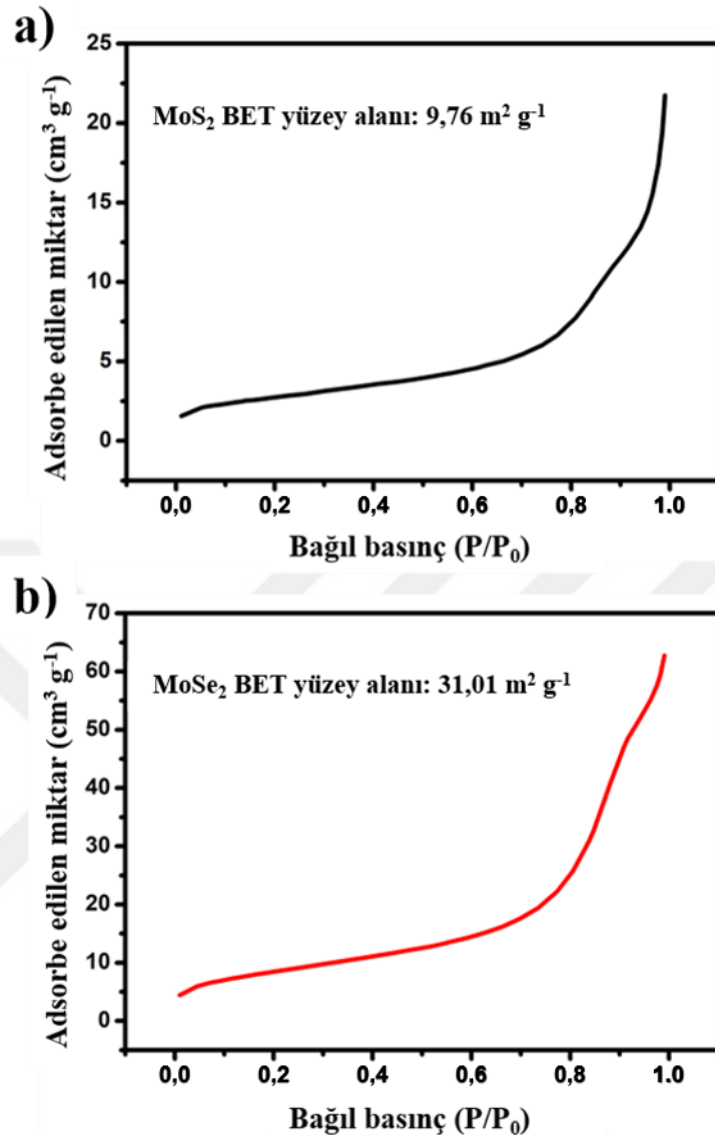
MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarının PL spektrumları Şekil 4.17a'da detaylı bir şekilde sunulmuştur. Bu analizde, her iki numune için beklenen herhangi bir belirgin emisyon pikine rastlanmamıştır. Yani, MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> yapılarından kaynaklandığı düşünülebilecek karakteristik fotoluminesans sinyalleri gözlenmemiştir. Spektrumda tespit edilen yaklaşık 650 nm dalga boyundaki pik ise, aslında numune kaynaklı bir emisyon değil; kullanılan 325 nm dalga boyundaki uyarıcı lazer ışınının ikinci dereceden Rayleigh saçılması sonucunda ortaya çıkan bir sinyaldir (Schut vd., 2024). Bu durum, nanotabakaların yapısal düzensizlikleri ile yakından ilişkilidir. Nanotabakaların iç yapısında gözlemlenen yüksek derecede düzensizlik ve kristal yapının bozulması, elektron ve boşlukların uyarılma sonrası foton yaymadan, yani radyasyonsuz şekilde saçılmasına sebep olmaktadır. Sonuç olarak, PL spektrumunda herhangi belirgin bir pik noktası görülmemekte ve spektrum genel olarak düz bir profil sergilemektedir.



**Şekil 4.17.** MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarına ait PL analiz sonuçları (a), MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarının Raman spektrumları (b).

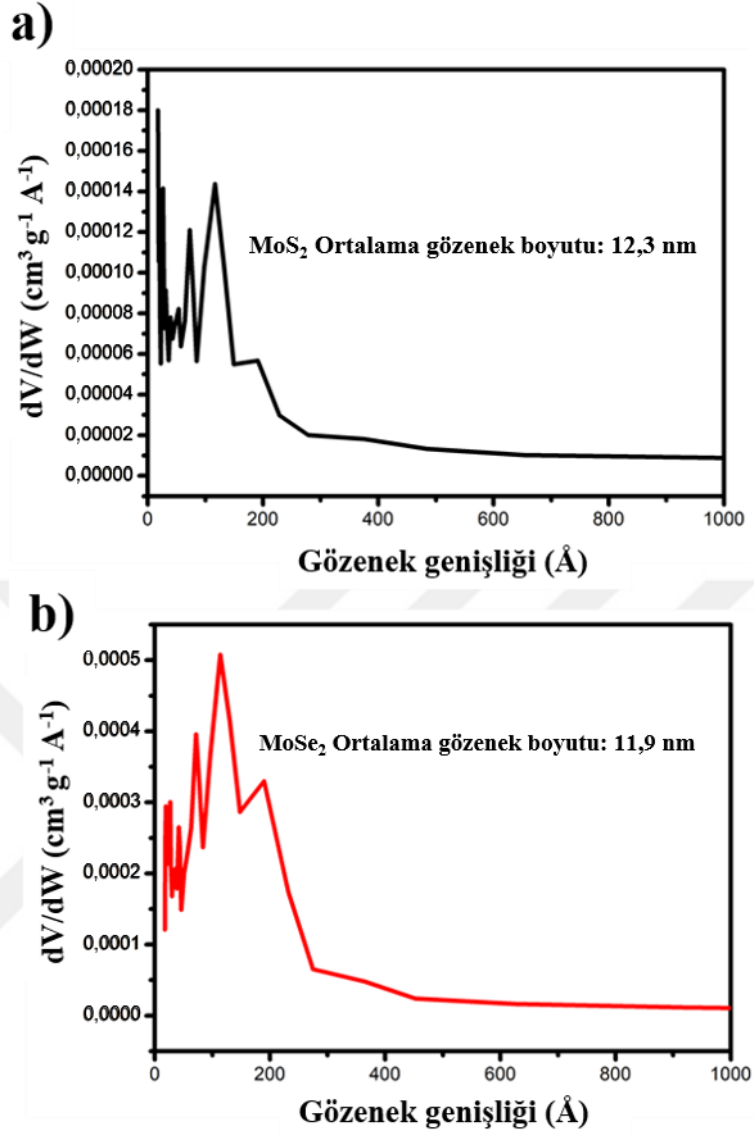
Öte yandan, Şekil 4.17b’de MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarının Raman spektroskopisi sonuçları sunulmaktadır. Bu spektrumlar, her iki malzemenin karakteristik titreşim modlarının incelenmesi açısından önemlidir. Literatürde bildirildiği üzere, MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> yapılarının tipik Raman aktif modları 100 ile 500 cm<sup>-1</sup> arasındaki dalga sayı aralığında bulunur (Li vd., 2012). Ancak, burada elde edilen Raman spektrumlarında, her iki numune için de bu aralıkta beklenen titreşim modları tespit edilmemiştir. Bu durum, yine nanotabakaların kristal yapısındaki belirgin düzensizlikler ve amorf bölgelerin yaygınlığı ile açıklanabilir. Yani, nanotabakaların son derece düzensiz ve yapısal kusurlarla dolu olan yapısı nedeniyle, her iki numunenin Raman spektroskopisinde karakteristik sinyaller yerine çok düşük yoğunlukta veya hiç titreşim modu gözlenememiştir.

#### 4.3.8. BET ve BJH Analizleri



Şekil 4.18. MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> nano katalizörlerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi (a ve b).

Katalizör numunelerinin yüzey özelliklerini ve gözenekli yapılarını detaylı bir şekilde karakterize edebilmek amacıyla BET yüzey alanı analizi ve BJH gözenek dağılımı analizi uygulanmıştır. Bu analizler, nanoyapılı MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin özgül yüzey alanlarını ve ortalama gözenek çaplarını belirlemede önemli rol oynamıştır. Şekil 4.18’de sunulan azot (N<sub>2</sub>) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden elde edilen verilere göre, MoS<sub>2</sub> nanokatalizörlerinin özgül yüzey alanı 9,76 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak ölçülürken, MoSe<sub>2</sub> nanokatalizörlerinin bu değeri 31,01 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, MoSe<sub>2</sub> nanokatalizörlerinin, mekanokimyasal sentez süreci sırasında meydana gelen soğuk kaynaklama etkisine bağlı olarak daha düşük düzeyde aglomerasyona uğradığını ve bu nedenle daha yüksek bir yüzey alanı sunduğunu ortaya koymaktadır (Can ve Kuru, 2025).



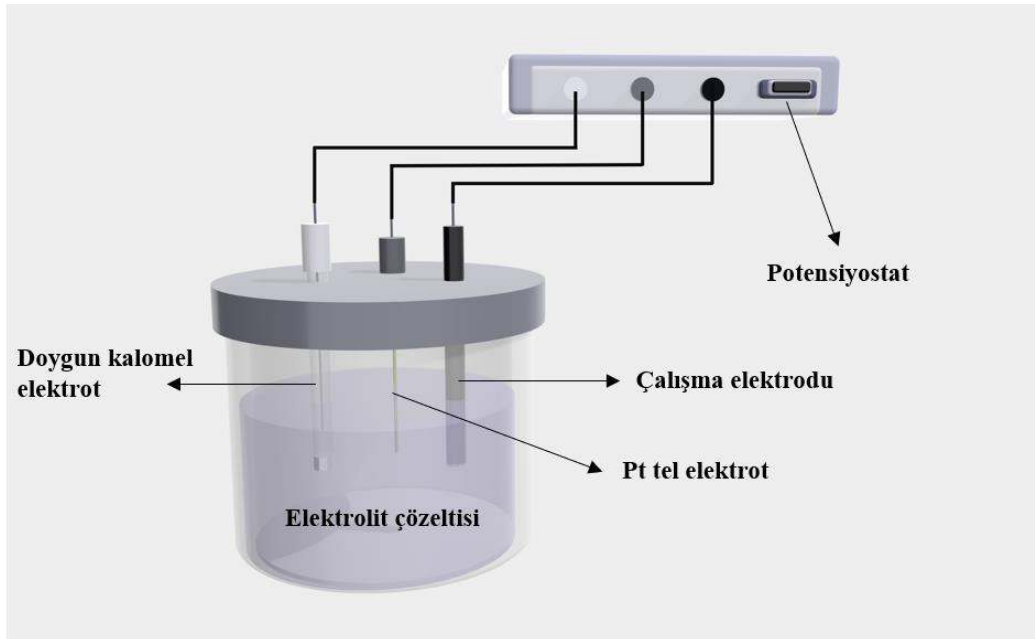
**Şekil 4.19.**  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  nano katalizörünün BJH adsorpsiyon diferansiyel gözenek hacmi grafiği (a ve b).

Yüzey alanının yüksekliği, katalizör-elektrolit etkileşimi açısından kritik bir faktör olup, elektrokimyasal reaksiyonların etkinliğini doğrudan etkilemektedir. Bu bağlamda,  $\text{MoSe}_2$ 'nin daha geniş yüzey alanı sunması, aktif merkezlerin sayısını artırarak HER performansını iyileştirme potansiyeli taşımaktadır. nBJH yöntemiyle elde edilen adsorpsiyon diferansiyel gözenek hacmi dağılım eğrileri (Şekil 4.19), her iki numunenin de baskın olarak mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Hesaplanan ortalama gözenek çapı  $\text{MoS}_2$  için 12,3 nm,  $\text{MoSe}_2$  için ise 11,9 nm olarak belirlenmiştir. Bu değerler, mezogözenekli yapının korunmuş olduğunu ve sentez sırasında gözenek yapısının bozulmadan stabil kaldığını göstermektedir. Ayrıca, mezogözenekli yapı ve bu boyuttaki gözeneklerin varlığı, elektrolitin katalizör iç yapısına daha kolay nüfuz etmesini sağlamakta ve iyon iletimi ile kütle transfer

süreçlerini olumlu yönde etkileme potansiyeli taşımaktadır. Bu durum, özellikle HER gibi elektrokimyasal reaksiyonlarda katalitik aktivitenin artmasına katkı sunmaktadır (Can ve Kuru, 2025). Sonuç olarak, yapılan BET ve BJH analizleri, MoSe<sub>2</sub>'nin sentez koşulları altında daha az aglomerasyona uğradığını, daha yüksek özgül yüzey alanı sunduğunu ve uygun mezogözenekli yapısıyla HER performansına katkıda bulunabilecek nitelikte olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu yapısal avantajlar, MoSe<sub>2</sub>'yi potansiyel olarak daha etkili bir elektrokatalizör adayı haline getirmektedir.

#### 4.4. Elektrokimyasal Sistem ve Karakterizasyonlar

Mekanokimyasal olarak optimum sentez parametreleri ile sentezlenen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin (BPR oranı 100:1, öğütme süresi 72 saat ve NaCl molar oranı 1:1) elektrokimyasal HER testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testlerden elde edilen aşırı potansiyel (katalizörün 10 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğuna ulaşması için gereken potansiyel değeri), Tafel eğimi ve yük transfer direnci gibi parametreler katalizörlerin aktifliklerini ve olası reaksiyon mekanizmalarını değerlendirmede kullanılmıştır. Daha önceki bölümlerde bahsi geçtiği üzere, iyi bir katalizörün düşük aşırı potansiyel, Tafel eğimi ve yük transfer direnci göstermesinin yanı sıra yüksek değişim akım yoğunluğuna sahip olması ve elektrolit ortamında dayanıklı olması gerektiği bilinmektedir. Elektrokimyasal hidrojen oluşumu testleri bir potansiyostat (Gamry Interface 1000) ile borosilikat bir cam hücrede üç elektrotlu ölçüm düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistem Şekil 4.20'de şematik olarak gösterilmektedir.



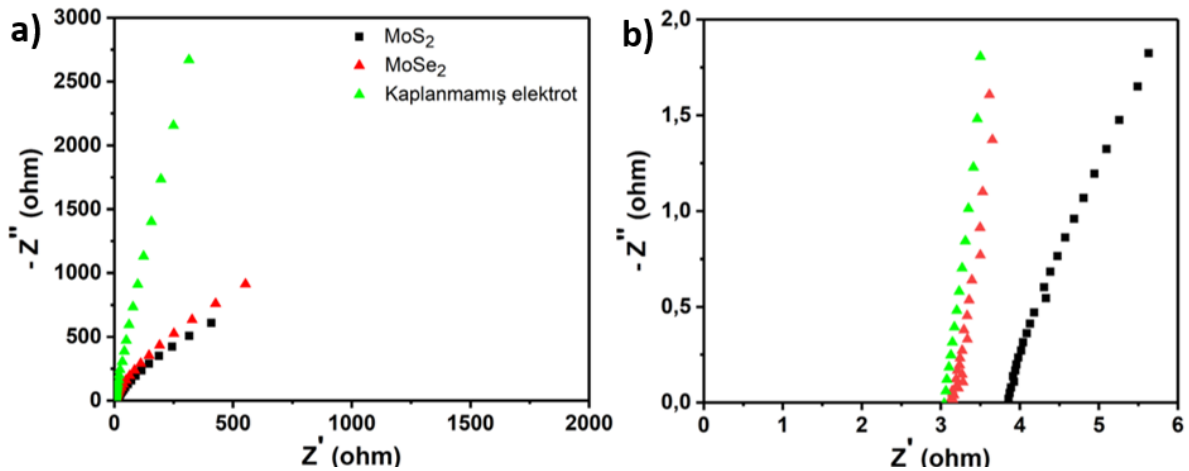
**Şekil 4.20.** Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirildiği sistemin şematik görünümü.

