



**METALÖSEN KATKILI METAL OKSİT TABANLI TERMOELEKTRİK
NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Serhat KOÇYİĞİT

**DOKTORA TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Serhat KOÇYİĞİT

06/01/2023

METALOSEN KATKILI METAL OKSİT TABANLI TERMoeLEKTRİK
NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Doktora Tezi)

Serhat KOÇYİĞİT

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Günümüzde enerji ihtiyacı ve enerji sarfiyatı gün geçtikçe artmaktadır. Hem enerji kaynaklarının tükenme tehlikesiyle karşılaşılması, hem de enerji tüketiminin geçtiğimiz yıllara göre çoğalması ücretsiz enerji sistemleri alanlarında çalışmaların yoğunlaşılmasına yol açmıştır. Ücretsiz enerji sistemlerinden atık ısının değerlendirilerek enerji üretimine olanak sağlayan termoelektrik sistemler en önemlilerinden bir tanesidir. Bu malzemeler kendi özelliğinden dolayı ortamdaki ısı farkını elektrik enerjisine dönüştürebilirken, tersinir olarak da çalışarak herhangi bir voltaj değeri verilirse malzemenin bir tarafı soğukken diğer tarafı sıcak olacaktır. Bu çalışmada metalosen katkılanması amaçlanarak bu malzemelerin yanı sıra PEDOT:PSS, SWCNT ve kobalt oksit gibi katkılamalar yapılmıştır. Metalosen malzeme olarak ferrosen, nikelosen ve kobaltosen kimyasalları kullanılmıştır. Bu kapsamda 15 örnek elektrospin yöntemi, diğer 15 örnek ise polimer film yöntemiyle elde edilmiştir. Elektrospin yöntemiyle üretilen örneklerin SEM ve BET özellikleri incelenebilmiş, bunun dışında herhangi bir sonuç alınamamıştır. Polimer film yöntemiyle üretilen maddelerin karakterizasyonları ise XRD, FTIR, SEM, UV-Vis-NIR, DSC ve TGA cihazları yardımıyla alınmıştır. Polimer Film yöntemiyle üretilen örneklerin termoelektrik özelliklerinin belirlenmesinde sıcaklığa bağlı olarak termal iletkenlik verileri ölçülebilmüş, polimer film yöntemiyle üretilen 15 adet örneğin sadece 6 adetinin elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı verileri ölçülmüş, bu veriler yardımıyla yapılan hesaplamalar sonucu zT değeri bulunmuş ve sonuçlar grafik haline getirilmiştir. Veriler sonucunda, en düşük termal iletkenlik değerine sahip olan 3 nolu örnek olup yaklaşık $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $0,015\text{ W/m}\cdot\text{K}$ olarak ve en yüksek elektriksel iletkenlik özelliğine sahip malzeme 14 nolu örneğin yaklaşık $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elektriksel iletkenliğinin $139,61\text{ S/m}$ olduğu tespit edilmiştir. Seebeck katsayısında en yüksek değeri olan 6 nolu örneğin yaklaşık $53\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye karşılık gelen $59,044\text{ }\mu\text{V/K}$ değerine sahip olduğu ve ferrosen katkı malzemelerden PEDOT:PSS, ferrosen, SWCNT ve kobalt oksit içeren 14 nolu örnekte zT verilerine ulaşılmış olup en yüksek zT değeri $3,16\times 10^{-4}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre üretilen malzemeler ticarileşme boyutunda olmasa da geliştirilecek yöntemler ile daha güçlü sonuçların ortaya çıkacağı düşünülmektedir.

Bilim Kodu : 20112
Anahtar Kelimeler : Ücretsiz enerji, metalosen, PEDOT:PSS, termoelektrik sistemler
Sayfa Adedi : 134
Danışman : Prof. Dr. İbrahim USLU

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLOCENE DOPED METAL OXIDE BASED THERMOELECTRIC NANOCOMPOSITE MATERIALS

(Ph. D. Thesis)

Serhat KOÇYİĞİT

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

ABSTRACT

Today, energy needs, and energy consumption are increasing day by day. Both the danger of depletion of energy resources and the increase in energy consumption compared to previous years have led to intensification of studies in the fields of free energy systems. One of the most important features of free energy systems is thermoelectric systems that provide energy production using waste heat. While these materials can convert the temperature difference in the environment into electrical energy due to their own characteristics, if any voltage value is given by working reversibly, one side of the material will be cold while the other side is hot. In this study, metallocene doping was aimed and additions such as PEDOT:PSS, SWCNT and cobalt oxide were made in addition to these materials. Ferrocene, nickelocene and cobaltocene chemicals were used as metallocene materials. In this context, 15 samples were obtained by the electrospin method, and the other 15 samples were obtained by the polymer film method. The SEM and BET properties of the samples taken using the electrospin method could be checked, but no other results could be obtained. The characterizations of the materials produced by the polymer film method were taken with the help of XRD, FTIR, SEM, UV-Vis-NIR, DSC and TGA devices. In determining the thermoelectric properties of the samples, thermal conductivity results were obtained depending on the temperature, electrical conductivity and Seebeck results of only 6 of the 15 samples produced by the polymer film method were obtained. As a result of the data, the sample number 3 with the lowest thermal conductivity value is 0.015 W/m·K at approximately 80 °C, and the electrical conductivity of the sample number 14 with the highest electrical conductivity is 139.61 S/m at approximately 26 °C. The zT data were obtained in the sample no. 14, which has the highest value in the Seebeck coefficient, with a value of 59,044 μ V/K corresponding to approximately 53 °C, and containing the ferrocene doped materials PEDOT:PSS, ferrocene, SWCNT and cobalt oxide. It is calculated as 3.16×10^{-4} . Although the materials produced according to these results are not in the commercialization dimension, it is thought that stronger results will emerge with the methods to be developed.

Science Code : 20112

Key Words : Free energy, metallocene, PEDOT:PSS, thermoelectric materials

Page Number : 134

Supervisor : Prof. Dr. İbrahim USLU

TEŞEKKÜR

İlk olarak cumhuriyetten bu yana bizlerin ilimle bu günlere gelmemizi sağlayan ve üniversitemizin ismini unvanından aldığımız, üniversitemizin logosunda imzasını taşıyan başta büyük önder Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e ve ülkemize katkıları bulunan tüm devlet büyüklerimize teşekkürlerimi sunuyorum. Lisans ve yüksek lisans eğitimimden bu yana laboratuvarlarının kapısını açındırdığımız ben ve tüm öğrencilerde her yönden büyük emekleri olan, bilimsel yolda üst düzeyde gelişmemizi sağlayan çok değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. İbrahim USLU'ya teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın daha iyi noktalara gelmesi konusunda büyük destekleri olan Tez İzleme Komitesi üyesi sayın hocalarım Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL ve Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e teşekkür ederim. Proje numarası FDK-2021-6968 olan Gazi Üniversitesi BAP fonuyla bu çalışmaya ve bana destek olan BAP birimine ve çalışanlarına teşekkür ederim. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığına (BİDEB) 2211 – C: Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında destekleri için teşekkür ederim. Tezime vermiş olduğu katkılarla Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) ve çalışanlarına 121M180 proje koduyla destek verdikleri TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek Projesi kapsamında destekleri için teşekkür ederim. Tez çalışmasında termoelektrik ölçümlerin yapılmasında büyük destekleri olan sayın hocam Prof. Dr. Sedat BALLIKAYA'ya teşekkür ederim. Tezim sürecinde bana destek olan kıymetli hocalarım ve arkadaşlarım başta Öğr. Gör. Dr. Arda AYTİMUR'a, Bingöl Üniversitesindeki tüm arkadaşlarıma, Merkezi Laboratuvarında desteklerini esirgemeyen başta birim amirime, tezimde fiziksel olarak yardımları için Nihat TUĞRUL abime ve tüm mesai arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim. Hayatımda tüm davranışlarıyla örnek aldığım, yanımda oldukları için hep şükrettiğim, tezime belki de en güzel katkıyı yürekleriyle ve dualarıyla veren anneme, babama, kardeşlerime, teyzelerime ve akrabalarıma tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ARAŞTIRMALAR.....	7
2.1. Enerji Kaynakları	7
2.1.1. Yenilenemez enerji kaynakları	7
2.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları	16
2.2. Ücretsiz Enerji Sistemleri	24
2.2.1. Piezoelektrik sistemler.....	25
2.2.2. Piroelektrik sistemler	28
2.2.3. Triboelektrik sistemler.....	30
2.2.4. Ferroelektrik sistemler	32
2.2.5. Fleksoelektrik sistemler	34
2.2.6. Termiyonik sistemler	36
2.2.7. Fotoelektrik sistemler	37
2.2.8. Yakıt hücreleri	38
2.2.9. Termoelektrik sistemler	45

	Sayfa
3. MATERYAL VE YÖNTEM	59
3.1. Malzeme Üretimi	59
3.2. Yapısal Karakterizasyonlar ve Termoelektrik Özelliklerin Ölçümü.....	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	67
4.1. Elektrospin Yöntemi ile Üretilen Numunelerin Karakterizasyonları.....	67
4.1.1. Nanofiber yapılı örneklerin SEM analizleri	68
4.1.2. Nanofiber yapılı örneklerin BET sonuçları	72
4.2. Polimer Film Yöntemi ile Üretilen Numunelerin Karakterizasyonları.....	73
4.2.1. Polimer film yapılı örneklerin XRD sonuçları	73
4.2.2. Polimer film yapılı örneklerin SEM sonuçları	78
4.2.3. Polimer film yapılı örneklerin FTIR sonuçları	86
4.2.4. Polimer film yapılı örneklerin UV-Vis-NIR sonuçları.....	90
4.2.5. Polimer film yapılı örneklerin DSC sonuçları.....	94
4.2.6. Polimer film yapılı örneklerin TGA sonuçları	98
4.2.7. Polimer film yapılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık sonuçları	102
4.2.8. Polimer film yapılı örneklerin Elektriksel İletkenlik- Sıcaklık sonuçları.	106
4.2.9. Polimer film yapılı örneklerin Seebeck katsayısı- Sıcaklık sonuçları.....	108
4.2.10. Polimer film yapılı örneklerin zT- Sıcaklık sonuçları.....	111
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	115
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	131

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Nanofiber yapılı örneklerin BET sonuçları	72



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 2022 Yılı Dünya’da Hesaplanan Kömür Rezervi.....	8
Şekil 2.2. Kömür çeşitleri ve kullanım alanları	9
Şekil 2.3. Uranyum-235 elementinin fisyon reaksiyonu	10
Şekil 2.4. Nükleer füzyon reaksiyonu örneği	11
Şekil 2.5. Petrolün işlenerek tüketiciye ulaşımı.....	13
Şekil 2.6. Doğal gazın üretim ve dağıtım şeması	15
Şekil 2.7. Doğal Gazdan Elektrik Enerjisi Üretim Sistemi	15
Şekil 2.8. Güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmesi	17
Şekil 2.9. Yatay Eksenli (YERT) ve dikey eksenli rüzgar türbininin (DERT) çalışma prensibi.....	20
Şekil 2.10. Biyokütle enerji elde edilme yöntemi ve çevrimi.....	21
Şekil 2.11. Piezoelektrik etkinin çalışma prensibi	25
Şekil 2.12. (a) piezoelektrik etki, (b) Ters piezoelektrik etki	26
Şekil 2.13. Piroelektrik etki oluşum mekanizması.....	29
Şekil 2.14. Fotoelektrik malzemelerde enerji dönüşüm mekanizması	33
Şekil 2.15. Fleksoelektrik malzemelerin oluşum mekanizması.....	35
Şekil 2.16. Termiyonik dönüştürücünün çalışma prensibi.....	37
Şekil 2.17. Fotoelektrik enerjinin elektrik enerjiye dönüşümü.....	38
Şekil 2.18. PEM yakıt hücresi örneği	41
Şekil 2.19. Fosforik asit yakıt pili çalışma sistemi	42
Şekil 2.20. Alkali Yakıt hücresi çalışma sistemi	43
Şekil 2.21. Katı oksit yakıt hücreleri çalışma sistemi.....	44
Şekil 2.22. Erimiş karbonat yakıt hücreleri çalışma sistemi.....	45
Şekil 2.23. Seebeck etkisinin sistematığı.....	46
Şekil 2.24. Peltier etkisinin sistematığı.....	47