Çalışma elektrotu olarak grafit çubuk elektrot, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE, sat. KCl) ve karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. 6 mg katalizör ( $\text{MoS}_2$  veya  $\text{MoSe}_2$ ), 1,25 mg SuperP ve 35  $\mu\text{L}$  Nafion çözeltisi (%5 ağırlıkça) 300  $\mu\text{L}$  deiyonize su/izopropanole eklendikten sonra 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda dağıtılmıştır. 20  $\mu\text{L}$  hacimdeki karışım bir mikropipet ile grafit çubuk elektrot yüzeyine damlatılarak oda sıcaklığında kurutulmasının ardından gece boyu  $80^\circ\text{C}$ 'de etüvde bekletilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında elektrolit 750 rpm ile karıştırılmış ve  $\text{N}_2$  gazı ile de doyurulmuştur. LSV ölçümleri 0-(-0,8) V vs. RHE aralığında  $5 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızı ile alınmıştır. Akım değerleri grafit çubuk elektrotun yüzey alanına bölünerek akım yoğunluğuna çevrilmiştir. SCE potansiyeli  $E_{\text{RHE}}=E_{\text{SCE}}+E_{0\text{SCE}}+0,059.\text{pH}$  ifadesi kullanılarak RHE (tersinebilir hidrojen elektrotu) potansiyeline dönüştürülmüştür. Burada  $E_{\text{SCE}}$ , SCE referans elektrotuna göre ölçülen potansiyel değeri,  $E_{0\text{SCE}}$  ise SCE elektrotunun  $25^\circ\text{C}$ 'deki standart potansiyel değeridir (0,241 V). Empedans ölçümleri 0,1 Hz ile 1 MHz frekans aralığında ve -0,25 V vs RHE potansiyelinde 10 mV şiddetinde bir AC uyarım potansiyeli uygulayarak gerçekleştirilmiştir. Elektrotların stabilitesi 10  $\text{mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğunda potansiyeldeki değişimi 18 saat boyunca kaydedilerek değerlendirilmiştir. CV ölçümleri, farklı tarama hızlarında (20, 40, 60, 80 ve 100  $\text{mV s}^{-1}$ ) vs. RHE ve 0,1–0,3 V potansiyel aralığında alınmıştır.  $C_{\text{dl}}$ ,  $\Delta j$ 'nin ileri ve geri CV taramalarındaki akım yoğunluğu farkının tarama hızı göre çizilen grafiklerinden elde edilmiştir. Buna göre, elde edilen liner doğrunun eğimi  $C_{\text{dl}}$ 'yi vermektedir. Tafel eğim değerleri ise x ekseninde akım yoğunluğunun logaritmik değerinin ve y ekseninde aşırı potansiyelin çizilmesiyle oluşturulan Tafel eğrilerinden elde edilmiştir. Empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri, yük transfer direncini hesaplamak için uygun eşdeğer devre modeline göre analiz edilmiştir. Katalizör yüklü grafit çubuk elektrotlar için empedans ölçümleri alınarak elde edilen Nyquist eğrilerinden çözelti direnci hesaplanmıştır ve bu değerler LSV eğrilerinin iR kompanzasyonunda kullanılmıştır. Her numune ölçümünden sonra, grafit çubuk elektrodun yüzeyi alümina çamur ile manuel olarak parlatılmıştır ve saf su/izopropil alkol ile temizlenmiştir.



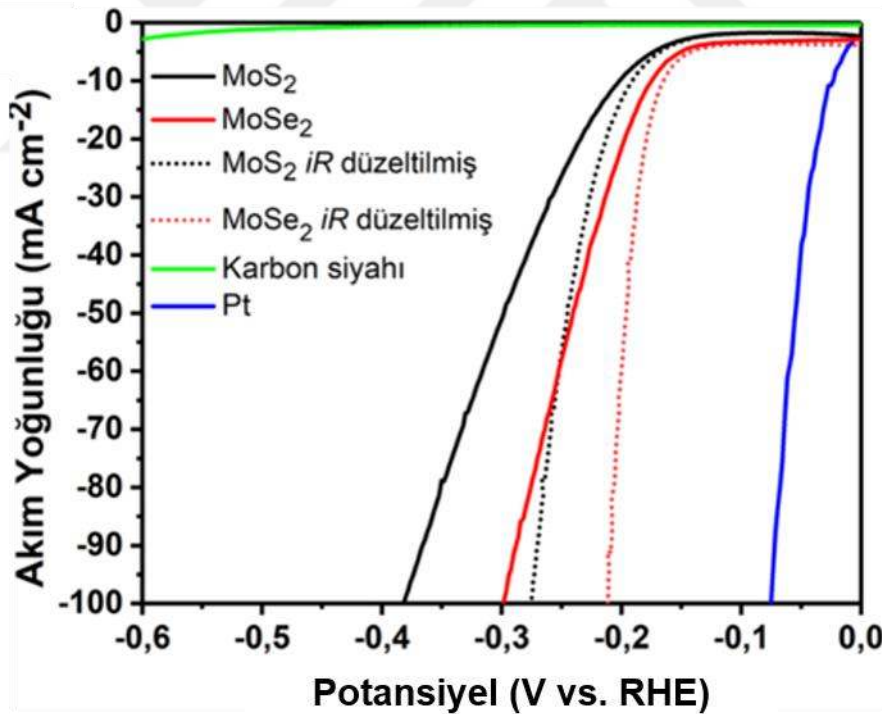
Şekil 4.21. Deney düzeneğinin yer aldığı görsel.

HER verilerine, elektroanalitik ölçümlerin doğruluğunu artırmak amacıyla, empedans spektroskopisiyle elde edilen eşdeğer çözelti direnci ( $R_s$ ) temel alınarak iR kompanzasyonu (ohmik direnç düzeltmesi) uygulanmıştır (Şekil 4.20).  $R_s$ , sistemdeki toplam ohmik direnç olup; ölçüm sistemine ait kablo ve konektörler, çalışma elektrodu olarak kullanılan grafit çubuğun iç direnci, katalizör kaplamasının katkısı ve elektrolit çözeltisinin iyonik iletkenliğinden kaynaklanan direnç bileşenlerinin toplamını temsil etmektedir. Şekil 4.22’de sunulan veriler incelendiğinde,  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  katalizörleri ile kaplanmış elektrotlara ait  $R_s$  değerlerinin, katalizörsüz boş grafit çubuk elektrota ait  $R_s$  değerleriyle oldukça benzer olduğu görülmektedir. Bu durum, elektrot üzerine yüklenen katalizör malzemesinin sistemdeki toplam dirence katkısının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla, HER verilerine uygulanan iR düzeltmesinin aşırıya kaçmadığı ve sonuçların yapay olarak iyileştirilmediği kanısına güvenle varılabilir.



Şekil 4.22. Katalizör yüklü ve boş grafit çubuk elektrotlara ait Nyquist grafikleri (a),  $R_s$  değerlerinin kolaylıkla görülebileceği kadar büyütülmüş halini temsil etmektedir (b).

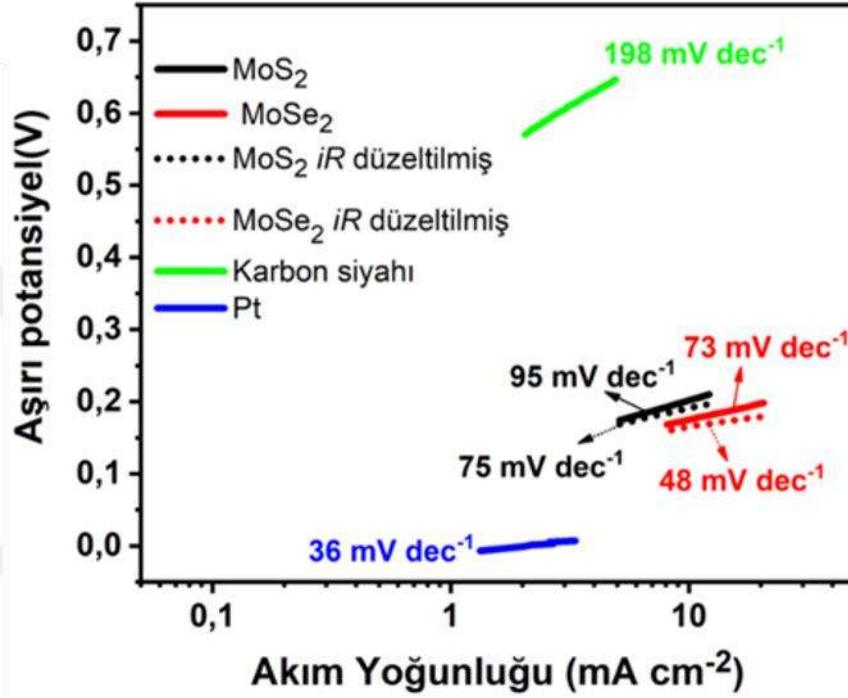
Şekil 4.23’de, farklı katalizörlerin HER performanslarını kıyaslamak amacıyla elde edilen LSV polarizasyon eğrileri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Bu kapsamda MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, Pt ve karbon siyahı katalizörleri değerlendirmeye alınmıştır. MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub>, düşük aşırı potansiyel ( $\eta$ ) değerlerinde yüksek akım yoğunluğu ( $j$ ) üretme kapasitesi sayesinde HER açısından dikkat çekici performans sergilemektedir. Özellikle, 10 mA cm<sup>-2</sup> ve 100 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluklarına ulaşmak için gereken aşırı potansiyel değerleri sırasıyla MoS<sub>2</sub> için 191 mV ve 275 mV iken MoSe<sub>2</sub> için ise 165 mV ve 211 mV olarak belirlenmiştir. Bu değerler, hidrojen üretimi için gereken enerji girdisinin oldukça düşük olduğunu göstermekte ve bu malzemelerin etkili birer alternatif katalizör olarak değerlendirilebileceğini işaret etmektedir. Referans olarak kullanılan Pt ise, aynı akım yoğunluklarına çok daha düşük aşırı potansiyellerde (sırasıyla 23 mV ve 75 mV) ulaşarak beklendiği üzere üstün katalitik performans sergilemiştir. Öte yandan karbon siyahı, ölçüm aralığı boyunca neredeyse hiç hidrojen üretimi göstermemiş; yalnızca ihmal edilebilir düzeyde bir HER aktivitesi sunmuştur. Bu da karbon siyahının kendi başına etkin bir HER katalizörü olarak değerlendirilemeyeceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.23. MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, Pt ve karbon siyahının LSV polarizasyon eğrileri.

Bir katalizörün elektrokimyasal HER mekanizmasının anlaşılmasında en sık başvuru yöntemlerinden biri diğeri de akım yoğunluğunun logaritmik değeri ( $\log j$ ) ile aşırı potansiyel ( $\eta$ ) arasındaki ilişkiyi ifade eden Tafel eğimi analizidir. Bu yöntemle elde edilen Tafel eğimi ( $b$ ), elektrokimyasal reaksiyonun hangi adım tarafından hızının belirlendiğini ortaya koyma

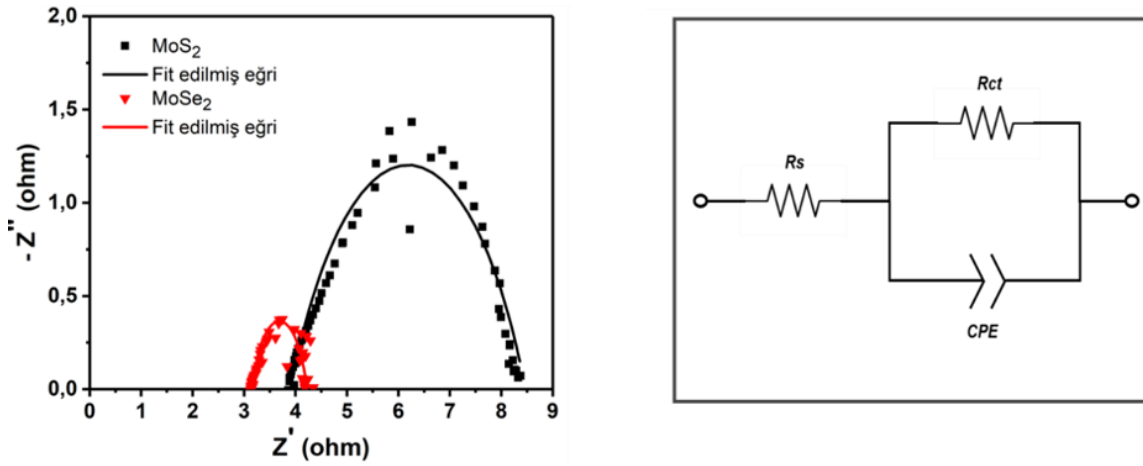
açısından oldukça kritik bir parametredir. Tafel eğimi,  $\log(j)$ - $\eta$  grafiğinin doğrusal bölgesinden türetilir ve elde edilen  $b$  değerine bağlı olarak reaksiyonun kinetik mekanizması hakkında çıkarımlarda bulunulabilir. Literatürde yer alan bulgulara göre, eğer reaksiyonun hız belirleyici adımı Volmer reaksiyonu (hidrojenin yüzeye adsorpsiyonu) ise Tafel eğimi yaklaşık  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ ; Heyrovsky reaksiyonu (elektrokimyasal desorpsiyon) hız belirleyici adım ise yaklaşık  $40 \text{ mV dec}^{-1}$ ; Tafel reaksiyonu (kimyasal desorpsiyon) baskınsa bu eğim yaklaşık  $30 \text{ mV dec}^{-1}$  olarak ortaya çıkmaktadır (Shinagawa vd., 2015).



**Şekil 4.24.** MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, Pt ve karbon siyahının Tafel eğrilerinin liner bölge ve bunlara karşılık gelen eğim değerleri.

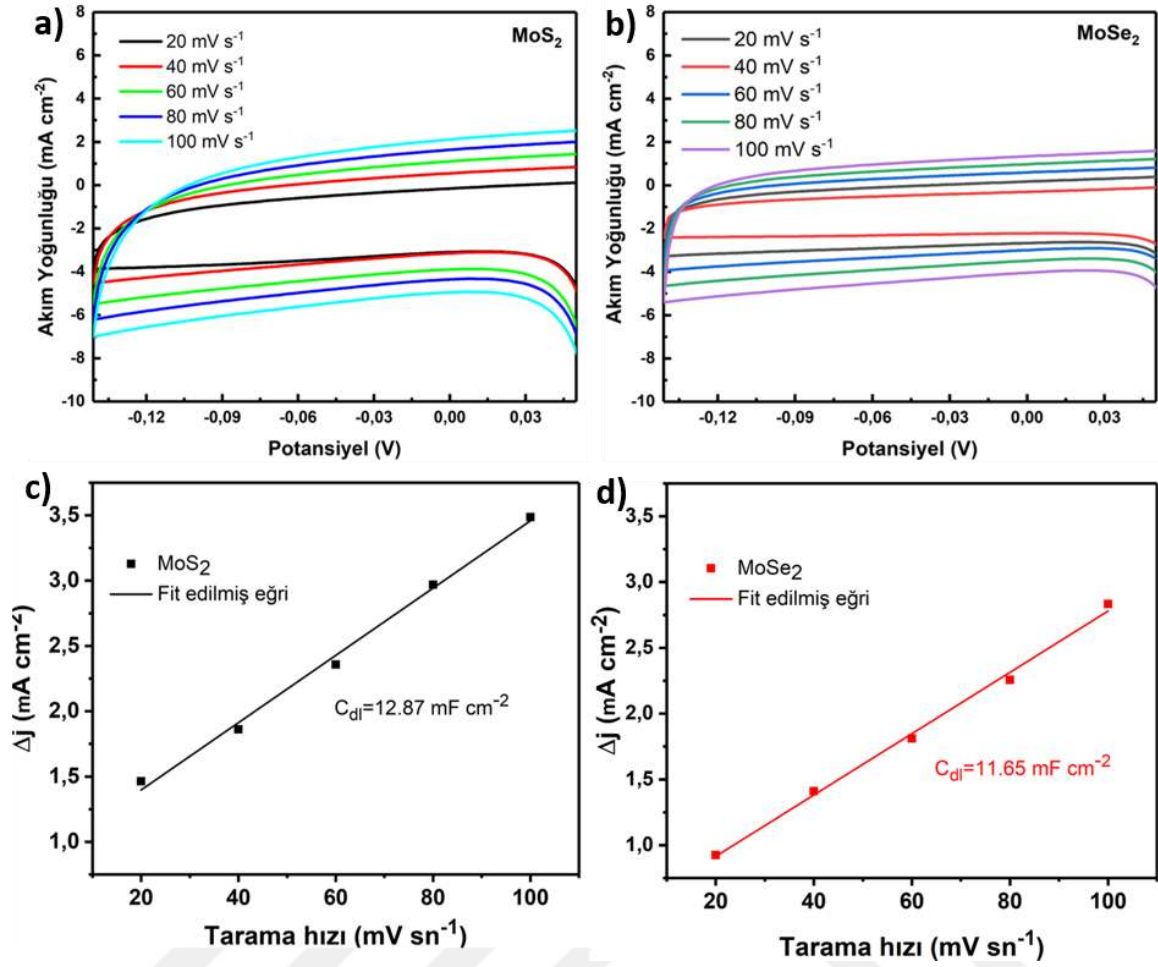
Bu tez kapsamında mekanokimyasal yöntemle sentezlenmiş olan MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerine ait deneysel ölçümler sonucunda sırasıyla  $75 \text{ mV dec}^{-1}$  ve  $48 \text{ mV dec}^{-1}$  Tafel eğimi değerleri elde edilmiştir. Bu değerler, her iki malzeme için de HER mekanizmasının Volmer-Heyrovsky mekanizması çerçevesinde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, reaksiyonun hız belirleyici adımı hidrojenin yüzeye adsorpsiyonu (Volmer) ile elektrokimyasal desorpsiyon (Heyrovsky) adımlarının bir kombinasyonu olduğunu ortaya koymaktadır. Öte yandan, referans katalizör olarak kullanılan Pt elektrot için ölçülen  $36 \text{ mV dec}^{-1}$ 'lik Tafel eğimi, Volmer-Tafel mekanizmasına işaret etmekte olup, burada hidrojenin yüzeye adsorpsiyonu sonrasında iki adsorplanmış hidrojenin kimyasal olarak birleşerek moleküler hidrojen formunda yüzeyden desorbe olması hız belirleyici adım olarak kabul edilmektedir.

Saf fazda kristal yapıya sahip 2H- MoS<sub>2</sub> ve 2H- MoSe<sub>2</sub> için literatürde sıklıkla rapor edilen Tafel eğimi değerleri yaklaşık olarak 120 mV dec<sup>-1</sup> civarında olup, bu durum söz konusu malzemelerde reaksiyon hızını sınırlayan adımın hidrojen adsorpsiyonu olduğunu ortaya koymaktadır (Wang vd., 2018). HER için etkili bir katalizör tasarımında kritik faktörlerden biri, hidrojen adsorpsiyonunun serbest enerji değişimi değerinin sıfıra yakın olmasıdır. Bu ideal koşul, hidrojenin yüzeye ne çok zayıf ne de çok güçlü adsorbe edilmesini sağlayarak her iki süreci de dengede tutar (Gao vd., 2016). Ancak, kristalin yapıdaki saf 2H-MoS<sub>2</sub> ve 2H-MoSe<sub>2</sub> malzemelerinin bazal düzlemlerinde hidrojen iyonlarının adsorpsiyonunun, genellikle büyük pozitif  $\Delta G_{H^*}$  değerleri nedeniyle zorlaştığı ve bunun da düşük HER kinetiğine yol açtığı bilinmektedir (Fu vd., 2020). Bu bağlamda, tez kapsamında mekanokimyasal yöntemle sentezlenen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin saf kristalin yapılara kıyasla belirgin şekilde daha düşük Tafel eğimi sergilemesi, reaksiyonun hız belirleyici adımının hidrojenin desorpsiyonu yönüne kaydığını ve dolayısıyla daha hızlı bir HER kinetiği sağladığını göstermektedir. Değişim akımı yoğunluğu ( $j_0$ ), bir katalizör malzemesinin aktivitesini değerlendirmek için kullanılan bir diğer parametredir.  $j_0$ , termodinamik denge potansiyelindeki akım yoğunluğu olarak tanımlanır ve  $\log(j)$ 'nin doğrusal kısmının  $\eta$ 'ye göre sıfır  $\eta$ 'ye ekstrapolasyonundan belirlenebilir. MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> için elde edilen  $j_0$ , 20  $\mu A cm^{-2}$  ve 2,57  $\mu A cm^{-2}$ 'dir ve bunlar Pt'den (2,39 mA cm<sup>-2</sup>) 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> daha düşüktür. Bununla birlikte, mekanokimyasal olarak sentezlenen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörleri, yüksek değişim akımı yoğunluğu, düşük aşırı potansiyel ve Tafel eğimi nedeniyle literatürde bildirilen diğer TMD'lerle karşılaştırıldığında iyi bir konumdadır. Bu durum, sentez yöntemi sonucunda elde edilen malzemelerin yapısal özellikleriyle ilişkilidir. Mekanokimyasal sentez yöntemi, malzemenin kristalin yapısında bozulmalara, yoğun kristal kusurlarının oluşmasına, S/Se boşluklarının artmasına ve genel olarak düzensiz, hatta kısmen amorf bir yapının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Özellikle amorf MoS<sub>2</sub>, kısa Mo–Mo bağ uzunlukları nedeniyle hidrojenin adsorpsiyonunu kolaylaştırarak uygun  $\Delta G_{H^*}$  değerleri sunmakta ve bu özelliğiyle aktif bir HER katalizörü olarak öne çıkmaktadır (Wu vd., 2019). Ayrıca, literatürdeki birçok çalışma kristal kusurların ve S boşluklarının, TMD'lerin HER aktivitesini belirgin düzeyde artırdığını göstermektedir (Li vd., 2018). Bu bağlamda değerlendirildiğinde, bu tezde mekanokimyasal yöntemle sentezlenen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin yüksek HER performansları, yapısal düzensizlikler, kristal kusurlar, S/Se boşlukları ve buna bağlı olarak iyileştirilmiş  $\Delta G_{H^*}$  gibi faktörlerin birlikte etkisine dayandırılabilir.



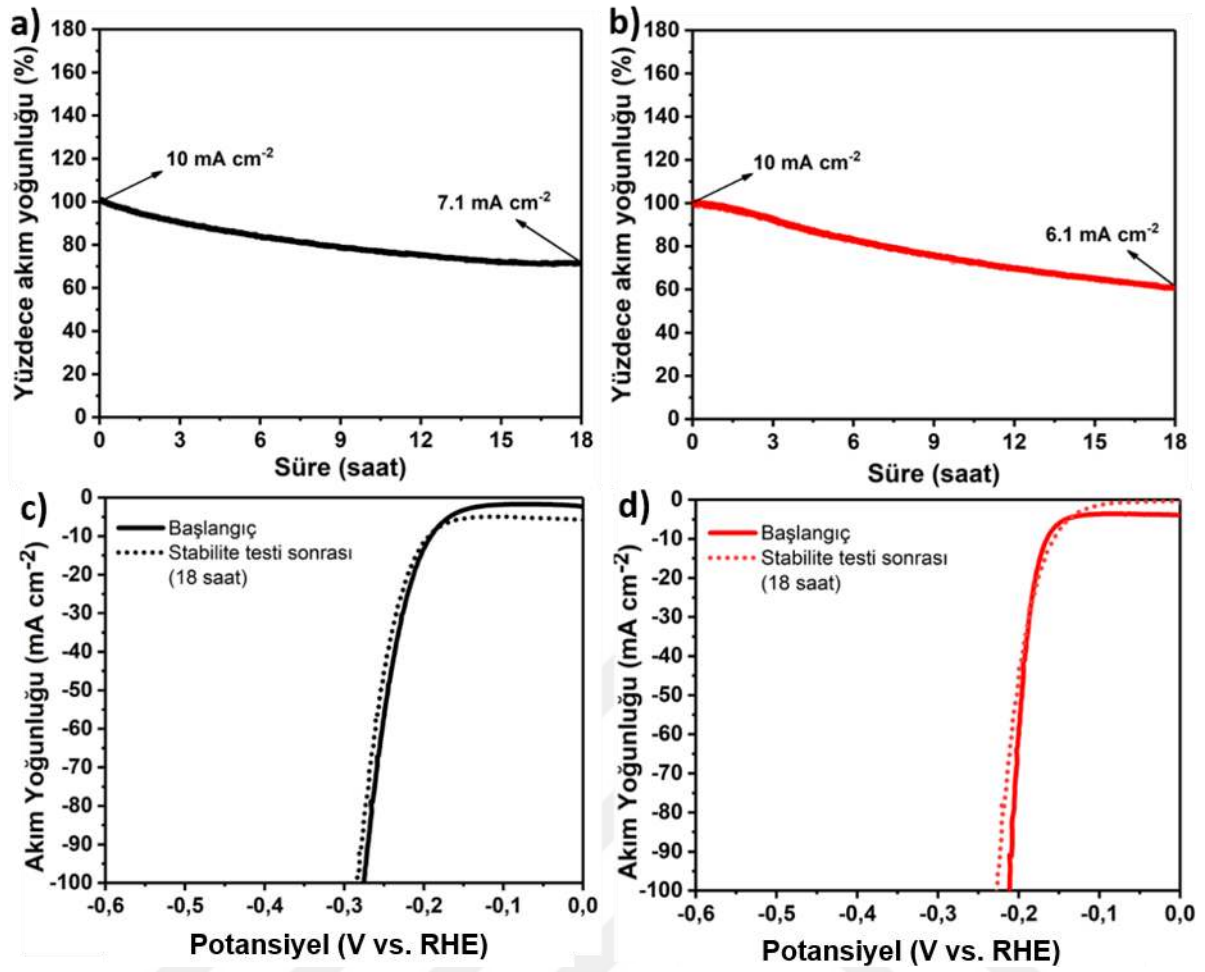
**Şekil 4.25.** MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerine ait Nyquist grafikleri ve Nyquist grafiklerini fit etmek için kullanılan eşdeğer devre modeli.

MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin elektrokimyasal davranışları, empedans spektroskopisi yoluyla da incelenmiştir. Bu kapsamda elde edilen Nyquist grafikleri, elektrot yüzeyindeki yük transfer süreçlerine ilişkin önemli bilgiler sunmaktadır. Her iki katalizör için elde edilen empedans eğrileri, klasik yarım daire formundaki karakteristik bir görünüm sergilemiş olup, bu durum sistemin kapasitatif ve dirençsel bileşenlerinin belirgin şekilde ayrıştırılabileceğini göstermektedir. Söz konusu yarım daire formundaki empedans eğrileri, modifiye edilmiş bir Randle devre modeline başarıyla uyum sağlamaktadır. Bu eşdeğer devre modeli;  $R_s$  (çözelti direnci),  $R_{ct}$  (yük transfer direnci) ve CPE (sabit faz elemanı) bileşenlerinden oluşmaktadır. Şekil 4.25’de sunulan Nyquist grafiklerinin analizi sonucunda, 250 mV aşırı potansiyel ( $\eta$ ) altında MoSe<sub>2</sub> katalizörünün yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) değeri 1,1  $\Omega$  olarak hesaplanmıştır. Aynı koşullar altında MoS<sub>2</sub> katalizörünün  $R_{ct}$  değeri ise 4,5  $\Omega$  olarak bulunmuştur. Bu sonuç, MoSe<sub>2</sub>’nin elektrolit-katalizör arayüzünde nispeten daha etkili bir yük transferi gerçekleştirdiğini ortaya koymaktadır.  $R_{ct}$  değerinin düşük olması, elektronların katalizör yüzeyine geçişinin daha kolay gerçekleştiğini ve bu sayede hidrojen oluşumu reaksiyonunun kinetiğinin daha hızlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, çözeltideki iyonik iletkenliğe ve sistemdeki toplam elektriksel kayıplara dair bilgi veren  $R_s$  parametresi de değerlendirilmiştir. MoSe<sub>2</sub> için ölçülen  $R_s$  değeri 0,1  $\Omega$  iken, MoS<sub>2</sub> için bu değer 0,8  $\Omega$  olarak belirlenmiştir. Her iki değer de oldukça düşük olmakla birlikte, MoSe<sub>2</sub>’nin  $R_s$  açısından da daha avantajlı olduğu görülmektedir. Bu durum, MoSe<sub>2</sub>’nin genel elektriksel iletkenliğinin MoS<sub>2</sub>’ye kıyasla daha yüksek olduğunu ve sistemdeki ohmik kayıpların daha düşük düzeyde gerçekleştiğini desteklemektedir.



**Şekil 4.26.** MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerine ait çevrimsel voltametri eğrileri (a ve b), MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin çift katmanlı kapasitans değerlerini hesaplamada kullanılan  $\Delta j$ -tarama hızı grafikleri (c ve d).

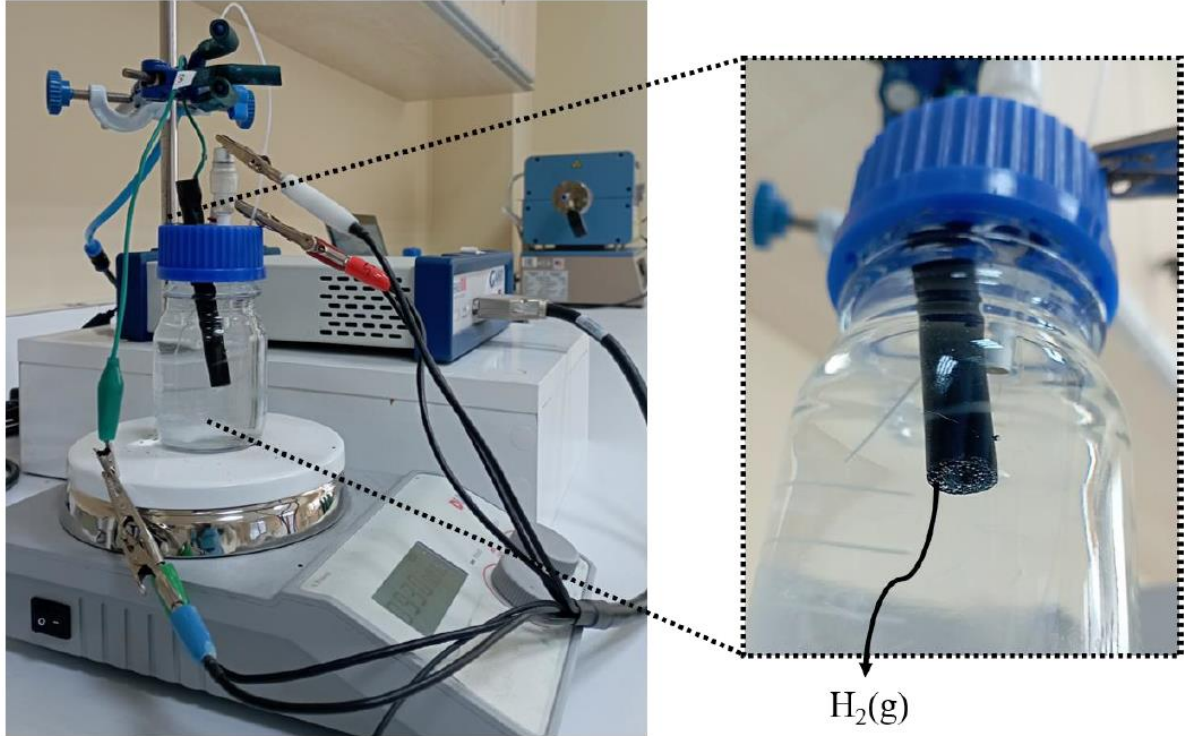
ECSA, HER açısından katalizörlerin etkinliğini doğrudan etkileyen kritik parametrelerden bir diğeri olarak kabul edilmektedir. ECSA, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği aktif yüzey bölgelerinin toplam alanını temsil eder. Bu nedenle, katalitik aktivitenin değerlendirilmesinde temel bir gösterge olarak kullanılır. ECSA'nın doğrudan ölçümü her zaman mümkün olmadığından, pratikte çift katman kapasitansı ile orantılı olduğu varsayımı yaygın olarak benimsenmiştir. Bu bağlamda, C<sub>dl</sub> değeri bir katalizör elektrotunun erişilebilir aktif yüzey alanı hakkında dolaylı fakat güvenilir bilgi sunar (An vd., 2024). Bu çalışmada elektrokimyasal yöntemlerle belirlenen C<sub>dl</sub> değerleri, MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin yüzey özelliklerine dair önemli bilgiler sunmaktadır. Ölçümler sonucunda, MoS<sub>2</sub> için 12,87 mF cm<sup>-2</sup> ve MoSe<sub>2</sub> için 11,65 mF cm<sup>-2</sup> gibi oldukça yüksek C<sub>dl</sub> değerleri elde edilmiştir. Bu değerler, her iki katalizörün de elektrot yüzeyinde yoğun şekilde erişilebilir aktif bölgeye sahip olduğunu ve bu nedenle HER reaksiyonları için uygun ortam sağladığını ortaya koymaktadır.



**Şekil 4.27.** MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin sabit potansiyeldeki 18 saatlik stabilite testleri (a ve b), MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin 18 saatlik stabilite testlerinin öncesinde ve sonrasında elde edilen LSV polarizasyon eğrileri (c ve d).

Katalizörlerin elektrokimyasal kararlılığı, uzun süreli performans dayanıklılığını ortaya koyması açısından büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin kararlılıkları, sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 18 saatlik kronoamperometrik ölçümler sırasında meydana gelen akım değişimleri kaydedilerek değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, MoS<sub>2</sub> katalizörü deneyin başlangıcındaki akım yoğunluğunun yaklaşık %71'ini 18 saatlik süre sonunda koruyabilmiştir. Öte yandan, MoSe<sub>2</sub> katalizörü için bu koruma oranı %61 olarak tespit edilmiştir. Bu veriler, her iki katalizörün de belirli bir performans kaybına uğramasına rağmen uzun süreli elektrokimyasal stabilite gösterdiğine işaret etmektedir. Dahası, kronoamperometri testinden önce ve sonra yapılan LSV ölçümleri karşılaştırılmıştır. LSV eğrileri incelendiğinde, 18 saatlik test süresi boyunca akım yoğunluğunda belirgin bir azalma gözlenmekle birlikte, söz konusu eğrilerin genel hatları itibarıyla birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bu durum, MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin yapısal ve elektrokimyasal açıdan stabil kaldığını ve katalitik aktivitelerinin önemli ölçüde korunduğunu göstermektedir.