Şekil	Sayfa
Şekil 2.25. Termoelektrik jeneratör	48
Şekil 2.26. Basit bir CVD kurulumunun şematik diyagramı	53
Şekil 2.27. Mürekkep püskürtmeli baskı kullanan cihaz üretimi için şematik süreç gösterimi.....	54
Şekil 2.28. Temel olarak elektrosin sistemi	55
Şekil 2.29. Taylor konisinin oluşumu	56
Şekil 2.30. (a) Film aplikatörü örneği, (b) spin kaplama tekniği, (c) sprej kaplama tekniği.....	58
Şekil 4.1. Elektrosin yöntemiyle üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri	68
Şekil 4.2. Metalosen katkısız örneklerin XRD kırınım deseni.....	74
Şekil 4.3. Ferrosen katkılı örneklerin XRD kırınım deseni	75
Şekil 4.4. Nikelosen katkılı örneklerin XRD kırınım deseni	76
Şekil 4.5. Kobaltosen katkılı örneklerin XRD kırınım deseni	77
Şekil 4.6. Metalosen katkısız örneklerin SEM görüntüleri: (a) ve (b) 0 nolu örnek, (c) ve (ç) 4 nolu örnek, (d) ve (e) 8 nolu örnek.....	78
Şekil 4.7. Ferrosen katkılı örneklerin SEM görüntüleri: (a) ve (b) 1 nolu örnek, (c) ve (ç) 7 nolu örnek, (d) ve (e) 11 nolu örnek, (f) ve (g) 14 nolu örnek	80
Şekil 4.8. Nikelosen katkılı örneklerin SEM görüntüleri: (a) ve (b) 2 nolu örnek, (c) ve (ç) 5 nolu örnek, (d) ve (e) 9 nolu örnek, (f) ve (g) 12 nolu örnek	82
Şekil 4.9. Kobaltosen katkılı örneklerin SEM görüntüleri: (a) ve (b) 3 nolu örnek, (c) ve (ç) 6 nolu örnek, (d) ve (e) 10 nolu örnek, (f) ve (g) 13 nolu örnek...	84
Şekil 4.10. Metalosen katkısız örneklerin FTIR grafikleri	86
Şekil 4.11. Ferrosen katkılı örneklerin FTIR grafikleri	87
Şekil 4.12. Nikelosen katkılı örneklerin FTIR grafikleri.....	88
Şekil 4.13. Kobaltosen katkılı örneklerin FTIR grafikleri.....	89
Şekil 4.14. Metalosen katkısız örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri	90
Şekil 4.15. Ferrosen katkılı örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri.....	91
Şekil 4.16. Nikelosen katkılı örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri.....	92
Şekil 4.17. Kobaltosen katkılı örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri.....	93

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. Metalosen katkısız örneklerin DSC grafikleri	94
Şekil 4.19. Ferrosen katkılı örneklerin DSC grafikleri	95
Şekil 4.20. Nikelosen katkılı örneklerin DSC grafikleri.....	96
Şekil 4.21. Kobaltosen katkılı örneklerin DSC grafikleri.....	97
Şekil 4.22. Metalosen katkısız örneklerin TGA grafikleri.....	98
Şekil 4.23. Ferrosen katkılı örneklerin TGA grafikleri.....	99
Şekil 4.24. Nikelosen katkılı örneklerin TGA grafikleri	100
Şekil 4.25. Kobaltosen katkılı örneklerin TGA grafikleri	101
Şekil 4.26. Metalosen katkısız örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri.....	102
Şekil 4.27. Ferrosen katkılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri	103
Şekil 4.28. Nikelosen katkılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri	104
Şekil 4.29. Kobaltosen katkılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri	105
Şekil 4.30. Metalosen katkısız örneklerin Elektriksel İletkenlik- Sıcaklık grafikleri.....	106
Şekil 4.31. Ferrosen katkılı örneklerin Elektriksel İletkenlik- Sıcaklık grafikleri.....	107
Şekil 4.32. Kobaltosen katkılı örneklerin Elektriksel İletkenlik- Sıcaklık grafikleri	108
Şekil 4.33. Metalosen katkısız örneklerin Seebeck katsayısı- Sıcaklık grafikleri	109
Şekil 4.34. Ferrosen katkılı örneklerin Seebeck katsayısı- Sıcaklık grafikleri.....	109
Şekil 4.35. Kobaltosen katkılı örneklerin Seebeck katsayısı- Sıcaklık grafikleri.....	110
Şekil 4.36. Metalosen katkısız örneklerin zT- Sıcaklık grafikleri	111
Şekil 4.37. Ferrosen katkılı örneklerin zT- Sıcaklık grafikleri	112
Şekil 4.38. Kobaltosen katkılı örneklerin zT- Sıcaklık grafikleri.....	113

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Hidroelektrik sistemin basit bir görünüşü.....	21
Resim 2.2. Doğal piezoelektrik malzemeler	27
Resim 2.3. (a) ,Triboelektrik etki düzeneği (b) Triboelektrik etkinin bir sonucu.....	31
Resim 2.4. Triboelektrik özellikten elektrik üretimi.....	32
Resim 2.5. Ferroelektrik kapasitör örneği.....	34
Resim 3.1. Elektrospin işlemi	61
Resim 3.2. (a) Nanofiber yapıların peletlenmiş hali (b) sol-jel çözeltilerden üretilen polimer filmler	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

°C	Derece Celcius
μV	Mikrovolt
μW	Mikrowatt
g	Gram
K	Kelvin
m ²	Metrekare
nm	Nanometre
S	Siemens

Kısaltmalar

Açıklamalar

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CoCp2	Kobaltosen
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FeCp2	Ferrosen
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
NiCp2	Nikelosen
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen) polistiren sülfonat
PVP	Polivinil pirolidon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV-Vis-NIR	Ultraviyole, Görünür Işık ve Yakın Kızılötesi
XRD	X-Işınları Kırınımı
zT	Termoelektrik Başarım Faktörü

1. GİRİŞ

Son yıllarda tüketime dayalı olarak, enerji krizi tüm dünyanın en çok endişe duyulan konularından biri olarak gündemdeki yerini korumaktadır. Enerji krizinin ortaya çıkmasının oluşturduğu panik ülkeler arasında çatışma, savaş vb. gibi olumsuz durumların daha çok ortaya çıkmasına doğrudan veya dolaylı yollarla sebep olabilmektedir. Ülkeler arasında ortaya çıkabilecek ve dünyadaki tüm ülkeleri etkileyebilecek unsurlar içeren bu olumsuz durumların giderilebilmesi için çalışmalar yoğunluklu olarak enerji verimi, yenilenebilir enerji kaynakları ve atık ısılardan enerjinin geri kazanımı gibi konular üzerine yoğunlaşmaktadır. Özellikle taşıtlarda, evlerde, fabrikalarda, enerji santrallerinde veya benzeri kaynaklarda atık olarak ortaya çıkan ısının geri dönüştürülmesi ile enerji üretimi tüm dünyamızda son derece önemli sorunları ortadan kaldıracak ve yakın süreçte oluşabilecek enerji krizini öteleyecektir. Teknoloji çağında yaşadığımız son dönemlerde gelişen teknolojiyle birlikte ortaya çıkan enerji ihtiyacının da gün geçtikçe arttığı görüldüğünden dolayı dünyamızda yer alan enerji kaynaklarının kullanımında doğru orantılı olarak artışlar meydana gelmektedir. Örneğin eskiden insanlar evlerinde enerji tüketimine sahip genel olarak temel ihtiyaca hitap eden eşyalar kullanırken günümüzde hemen hemen her evde enerji tüketen eşyaların oldukça yoğunlaştığı görülmektedir. Tüm insanlık tarafından kullanılan kitapların, defterlerin, yazı tahtalarının elektronik hale gelişi, köylerde hemen hemen tüm evlerde elektronik eşyaların artışı da yine enerji ihtiyacının gün geçtikçe arttığına işaretler. Bu artışı engelleyebilmek pek mümkün olamayacağı için alternatif enerji kaynaklarına yönelimin daha çok yoğunlaşılması ileride oluşabilecek olan enerji krizlerini atlatmamızı kolaylaştıracaktır.

Enerji krizinin yanı sıra aynı zamanda dünyamızın en büyük enerji kaynağı olan fosil yakıtların büyük katkılarının olduğu küresel ısınma kaynaklı iklim değişikliği endişeleri, tamamlanmamış yanmadan kaynaklanan sera gazı salımı nedeniyle fosil yakıtların kullanımıyla da tartışılmaz bir şekilde bağlantılı olmuştur [1]. Ayrıca, SO_x, NO_x gibi bazı yanma ürünleri, özellikle kalabalık şehir ortamında insan sağlığını önemli derecede olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuz faktörler de sonuç olarak alternatif enerji kaynaklarına olan ihtiyacı gün yüzüne çıkarmaktadır.

Alternatif enerji kaynaklarına bakıldığında yenilenebilir enerji üzerine yoğunlaşmış ve başta güneş enerjisi olmak üzere rüzgar, biyokütle, hidrolik, hidrojen, gel-git, dalga,

jeotermal enerjiler gibi yenilenebilir enerji kaynaklarında verimi artırmaya yönelik çalışmaların yoğun olduğu görülmektedir [2]. Yenilenebilir enerji kaynaklarında bitmeyen enerji faktörü göz önünde bulundurulduğundan dolayı dünyamız için önemi oldukça fazladır. Ancak bunlara ek olarak üretilen enerji kaynaklarından elde edilen verimin oldukça düşük olduğu bilindiğinden dolayı bu enerji sistemlerinin yanında her tür enerji sistemine entegrasyonu sağlanabilecek farklı sistemlerin kullanılması da son dönemlerde güncelliğini korumaktadır. Bu sistemler piezoelektrik, piroelektrik, ferroelektrik, termoelektrik sistemler olarak bilinen ücretsiz enerji (Free enerji) sistemleri çeşitleridir. Enerji istemlerinde özellikle atık ısıdan enerji eldesi alanına yönelimler üzerine yapılan çalışmalara yoğunlaşmaktadır. Atık ısıdan elektrik enerjisine dönüşümü sağlayabilen başlıca sistemler termoelektrik sistemlerdir. Termoelektrik sistemler atık ısıdan elektrik enerjiye dönüşümü sağlama konusunda oldukça önemli görünse de termoelektrik sistemlerde diğer enerji sistemlerine benzer olarak verim sıkıntısı yaşanmaktadır [3]. Verimi artırmaya yönelik çalışma sayısı oldukça fazla olmasına rağmen enerji sistemlerinde ticarileşme boyutuna halen gelinememiştir. Bu sistemlerde ticari boyutlara gelinmesi halinde atık ısının etkin bir şekilde kullanımı söz konusu olabilecektir.