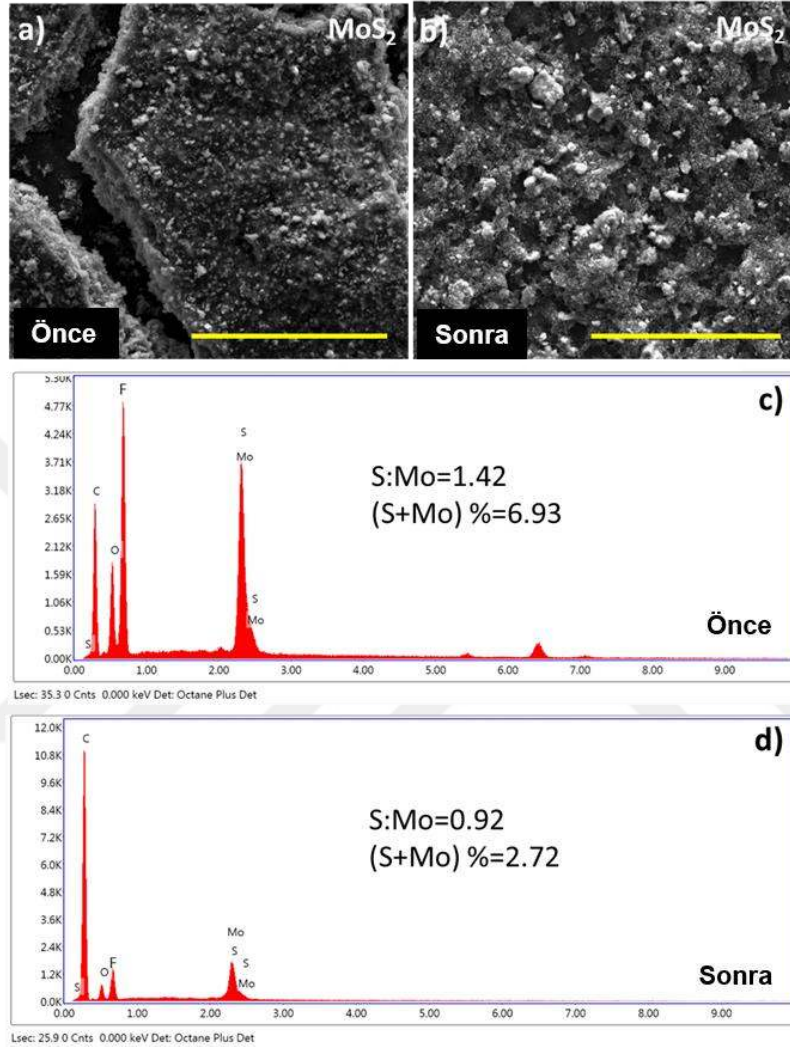
Performans düşüklüğünün altında yatan muhtemel nedenlerden biri, kronoamperometri süresince elektrot yüzeyinde oluşan ve yapışkan özellik gösteren hidrojen kabarcıklarının katalizörün etkin yüzey alanını kısıtlamasıdır. Bu hipotezi desteklemek amacıyla, testler sırasında elektrot yüzeyinde biriken  $H_2$  kabarcıklarının varlığı görseller aracılığıyla doğrulanmıştır (Şekil 4.28). Bahsi geçen kabarcıkların yüzeye yapışması, katalizör yüzeyinin elektrolit ile temasını engelleyerek elektron transfer süreçlerini olumsuz yönde etkilemiş ve dolayısıyla gözlemlenen performans azalışına katkıda bulunmuştur.



**Şekil 4.28.** Kronoamperometri ölçümleri sırasında alınan görsel.

Katalizörlerin yapısal ve bileşimsel kararlılığını incelemek amacıyla SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.29). Kararlılık testi sonrasında, başlangıçta daha kompakt bir yapıya sahip olan  $MoS_2$  elektrodunun mikro yapısı, gözle görülür şekilde daha gözenekli bir morfolojiye dönüşmüştür. Bu değişimin, test süresince açığa çıkan  $H_2$ 'nin fiziksel etkileri sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. EDX spektrumları, elektrot yüzeyinde C, O, F, Mo ve S elementlerine ait karakteristik sinyallerin varlığını ortaya koymuştur. C sinyali karbon siyahı, nafyon ve grafit elektrottan; F ve O sinyalleri ise esasen nafyon katkısından kaynaklanmaktadır. Kararlılık testinden sonra alınan EDX verileri, F ve O elementlerine ait piklerde belirgin bir azalma olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Mo ve S elementlerinin toplam yüzdesinde de düşüş gözlenmiş olup, bu durum nafyonla birlikte katalizör yüzeyinin bir kısmının fiziksel olarak ayrıldığına işaret etmektedir. Bu fiziksel ayrılma,  $MoS_2$ 'nin LSV ölçümlerinde test sonrası performansını etkilememiştir, elektrot halen tatmin edici katalitik

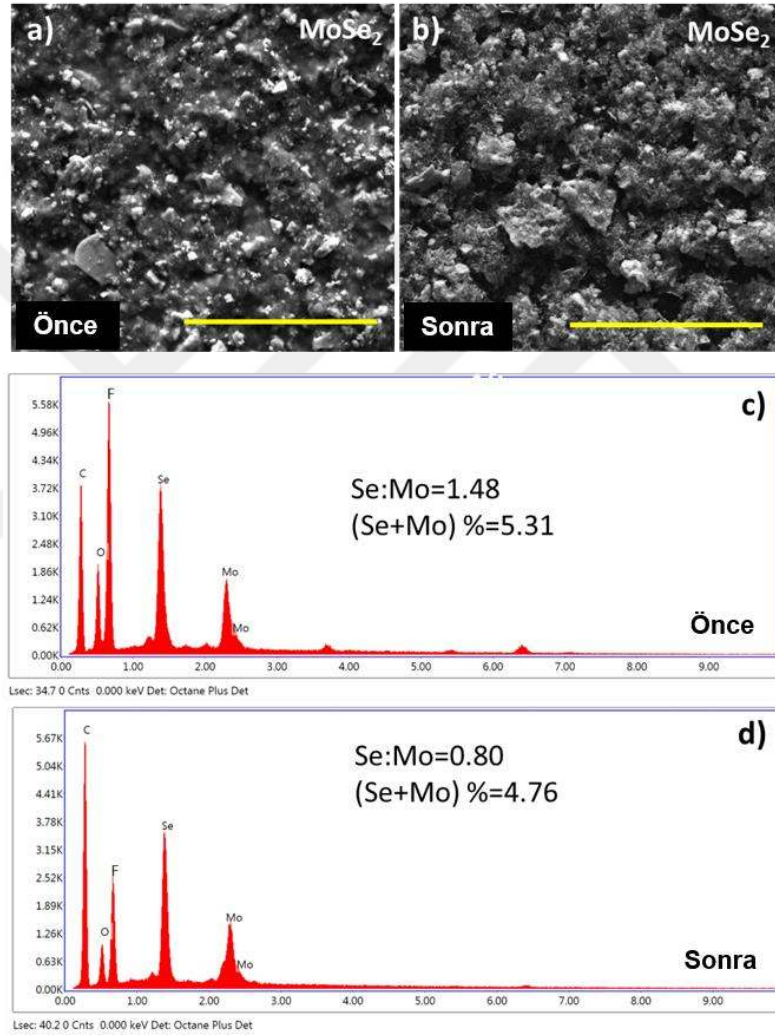
aktivite göstermektedir. Ayrıca, EDX analizlerinden elde edilen S:Mo oranındaki düşüş, S boşluklarının artmasına işaret etmektedir. Bu boşlukların artması, bilindiği üzere, HER açısından yüzeydeki aktif bölgelerin çoğalmasına katkı sağlayarak, katalitik performansı destekleyen bir faktör oluşturmaktadır.



**Şekil 4.29.** MoS<sub>2</sub> elektrodunun kararlılık testinden önce ve sonra SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (Ölçek çubuğu 50 µm'yi temsil etmektedir).

MoSe<sub>2</sub> elektrotu için yapılan SEM ve EDX analizleri (Şekil 4.30), kararlılık testi öncesi ve sonrası yapısal ve kimyasal değişimleri ortaya koymuştur. Başlangıçta daha homojen ve kompakt bir film formunda olan MoSe<sub>2</sub> elektrotu, test sonrasında MoS<sub>2</sub> numunesine benzer şekilde daha gözenekli bir yapıya dönüşmüştür. Bu değişim de yine H<sub>2</sub> gazının fiziksel etkileriyle ilişkilendirilmiştir. EDX analizleri, C, O, F, Mo ve Se elementlerinin varlığını doğrulamaktadır ve C, O ve F sinyalleri, MoS<sub>2</sub> örneğinde olduğu gibi karbon katkı malzemeleri ve nasyondan kaynaklanmaktadır. Kararlılık testi sonrasında elde edilen EDX spektrumları, özellikle F ve O elementlerine ait piklerde ciddi bir azalma olduğunu göstermiştir. Bununla

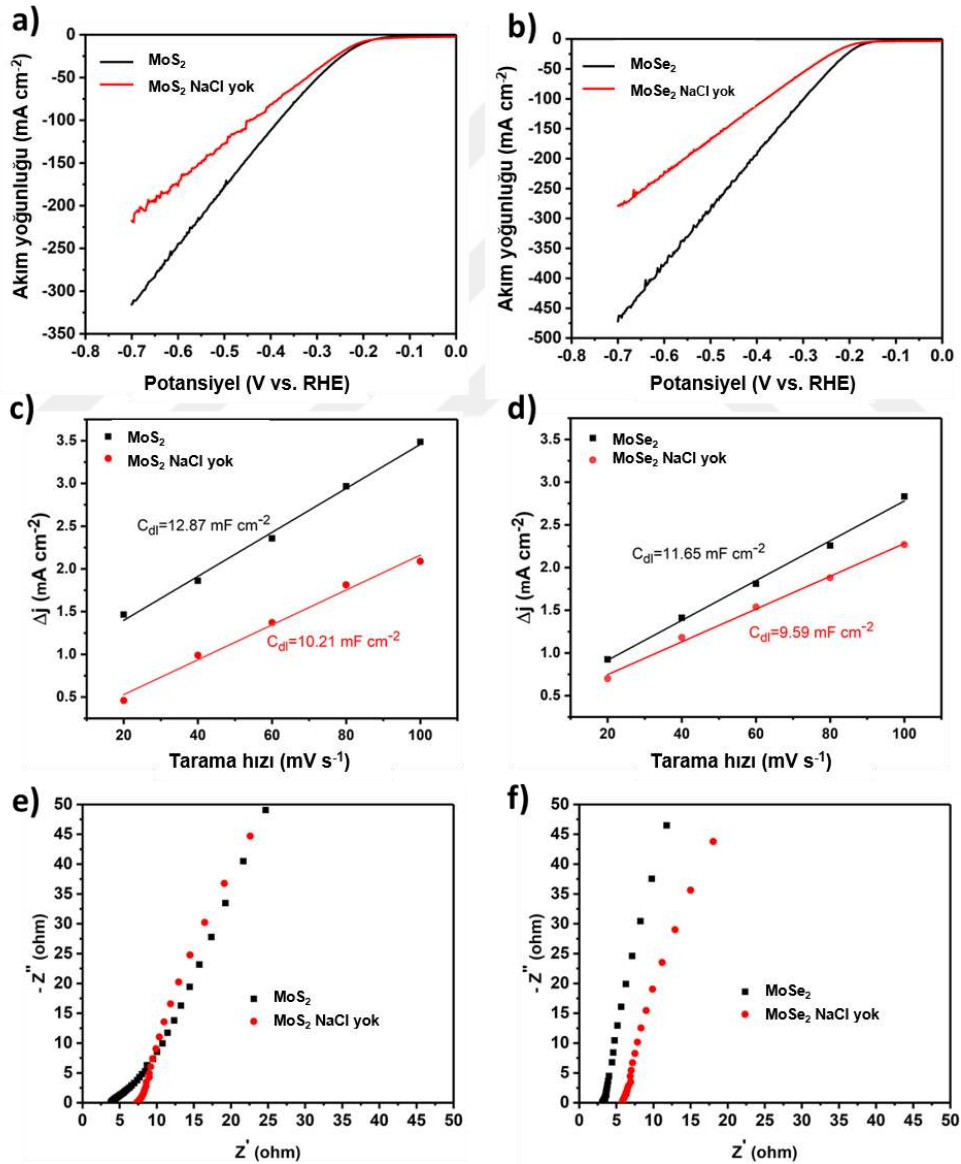
birlikte, Mo ve Se elementlerinin toplam atomik yüzdesinde azalma saptanmış ve bu durum katalizör malzemesinin elektrot yüzeyinden kısmen ayrıldığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu fiziksel kopmaya rağmen, MoS<sub>2</sub> elektroduna benzer şekilde MoSe<sub>2</sub> elektrotu, kararlılık testi sonrasında gerçekleştirilen LSV ölçümlerinde yüksek katalitik performansını korumuştur. Ayrıca, Se:Mo oranındaki düşüş, selenyum boşluklarının oluştuğuna işaret etmekte olup, bu tür boşlukların HER için aktif bölgelerin artmasına yol açtığı literatürde iyi bilinmektedir. Dolayısıyla, MoSe<sub>2</sub> elektrodunun test sonrası yapısal değişimi, HER açısından olumlu etkiler doğurabilecek boşluk artışıyla birlikte değerlendirilmelidir.



**Şekil 4.30.** MoSe<sub>2</sub> elektrodunun kararlılık testinden önce ve sonra SEM görüntüleri ve EDX spektrumları. (Ölçek çubuğu 50 μm'yi temsil etmektedir)

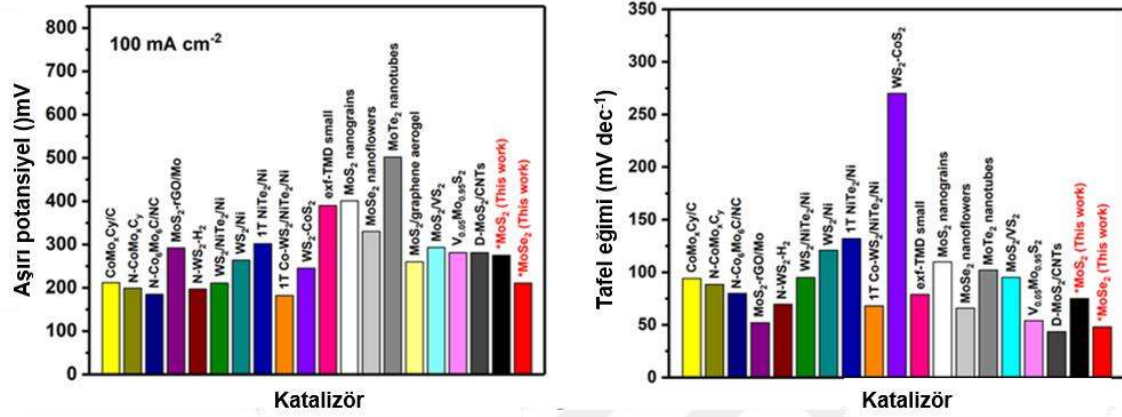
Bu analizlere ek olarak MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerin HER performansı üzerindeki etkilerini daha iyi anlayabilmek amacıyla, mekanokimyasal sentez sürecinde katı dispersant maddesi kullanımının rolü de araştırılmıştır. Bu doğrultuda, NaCl dispersantının varlığı dışında tüm öğütme koşulları sabit tutularak MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörleri sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, NaCl kullanılmadan sentezlenen katalizörlerin HER performansının, NaCl içeren

örneklere kıyasla belirgin şekilde daha düşük olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 4.31a ve b). Bu katalizörlerde ayrıca daha düşük  $C_{dl}$  değerleri (Şekil 4.31c ve d) ve daha yüksek  $R_s$  değerleri (Şekil 4.31e ve f) gözlemlenmiştir. Bu durum, ECSA azalması ve aglomerasyon ile soğuk kaynaklamanın neden olduğu iç direnç artışı ile açıklanabilir. Bu bulgular bir bütün olarak değerlendirildiğinde, nanoyapıların boyut etkisinin katalizör uygulamalarındaki kritik önemi açıkça ortaya konmaktadır. Nano boyutta iyi dağılmış, aglomerasyona uğramamış ve yüzeyi yeterince aktif kalmış katalizörlerin, HER gibi yüzey-direnç ilişkili reaksiyonlarda üstün performans sergileyebileceği bir kez daha doğrulanmıştır. Özellikle katı dispersant maddesinin varlığı, aktif bölgelerin korunması ve iletkenlik kaybının önlenmesi açısından önemli bir sentez parametresi olarak öne çıkmaktadır.



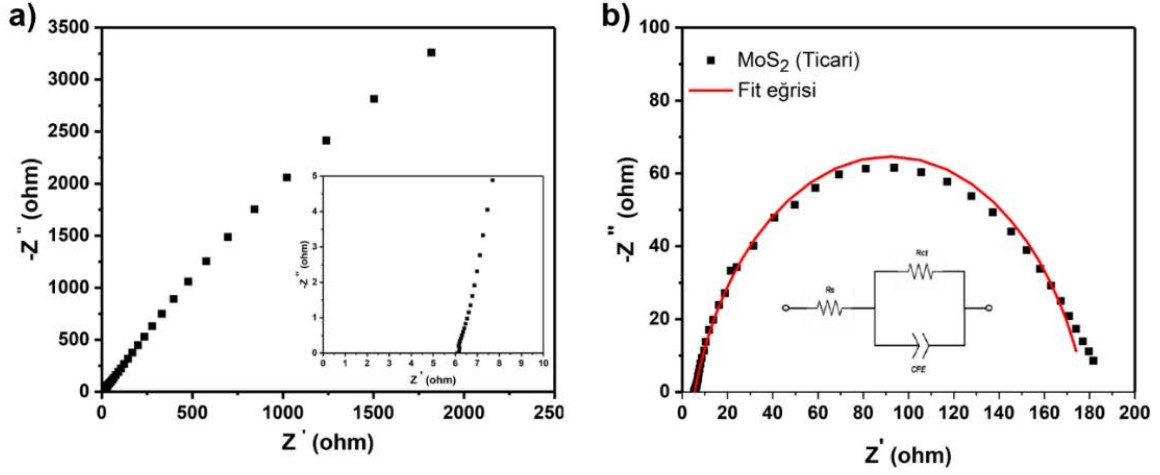
**Şekil 4.31.** Polarizasyon eğrileri (a ve b),  $\Delta j$ -tarama hızı grafikleri (c ve d) ve NaCl katı dağıtıcı kullanılarak ve kullanılmadan sentezlenen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin Nyquist grafikleri (e ve f).

Literatürde yer alan diğer TMD bazlı katalizörlerle karşılaştırıldığında, tez çalışması kapsamında sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  katalizörleri oldukça rekabetçi bir konumda yer almaktadır. Bu üstün performans, özellikle düşük aşırı potansiyel değerleri ve küçük Tafel eğimi gibi temel elektrokimyasal parametrelerin bir sonucu olarak değerlendirilmektedir. Söz konusu parametreler, HER açısından katalizörlerin kinetik açıdan etkinliğini yansıtmakta olup,  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  katalizörlerinin HER uygulamalarında umut vadeden adaylar olduğunu göstermektedir.