Termoelektrik enerji 1821’li yıllarda keşfedilmiş olup bu konu üzerine her ne kadar yoğun çalışmalar yapılmış olsa da keşfinden yaklaşık 130 yıl sonra 1950’lerde soğutma sistemlerine ve elektrik enerjisine dönüşümü uygulamalarına denemeleri yapılabilmektedir [4,5]. Bu süreçten sonrasında termoelektrik sistemler; portatif buzdolapları, içecek soğutucuları, elektronik bileşen soğutucuları gibi soğutma uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmış ve halen kullanımı devam etmektedir. Ancak, enerji üretimi için termoelektrik malzemeler, sınırlı verimlilikleri nedeniyle şu anda yalnızca küçük, az enerjili ve kapalı sistem uygulamalarında kullanılabilmektedir. Termoelektrik sistemlerin çalışma prensibinde sıcaklık farkı oluşmasıyla elektrik enerjisine dönüşüm veya tersinir olarak elektrik enerjisi verildiğinde sıcaklık farkı oluşturularak sıcak ve soğuk taraf meydana geldiği bilinmektedir. Bu sayede atık ısı değerlendirilerek ortamın ısısı ile oluşan atık ısının sıcaklık farkları sayesinde elektrik enerjisi üretimi mümkün olabilmektedir. Bu sistemlerde termoelektrik enerji dönüşümü, onlarca p-tipi ve n-tipi yarıiletken malzemelerin yer aldığı devrelerden oluşan modüller ile sağlanır. Böylece, sıcaklık farkı olduğu sürece, n-tipi yarıiletkenlerden elektronlar ve p-tipi yarıiletkenlerden gelen deşikler sürekli olarak yer değiştirir; yükün akışı bu şekilde sağlanır [6]. Santrallerde oluşan atık ısı miktarı oldukça fazla olup sıcaklık değerleri 500-600 °C’nin üzerinde bulunduğundan dolayı bu gibi yerlerde

yüksek sıcaklıklara dayanıklı termoelektrik malzeme üretilmesi gerekecektir. Ancak ev, iş yeri gibi insanların günlük yaşamlarını geçirdikleri yerlerde bu kadar yüksek sıcaklık değerlerine ulaşabilen bir ürün üretimine gerek olmayıp ortalama 10-90 °C arası daha düşük sıcaklıklarda çalışabilen ürün üretimi daha uygun olacaktır. Bu tarz ürünlerin üretimi için özellikle iletken polimer yapılardan direkt faydalanılabilir.

Termoelektrik malzemenin verimliliğinin ölçülmesinde termoelektrik başarımlı faktörü olarak bilinen birimsiz zT parametresinden faydalanılmaktadır. zT parametresi Seebeck katsayısı değerinin karesiyle, sıcaklık değeriyle ve elektrik iletkenlik değeriyle doğru orantılı olarak değişirken, termal iletkenlik değeriyle ters orantılı olarak değişmektedir. Başka bir deyişle hedef malzemenin yüksek oranda zT değerine ulaşabilmesi için yüksek Seebeck katsayısı, yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük termal iletkenlik değerine sahip olması gerekmektedir.

Ticari olarak en iyi termoelektriksel özellik gösteren malzemeler literatür verilerinden anlaşıldığı üzere metal alaşımlı malzemelerdir. Bu malzemelere bizmut-antimon-tellür, kurşun-tellür, bizmut-tellür, kalay-tellür, bizmut-selenyum gibi metal alaşımlar örnek olarak verilebilir. Ancak bu malzemelerin başta pahalı olmaları, ısıya dayanıklı olmalarının yanında yüksek sıcaklıklarda bileşenlerinin hızla bozunmaları, doğal ortamlarda yetersiz miktarlarda bulunmaları ve toksik olmaları sebepleriyle termoelektrik sistemler için pek pratik olmadığı kanaatine varılmıştır [7-9].

Üretilen termoelektrik malzemelerin partikül boyutlarının küçültülmesi sonucu, başka bir deyişle makro partikül boyutlarındaki malzemenin mikro veya nano partikül boyutlarına küçültülmesi, ilgili termoelektrik malzemenin zT değerini artırdığı tespit edilmiştir. Bu artışın ortaya çıkmasında partikül boyutları arasındaki fonon etkileşimlerinden kaynaklandığı anlaşılmıştır [10]. Özellikle son yıllarda, termoelektrik nano yapı malzemelerin geliştirilmesiyle, termoelektrik performansların önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Nanokompozitlerin hazırlanma yöntemlerinde katı hal reaksiyonu, sol-jel yöntemi, bilyeli öğütme, eriterek bükme, polimer film yöntemi vb. gibi çeşitli yöntemlerden faydalanılmaktadır.

Fonon katılımını azaltmak amacıyla üretilen nano yapı malzemeler için genellikle sol-jel yöntemi tercih edilmektedir [11]. Sol-jel işlemi her zaman öncü bir başlangıç malzemesi, su

ve katalizör seçimi ile başlatılmaktadır. Üretilen malzemeye eklenen metalik bileşikler deiyonize su ve diğer çözücüler kullanılarak çözünmektedir. Polimerlerin doğrudan kullanıldığı çözeltilerde, kolay çözündükleri için genel olarak metal içerikli asetatlar kullanılmaktadır. Hazırlanan çözeltiye polimer esaslı malzeme veya jelleşme etkisi veren maddeler ilave edilmektedir. Böylece sol-jel çözeltileri oluşmakta ve bu sayede malzemenin homojenliğinin artması beklenmektedir. Nano yapıları malzemeler elde etmek için kullanılan diğer bir yöntem ise sol-jel çözeltilerinin ikinci bir aşamadan geçtiği elektrospin yöntemidir.

Elektrospin yöntemi, polimer ana maddeli sol-jel çözelti veya karışımların elektrik alan etkisiyle nanoboyutlarda elyaf veya lif üretimine olanak sağlayan bir teknik olarak bilinmektedir [12]. Bu teknikteki sistem temel olarak yüksek voltaj güç kaynağı, metal malzemeden yapılmış bir toplaç, dozaj pompasına bağlı kapiller tüp veya şırınga olmak üzere üç ana modülden oluşmaktadır.

Elektrospin yöntemi, polimer bazlı malzeme ile sol-jel çözelti veya karışımlarının elektrik alan etkisi ile nano boyutlu liflerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Elektrospin yönteminde nanolif oluşturabilmek için güç kaynağındaki voltaj değeri, debi (ml/sa), şırınga ucundaki hidrostatik basınç, metal toplaç ile şırınga ucu arasındaki mesafe, metal toplacın sabit halde veya hareket halinde olması gibi sistem parametrelerine dikkat edilmesi gerekmektedir. Sistem parametrelerinin yanı sıra çözeltilerin özelliklerini belirleyen molekül ağırlığı, viskozite, yüzey gerilimi, iletkenlik ve pH değeri gibi etkenler de nanoliflerin uygunluğunu ve kalitesini belirlemektedir. Nanoliflerin oluşumu elektrospin yöntemiyle oluşmaktadır [13].

Elektrospin yönteminin yanında polimer sol-jel çözeltilerden ürün çıktısı elde edebilecek bir diğer yöntem ise polimer film yöntemidir. Polimer film yönteminde elde edilecek polimer kompozit çözeltisi film aplikatörü yardımıyla ayna yüzeyine dökülerek film haline getirilmektedir. Ayrıca bu yöntemde herhangi bir ince film örneğine, indiyum kalay oksit (ITO) kaplı camlara ve kaplamasız camlara kaplama yapılabilmektedir [14]. Kaplama veya dökme işlemi yapıldıktan sonra çözücülerin uçurulma işlemi için 6 saat boyunca vakumlu etüvde 80 °C'de ve daha sonra da 48 saat boyunca atmosfer ortamında bekletilmesi gerekmektedir. Bu işlem sonrasında filmler ayna yüzeyinden çıkartılarak veya kaplamalar kuruyarak örnekler hazır hale getirilmektedir [15].

Bu çalışmada literatüre göre daha üstün özellikli bir termoelektrik malzeme sentezlemek amacıyla, karbon nanotüp (KNT) ve metalosen olarak bilinen ferrosen, nikelosen, kobaltosen katkılı kobalt oksit tabanlı çözelti ile poli(3,4-etilendioksitiyofen) polistiren sülfonat (PEDOT:PSS) polimeri çözeltisinin kombinasyonu oluşturulmuştur. Buradaki ana madde hem iletken polimer özelliği gösteren hem de termoelektrik uygulamalarda tercih edilen PEDOT:PSS polimeridir. Termoelektrik malzemeler üretiminde önemli bir yeri olan PEDOT, güçlü iletkenliği (10^3 S cm^{-1}), iyi stabilitesi, düşük fiyatı ve kolay seri üretimi nedeniyle en çok tercih edilen iletken polimer arasında yerini almıştır [16]. Ancak PEDOT polimerinin tek dezavantajı suda çözünürlüğünün çok düşük olmasındandır. Bu sebeple PEDOT polimerinin ve polistiren sülfonat (PSS) ile emülsifikasyonu sonucunda suda homojen olarak dağılılabilen bir PEDOT: PSS çözeltisi oluşumu sağlanmaktadır [17]. PEDOT:PSS termoelektrik özellikleri olumlu yönde etkileyebilecek kadar yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük termal iletkenliğe sahipken maalesef düşük Seebeck katsayısı değerlerine sahiptir, bu sebeple tek başlarına termoelektrik malzemelerde kullanılamazlar [18]. PEDOT:PSS'nin Seebeck katsayısı değerini yükseltmek için çeşitli kompozit filmler oluşturmak amacıyla Seebeck katsayısını artırıcı yönde etki edecek katkı maddelerinin eklenmesi gerekmektedir. Ancak bu eklenecek katkı maddesinin Seebeck katsayısının yanında elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik değerlerine olumsuz yönde etki etmeyecek malzemelerden seçilmesi önemli olmaktadır. Bu çalışma kapsamında hedef malzemeye nano ölçekli kobalt oksit katkısının olumlu yönde etki edebileceği düşünülmüştür. Çünkü termoelektrik çalışmalarda genellikle kobalt oksit tabanlı malzemelerin kullanıldığı tespit edilmiştir [19]. Kobalt oksit in yanı sıra malzemeye tek duvarlı karbon nanotüp ve metalosen (ferrosen, kobaltosen, nikelosen vs.) katkılanması durumunda malzemenin termoelektrik gücüne pozitif yönde etki edeceği öngörülmüştür. Tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) iç kanallarının kimyasal bileşikler ve moleküller gibi farklı maddelerle doldurulabildiği ve 2005 yılında, ilk olarak SWCNT'lerin metalosen molekülleri ile doldurulduğu gösterilmiştir [20]. Daha sonra nikelosen (NiCp_2), kobaltosen (CoCp_2), ferrosen (FeCp_2) yapılarının SWCNT'lerin içinde kapsüllendiği tespit edilmiştir [21-24]. Bu çalışmalar neticesinde SWCNT'lerin ve metalosen yapıların bir arada bulunmasıyla termoelektrik özelliklerde olumlu yönde değişimler yapacağı tahmin edilmiştir. Genel olarak bu polimer malzemeye yapılan tüm katkılar neticesinde malzemelerin termoelektrik özelliğinin yani zT faktörünün daha yüksek seviyelere çıkması amaçlanmıştır. Bu karışımlardan elektrospin yöntemi ile nanofiber yapıları malzemeler üretilmiştir. Elde edilen nanofiberlerin yaklaşık 5 tonluk kütle ile preslenmesi sonucunda nanofiberler peletlere

dönüştürülerek elektrospin yöntemi ile termoelektrik hedefli malzemenin üretimi sağlanmıştır. Buna alternatif olarak ise polivinil pirolidon polimeri kullanılmadan PEDOT:PSS polimerine diğer ürünlerin katkısı ile aynı sayıda çözeltiler/karışımlar oluşturulmuş ve cam numuneler üzerine kaplanarak polimer filmleri oluşturulmuştur.



2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ARAŞTIRMALAR

Giriş bölümünde anlatıldığı üzere dünyamızdaki enerji krizinden kaynaklı olarak, dünya genelinde enerji talebi arttıkça ve yenilenemeyen özellikteki fosil yakıtların miktarı azaldıkça, sürdürülebilir yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç ortaya çıkmaktadır. Dünyamızda genel olarak artan enerji talebine ek olarak, temiz enerji kaynakları kullanılmasının önünün açılması için çalışmalar başlatılmış ve sera gazı şeklinde yayılan kirliliğin miktarını azaltmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda dünya genelinde yeşil enerji çalışmaları kapsamında küresel ısınmayı önleme çalışmaları yer almaktadır. Özellikle sürekli olarak artan nüfusun etkileri nedeniyle küresel yakıt-gıda krizleri ve fosil yakıtlara ve öncü olarak petrole aşırı bağımlılık, sera gazları, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi sorunların çözüme kavuşturulması gerektiği anlaşılmıştır. Bu kapsamda enerji krizi ve sera gazı etkisinin çevresel ve ekonomik etmenler de göz önünde bulundurularak çözüme kavuşturulması konusunda ülkeler arasında ortak karar alınmıştır [25]. Böylece konu yenilenebilir enerji kaynakları, yeşil büyüme, yeşil ekonomi, yeşil enerji, enerji verimliliğinin artırılması, akıllı enerji sistemleri gibi karbon salımını en aza indirecek kaynaklara yönelmeyi sağlamıştır. Bunun yanında ücretsiz enerji sistemleri olarak bilinen atık ısıdan faydalanılarak elektrik enerjisi elde edilmesi konularına yönelimler çoğalmaktadır.

2.1. Enerji Kaynakları

Enerji kaynaklarını belirlemede iki ana gruba bakılmakta olup bu enerji kategorileri yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak kendini göstermektedir.

2.1.1. Yenilenemez enerji kaynakları

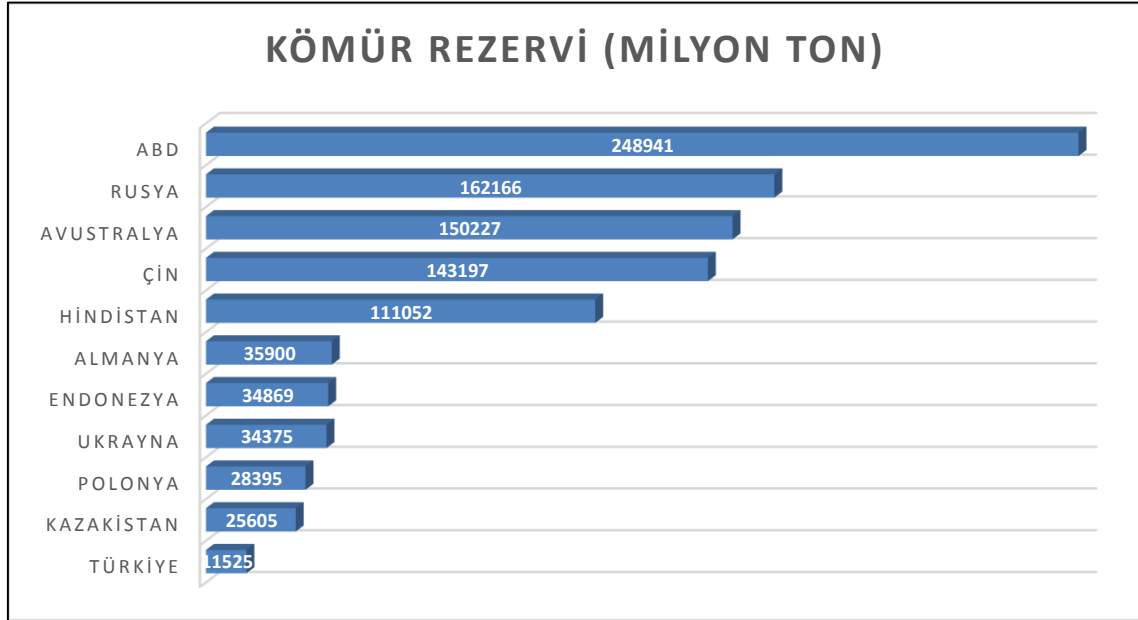
Yenilenemeyen enerji kaynaklarına bakıldığında genellikle kendilerini yenilenmeleri uzun zaman aldığından veya çok zor olduğundan sınırlı kaynaklarla mevcuttur. Bu enerji kaynakları kullanıma bağlı olarak önemli ölçüde tükenen ve tükendiğinde ise potansiyellerini önemli ölçüde geri kazanamayacak olan kaynaklardır. Yenilenemez enerji kaynakları şunlardır:

- Kömür

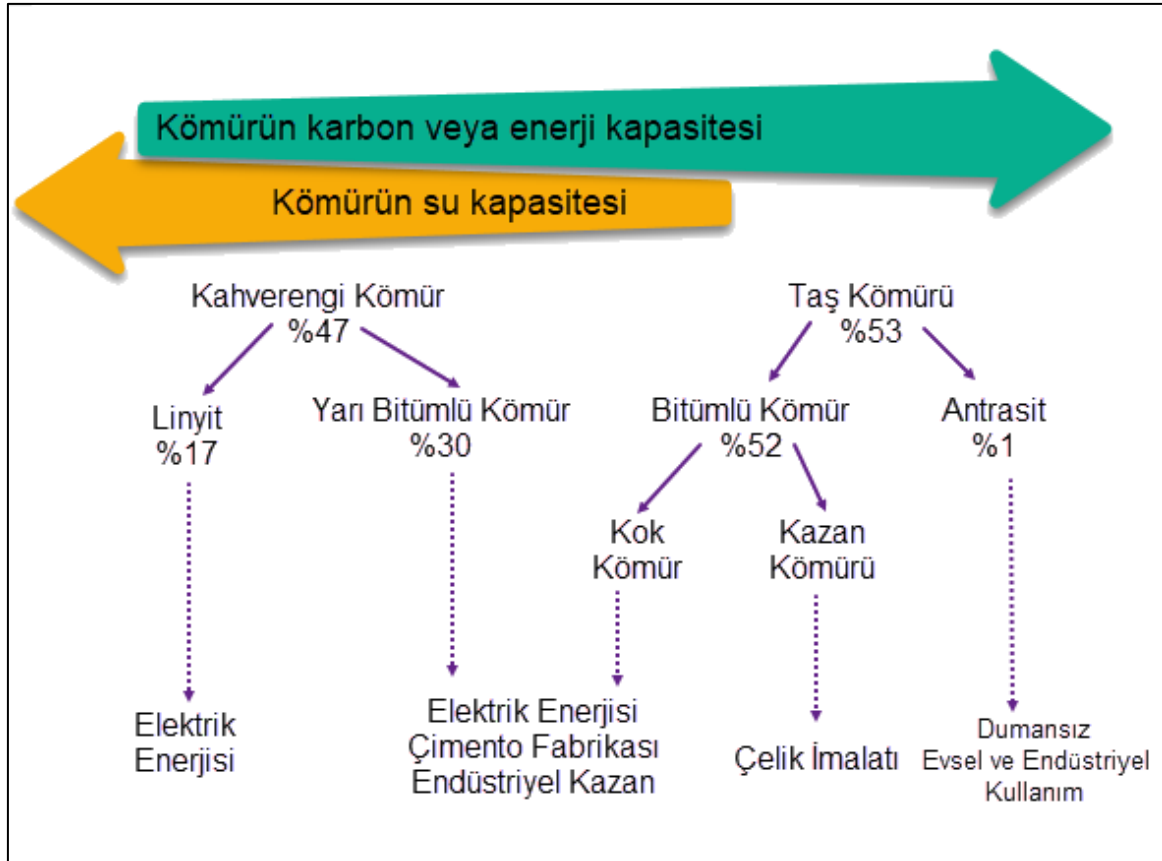
- Nükleer
- Petrol
- Doğal gaz

Kömür

Bir yakıt kaynağını güvenilir yapan etkenlerde, kaynağın güvenilir, kararlı, fazla miktarda ve ucuz olması gibi özelliklere bakılmaktadır. Kömürün dünya genelinde en bol rezerve sahip kaynak olması diğer yenilenemez enerji kaynaklarına göre kömürü birinci sıraya koymaktadır. Dünya çapında mevcut üretim oranları incelendiğinde en az 100 yıl süre yetecek kanıtlanmış kömür rezervi bulunmaktadır. Şekil 2.1'e bakıldığında Dünya'daki kömür rezervlerinin bir trilyon ton civarında olduğu görülmektedir. Buna karşılık, kanıtlanmış petrol rezervleri ortalama 50 yıl yetecek kadarken ve doğal gaz rezervleri ise mevcut üretim seviyelerinde yaklaşık 55 yıl yetecek düzeydedir [26,27]. Bu sebeple kömürden enerji elde edilmesinin artışı durumunda her ne kadar uzun yıllar enerjiye büyük destekler verebilecek bir potansiyel durumu olsa da tükenme ihtimalinin olması başka kaynakların üretimine geçişi şartlamaktadır.



Şekil 2.1. 2022 Yılı Dünya'da Hesaplanan Kömür Rezervi



Şekil 2.2. Kömür çeşitleri ve kullanım alanları [27]

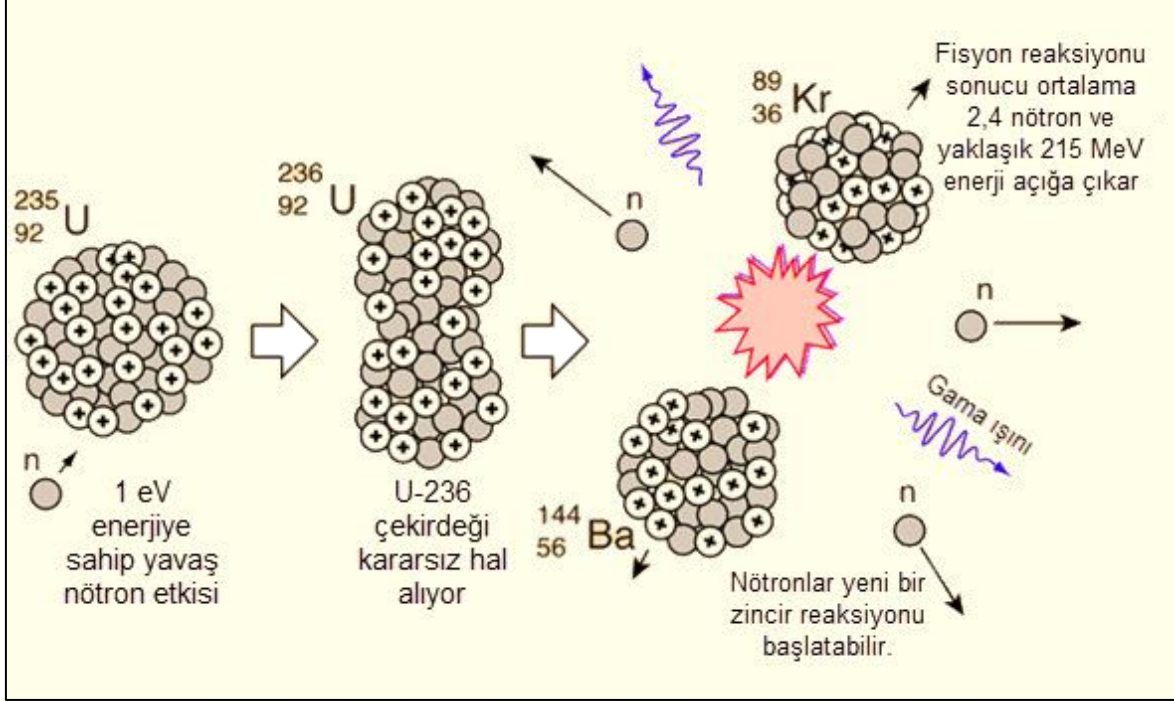
Nükleer

Nükleer enerji, bir atomun çekirdeğinde meydana gelen nükleer reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan enerji olarak bilinmektedir. Atom çekirdeğinde çok büyük miktarlarda enerji bulunmakta olup nükleer reaksiyonun oluşmasında bir atom çekirdeğinin başka bir atom çekirdeğine dönüşmesi, atom çekirdeklerinin parçalanmasıyla farklı küçük parçacıklara dönüşmesi ve en az iki atom çekirdeğinin bir araya gelerek yeni bir atom çekirdeği oluşturması durumları etkili olmaktadır. Nükleer enerjinin oluşumunun sağlanması için nükleer fisyon ve nükleer füzyon reaksiyonlarının doğal veya yapay yollarla meydana gelmesi gerekmektedir.