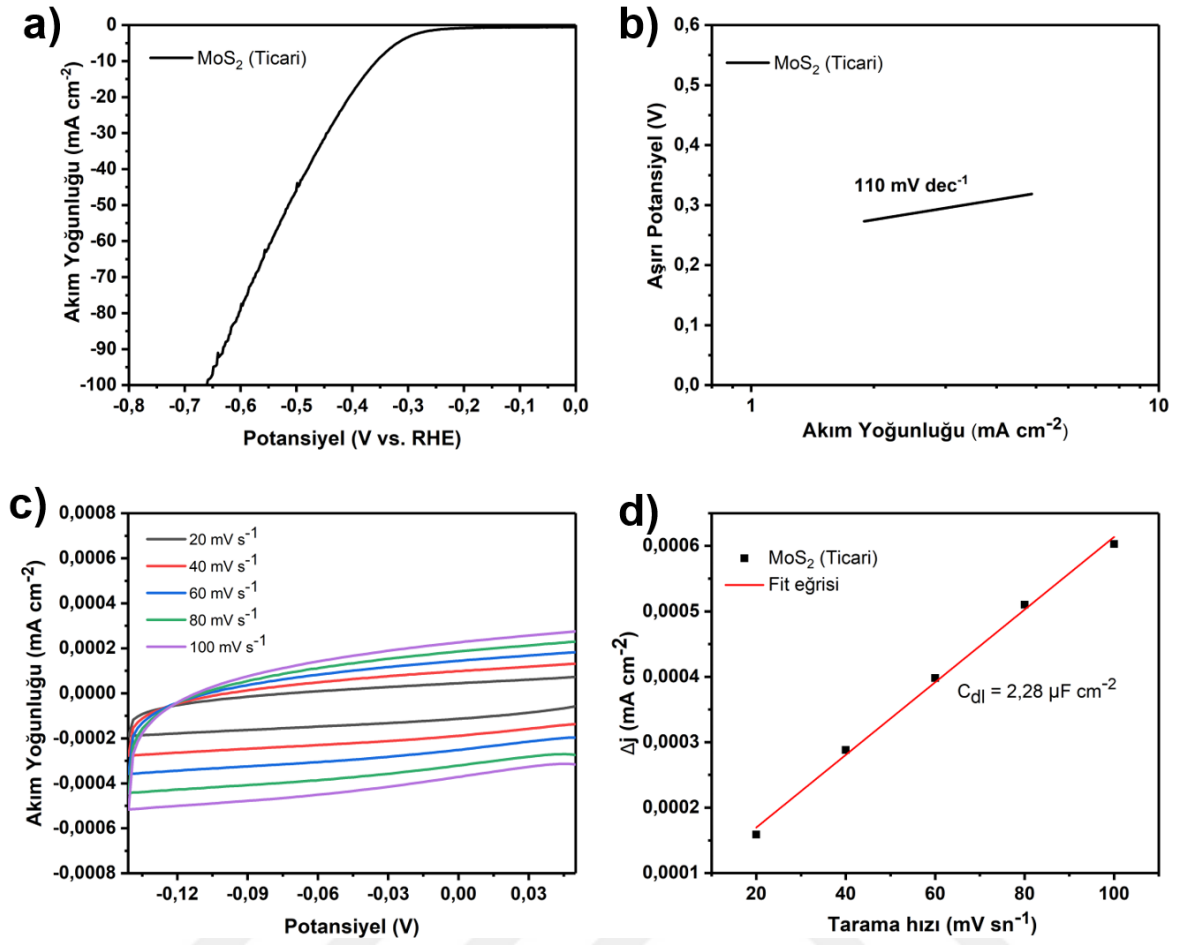
**Şekil 4.32.** Bu çalışma dahil olmak üzere literatürde bildirilen çeşitli TMD katalizörlerinin aşırı potansiyel ve Tafel eğimi karşılaştırmalı çubuk grafikleri (Can ve Kuru, 2025).

Son olarak, sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  katalizörlerinin HER performansları, ticari olarak temin edilen  $\text{MoS}_2$  numunesiyle karşılaştırılmıştır ve tüm elektrotlar aynı koşullarda değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen EIS analizi sonucunda ticari  $\text{MoS}_2$  elektrodu için  $R_s$  değeri  $6 \Omega$  iken,  $250 \text{ mV}$  potansiyelde  $R_{ct}$  değeri  $172 \Omega$  olarak elde edilmiştir (Şekil 4.33a ve b). Mekanokimyasal olarak sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$ 'nin, ticari  $\text{MoS}_2$ 'ye kıyasla daha düşük yük transfer direnci sergilediğini ve dolayısıyla daha etkin bir elektron iletimi sağladığı anlaşılmaktadır. Nyquist eğrilerinde gözlenen daha küçük yarıçaplı yarım daireler de bu sonucu desteklemekte olup, sentezlenen numunelerde yük transfer hızının belirgin şekilde arttığını göstermektedir.



**Şekil 4.33.** Ticari olarak temin edilen  $\text{MoS}_2$  için gerçekleştirilen empedans spektroskopisi analizleri (a ve b sırasıyla  $R_s$  ve  $R_{ct}$  değerlerinin hesaplanması için kullanılmıştır).

Diğer yandan, LSV sonuçlarına göre, ticari  $\text{MoS}_2$  elektrodu  $10$  ve  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluklarında sırasıyla  $358 \text{ mV}$  ve  $660 \text{ mV}$  aşırı potansiyel göstermiştir (Şekil 4.34a). Elde edilen bu sonuçlar, ticari olarak temin edilen  $\text{MoS}_2$ 'nin sentezlenen numunelere kıyasla belirgin biçimde daha yüksek aşırı potansiyel değerleri sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu bulgu, mekanokimyasal olarak sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  elektrotlarının HER sürecinde daha üstün elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Ayrıca, ticari  $\text{MoS}_2$ 'nin Tafel eğimi  $110 \text{ mV dec}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.34b). Daha düşük Tafel eğimleri, HER sürecinde kinetik olarak daha hızlı reaksiyon mekanizmalarının gerçekleştiğini ve sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$ 'nin ticari  $\text{MoS}_2$  elektroduna kıyasla hidrojen üretimi açısından daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır. Ek olarak, farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen CV analizleri, elektrot yüzeyinin  $C_{dl}$  değerini ortaya koymuştur (Şekil 4.34c). Ticari  $\text{MoS}_2$  elektrodu için  $C_{dl}$  değeri  $2,28 \mu\text{F cm}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla bu numuneye kıyasla, sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  numunelerindeki  $C_{dl}$  değerlerinin belirgin bir şekilde yüksek olması (Şekil 4.26), çok daha geniş bir elektroaktif yüzey alanına ve HER sürecinde yük taşıyıcıların daha etkin şekilde transfer edildiğine atfedilebilir. Sonuç olarak, S/Se boşluklarının varlığı ve kusurlu yapıların katkısı, sentezlenen numunelerin HER sürecinde ticari  $\text{MoS}_2$ 'ye kıyasla çok daha yüksek elektrokatalitik performans göstermesinde belirleyici bir rol oynamaktadır.



Şekil 4.34. Ticari MoS<sub>2</sub> numunesine ait LSV (a), Tafel eğimi grafiği (b) ve CV analizleri (c ve d).

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Suyun elektrolizi, sürdürülebilir bir alternatif hidrojen üretim yöntemi sunmasına rağmen, yavaş kinetiği katalizör kullanımını zorunlu kılmaktadır. Pt gibi değerli metaller yüksek performans sağlasa da bulunabilirlik sınırlıdır. Bu nedenle, TMD'ler başta olmak üzere alternatif nanomalzemeler üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır. Ancak katalitik olarak aktif kenar bölgelerinin azlığı ve malzemelerin düşük elektrik iletkenliği nedeniyle TMD'lerin kullanımı sınırlı kalmıştır. Elektronik yapı ve kimyasal özelliklerin mühendislik yöntemleriyle optimize edilmesi sayesinde TMD bazlı katalizörlerin yeşil hidrojen üretiminde uygulanabilirliği artmıştır.

“Hidrojen Oluşum Reaksiyonu için Geçiş Metali Dikalgojenit Nano Katalizörlerinin Geniş Ölçekli Üretimi” başlıklı tez kapsamında, gezegensel bilyeli değirmen sistemi kullanılarak Ar atmosferi altında nano boyutta  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  tabakaları sentezlenmiştir ve bunların hidrojen oluşum reaksiyonundaki aktiviteleri ölçülmüştür. Tez çalışmasında hedeflenen deneyler ve analizler tamamlanmıştır. Yapısal karakterizasyonlardan elde edilen veriler ışığında basit, düşük maliyetli ve ölçeklendirilebilir bir yöntem olan mekanokimyasal sentez yöntemiyle  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  nanotabakalarının sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizörlerin hidrojen oluşum reaksiyonunda oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği ortaya konulmuştur.

### 7.1. Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Sentez parametreleri olarak reaksiyon süresi, bilye-toz ağırlık oranı, molar NaCl miktarı, reaksiyon atmosferi ve Mo:S ve Mo:Se molar oranlarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  fazlarının karakterizasyonları için XRD, PL, Raman Spektroskopisi, TEM/EDX, XPS, BET/BJH ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bu analizlerden elde edilen verilere dayanarak, gerçekleştirilen XRD analizleri vasıtasıyla en yüksek verim elde edilen sentez parametrelerinin Ar atmosferi altında 100:1 bilye-toz ağırlık oranı, 72 saat öğütme süresi ve 1:1 NaCl:(Mo+S/Se) molar orana sahip deney koşulları olduğu belirlenmiştir. Bu koşullar altında her bir sentezde 2 g elde edilebilen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  tozlarının Rietveld analizi ile hesaplanan miktarları %94,3 ve %90,2 iken, numuneler sırasıyla %0,8 ve %3,0 Mo ve %4,9 ve %6,8  $\text{MoO}_2$  içermektedir. Diğer yandan hava ortamında sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$ 'lerde üretim verimliliğinin düşük, oksitlenme miktarının da oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, optimum şartlarda sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$ 'lerin verilerinden uzaktır.

MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> numunelerinin SEM analizleri, NaCl'nin katı dispersant olarak kullanıldığında parçacık morfolojisini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. NaCl bulunmayan numunelerde düzensiz, iri ve aglomere partikül kümeleri gözlenirken, NaCl varlığında sentezlenenlerde partikül boyutları küçülmüş, yüzey dağılımı homojenleşmiş ve aglomerasyon azalmıştır. Bu durum, NaCl'nin öğütme sürecinde fiziksel bir bariyer oluşturarak parçacıkların doğrudan temasını ve yeniden birleşmesini engellemesiyle ilişkilendirilebilir. Ayrıca NaCl'nin sert yapısı, mekanik enerji aktarımını kolaylaştırarak parçacıkların daha etkin parçalanmasını sağlamıştır.

UV-Vis spektroskopisi ile yapılan optik analizler sonucunda, Tauc yöntemi kullanılarak MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> numuneleri için sırasıyla 1,68 eV ve 1,49 eV band aralığı değerleri elde edilmiştir. Bu değerler, numunelerin 2H faz yapısına sahip olduklarını ve literatürde raporlanan band aralığı değerleriyle uyumlu sonuçlar ortaya koyduklarını göstermektedir.

Gerçekleştirilen TEM analizleri sonucunda, optimum koşullarda sentezlenen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> malzemelerinin nanotabaka formunda (nispeten bazı bölgelerde mikrometre boyutunda aglomere tabakalar) olduğu anlaşılmıştır. MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> malzemelerinde amorf bölgelerin yanı sıra kristalin bölgelerin de varlığı SAED desenleri vasıtasıyla doğrulanmıştır. Düzlemler arası mesafenin literatürde bildirilen değerlere kıyasla biraz daha büyük olması, katman genişlemesini ortaya koymaktadır. Ek olarak kafes bölgelerindeki siyah boşluklar, kristal bölgelerdeki nokta kusurlarının varlığına atfedilmiştir.

MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin yüzey kimyasal bileşimini ve kimyasal bağlarını analiz etmek için gerçekleştirilen XPS ölçümleri, katalizörün havayla teması neticesinde yalnızca yüzeyde oluşan MoO<sub>3</sub> fazını doğrulamıştır. Diğer yandan Mo 3d, S 2p ve Se 3d spektrumlarının pik alanlarından hesaplanan S:Mo ve Se:Mo oranlarının 2'den oldukça düşük olması, yüksek reaktiviteye sahip S ve Se boşluklarının varlığını göstermiştir.

MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarının PL spektrumlarında belirgin bir emisyon piki gözlenmemiştir. Bu durum, nanotabakaların yapısal düzensizlikleri ve kristal bozulmalarına bağlanmaktadır. Elektron-boşluk çiftlerinin radyasyonsuz geçişleri nedeniyle spektrum genel olarak düz bir profil sergilemiştir. Diğer yandan Raman spektroskopisinde de MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> nanotabakalarına ait karakteristik titreşim modları gözlenmemiştir. Literatürde 100–500 cm<sup>-1</sup> aralığında raporlanan bu modların tespit edilememesi, numunelerin kristal yapısındaki düzensizlikler ve amorf bölgelerin varlığına bağlanmaktadır. Bu nedenle spektrumlar, beklenen Raman aktif sinyaller yerine düşük yoğunluklu veya belirsiz titreşim özellikleri sergilemiştir.

BET ve BJH analizleri ile elde edilen verilere göre, MoS<sub>2</sub> için özgül yüzey alanı 9,76 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, MoSe<sub>2</sub> için ise 31,01 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Daha yüksek yüzey alanı, MoSe<sub>2</sub>'nin sentez sürecinde daha az aglomerasyona uğraması ve soğuk kaynaklama etkisinin sınırlı kalmasıyla ilişkilendirilmiştir. MoSe<sub>2</sub>'nin daha geniş yüzey alanı, aktif merkez sayısını artırarak HER performansını destekleme potansiyeli taşımaktadır. BJH analizi, her iki numunenin de mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Ortalama gözenek çapları MoS<sub>2</sub> için 12,3 nm, MoSe<sub>2</sub> için 11,9 nm bulunmuş, bu yapıların iyon iletimi ve kütle transferini kolaylaştırdığı ortaya konmuştur.

MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> elektrotlarının SEM-EDX analizleri, kararlılık testi öncesi ve sonrası yapısal değişimlerini göstermiştir. Başlangıçta kompakt film formunda olan elektrotlar, test sonrası daha gözenekli bir yapıya dönüşmüş ve bu değişim H<sub>2</sub> gazının etkisiyle ilişkilendirilmiştir. EDX verileri C, O, F, Mo, S ve Se elementlerini doğrulamış; test sonrasında F ve O pikleri ile Mo, S ve Se yüzdesinde azalma gözlenmiştir. S:Mo ve Se:Mo oranındaki düşüş, S ve Se boşluklarının artışına işaret ederek HER için aktif bölgelerin çoğalmasına katkı sağlamaktadır.

## 7.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Elektrokimyasal hidrojen oluşumu testleri bir potansiyostat (Gamry Interface 1000) ile borosilikat cam hücrede üç elektrotlu ölçüm düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizör malzemelerin LSV polarizasyon eğrilerinde önemli olarak irdelenen 10 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğuna ulaşmak için, MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub>'de sırasıyla 191 mV ve 165 mV gereklidir. Dolayısıyla hem MoS<sub>2</sub> hem de MoSe<sub>2</sub>, düşük aşırı potansiyellerde yüksek akım yoğunlukları ile oldukça iyi HER performansı sergilemiştir. Diğer taraftan MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> için sırasıyla 75 mV dec<sup>-1</sup> ve 48 mV dec<sup>-1</sup> Tafel eğimi değerleri elde edilmiştir. Burada, mekanokimyasal olarak sentezlenen MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub>'nin küçük Tafel eğimi, hız belirleyici adımın hidrojen desorpsiyonuna geçişiyle daha hızlı HER kinetiği sağlamaktadır. Ayrıca hem MoS<sub>2</sub> (12,87 mF cm<sup>-2</sup>) hem de MoSe<sub>2</sub> (11,65 mF cm<sup>-2</sup>), HER için oldukça arzu edilen erişilebilir aktif bölgelerin bolluğunu gösteren büyük C<sub>dl</sub> değerleri ortaya koymuştur. MoS<sub>2</sub> ve MoSe<sub>2</sub> katalizörlerinin elektrokimyasal performansı empedans spektroskopisiyle de incelenmiştir. Nyquist grafikleri, klasik yarım daire formunda olup modifiye Randle devre modeliyle uyumludur. 250 mV potansiyelde MoSe<sub>2</sub>'nin yük transfer direnci (R<sub>ct</sub>) 1,1 Ω iken, MoS<sub>2</sub>'de 4,5 Ω olarak bulunmuştur. MoSe<sub>2</sub>'nin düşük R<sub>ct</sub> ve R<sub>s</sub> (0,1 Ω) değerleri, daha etkin yük transferi ve yüksek elektriksel iletkenlik sağlayarak HER kinetiğini iyileştirmektedir. Buna ek olarak, düzensiz

yapılar, kusurlar ve S-Se boşluklarının birleşik etkileri, mekanokimyasal olarak sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$ 'nin gözlenen yüksek aktivitesinde önemli bir rol oynamıştır.