Nükleer fisyon

Yüksek molekül ağırlığına sahip olan çekirdeklerin iki veya daha fazla çekirdeğe bölünmesi nükleer fisyon olarak adlandırılır. Nükleer enerjinin en önemli elementlerinden birisi olarak

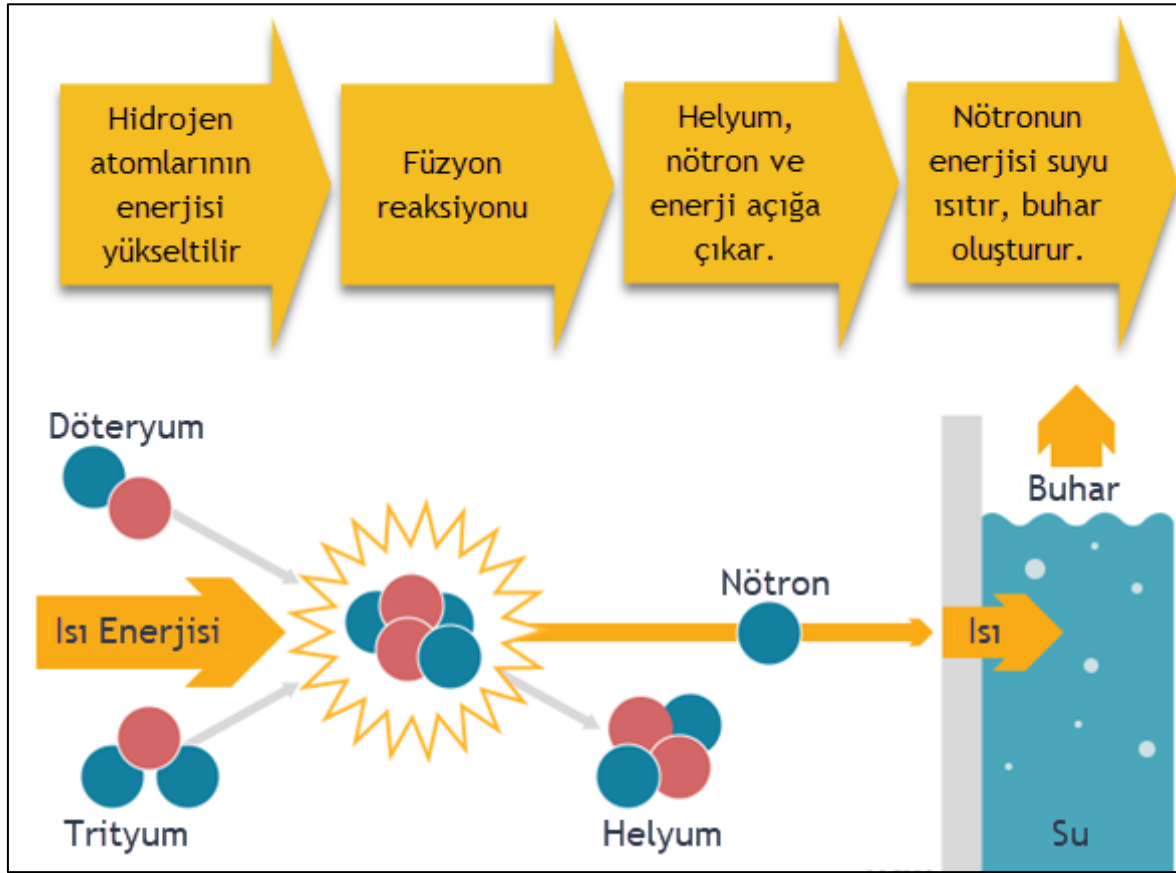
bilinen Uranyum-235'in fisyon reaksiyonu örnek olarak verildiğinde Şekil 2.3'teki gibi bir dönüşüm ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.3. Uranyum-235 elementinin fisyon reaksiyonu [28]

Uranyum-235'in her fisyon reaksiyonundan açığa çıkan en az bir nötron başka bir Uranyum-235 çekirdeğine çarparak yeni bir fisyon reaksiyonu başlatır ve bu durum zincirleme halinde devam eder. Bu zincirleme reaksiyonunun sorunsuz bir şekilde devam edebilmesi için en az bir nötronun başka bir çekirdeğe çarpması ve yavaşlatılmış nötronlarla etkin çarpışması gerekmektedir. Yavaş nötron hareketleri doğal olarak kontrol edilemezken dışarıdan bir etki ile meydana gelebilmektedir. Nükleer reaktörlerin nükleer fisyon üretmek için kullandığı yakıt, uranyum elementinin peletleri olup nükleer enerjinin eldesinde bu peletlerden faydalanılmaktadır. Fisyon reaksiyonlarının zincirleme reaksiyonları sonucunda ısı açığa çıkmakta ve fisyon reaksiyonu tarafından oluşturulan ısı, reaktörün soğutucusunu ısıtmaktadır. Nükleer fisyonla ısıtılan soğutucu buhar üreterek türbinleri harekete geçirmektedir. Türbinler, elektrik üreten jeneratörleri veya motorları çalıştırarak elektrik enerjisi üretimini sağlamaktadır. Türbinleri ve jeneratörleri çalıştıran buhar, nihayetinde geri dönüştürülerek kendi içerisinde çevrim oluşturmaktadır.

Nükleer füzyon



Şekil 2.4. Nükleer füzyon reaksiyonu örneği [29]

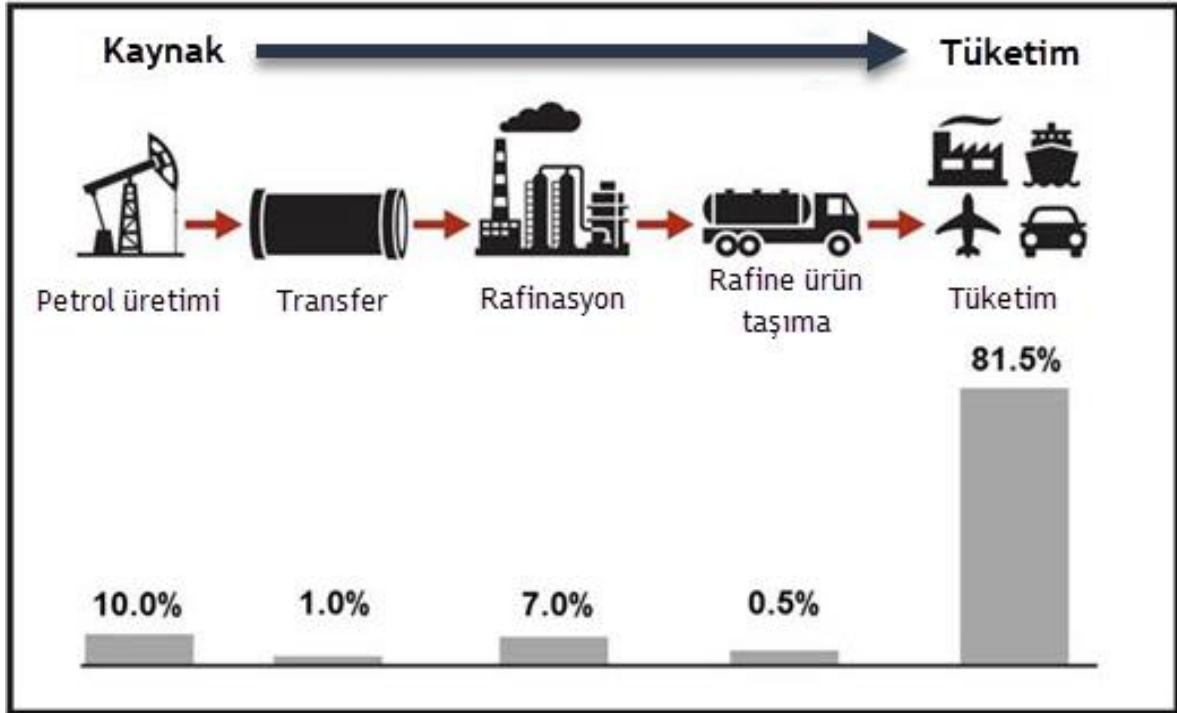
Nükleer füzyon, iki veya daha fazla hafif çekirdeğin daha ağır bir çekirdek oluşturmak için çarpıştığı bir reaksiyondur. Nükleer füzyon işlemi, özellikle hidrojen gibi düşük atom numarasına sahip elementlerde meydana gelmektedir. Nükleer fisyon gibi nükleer füzyon da büyük miktarda enerji üretmektedir. Şekil 4'te bir nükleer füzyon örneği görülmektedir. Bu reaksiyonun oluşmasında kullanılan döteryum sudan elde edilebilirken, trityum ise yer kabuğunda bulunan lityumdan üretilebilmektedir. Bu sebeple yakıt kaynağının tükenmesi milyonlarca yıl sürebilmektedir. Hatta bir kilogram füzyon yakıtının 10 milyon kilogram fosil yakıtla aynı miktarda enerji sağlayabildiği tespit edilmiştir. Şekil 2.4'te görüldüğü üzere, döteryum ve trityum birleştiğinde, bileşenleri bir helyum atomu ve hızlı bir nötron oluşturmak üzere birleşmektedir. Güneşin yapısında füzyon reaksiyonu görülmekte olup yaklaşık 15 milyon santigrat derece sıcaklık değerine sahip güneşin çekirdeği çok yüksek basınçla birleştiğinde, iki hidrojen, döteryum ve trityum izotopu birleşerek helyum oluşturmaktadır.

Nükleer enerji büyük avantajlara sahip olmasına karşın oluşturdukları atık yan ürünleri radyoaktif malzemelerdir. Bu kararsız atom çekirdeği yığınının bir arada olması çevre kirliliğinin yanı sıra, canlı organizmalarını etkileyebilmektedir. Bunun sonucunda yüksek toksisiteye sahip atıkların başta kanser olmak üzere canlı için tehlikeli hastalıklara sebep olabilmektedir. Bu sebeple nükleer enerji sonucu ortaya çıkan radyoaktif atıkların depolanması bu enerjinin kullanımındaki en önemli etkidir.

Petrol

Petrol, esas olarak hidrokarbonlardan doğal olarak oluşan sarı-siyah bir sıvı karışımı olarak tarif edilmektedir. Petrol adı genel bir adlandırma olup, hem doğal olarak oluşan işlenmemiş ham petrolü hem de rafine edilmiş ham petrolden oluşan petrol ürünlerini kapsamaktadır. Bir fosil yakıtı çeşidi olan petrol, çoğunluğu zooplankton ve alglerden oluşan büyük miktarlarda ölü organizmaların tortul kayaların altına gömülmesi ve bu organizmaların hem uzun süreli ısıya hem de basınca maruz kalmasıyla oluşmaktadır.

Petrol ürünlerinin oluşumu için ham petrol ekstrakte edildikten sonra ortaya çıkan yağ rafine edilmekte ve en kolay damıtma yoluyla doğrudan kullanım veya imalatta kullanım için çok sayıda ürüne ayrılmaktadır. Bu ürünlere örnek olarak benzin, dizel ve gaz yağı gibi yakıtlar; asfalt, plastik, böcek ilacı gibi kimyasallar verilebilmektedir. Görüldüğü üzere petrol, araçlara, ısıtma ünitelerine ve makinelere güç sağlamak için yakıt olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.5). Tüketicilere ulaşım, ısı, ışık ve plastik sağlamaktadır. Çıkarılması kolaydır, ancak yenilenemez, sınırlı bir enerji kaynağıdır.



Şekil 2.5. Petrolün işlenerek tüketiciye ulaşımı [30]

Petrol ürünlerinin ortaya çıkmasından kaynaklı olarak rafinasyon, yakma gibi işlemler sonucu büyük miktarlarda sera gazı atmosfere salınmakta bu da olumsuz çevresel faktörlere neden olmaktadır.

Petrolün artıları

- Kararlı enerji kaynağı olması,
- Kolayca çıkarılması,
- Kullanım çeşitliliğine sahip olması,
- Yüksek güç oranı içermesi,
- Kolay taşınabilmesidir.

Petrolün eksileri

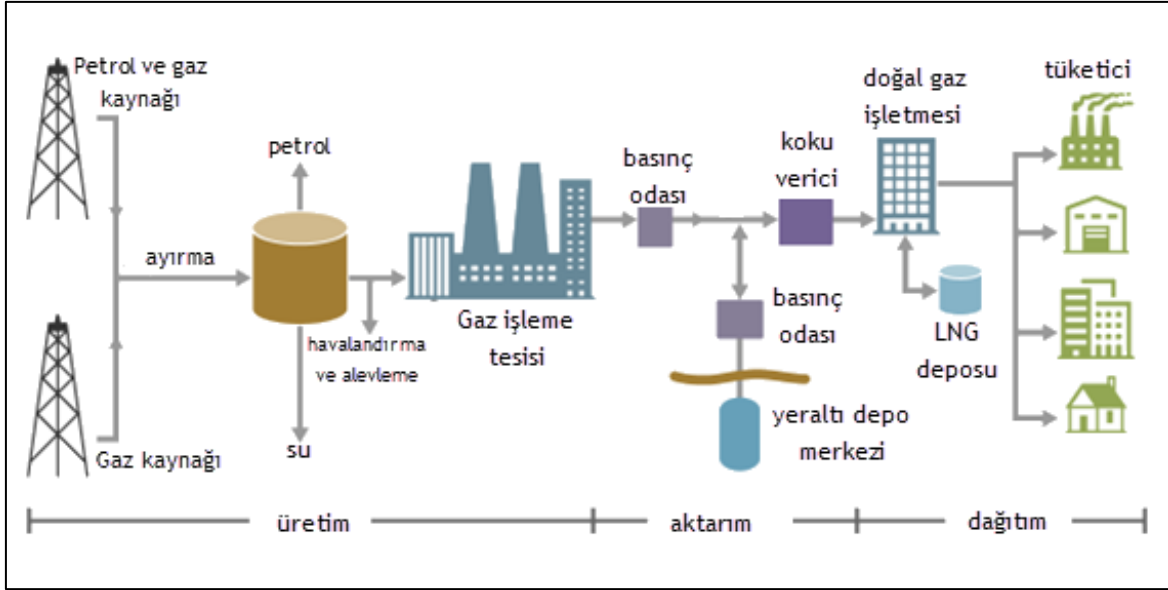
- Karbon emisyonlarının çevre için toksik olması,
- Taşımanın çevreye zarar verebilme ihtimalinin olması,
- Ekstraksiyon işlemi çevreye zararlı olmasıdır.

Doğalgaz

Bir fosil yakıt çeşidi olan doğal gaz, kömür ve petrol gibi milyonlarca yıl önce yaşamış bitki, hayvan ve mikroorganizmalardan oluşmaktadır. Ölü organizmalardan kaynaklı oluşan yüksek sıcaklık ve basınç etkisi ile organik maddedeki karbon bağlarının parçalanmakta ve moleküler düzeydeki bu parçalanma, kömür kökenli metan olarak bilinen termojenik metan yani doğal gaz üretimini sağlamaktadır. Bununla birlikte, doğal gazın petrol gibi derinlerde oluşması gerekmemektedir. Özellikle hayvanların, insanların bağırsaklarında ve Dünya yüzeyine yakın düşük oksijenli alanlarda yaşayan metanojen adı verilen küçük mikroorganizmalar tarafından da oluşturulabilmektedir [31]. Çöplükler metanojenlerin parçalanarak biyojenik metana dönüşen ürün oluşturmakta ve bu çöplüklerden enerji üretimi gündemdeki yerini korumaktadır.

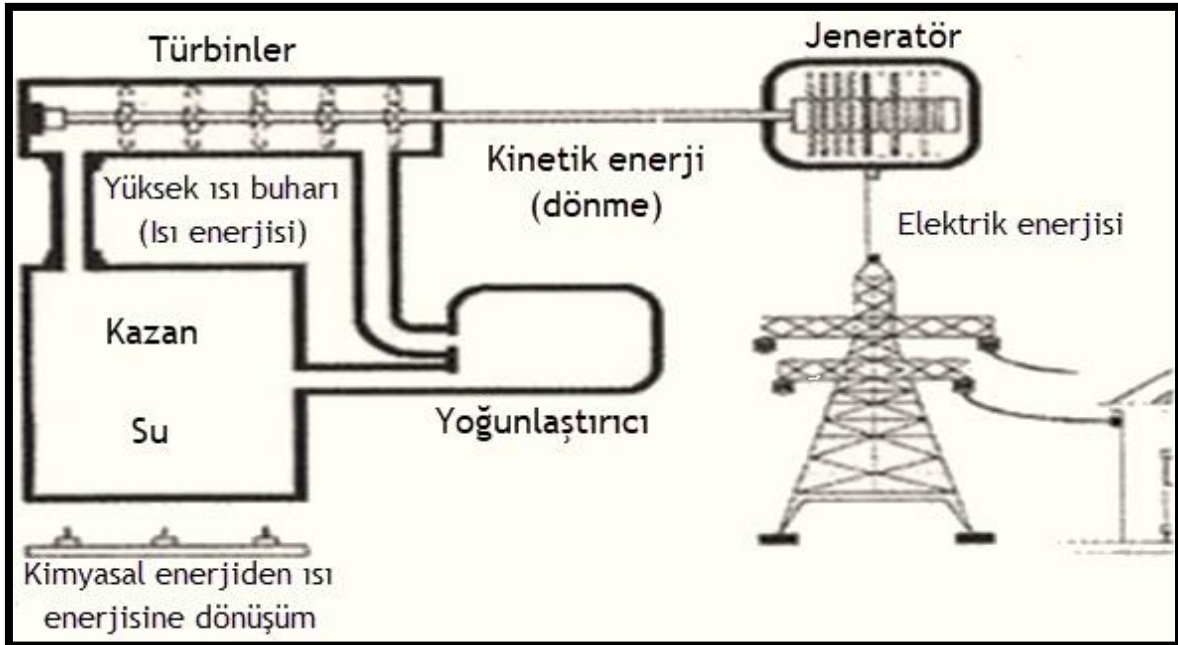
Doğal gazların kullanılmadan atmosfere saçılması ihtimali bulunmakta olup özellikle derinlerde yer alan doğal gazın atmosfere saçılmasını engelleyen tortul yapılı havzalar bu durumu engellemektedir. Böylece büyük doğal gaz rezervuarları tutulabilmektedir. Bu doğal gaz rezervuarlarına erişmek için, gazın kaçmasına ve hasat edilmesine izin vermek için kayaya bir delik açılmalıdır.

Doğal gaz veya ham petrol kaynaklarından doğrudan elde edilen doğal gaza ıslak doğal gaz denir, kuru gaz olarak bilinen ve enerji sanayisinde kullanılan doğal gaz sadece metan gazından oluşmakta olup ıslak gazda ise metanın yanı sıra etan, propan, butan ve pentan yapılı gazlar yer almaktadır aynı zamanda ıslak gazlar bu alkan yapısındaki gazlarla birlikte su buharı da içermektedir [32]. Islak gazlardan arınmış şekilde işlenen ve kuru gaz kalan kısım işleme tesislerine gönderilmektedir. İşlenmiş olan doğal gazda metanın yanı sıra bir miktar da etan yer alabilmektedir. Doğal gaz kokusuz bir gaz olduğundan dolayı gaz kaçaklarının tespit edilmesi adına borulardan gazla birlikte koku verici gazlar gönderilmekte ve doğal gaz boru hatlarıyla başta dağıtıcı şirketlere veya depolama alanlarına, sonrasında ise tüketicilere gönderilmektedir. Doğal gazın üretimi ve dağıtımı Şekil 2.6'da yer almaktadır.



Şekil 2.6. Doğal gazın üretim ve dağıtım şeması [33]

Doğal gazdan elektrik enerjisi üretebilmek için, özel tasarlanmış gaz türbinlerinin çalıştırılması gerekmektedir. Doğal gaz, gaz türbinlerini çalıştırmada buhar üretme teknolojisi kullanılarak buhar üretimi için kazanlarda yakıt olarak kullanılabilir. Bu çevrim sayesinde türbin jeneratörlerinde elektrik enerjisi üretimi sağlanacaktır. Şekil 2.7’de bu çevrim basamaklarıyla verilmektedir.



Şekil 2.7. Doğal Gazdan Elektrik Enerjisi Üretim Sistemi [32]

2.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynaklarında sürekli kendini yenileyebilme durumu bulunmaktadır. Başka bir ifadeyle, yenilenebilir enerji kaynakları ihtiyaçların önemli olduğu zamanlarda kapasitelerini geri kazanabilme özelliği gösterebilen kaynaklar olup uzun vadede sınırsız tedarik avantajına sahip olsa dahi herhangi bir anda kullanılabilirlikleri sınırlıdır.

Beş büyük yenilenebilir enerji kaynağı şunlardır:

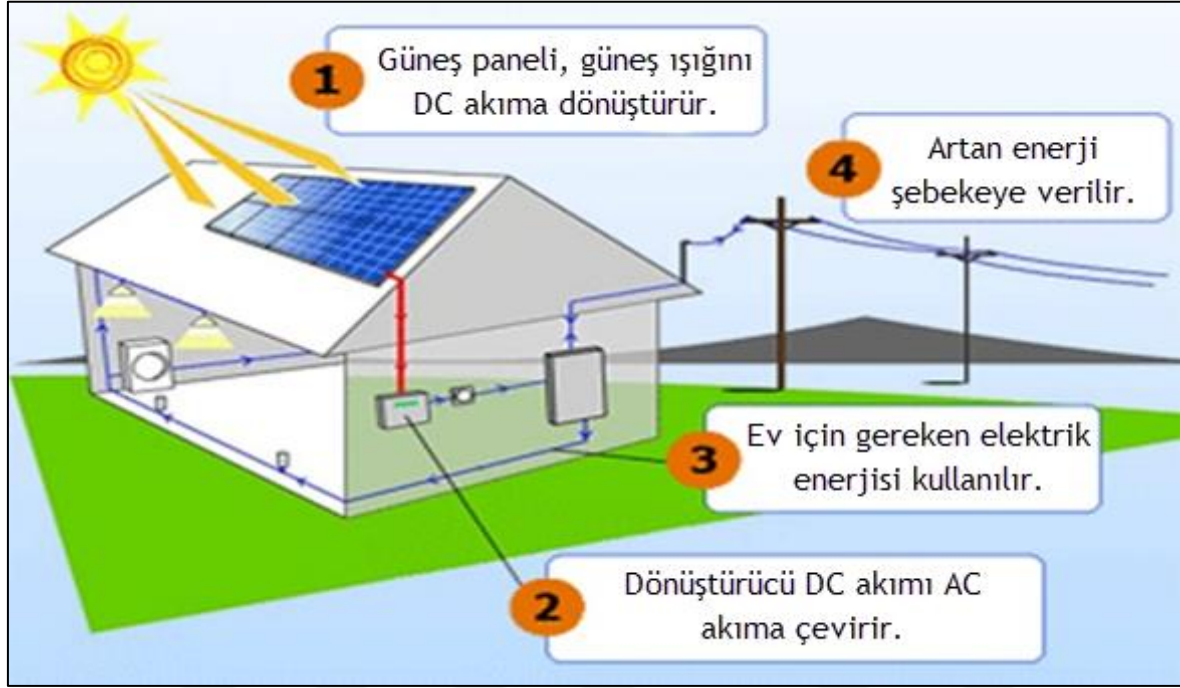
- Güneş Enerjisi
- Rüzgâr Enerjisi
- Hidroelektrik Enerji
- Biyokütle Enerji
- Jeotermal Enerji

Güneş enerjisi

Dünyadaki tüm canlı yaşamını etkileyen güneş ışığı, gezegenimizin en bol ve serbestçe kullanılabilen enerji kaynaklarından birisi olarak bilinmektedir. Ücretsiz ve sınırsız enerji kaynağı olan güneş enerjisi modern teknolojiyle birlikte elektrik üretiminde en önemli etkenlerden birisidir. Ancak güneş enerjisi kusursuz bir yenilenebilir enerji kaynağı gibi görünse de kullanabileceğimiz güneş enerjisi miktarı, coğrafi konumun yanı sıra günün saatine ve yılın mevsimine göre, yani gün ışığı, bulut ve kötü hava saatlerinin sayısı verileriyle değişmektedir.