### 7.3. Öneriler

Mevcut çalışmada mekanokimyasal olarak sentezlenen  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$  katalizörleri yüksek HER performansı göstermiştir. Buna rağmen, genel anlamda TMD malzemelerin kullanımında sınırlamalar teşkil eden kristal düzensizlikler ve sınırlı elektrik iletkenliği gibi sorunların üstesinden gelinmelidir. Gelecekte, yüzey alanı ve gözenek dağılımının optimize edilmesi, kontrollü S ve Se boşlukları oluşturulması, iletken katkı maddelerinin kullanımı ve elektrot tasarımının geliştirilmesi önerilmektedir. Ayrıca, üretim verimliliğinin artırılması ve oksit oluşumunun azaltılması için sentez parametrelerinin ve stratejilerinin optimize edilmesi, nanomalzemelerin endüstriyel uygulamalarda daha etkin kullanılmasını sağlayacaktır. İleri karakterizasyon teknikleri ile aktif bölgelerin detaylı incelenmesi, katalizör tasarımına katkı sunacaktır. Bu tez kapsamında,  $\text{MoS}_2$  ve  $\text{MoSe}_2$ 'nin üretimi için geliştirilen yöntem, diğer TMD malzemelerinin de ölçeklenebilir üretimine olanak sağlayabilir niteliktedir.

## KAYNAKÇA

- Abdalla, A. M., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood, M. M. K., & Azad, A. K.** (2018). Hydrogen Production, Storage, Transportation and Key Challenges with Applications: A Review. *Energy Conversion and Management*, 165, 602–627.
- Acar, C., & Dincer, I.** (2014). Comparative Assessment Of Hydrogen Production Methods From Renewable And Non-Renewable Sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 1–12.
- Achimovičová, M., Dutková, E., Tóthová, E., Bujňáková, Z., Briančin, J., & Kitazono, S.** (2019). Structural and optical properties of nanostructured copper sulfide semiconductor synthesized in an industrial mill. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 13(1), 164–170.
- Ahmadi, M., Zabihi, O., Li, Q., Fakhrhoseini, S. M., & Naebe, M.** (2019). A Hydrothermal-Assisted Ball Milling Approach For Scalable Production Of High-Quality Functionalized Mos<sub>2</sub> Nanosheets For Polymer Nanocomposites. *Nanomaterials*, 9(10), 1400
- Ajanovic, A., Sayer, M., & Haas, R.** (2022). The Economics and the Environmental Benignity of Different Colors of Hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 24136–24154.
- Al-Zareer, M., Dincer, I., & Rosen, M. A.** (2018). Analysis And Assessment Of A Hydrogen Production Plant Consisting Of Coal Gasification, Thermochemical Water Decomposition And Hydrogen Compression Systems. *Energy Conversion and Management*, 157, 600–618.
- An, H., Kim, S., Lee, J., Park, Y., & Choi, H.** (2024). Recommended Practice For Measurement And Evaluation Of Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis. *EcoMat*, 6(10), e12345.
- Anantharaj, S., Sagayaraj, P. J., Yesupatham, M. S., Arulraj, R., Eswaran, K., Sekar, K., & Noda, S.** (2023). The Reference Electrode Dilemma In Energy Conversion Electrocatalysis: “right vs. okay vs. wrong”. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(33), 17699–17709.
- Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., & Olazar, M.** (2018). Evaluation Of Thermochemical Routes For Hydrogen Production From Biomass: A Review. *Energy Conversion and Management*, 165, 696–719.
- Bhattacharya, A.** (2012). Modeling Of Hydrogen Production Process From Biomass Using Oxygen Blown Gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(24), 18782–18790.
- Bhuiyan, M. M. H., & Siddique, Z.** (2025). Hydrogen As An Alternative Fuel: A Comprehensive Review Of Challenges And Opportunities In Production, Storage, And Transportation. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 50(1), 1026–1044.
- BMW Group Hydrogen Technology (2025).** [Erişim: 15.09.2025, <https://www.bmwgroup.com/en/innovation/drive-technologies/hydrogen.html> ]

**Bobbitt, N. S., Chen, J., & Snurr, R. Q.** (2016). High-Throughput Screening Of Metal-Organic Frameworks For Hydrogen Storage At Cryogenic Temperature. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(48), 27328–27341.

**Boretti, A.** (2020). Production Of Hydrogen For Export From Wind And Solar Energy, Natural Gas, And Coal In Australia. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(6), 3899–3904.

**Bragg, W. L.** (1929). The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Scientia*, 23(45).

**Can Çelt, A., Çayirli, M., Can Özden, R., Lökçü, E., & Anik, M.** (2025). Synthesis of MoS<sub>2</sub>/Graphene Hetero-Film Photocatalyst and Li-Oxygen Battery Application. *ChemElectroChem*, 12(1), e202400577.

**Can, S.** (2021). *Li<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>-Grafen Kompozit Anotların Lityum-İyon Pillerdeki Performanslarının İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

**Can, S., & Kuru, C.** (2025). Mechanochemical Synthesis of Highly Disordered Transition Metal Dichalcogenide Nano Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *ChemNanoMat*, 2500248.

**Can, S., Kuru, D., & Kuru, C.** (2024). Hydrogen evolution reaction activity of electrochemically exfoliated borophene. *Journal of Nanoparticle Research*, 26(8), 183.

**Cantarella, M., Gorrasi, G., Di Mauro, A., Scuderi, M., Nicotra, G., Fiorenza, R., & Impellizzeri, G.** (2019). Mechanical Milling: A Sustainable Route To Induce Structural Transformations In Mos<sub>2</sub> For Applications In The Treatment Of Contaminated Water. *Scientific Reports*, 9(1), 974.

**Cao, L., Iris, K., Xiong, X., Tsang, D. C., Zhang, S., Clark, J. H.** (2020). Biorenewable Hydrogen Production Through Biomass Gasification: A Review And Future Prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123, 109547.

**Chen, K., Ouyang, L., & Zhong, H.** (2019). Converting H From Coordinated Water Into H– Enables Super Facile Synthesis Of LiBH<sub>4</sub>. *Green Chemistry*, 21(19), 4380–4387.

**Chen, T., Wu, C., & Liu, R.** (2011). Steam Reforming Of Bio-Oil From Rice Husks Fast Pyrolysis For Hydrogen Production. *Bioresource Technology*, 102(19), 9236–9240.

**Chen, X., Qiu, Y., Liu, G., Zheng, W., Feng, W., Gao, F., & Hu, P.** (2017). Tuning Electrochemical Catalytic Activity Of Defective 2D Terrace MoSe<sub>2</sub> Heterogeneous Catalyst Via Cobalt Doping. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(22), 11357–11363.

**Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L. J., Loh, K. P., & Zhang, H.** (2013). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, 5(4), 263–275.

**Chia, X., Eng, A. Y. S., Ambrosi, A., Tan, S. M., & Pumera, M.** (2015). Electrochemistry Of Nanostructured Layered Transition-Metal Dichalcogenides. *Chemical Reviews*, 115(21), 11941–11966.

**Çayırılı, M.** (2021). *Lityum Pillerde Anot Malzemesi Olarak Yüksek Entropili Oksitlerin Kullanımı*, (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

**Çelikkilek, Z., Can, S., Lökçü, E., & Anik, M.** (2022). Effect of rGO loading on the electrochemical performance of Li<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>/rGO composite anodes for lithium-ion batteries. *International Journal of Energy Research*, 46(2), 1137-1145.

**Das, A., & Peu, S. D.** (2022). A Comprehensive Review On Recent Advancements In Thermochemical Processes For Clean Hydrogen Production To Decarbonize The Energy Sector. *Sustainability*, 14(18), 11206.

**Dash, S. K., Chakraborty, S., & Elangovan, D.** (2023). A Brief Review Of Hydrogen Production Methods And Their Challenges. *Energies*, 16(3), 1141.

**de Lima Barizão, A. C., de Oliveira, J. P., Gonçalves, R. F., & Cassini, S. T.** (2021). Nanomagnetic approach applied to microalgae biomass harvesting: Advances, gaps, and perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(33), 44795–44811.

**Deng, J., Li, H., Xiao, J., Tu, Y., Deng, D., Yang, H. & Bao, X.** (2015). Triggering The Electrocatalytic Hydrogen Evolution Activity Of The Inert Two-Dimensional MoS<sub>2</sub> Surface Via Single-Atom Metal Doping. *Energy & Environmental Science*, 8(5), 1594–1601.

**Deokar, G., Vignaud, D., Arenal, R., Louette, P., & Colomer, J. F.** (2016). Synthesis and Characterization Of MoS<sub>2</sub> Nanosheets. *Nanotechnology*, 27(7), 075604.

**Dincer, I., & Zamfirescu, C.** (2012). Sustainable Hydrogen Production Options And The Role Of IAHE. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21), 16266–16268.

**Djinović, P., & Schüth, F.** (2015). Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing. In *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing* (pp. 183–199). Elsevier.

**Duraisamy, S., Ganguly, A., Sharma, P. K., Benson, J., Davis, J., & Papakonstantinou, P.** (2021). One-step hydrothermal synthesis of phase-engineered MoS<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *ACS Applied Nano Materials*, 4(3), 2642–2656.

**Egeland-Eriksen, T., Hajizadeh, A., & Sartori, S.** (2021). Hydrogen-Based Systems For Integration Of Renewable Energy In Power Systems: Achievements And Perspectives. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 46(19), 31963–31983.

**Ehsan, S., & Wahid, M. A.** (2016). Hydrogen Production From Renewable And Sustainable Energy Resources: Promising Green Energy Carrier For Clean Development. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 57, 850–866.

- Fahmy, T. Y., Fahmy, Y., Mobarak, F., El-Sakhawy, M., & Abou-Zeid, R. E.** (2020). Biomass Pyrolysis: Past, Present, And Future. *Renewable Energy*, 22(1), 17–32.
- Fang, X., Wang, Z., Kang, S., Zhao, L., Jiang, Z., & Dong, M.** (2020). Hexagonal CoSe<sub>2</sub> nanosheets stabilized by nitrogen-doped reduced graphene oxide for efficient hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 1738–1747.
- Fang, Y. H., & Liu, Z. P.** (2014). Tafel kinetics of electrocatalytic reactions: From experiment to first-principles. *ACS Catalysis*, 4(12), 4364–4376.
- Franchi, G., Capocelli, M., De Falco, M., Piemonte, V., & Barba, D.** (2020). Hydrogen Production Via Steam Reforming: A Critical Analysis Of MR And RMM Technologies. *Membranes*, 10(1), 10.
- Frindt, R. F.** (1966). Single crystals of MoS<sub>2</sub> several molecular layers thick. *Journal of Applied Physics*, 37(4), 1928–1929.
- Fu, Q., Han, J., Wang, X., & Li, Z.** (2020). 2D Transition Metal Dichalcogenides: Design, Modulation, And Challenges In Electrocatalysis. *Advanced Materials*, 32, 1907818.
- Fu, Q., Han, J., Wang, X., Xu, P., Yao, T., Zhong, J., & Song, B.** (2021). 2D transition metal dichalcogenides: Design, modulation, and challenges in electrocatalysis. *Advanced Materials*, 33(6), 1907818.
- Gacem, K., Boukhicha, M., Chen, Z., & Shukla, A.** (2012). High quality 2D crystals made by anodic bonding: a general technique for layered materials. *Nanotechnology*, 23(50), 505709.
- Gao, G., Liu, H., Zhang, S., Wu, Y., & Chen, L.** (2016). 2D MXenes: A New Family Of Promising Catalysts For The Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, 7(1), 494–500.
- García Martínez, J. B., Egbejimba, J., Throup, J., Matassa, S., Pearce, J., & Denkenberger, D. C.** (2021). Potential of Microbial Protein from Hydrogen for Preventing Mass Starvation in Catastrophic Scenarios. *Sustainable Production and Consumption*, 25, 234–247.
- Ge, X., Chen, L., Zhang, L., Wen, Y., Hirata, A., & Chen, M.** (2014). Nanoporous Metal Enhanced Catalytic Activities Of Amorphous Molybdenum Sulfide For High-Efficiency Hydrogen Production. *Advanced Materials*, 26(19), 3100–3104.
- Ghasem, N.** (2022). A review of the CFD modeling of hydrogen production in catalytic steam reforming reactors. *International journal of molecular sciences*, 23(24), 16064.
- Ghatak, K., Kang, K. N., Yang, E. H., & Datta, D.** (2020). Controlled Edge Dependent Stacking Of WS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> Homo-And WS<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> Hetero-Structures: A Computational Study. *Scientific Reports*, 10(1), 1648.
- Giannini, C., Ladisa, M., Altamura, D., Siliqi, D., Sibillano, T., & De Caro, L.** (2016). X-ray diffraction: A powerful technique for the multiple-length-scale structural analysis of nanomaterials. *Crystals*, 6(8), 87.

**Gomez, R., Fernandez-Vega, A., Feliu, J. M., & Aldaz, A.** (1993). Hydrogen evolution on platinum single crystal surfaces: Effects of irreversibly adsorbed bismuth and antimony on hydrogen adsorption and evolution on platinum (100). *The Journal of Physical Chemistry*, 97(18), 4769–4776.

**Greeley, J., Jaramillo, T. F., Bonde, J., Chorkendorff, I. B., & Nørskov, J. K.** (2006). Computational High-Throughput Screening Of Electrocatalytic Materials For Hydrogen Evolution. *Nature Materials*, 5(11), 909–913.

**Grigoriev, S. A., Fateev, V. N., Bessarabov, D. G., & Millet, P.** (2020). Current Status, Research Trends, And Challenges In Water Electrolysis Science And Technology. *International Journal of Hydrogen Energy*.

**Grimes, C. A., Varghese, O. K., & Ranjan, S.** (2008). Hydrogen Generation By Water Splitting. In *Light, Water, Hydrogen* (pp. 35–113). Springer.

**Guan, G., & Han, M. Y.** (2019). Functionalized Hybridization Of 2D Nanomaterials. *Advanced Science*, 6(23), 1901837.

**Han, C., Zhang, Y., Gao, P., Chen, S., Liu, X., Mi, Y., & Chang, J.** (2017). High-Yield Production Of Mos2 And WS2 Quantum Sheets From Their Bulk Materials. *Nano Letters*, 17(12), 7767-7772.

**Hatchard, T. D., Genkin, A., & Obrovac, M. N.** (2017). Rapid mechanochemical synthesis of amorphous alloys. *AIP Advances*, 7(4).

**He, Q., Wang, L., Yin, K., & Luo, S.** (2018). Vertically Aligned Ultrathin 1T-WS2 Nanosheets Enhanced The Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 167.

**Hinnemann, B., Moses, P. G., Bonde, J., Jørgensen, K. P., Nielsen, J. H., Horch, S., & Nørskov, J. K.** (2005). Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS2 Nanoparticles As Catalyst For Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 127(15), 5308–5309.

**Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y.** (2009). An Overview Of Hydrogen Production Technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244–260.

**Hossain, S., Abdalla, A. M., Jamain, S. N. B., Zaini, J. H., & Azad, A. K.** (2017). A Review On Proton Conducting Electrolytes For Clean Energy And Intermediate Temperature-Solid Oxide Fuel Cells. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 79, 750–764.

**Hosseini, S. E., & Wahid, M. A.** (2020). Hydrogen From Solar Energy, A Clean Energy Carrier From A Sustainable Source Of Energy. *International Journal of Energy Research*, 44(6), 4110–4131.

**How Walmart and BMW use fuel cells and hydrogen power** (2016). [Erişim: 15.09.2025, [https://medium.com/@ILMM\\_Magazine/how-walmart-and-bmw-use-fuel-cells-and-hydrogen-power-412f0f194d0c](https://medium.com/@ILMM_Magazine/how-walmart-and-bmw-use-fuel-cells-and-hydrogen-power-412f0f194d0c) ]

**Huang, X., Li, Y., Zhang, Z., Chen, W., Liu, J., Wang, H., Zhao, Y.** (2016). Activating Basal Planes And S-Terminated Edges Of MoS<sub>2</sub> To Enhance Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal Name, Volume*(Issue), page range.

**Huo, N., Wei, Z., Meng, X., Kang, J., Wu, F., Li, S. S., & Li, J.** (2015). Interlayer coupling and optoelectronic properties of ultrathin two-dimensional heterostructures based on graphene, MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(21), 5467–5473.

**Hussain, S., Vikraman, D., Karuppasamy, K., Sanmugam, A., Kim, S. H., Jung, J., & Kim, H. S.** (2017). High performance MoSe<sub>2</sub>/Mo counter electrodes based dye-sensitized solar cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(2), E11–E16.

**Hyder, Z., Ripepi, N. S., & Karmis, M. E.** (2016). A Life Cycle Comparison Of Greenhouse Emissions For Power Generation From Coal Mining And Underground Coal Gasification. *Journal of Cleaner Production*, 21(4), 515–546.

**HYMERA® Hydrogen Fuel Cell Generator** (2025). [Erişim: 15.09.2025, <https://www.boconline.co.uk/shop/en/uk/hymera-hydrogen-fuel-cell-generator> ]

**Ippolito, S., & Samorì, P.** (2022). Defect engineering strategies toward controlled functionalization of solution-processed transition metal dichalcogenides. *Small Science*, 2(4), 2100122.

**Iribarren, D., Susmozas, A., Petrakopoulou, F., & Dufour, J.** (2014). Environmental And Exergetic Evaluation Of Hydrogen Production Via Lignocellulosic Biomass Gasification. *Journal of Cleaner Production*, 69, 165–175.

**Julian, H., Silberhorn, D., Zill, T., Bensmann, B., & Hanke-Rauschenbach, R.** (2022). Hydrogen-Powered Aviation And Its Reliance On Green Hydrogen Infrastructure—Review And Research Gaps. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(5), 3108–3130.

**Jung, O., Jackson, M. N., Bisbey, R. P., Kogan, N. E., & Surendranath, Y.** (2022). Innocent buffers reveal the intrinsic pH- and coverage-dependent kinetics of the hydrogen evolution reaction on noble metals. *Joule*, 6(2), 476–493.

**Jung, S., McCrory, C. C., Ferrer, I. M., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F.** (2016). Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(8), 3068–3076.

**Kaçar, N., Çayırılı, M., Ozden, R. C., Lokcu, E., & Anik, M.** (2023). Photocatalytic Efficiency of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Graphene Nanocomposites in the Photo-Assisted Charging of the Li-Ion Oxygen Battery. *ACS omega*, 8(48), 46227–46235.

**Kadam, S. R., Patil, S. A., Shinde, P. B., & Lokhande, C. D.** (2023). A Review on MoS<sub>2</sub> Properties, Synthesis, Sensing Applications and Challenges. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(4), 2423–2446.

**Kakoulaki, G., Kougias, I., Taylor, N., Dolci, F., Moya, J., & Jäger-Waldau, A.** (2021). Green Hydrogen In Europe – A Regional Assessment: Substituting Existing Production With Electrolysis Powered By Renewables. *Energy Conversion And Management*, 228, 113649.

**Kanazawa, K., vd.** (2018). Mechanochemical synthesis and characterization of metastable hexagonal  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$  solid electrolyte. *Inorganic Chemistry*, 57(16), 9925–9930.

**Karellas, S.** (2015). Hydrogen Production From Biomass Gasification. In Z. Fang, R. Smith Jr., & X. Qi (Eds.), *Production of Hydrogen From Renewable Resources* (Vol. 5, pp. 75–102). Springer, Dordrecht.

**Kibsgaard, J., Chen, Z., Reinecke, B. N., & Jaramillo, T. F.** (2012). Engineering The Surface Structure Of  $\text{MoS}_2$  To Preferentially Expose Active Edge Sites For Electrocatalysis. *Nature Materials*, 11(11), 963–969.

**Kim, D., Pandey, J., Jeong, J., Cho, W., Lee, S., Cho, S., & Yang, H.** (2023). Phase Engineering Of 2D Materials. *Chemical Reviews*, 123(19), 11230–11268.

**Kothari, R., Buddhi, D., & Sawhney, R. L.** (2004). Sources And Technology For Hydrogen Production: A Review. *International Journal of Global Energy Issues*, 21(1–2), 154–178.

**Kothari, R., Buddhi, D., & Sawhney, R. L.** (2008). Comparison Of Environmental And Economic Aspects Of Various Hydrogen Production Methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 553–563.

**Kovac, A., Paranos, M., & Marciuc, D.** (2021). Hydrogen in Energy Transition: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(16), 10016–10035.

**Kovac, A., Paranos, M., & Marcius, D.** (2021). Hydrogen Production from Renewable Energy Sources: Current Processes and Future Development. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(16), 10016–10035.

**Kuang, Y., Feng, G., Li, P., Bi, Y., Li, Y., & Sun, X.** (2016). Single-Crystalline Ultrathin Nickel Nanosheets Array From In Situ Topotactic Reduction For Active And Stable Electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(2), 693–697.

**Kudoh, Y., & Ozawa, A.** (2018). Life Cycle Assessment Of Hydrogen Supply Chain: A Case Study For Japanese Automotive Use. In C. Azzaro-Pantel (Ed.), *Hydrogen Supply Chain: Design, Deployment and Operation* (pp. 499–519). Academic Press.

**Kumar, R., Tan, S. J. R., & Loh, K. P.** (2024). Film Thickness-Induced Optical and Electrical Modifications in Large-Area Few-Layer  $2\text{H-MoSe}_2$  Grown by Molecular Beam Epitaxy (MBE). *Nanoscale*, 16(8), 3523–3532.

**Kweku, D. W., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K. A., Danso, K. B., Oti-Mensah, E. A., Adormaa, B. B., & Adotey, J. P.** (2018). Greenhouse Effect: Greenhouse Gases And Their Impact On Global Warming. *Journal of Scientific Research and Reports*, 17(6), 1–9.

**Lakhan, M. N., Hanan, A., Wang, Y., Lee, H. K., & Arandiyan, H.** (2024). Integrated MXenes and metal oxide electrocatalysts for oxygen evolution reaction: Synthesis, mechanisms, and advances. *Chemical Science*.

- Lau, V. W. H., Masters, A. F., Bond, A. M., & Maschmeyer, T.** (2012). Ionic-Liquid-Mediated Active-Site Control Of MoS<sub>2</sub> For The Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Chemistry–A European Journal*, 18(26), 8230–8239.
- Le, P. A., Trung, V. D., Nguyen, P. L., Phung, T. V. B., Natsuki, J., & Natsuki, T.** (2023). The Current Status Of Hydrogen Energy: An Overview. *RSC Advances*, 13(40), 28262–28287.
- Lee, C., Yan, H., Brus, L. E., Heinz, T. F., Hone, J., & Ryu, S.** (2010). Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano*, 4(5), 2695–2700.
- Lee, Y. H., Zhang, X. Q., Zhang, W., Chang, M. T., Lin, C. T., Chang, K. D., & Lin, T. W.** (2012). Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition. *arXiv preprint arXiv:1202.5458*.
- Lei, Z., Xu, S., & Wu, P.** (2016). Ultra-thin and porous MoSe<sub>2</sub> nanosheets: facile preparation and enhanced electrocatalytic activity towards the hydrogen evolution reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(1), 70–74.
- Li, H., Tsai, C., Koh, A. L., Cai, L., Contryman, A. W., Fragapane, A. H., & Zheng, X.** (2016). Activating and optimizing MoS<sub>2</sub> basal planes for hydrogen evolution through the formation of strained sulphur vacancies. *Nature Materials*, 15(1), 48–53.
- Li, H., Wu, J., Zhang, X., Chen, Y., & Li, Q.** (2012). From Bulk To Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution Of Raman Scattering. *Advanced Functional Materials*, 22(7), 1385–1390.
- Li, J.** (2025). Electric field assisted hydrogen evolution using metallic molybdenum disulfide catalysts. [*Çalışmanın yayımlandığı dergi/tez vb. henüz belirtilmemiş*].
- Li, L., Yang, F., Han, J., Song, F., Zhang, X., Yu, X., ... & Li, Y.** (2019). Role of sulfur vacancies and undercoordinated Mo regions in MoS<sub>2</sub> nanosheets towards the evolution of hydrogen. *ACS Nano*, 13(6), 6824–6834.
- Li, R., Yang, L., Xiong, T., Wu, Y., Cao, L., Yuan, D., & Zhou, W.** (2017). Nitrogen Doped MoS<sub>2</sub> Nanosheets Synthesized Via A Low-Temperature Process As Electrocatalysts With Enhanced Activity For Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Power Sources*, 356, 133–139.
- Li, X., Zhang, Y., Wang, J., & Zhou, J.** (2021). Structural Damage Characteristics of MoSe<sub>2</sub> Nanosheets Irradiated by Oxygen Ions. *Applied Surface Science*, 565, 150578.
- Li, Y., Wang, H., Zhang, L., Liu, B., & Chen, P.** (2018). Engineering MoS<sub>2</sub> Nanomesh With Holes And Lattice Defects For Highly Active Hydrogen Evolution Reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239, 537–544.
- Li, Y., Wang, L., Zhang, S., Dong, X., Song, Y., Cai, T., & Liu, Y.** (2017). Cracked Monolayer 1T MoS<sub>2</sub> With Abundant Active Sites For Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Catalysis Science & Technology*, 7(3), 718–724.

**Liguori, S., Kian, K., Buggy, N., Anzelmo, B. H., & Wilcox, J.** (2020). Hydrogen And Battery Based Energy Storage System (ESS) For Future DC Microgrids. *Progress In Energy And Combustion Science*, 80, 100851.

**Lin, L., Miao, N., Wen, Y., Zhang, S., Ghosez, P., Sun, Z., & Allwood, D. A.** (2016). Sulfur-Depleted Monolayered Molybdenum Disulfide Nanocrystals For Superelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Nano*, 10(9), 8929–8937.

**Lin, L., Miao, N., Wen, Y., Zhang, S., Ghosez, P., Sun, Z., & Allwood, D. A.** (2016). Sulfur-depleted monolayered molybdenum disulfide nanocrystals for superelectrochemical hydrogen evolution reaction. *ACS Nano*, 10(9), 8929–8937.

**Ling, X., Lee, Y. H., Lin, Y., Fang, W., Yu, L., Dresselhaus, M. S., & Kong, J.** (2014). Role of the seeding promoter in MoS<sub>2</sub> growth by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 14(2), 464–472.

**Liu, K. K., Zhang, W., Lee, Y. H., Lin, Y. C., Chang, M. T., Su, C. Y., & Li, L. J.** (2012). Growth of large-area and highly crystalline MoS<sub>2</sub> thin layers on insulating substrates. *Nano Letters*, 12(3), 1538–1544.

**Liu, P., Zhu, J., Zhang, J., Xi, P., Tao, K., Gao, D., & Xue, D.** (2017). P Dopants Triggered New Basal Plane Active Sites And Enlarged Interlayer Spacing In MoS<sub>2</sub> Nanosheets Toward Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Energy Letters*, 2(4), 745–752.

**Liu, X., Yang, X., Sang, W., Huang, H., Li, W., Lin, Y. F., & Chu, J.** (2021). Thin-film electronics based on all-2D van der Waals heterostructures. *Journal of Information Display*, 22(4), 231–245.

**Lökçü, E., Can, S., & Anik, M.** (2023). Ultrasound-assisted synthesis of rGO/SiO<sub>2</sub>-based nanosheets and their electrochemical performances in Li-ion batteries. *Turkish Journal of Chemistry*, 47(2), 495-503.

**Lökçü, E., Kacar, N., Cayirli, M., Ozden, R. C., & Anik, M.** (2022). Photoassisted Charging of Li-Ion Oxygen Batteries Using G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Rgo Nanocomposite Photocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(30), 34583-34592.

**Luo, X., Wu, T., Shi, K., Song, M., & Rao, Y.** (2018). Biomass Gasification: An Overview Of Technological Barriers And Socio-Environmental Impact. *Global Energy Interconnection*, 1, 1–12.

**Manna, J., Jha, P., Sarkhel, R., Banerjee, C., Tripathi, A., & Nouni, M.** (2021). Opportunities For Green Hydrogen Production In Petroleum Refining And Ammonia Synthesis Industries In India. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(60), 38212–38231.

**Mari, V., Kristin, J., & Rahul, A.** (2016). Hydrogen Production With CO<sub>2</sub> Capture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(23), 4969–4992.

**Marri, S. R., Ratha, S., Rout, C. S., & Behera, J. N.** (2017). 3D cuboidal vanadium diselenide embedded reduced graphene oxide hybrid structures with enhanced supercapacitor properties. *Chemical Communications*, 53(1), 228–231.

**Massachusetts Institute of Technology (MIT)** (2017). *Explained: Greenhouse gases*. [Erişim:16.09.2025, <https://news.mit.edu/2017/explained-greenhouse-gases-0130> ]

**Megía, P. J., Vizcaino, A. J., Calles, J. A., & Carrero, A.** (2021). Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels Toward Renewable Sources. *Energy Fuels*, 35(20), 16403–16415.

**Merki, D., Fierro, S., Vrubel, H., & Hu, X.** (2011). Amorphous Molybdenum Sulfide Films As Catalysts For Electrochemical Hydrogen Production In Water. *Chemical Science*, 2(7), 1262–1267.

**Mohamed, M. A., Hir, Z. A. M., Mokthar, W. N. A. W., & Osman, N. S.** (2020). Features of metal oxide colloidal nanocrystal characterization. In *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles* (pp. 83–122). Elsevier.

**Moller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E., & Li, H. W.** (2017). Hydrogen - A Sustainable Energy Carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(1), 34–40.

**Nasser, M., Megahed, T. F., Ookawara, S., & Hassan, H.** (2022). Environmental Science And Pollution Research. *Environmental Science And Pollution Research*, 29, 86994.

**Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. J. R.** (2017). A Comparative Overview Of Hydrogen Production Processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611.

**NOAA National Centers for Environmental Information (NCEI)** (2025). *Global Climate Report*. [Erişim: 16.09.2025 <https://www.ncei.noaa.gov/access/monitoring/monthly-report/global/202501> ]

**Nzihou, A., Flamant, G., & Stanmore, B.** (2012). Synthetic Fuels From Biomass Using Concentrated Solar Energy—A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1), 121–131.

**O'Hare, P. A. G., & Lewis, B. M.** (1988). Standard Molar Enthalpy Of Formation By Fluorine-Combustion Calorimetry Of Tungsten Diselenide (WSe<sub>2</sub>). Thermodynamics Of The High-Temperature Vaporization Of Wse<sub>2</sub>. Revised Value Of The Standard Molar Enthalpy Of Formation Of Molybdenite (Mos<sub>2</sub>). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 20(6), 681–691.

**O'Hare, P. A. G., Tasker, I. R., & Tarascon, J. M.** (1987). A Fluorine-Combustion Calorimetric Study Of Two Molybdenum Selenides: MoSe<sub>2</sub> and Mo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub>. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 19(1), 61–68.

**Omid, M. A.** (2024). Challenges And Future Perspectives On Production, Storage Technologies, And Transportation Of Hydrogen: A Review. *Energy Technology*, 10(5), 2300997.

**Ouyang, Y., Ling, C., Chen, Q., Wang, Z., Shi, L., & Wang, J.** (2016). Activating inert basal planes of MoS<sub>2</sub> for hydrogen evolution reaction through the formation of different intrinsic defects. *Chemistry of Materials*, 28(12), 4390–4396.

**Ozbilen, A., Dincer, I., & Rosen, M. A.** (2011). A Comparative Life Cycle Analysis Of Hydrogen Production Via Thermochemical Water Splitting Using A Cu–Cl Cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(17), 11321–11327.

**Pandu, K., & Joseph, S.** (2012). Comparisons And Limitations Of Biohydrogen Production Processes: A Review. *International Journal of Advanced Industrial Engineering*, 2(1), 342.

**Patil, S. J., Kumar, R., Sharma, A., Singh, P., Gupta, S., & Lee, H.** (2022). Co-Metal–Organic Framework Derived CoSe<sub>2</sub>@MoSe<sub>2</sub> Core–Shell Structure On Carbon Cloth As An Efficient Bifunctional Catalyst For Overall Water Splitting. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132379.

**Power-to-gas.** [Erişim:1.7.2022, [https://nelhydrogen.com/market/power-to-gas/#:~:text=Power%2Dto%2DGas%20\(P2G,reliance%20on%20high%2Dcarbon%20fuels](https://nelhydrogen.com/market/power-to-gas/#:~:text=Power%2Dto%2DGas%20(P2G,reliance%20on%20high%2Dcarbon%20fuels) ]

**Rabiee, A., Keane, A., & Soroudi, A.** (2021). Green Hydrogen: A New Flexibility Source For Security Constrained Scheduling Of Power Systems With Renewable Energies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(30), 19270–19284.

**Rand, D. A. J., & Dell, R. M.** (2007). *Hydrogen energy: challenges and prospects*. Royal Society of Chemistry.

**Rashid, M. M., Al Mesfer, M. K., Naseem, H., & Danish, M.** (2015). Hydrogen production by water electrolysis: A review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, 4(3), 2249–8958.

**Ren, X., Ma, Q., Fan, H., Pang, L., Zhang, Y., Yao, Y., & Liu, S. F.** (2015). A Se-Doped MoS<sub>2</sub> Nanosheet For Improved Hydrogen Evolution Reaction. *Chemical Communications*, 51(88), 15997–16000.

**Sabatier, P.** (1922). *Catalysis in organic chemistry*. D. Van Nostrand Company.

**Safari, F., & Dincer, I.** (2020). A Review And Comparative Evaluation Of Thermochemical Water Splitting Cycles For Hydrogen Production. *Energy Conversion and Management*, 205, 112182.

**Sarker, S.** (2018). *Engineering of Transition Metal Dichalcogenides for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction*. New Mexico State University.

**Schiffer, H.-W., Kober, T., & Panos, E. J.** (2018). World Energy Council's Global Energy Scenarios To 2060. *Zeitschrift Für Energiewirtschaft*, 42(2), 91–102.

**Schut, E., Van Der Meer, J., Peters, R., & De Vries, L.** (2024). On The Glow Of Cremated Remains: Long-Lived Green Photo-Luminescence Of Heat-Treated Human Bones. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 23, 1641–1657.

**Seçer, A., Küçet, N., & Fakı, E.** (2018). Comparison Of Co–Gasification Efficiencies Of Coal, Lignocellulosic Biomass And Biomass Hydrolysate For High Yield Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(46), 21269–21278.

**Shen, S., Guo, L., Chen, X., Ren, F., & Mao, S. S.** (2010). Effect Of Ag<sub>2</sub>S On Solar-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution Of Nanostructured CdS. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 7110–7115.