Genellikle güneş panelleri olarak bilinen alüminyum çerçevelerde düzenlenmektedir. Güneş panelleri, gün boyunca güneş ışığını doğru akım kullanarak elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik hücrelerden oluşmaktadır. Sanayi ve ev elektriği kullanımında doğru akım değil de alternatif akım kullanıldığı için güneş panellerinden elde edilen doğru akımı alternatif akıma çeviren inverterler de bu sistemde yer almaktadır. Ev veya sanayi elektriğinin kullanabilmek için elektrik panosuna sürekli enerji gönderimi yapılabilir. Gün ışığı bittiğinde elektrik enerjisinin kullanımına devam edebilmek için ise enerji depolama sistemleri kurulmaktadır. Güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretimi çevrimi Şekil 2.8'de

verilmektedir. Güneş paneli sistemleri genelde bir binanın kaplamasına, çatı kiremitlerine veya camına entegre edilebilirken verimsiz topraklarda bulunan arsa, hafif eğimli dağ gibi yerlere de kurulabilmektedir.



Şekil 2.8. Güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmesi [34]

Güneş enerjisinin avantajları

- Güneş enerjisi sadece enerji tüketimi için sürdürülebilir değil, aynı zamanda süresiz olarak yenilenebilir bir kaynaktır.
- Güneş enerjisinden elektrik üretmenin yanında su ısıtma veya ısınma için kullanılabilir.
- Enerji üretim süreci sırasında veya sonrasında havayı kirletici herhangi bir madde üretmemektedir.
- Güneş panellerinin bina veya otopark çatıları üzerine yerleştirilme durumu bulunduğu için yer kaplama açısından da diğer kaynaklara göre avantajlıdır.
- Enerji sistemleri içerisinde süreç boyunca hiç ses çıkarmamaktadır.
- Satın alındığında ilk yıllarda pahalı olabilirken sonraki yıllarda ekonomik olarak tasarruf sağlayabilecektir.

Güneş enerjisinin dezavantajları

- Bazen dünya yüzeyine ulaşan güneş ışığı miktarı sınırlıdır, bu nedenle her zaman üretim sağlanamayabilmekte olup sistem kurulan yerlerin iklim şartlarının da göz önünde bulundurulması gerekmektedir [35].
- Fotovoltaik hücreler çok fazla kirliliğe sahip bir alana yerleştirilirse kirlilik kaynaklı güneş ışınlarının yetersiz gelmesi, parlamaması hücrelerin verimliliğini düşürebilmektedir [35].
- Fotovoltaik hücrelerin çatı vs gibi ayrıca yer kaplamayan alanlara yerleştirileceği gibi daha yüksek enerjiye ihtiyaç olması durumunda ek alanlara ihtiyaç duyulacaktır. Bunun için ise geniş arazilere ihtiyaç bulunmaktadır.

Rüzgar enerjisi

Rüzgar basit tabirde hareket halindeki hava olarak tanımlanmaktadır. Rüzgar oluşumu, dünya yüzeyinin güneş tarafından homojen olmayan bir şekilde ısıtılmasından kaynaklanmaktadır. Dünyanın yüzeyinde kara, çöl, su ve orman gibi farklı alanlar mevcut olduğu için her yüzeyim güneş ışınını absorplaması farklı olmaktadır. Rüzgar enerjisi dünyada en hızlı gelişmekte olan enerji kaynaklarından birisi olup yenilenemez kaynaklara oranla daha temiz ve ucuz bir sistemdir.

Rüzgarı oluşturan kaynaklar;

- Vadi Esintileri,
- Dağ Esintileri,
- Deniz Esintileri,
- Kara Esintileri,
- Küresel Rüzgarlar,
- Yerel rüzgarlar

olarak bilinmektedir.

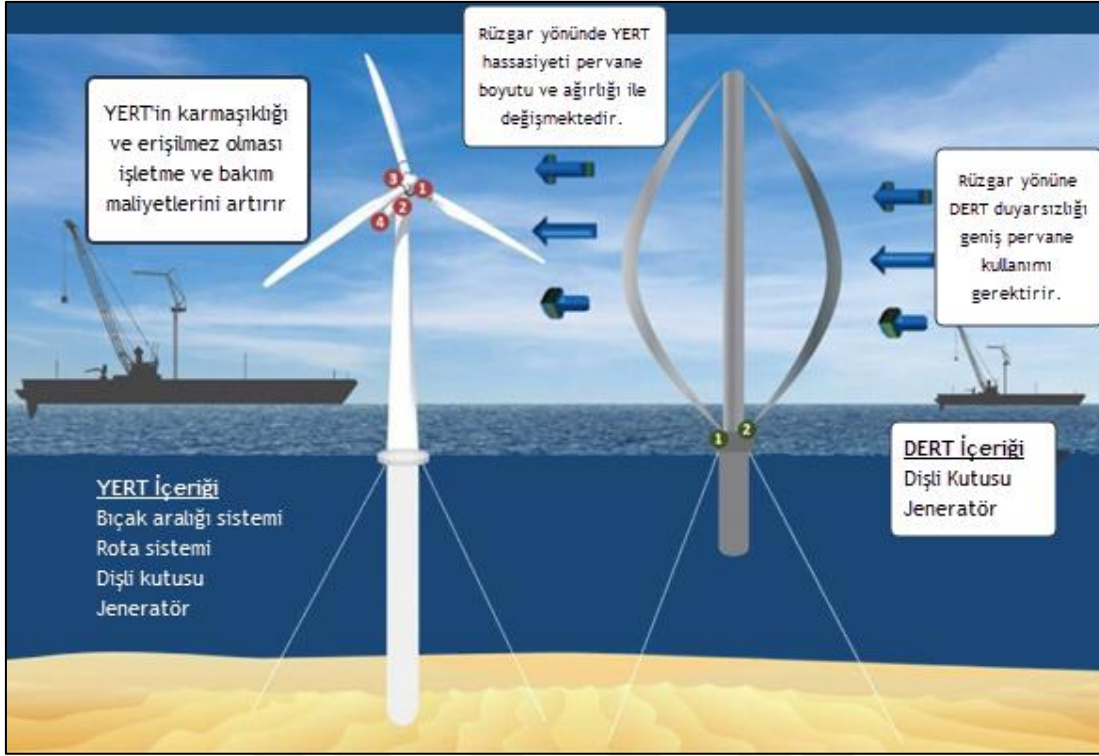
Rüzgar enerjisi teknolojisinde üç çeşit sistemden faydalanılmaktadır. Bunlar yatay eksenli türbin, dikey eksenli türbin ve geleneksel yel değirmenleridir.

Yatay eksenli rüzgar türbini

Yatay eksenli rüzgar türbinleri günümüzde kullanılan en yaygın rüzgar türbini tasarımları olup rüzgara karşı veya rüzgar yönüne konumlandırılabilen aerodinamik kanatlar kullanılmaktadır. Genel olarak iki veya üç parçalı kanat yapısına sahiptir. Modern yapılı olan bu türbinler bir uçağın uçuş şekline benzer bir şekilde, her bir kanadını döndürmek için aerodinamik kaldırma kuvvetini kullanılmaktadır. Rüzgar oluşumu sırasında hava akımı kanadın hem üst kısmından hem de alt kısmından dolaşmaktadır. Böylece kanat yapısının eğri olmasından kaynaklı olarak üst kısmı ile alt kısmı arasında hava şiddetinde farklılık olacak ve oluşan basınç farkı sayesinde dönme sağlanmakta ve elektrik enerjisi üretimi bu yolla sağlanacaktır [36].

Dikey eksenli rüzgar türbini

Dikey eksenli rüzgar türbinleri dikey olarak düzenlenmiş ana rotor miline sahip olup zemine dik olan bir dönme eksenine ile tasarlanmış olan rüzgar türbinleridir. Bu türbinin kullanımındaki temel avantaj, enerji elde edilmesinde türbinin rüzgara doğru yönlendirilmesine gerek olmamasıdır. Özellikle rüzgar yönünün oldukça değişken olduğu sahalarda bu türbinin kullanımı bir avantajdır. Bu sebeple bu türbinler açık deniz ve yüksek rakımlı yerler gibi rüzgarların daha güçlü ve daha sabit olduğu alanlarda tercih edilmektedir [36].



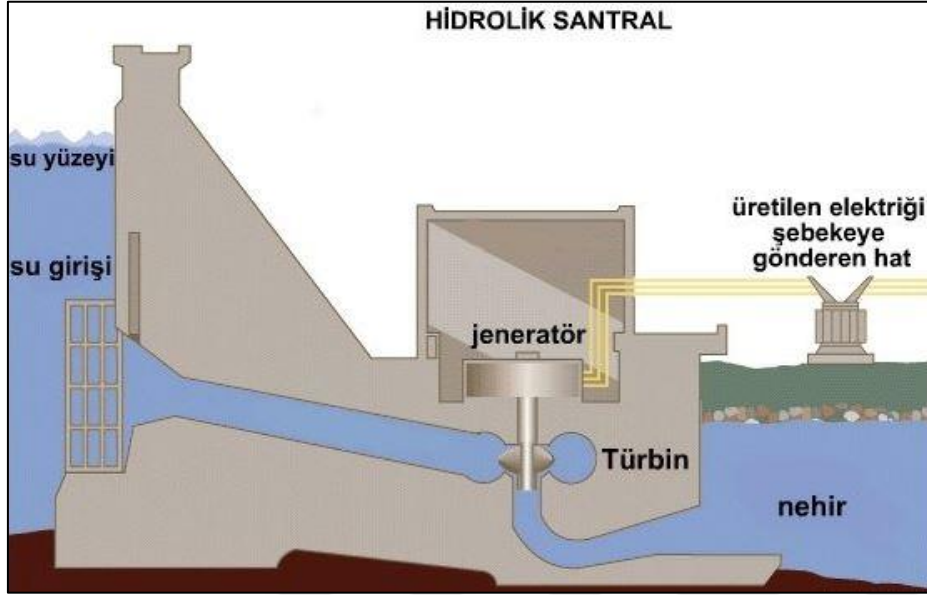
Şekil 2.9. Yatay Eksenli (YERT) ve dikey eksenli rüzgar türbininin (DERT) çalışma prensibi [37]

Hidroelektrik enerji

Hidroelektrik enerjiden elektrik üretebilmek için suyun hareketinden faydalanılmaktadır. Hareket halindeki suyun (nehir, çay, şelale vs) gücünü kullanan bir enerji biçimidir. Hidroelektrik enerji sisteminin doğru çalışabilmesi için genellikle yapay bir göl veya bir nehir üzerine baraj yapılarak büyük bir rezervuar oluşturulması gerekmektedir. Hidroelektrik santrallerde rezervuar yanında bu rezervuardan ne kadar suyun aktığını kontrol etmek için bir valf düzeneği bulunmaktadır. Barajdaki su valf sistemi bulunan tünellerden geçirilirken bu tünellerden akan suyun enerjisi türbinlerin dönmesine neden olmaktadır. Böylece türbinler jeneratörleri hareket ettirmeye başlayacak ve elektrik santrali elektrik üretmek için türbin kanatlarını döndüreceklerdir. Bu sayede elektrik enerjisi üretilerek ilgili müşterilere dağıtımını sağlanacaktır.

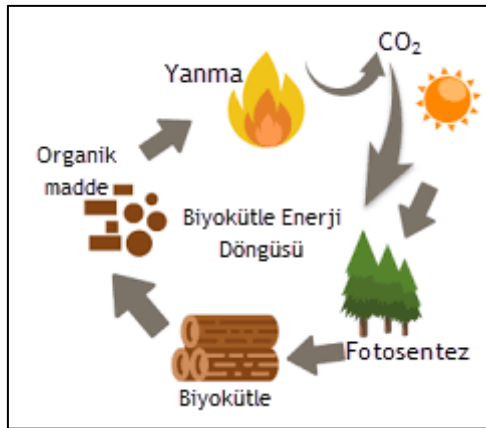
Hidroelektrik enerjisi dünyada en yaygın kullanılan yenilenebilir elektrik kaynağıdır. Çin en büyük hidroelektrik üreticisidir. Dünyadaki en büyük hidroelektrik enerji üreticileri arasında başta Çin olmak üzere, Amerika Birleşik Devletleri, Kanada, Brezilya, Rusya ve Hindistan bulunmaktadır [38]. Elektrik üretimi bakımından dünyanın en büyük hidroelektrik barajı

Çin'in Yangtze Nehri'ni tutan Three Gorges Barajı olup bu baraj, 2335 metre uzunluğunda ve 185 metre yüksekliğindedir. Barajın ürettiği güç miktarı ise 22500 megawatt olarak tespit edilmiştir.