**Shi, J., & Yu, Z.** (2018). Numerical Simulation on Combustion Process of a Hydrogen Direct-Injection Stratified Gasoline Wankel Engine by Synchronous and Asynchronous Ignition Modes. *Energy Conversion and Management*, 183, 14–23

**Shi, Y., & Zhang, B.** (2016). Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction. *Chemical Society Reviews*, 45(6), 1529–1541.

**Shifa, T. A., Wang, F., Liu, K., Cheng, Z., Xu, K., Wang, Z., & He, J.** (2017). Efficient Catalysis Of Hydrogen Evolution Reaction From WS<sub>2</sub> (1–x) P<sub>2</sub>x Nanoribbons. *Small*, 13(16), 1603706.

**Shinagawa, T., Garcia, J., Lopez, R., & Kato, H.** (2015). Insight On Tafel Slopes From A Microkinetic Analysis Of Aqueous Electrocatalysis For Energy Conversion. *Scientific Reports*, 5(1), Article 13801.

**Shiva, S. K., & Lim, H.** (2022). An Overview Of Water Electrolysis Technologies For Green Hydrogen Production. *Energy Reports*, 8, 13793–13813.

**Singla, M. K., Nijhawan, P., & Oberoi, A. S.** (2021). Hydrogen Fuel And Fuel Cell Technology For Cleaner Future: A Review. *Environmental Science And Pollution Research*, 28(13), 15607–15626.

**Sivakumar, R., Raj, A. M. E., & Anandan, C.** (2020). MoS<sub>2</sub>/CdS Heterostructure for Enhanced Photoelectrochemical Performance under Visible Light. *Applied Surface Science*, 530, 147267.

**Sokolikova, M. S., Sherrell, P. C., Palczynski, P., Bemmer, V. L., & Mattevi, C.** (2019). Direct Solution-Phase Synthesis Of 1T'WSe<sub>2</sub> Nanosheets. *Nature Communications*, 10(1), 712.

**Solomon, G., Mazzaro, R., You, S., Natile, M. M., Morandi, V., Concina, I., & Vomiero, A.** (2019). Ag<sub>2</sub>S/MoS<sub>2</sub> Nanocomposites Anchored On Reduced Graphene Oxide: Fast Interfacial Charge Transfer For Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(25), 22380–22389.

**Soria, M., Barros, D., & Madeira, L. F.** (2019). Hydrogen Production Through Steam Reforming Of Bio-Oils Derived From Biomass Pyrolysis: Thermodynamic Analysis Including In Situ CO<sub>2</sub> And/Or H<sub>2</sub> Separation. *Renewable Energy*, 244, 184–195.

**Stargate Hydrogen (SH)** (2023). Exploring the Basics of Hydrogen Electrolysis / Water Electrolysis. [Erişim: 16.09.2025 <https://stargatehydrogen.com/blog/basics-of-hydrogen-electrolysis/> ]

**Suleman, F., Dincer, I., & Agelin-Chaab, M.** (2015). Environmental Impact Assessment And Comparison Of Some Hydrogen Production Options. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(21), 6976–6987.

**Sun, S., Li, H., & Xu, Z. J.** (2018). Impact of surface area in evaluation of catalyst activity. *Joule*, 2(6), 1024–1027.

**Tang, Q., & Jiang, D. E.** (2016). Mechanism Of Hydrogen Evolution Reaction On 1T-MoS<sub>2</sub> From First Principles. *ACS Catalysis*, 6(8), 4953–4961.

**Thompson, T. L., & Yates, J. T.** (2006). Surface Science Studies Of The Photoactivation Of TiO<sub>2</sub> – New Photochemical Processes. *Chemical Reviews*, 106(10), 4428–4453.

**Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., Umezawa, N., Oshikiri, M., & Ye, J.** (2012). Nano-Photocatalytic Materials: Possibilities And Challenges. *Advanced Materials*, 24(2), 229–251.

**Toyota Mirai** (2025). [Erişim: 15.09.2025, <https://www.toyota.com/mirai/> ]

**Trasatti, S., & Petrii, O. A.** (1992). Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 327(1–2), 353–376.

**Tsai, C., Chan, K., Abild-Pedersen, F., & Nørskov, J. K.** (2014). Active Edge Sites In MoSe<sub>2</sub> And WSe<sub>2</sub> Catalysts For The Hydrogen Evolution Reaction: A Density Functional Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(26), 13156–13164.

**Tsai, C., Chan, K., Nørskov, J. K., & Abild-Pedersen, F.** (2015). Theoretical Insights Into The Hydrogen Evolution Activity Of Layered Transition Metal Dichalcogenides. *Surface Science*, 640, 133–140.

**Tsuzuki, T., & McCormick, P. G.** (2004). Mechanochemical synthesis of nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 39(16), 5143–5146.

**Tsuzuki, T., Ding, J., & McCormick, P. G.** (1997). Mechanochemical synthesis of ultrafine zinc sulfide particles. *Physica B: Condensed Matter*, 239(3–4), 378–387.

**Uddin, M. N., Daud, W. W., & Abbas, H. F.** (2013). Potential Hydrogen And Noncondensable Gases Production From Biomass Pyrolysis: Insights Into The Process Variables. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 204–224.

**Van Nguyen, T., Tekalgne, M., Nguyen, T. P., Van Le, Q., Ahn, S. H., & Kim, S. Y.** (2023). Electrocatalysts based on MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> for hydrogen evolution reaction: An overview. *Battery Energy*, 2(3), 20220057.

**Vikraman, D., Hussain, S., Karuppasamy, K., Sanmugam, A., Akbar, K., Kim, S. H., & Kim, H. S.** (2017). Direct synthesis of thickness-tunable MoS<sub>2</sub> quantum dot thin layers: Optical, structural and electrical properties and their application to hydrogen evolution. *Nano Energy*, 35, 101–114.

**Voiry, D., Yamaguchi, H., Li, J., Silva, R., Alves, D. C., Fujita, T., & Chhowalla, M.** (2013). Enhanced Catalytic Activity In Strained Chemically Exfoliated WS<sub>2</sub> Nanosheets For Hydrogen Evolution. *Nature Materials*, 12(9), 850–855.

**Wan, C., Ling, Y., Wang, S., Pu, H., Huang, Y., & Duan, X.** (2024). Unraveling and resolving the inconsistencies in Tafel analysis for hydrogen evolution reactions. *ACS Central Science*, 10(3), 658–665.

**Wang, M., Wang, G., Sun, Z., Zhang, Y., & Xu, D.** (2019). Review of Renewable Energy-Based Hydrogen Production Processes for Sustainable Energy Innovation. *Global Energy Interconnection*, 2(5), 436–443.

**Wang, M., Wang, Z., Gong, X., & Guo, Z.** (2014). The Intensification Technologies To Water Electrolysis For Hydrogen Production—A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 573–588.

**Wang, P., Huan, Y., Yang, P., Cheng, M., Shi, J., & Zhang, Y.** (2021). Controlled syntheses and multifunctional applications of two-dimensional metallic transition metal dichalcogenides. *Accounts of Materials Research*, 2(9), 751–763.

**Wang, S., Lu, A., & Zhong, C. J.** (2021). Hydrogen Production From Water Electrolysis: Role Of Catalysts. *Nano Convergence*, 8(1), 4.

**Wang, Z., & Naterer, G. F.** (2014). Integrated Fossil Fuel And Solar Thermal Systems For Hydrogen Production And CO<sub>2</sub> Mitigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(26), 14227–14233.

**Wang, Z., Li, J., Chen, W., Xu, P., & Zhang, L.** (2018). Controllable Etching Of MoS<sub>2</sub> Basal Planes For Enhanced Hydrogen Evolution Through The Formation Of Active Edge Sites. *Nano Energy*, 49, 634–643.

**Wei, Z., Liu, J., & Shangguan, W.** (2020). A Review On Photocatalysis In Antibiotic Wastewater: Pollutant Degradation And Hydrogen Production. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(10), 1440–1450.

**Wolfschmidt, H., Paschos, O., & Stimmings, U.** (2010). *Full cell science*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc.

**Worku, A. K.** (2022). Frontiers In Chemistry. *Frontiers In Chemistry*, 10, 1018461.

**Worku, A. K., Ayele, D. W., Deepak, D. B., Gebreyohannes, A. Y., Agegnehu, S. D., & Kolhe, M. L.** (2024). Recent Advances And Challenges Of Hydrogen Production Technologies Via Renewable Energy Sources. *Advanced Energy And Sustainability Research*, 5(5), 2300273.

**Wu, J., Peng, J., Sun, H., Guo, Y., Liu, H., Wu, C., & Xie, Y.** (2022). Host–Guest Intercalation Chemistry For The Synthesis And Modification Of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Advanced Materials*, 34(28), 2200425.

**Wu, L., Zhang, H., Li, S., Chen, X., & Zhao, Q.** (2019). The Origin Of High Activity Of Amorphous MoS<sub>2</sub> In The Hydrogen Evolution Reaction. *ChemSusChem*, 12(19), 4383–4389.

**Xia, J., Huang, X., Liu, L. Z., Wang, M., Wang, L., Huang, B., & Meng, X. M.** (2014). CVD synthesis of large-area, highly crystalline MoSe<sub>2</sub> atomic layers on diverse substrates and application to photodetectors. *Nanoscale*, 6(15), 8949–8955.

**Xiao, X., Zhang, Y., Li, H., Wang, J., Chen, L., Zhou, M., Yang, Q.** (2023). Construction Of Cobalt Molybdenum Diselenide Three-Phase Heterojunctions For Electrocatalytic Hydrogen Evolution In Acid Medium. *Chemistry – An Asian Journal*, 18, 202201182.

**Xie, J., Zhang, H., Li, S., Wang, R., Sun, X., Zhou, M., & Xie, Y.** (2013). Defect-rich MoS<sub>2</sub> ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *Advanced Materials*, 25(40), 5807–5813.

**Xie, J., Zhang, J., Li, S., Grote, F., Zhang, X., Zhang, H., & Xie, Y.** (2013). Controllable Disorder Engineering In Oxygen-Incorporated MoS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets For Efficient Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 135(47), 17881–17888.

**Xuan, T. T., Long, L. N., & Van Khai, T.** (2020). Effect of Reaction Temperature And Reaction Time On The Structure And Properties Of MoS<sub>2</sub> Synthesized By Hydrothermal Method. *Vietnam Journal of Chemistry*, 58(1), 92-100.

**Yan, J., Lian, S., Cao, Z., Du, Y., Wu, P., Sun, H., & An, Y.** (2023). CVD controlled preparation and growth mechanism of 2H-WS<sub>2</sub> nanosheets. *Vacuum*, 207, 111564.

**Yang, F., Huang, X., Su, C., Song, E. H., Liu, B. X., & Xiao, B. B.** (2024). 2D Transition Metal Chalcogenides (TMDs) For Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *ChemPhysChem*, 25(23), e202400640.

**Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Liang, D. T.** (2006). Pyrolysis Of Palm Oil Wastes For Enhanced Production Of Hydrogen Rich Gases. *Fuel Processing Technology*, 87(10), 935–942.

**Yang, Y., Zeng, Z., Zeng, G., Huang, D., Xiao, R., Zhang, C.,** (2019). Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/Porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Interfacial Schottky Junction For Boosting Spatial Charge Separation In Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 258, 117956.

**Ye, G., Gong, Y., Lin, J., Li, B., He, Y., Pantelides, S. T., & Ajayan, P. M.** (2016). Defects engineered monolayer MoS<sub>2</sub> for improved hydrogen evolution reaction. *Nano Letters*, 16(2), 1097–1103.

**Yilmaz, F., Ozturk, M., & Selbas, R.** (2019). Design And Thermodynamic Analysis Of Coal-Gasification Assisted Multigeneration System With Hydrogen Production And Liquefaction. *Energy Conversion and Management*, 186, 229–240.

**Younas, M., Shafique, S., Hafeez, A., Javed, F., & Rehman, F.** (2022). An Overview Of Hydrogen Production: Current Status, Potential, And Challenges. *Fuel*, 316, 123317.

**Yu, J., Le, T. A., Tran, N. Q., & Lee, H.** (2020). Earth-Abundant Transition-Metal-Based Bifunctional Electrocatalysts For Overall Water Splitting In Alkaline Media. *Chemistry–A European Journal*, 26(29), 6423–6436.

**Yu, J., Peng, G., Peng, L., Chen, Q., Su, C., Shang, L., & Zhang, T.** (2025). Recent advancements in two-dimensional transition metal dichalcogenide materials towards hydrogen-evolution electrocatalysis. *Green Energy & Environment*, 10(6), 1130–1152.

**Yu, Y., Huang, S. Y., Li, Y., Steinmann, S. N., Yang, W., & Cao, L.** (2014). Layer-Dependent Electrocatalysis Of MoS<sub>2</sub> For Hydrogen Evolution. *Nano Letters*, 14(2), 553–558.

**Yue, M., Lambert, H., Pahon, E., Roche, R., Jemei, S., & Hissel, D.** (2021). Renewable And Sustainable Energy Review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 146, 111180

**Zadorozhnyi, V. Y., Skakov, Y. A., & Milovzorov, G. S.** (2008). Appearance of metastable states in Fe-Ti and Ni-Ti systems in the process of mechanochemical synthesis. *Metal Science and Heat Treatment*, 50(7–8), 404.

**Zaman, N., Noor, T., & Iqbal, N.** (2021). Recent advances in the metal–organic framework-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in water splitting: A review. *RSC Advances*, 11(36), 21904–21925.

**Zeng, M., & Li, Y.** (2015). Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(29), 14942–14962.

**Zeng, X., Hirwa, H., Ortel, M., Nerl, H. C., Nicolosi, V., & Wagner, V.** (2017). Growth of large sized two-dimensional MoS<sub>2</sub> flakes in aqueous solution. *Nanoscale*, 9(19), 6575–6580.

**Zhang, C., Yue, H., Huang, Z., Li, S., Wu, G., Ma, X.,** (2013). Hydrogen Production Via Steam Reforming Of Ethanol On Phyllosilicate-Derived Ni/SiO<sub>2</sub>: Enhanced Metal–Support Interaction And Catalytic Stability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(1), 161–173.

**Zhang, J., Jia, S., Kholmanov, I., Dong, L., Er, D., Chen, W., & Lou, J.** (2017). Janus Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides. *ACS Nano*, 11(8), 8192–8198.

**Zhang, J., Zhao, Y., Guo, X., Chen, C., Dong, C.-L., Liu, R.-S., Han, C.-P., Li, Y., Gogotsi, Y., & Wang, G.** (2018). Single Platinum Atoms Immobilized On An MXene As An Efficient Catalyst For The Hydrogen Evolution Reaction. *Nature Catalysis*, 1, 985–992.

**Zhang, K., Zhao, Y., Zhang, S., Yu, H., Chen, Y., Gao, P., & Zhu, C.** (2014). MoS<sub>2</sub> Nanosheet/Mo<sub>2</sub>C-Embedded N-Doped Carbon Nanotubes: Synthesis And Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(44), 18715–18719.

**Zhang, Q., Xu, F., Lu, P., Zhu, D., Yuwen, L., & Wang, L.** (2022). Efficient Preparation Of Small-Sized Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets By Polymer-Assisted Ball Milling. *Molecules*, 27(22), 7810.

**Zhang, X.,** (2018). Novel Structured Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Chemical Society Reviews*, 47(9), 3301–3338.

**Zhang, Y., Li, L., Xu, P., Liu, B., Shuai, Y., & Li, B.** (2019). Hydrogen Production Through Biomass Gasification In Supercritical Water: A Review From Exergy Aspect. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(30), 15727–15736.

**Zhao, Z., Qin, F., Kasiraju, S., Xie, L., Alam, M. K., Chen, S., & Bao, J.** (2017). Vertically Aligned MoS<sub>2</sub>/Mo<sub>2</sub>C Hybrid Nanosheets Grown On Carbon Paper For Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Catalysis*, 7(10), 7312–7318.

**Zhou, L., Zubair, A., Wang, Z., Zhang, X., Ouyang, F., Xu, K., & Dresselhaus, M. S.** (2016). Synthesis of high-quality large-area homogenous 1T' MoTe<sub>2</sub> from chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, 28(43), 9526–9531.

**Zhou, N., Yang, R., & Zhai, T.** (2019). Two-dimensional non-layered materials. *Materials Today Nano*, 8, 100051.

**Zhou, R., Wang, H., Chang, J., Yu, C., Dai, H., Chen, Q., & Huang, W.** (2021). Ammonium intercalation induced expanded 1T-rich molybdenum diselenides for improved lithium ion storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(15), 17459–17466.

**Zhu, J., & Zäch, M.** (2009). Nanostructured Materials For Photocatalytic Hydrogen Production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(4), 260–269.

**Zotev, P. G., Wang, Y., Andres-Penares, D., Severs-Millard, T., Randerson, S., Hu, X., & Tartakovskii, A. I.** (2023). Van der Waals Materials For Applications In Nanophotonics. *Laser & Photonics Reviews*, 17(8), 2200957.

**Zou, X., & Zhang, Y.** (2015). Noble Metal-Free Hydrogen Evolution Catalysts For Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, 44(15), 5148–5180.

**Zuwei, L., Jingdai, W., & Yongrong, Y.** (2018). Hydrogen Supply Chains: Design, Deployment and Operation. In C. Azzaro-Pantel (Ed.), *Hydrogen Supply Chain: Design, Deployment and Operation*, 405–422.