Resim 2.1. Hidroelektrik sistemin basit bir görünüşü [39]

Biyokütle enerjisi



Şekil 2.10. Biyokütle enerji elde edilme yöntemi ve çevrimi [40]

Biyokütle, bitkiler ve hayvanlar gibi canlı organizmalardan ortaya çıkmış olan organik malzemelerden oluşmuştur. Enerji üretmede kullanılacak olan en yaygın biyokütle materyalleri bitkiler, odun ve organik atıklar olup bu malzemeler biyokütle hammaddeleridir.

Biyokütle enerjinin oluşumunda etkili olan en önemli etken güneşten elde edilen enerjinin kullanılmasıdır. Bitkiler, fotosentez yoluyla güneş enerjisini absorplamakta ve girenler kısmında yer alan karbondioksit ve suyu ürünler kısmında güneş enerjisini kullanarak besinlere dönüştürmektedir. Bu organizmalardan kaynaklı olarak gelen enerji, doğrudan ve dolaylı yollarla kullanılabilen, enerjiye dönüştürülebilmektedir. Biyokütlenin termal enerjisinden faydalanmak için doğrudan yakma işlemi gerçekleştirilebilmekte, doğrudan elektriğe dönüştürülebilmekte veya dolaylı yoldan biyoyakıtta dönüştürülebilmektedir.

Termal Dönüştürme

Biyokütle, termal dönüşümle yakılabilmektedir. Termal dönüşüm, belediye katı atıkları ve kağıt/kereste fabrikalarından gelen artıklar gibi ham maddelerden oluşan biyokütle besleme stoğunun yakılması, kurutulması veya stabilize edilmesi için ısıtılmasını içermektedir.

Doğrudan ateşleme, birlikte ateşleme, piroliz, gazlaştırma ve anaerobik ayrışma yoluyla farklı enerji türleri oluşturulur [41].

Doğrudan ateşleme ve birlikte ateşleme için doğrudan yakma işleminin ardından ateşleme işlemi sırasında üretilen buhar, bir jeneratörü döndüren ve elektrik üreten bir türbine güç sağlayan bir mekanizmada kullanılmaktadır.

Piroliz, hedef biyokütlenin ısıtılmasıyla ilgilenmektedir. Piroliz sırasında, hedef biyokütle oksijensiz ortamda 200-300°C'ye kadar ısıtılmaktadır. Bu işlem sırasında doğrudan yanma olayı gerçekleşmezken hedef biyokütlenin kimyasal olarak değişimi önem arz etmektedir.

Biyokütlenin gazlaştırma yoluyla doğrudan enerjiye dönüştürülebilmesi için bir biyokütle besleme stoğunun kontrollü olarak oksijenli ortamda 700°C'nin üzerindeki sıcaklık değerlerine kadar ısıtılması bir nevi kalsinasyonu sonucu organik moleküllerin parçalanarak sentez gazı ve cüruf üretmesi gerekmektedir. Bu işlem sonucu ortaya çıkan sentez gazı hidrojen ve karbon monoksitin bir karışımıdır. Gazlaştırma işlemi sırasında sentez gazının tüm safsızlıklardan temizlenmesi gerekmektedir. Temiz sentez gazı, ısı veya elektrik eldesi için yakılabilmekte, aynı zamanda biyoyakıtlara, kimyasallara ve gübrelere dönüştürülebilmektedir [42]. Ürün olarak ortaya çıkan cüruf ise amorf yapılı bir sıvı olup çimento veya asfalt yapmak için kullanılabilir.

Anaerobik ayrışma ise oksijensiz ortamda bakteriler gibi mikroorganizmaların materyali parçaladığı süreçtir. Anaerobik bir ortamda, biyokütle bozularak doğal gazın ana kaynağı olan metan gazı üretmektedir. Değerli bir enerji kaynağı olan metan gazı enerjinin hemen her alanında kullanılabilir.

Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, yer kabuğunun çekirdeğinden elde edilen yenilenebilir enerji çeşididir. Dünyanın oluşumu sırasında meydana gelen enerji ile radyoaktif bozunmalardan kaynaklı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu süreçte açığa çıkan termal enerji, yer kabuğunun merkezindeki kayalarda ve sıvılarda depolanmaktadır. Bu sayede yerkabuğundaki kaya ve suyun sıcaklığı 370°C civarlarına çıkabilmektedir.

Jeotermal enerjinin iki adet kullanım yeri bulunmakta olup bunlar jeotermal enerji santrali ve jeotermal ısı pompasıdır. Jeotermal enerji santralinin çalışma prensibinde dikkat edilen ilk nokta yeraltının dip noktalarından yüksek basınç altında sıcak su pompalanmasıdır. Sıcak su yüzeye ulaştığı anda basıncı düşmektedir. Yüzeye ulaşan su, bir jeneratör yardımıyla elektrik üreten bir türbini döndürerek buhar oluşturmaktadır. Ortaya çıkan buharın soğuması ve yoğunlaşması sonucu enjeksiyon kuyuları aracılığıyla toprağa geri gönderilmekte ve ısıtma işlemi tekrarlanarak yeni bir çevrim oluşturulmaktadır. Bu çevrim genelinde çalışan ve kuru buhar, flaş buhar ve ikili çevrim sistemlerini kullanan üç tür jeotermal enerji santrali bulunmaktadır [43]. Jeotermal ısı pompası ise genellikle evler, yüzme havuzları, endüstri ve daha fazlası için ısıtma sistemi olarak kullanılmaktadır.

Jeotermal sistemlerin avantajları

- Jeotermal enerji, kömür ve diğer fosil yakıtlar gibi geleneksel yakıt kaynaklarına oranla daha çok çevre dostu olup karbon ayak izi oldukça düşüktür.
- Dünyamızın güneş tarafından yok edilene kadar yenilenebilir özellikte bir kaynaktır ve tüm yıl boyunca iklim fark etmeksizin kullanılabilir.
- Jeotermal sistemler, ısıtma veya soğutma için geleneksel sistemlere göre %25 ila %50 daha az elektrik kullanmaktadır.
- Jeotermal sistemlerde sadece birkaç hareketli parça bulunmasından dolayı, bu

sistemlerinin ömrü oldukça yüksektir.

- Jeotermal enerji, güneş ve rüzgar gibi diğer enerji kaynakları gibi değişken olmadığı için hesaplanması kolay ve doğruluğu yüksektir.

Jeotermal sistemlerin dezavantajları

- Jeotermal enerjinin en büyük dezavantajı, yerine göre üretilebilir olmasıdır. Yer kabuğunun her bölgesinde üretim sağlanamamakta yalnızca bu kaynakların maliyet-fayda oranına göre hesaplanarak oluşturulmaktadır.
- Jeotermal enerji depremleri tetikleme riskini taşımaktadır.
- Enerji sisteminin kurulması ve işletilmesinde maliyet şu zamanlarda yüksektir, sistem uzun yıllar sonucu kendini amorti edebilmektedir.

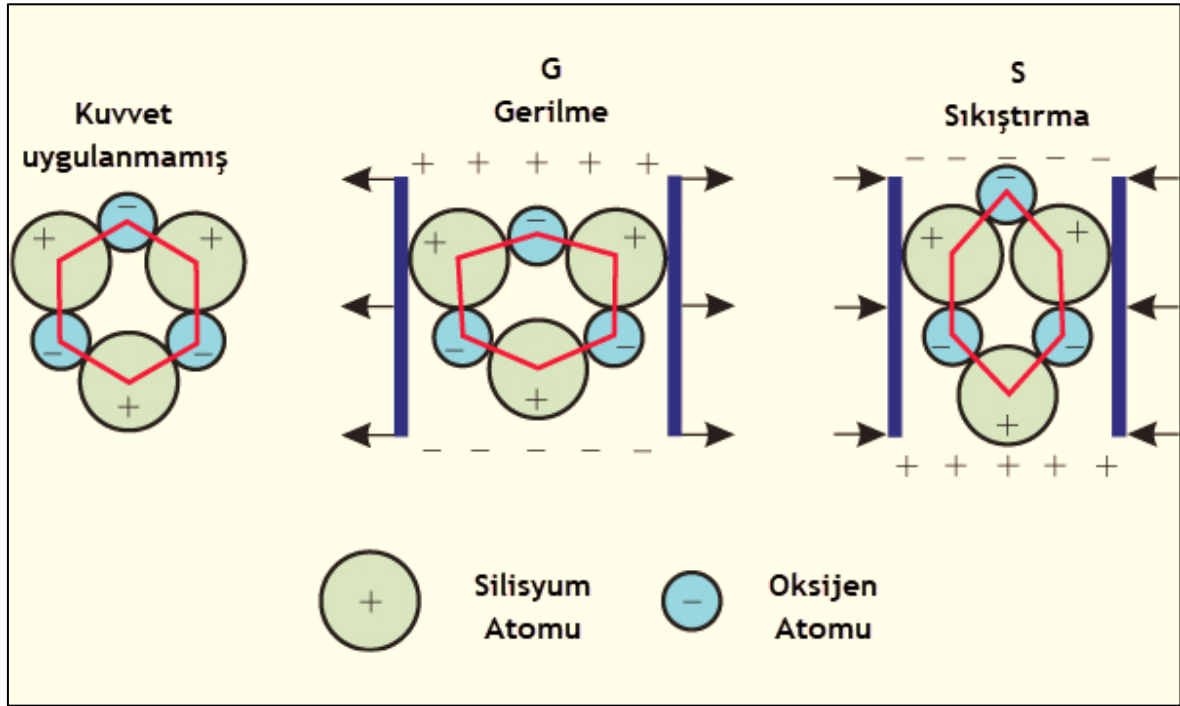
2.2. Ücretsiz Enerji Sistemleri

Enerji kaynaklarını etkin kullanmanın önemli olmasının yanı sıra bu kaynaklardaki atık ısıdan faydalanma veya başka tür enerjileri dönüştürerek kullanmada etkili olan ücretsiz enerji sistemleri, ülkelerin gündem maddelerinden olan enerjinin verimliliğini sağlama açısından önem arz etmektedir. Ücretsiz enerji sistemlerinde yenilenebilir kaynakların yanı sıra;

- Piezoelektrik Sistemler,
- Piroelektrik Sistemler,
- Triboelektrik Sistemler,
- Ferroelektrik Sistemler,
- Fleksoelektrik Sistemler,
- Termiyonik Sistemler,
- Fotoelektrik Sistemler,
- Yakıt Hücreleri,
- Termoelektrik Sistemler

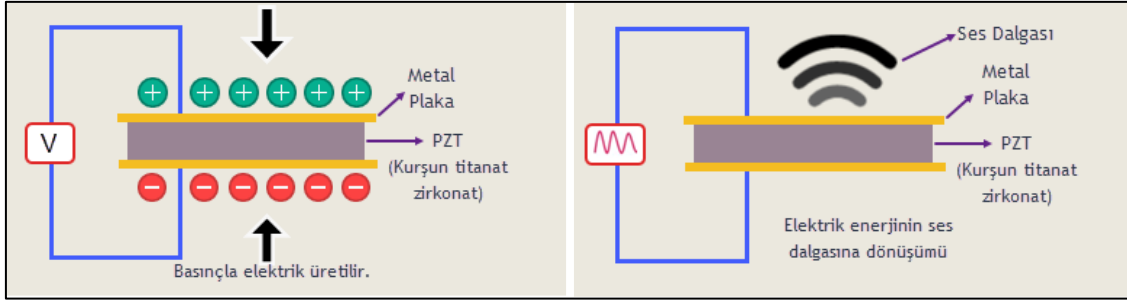
yer almaktadır.

2.2.1. Piezoelektrik sistemler



Şekil 2.11. Piezoelektrik etkinin çalışma prensibi [44]

Piezoelektrik kelimesindeki “piezo” kelimesinin anlamı “sıkıştırmak, bastırmak” anlamına gelen Yunanca “piezein” kelimesinden türemiştir. Böylece piezoelektrik kelimesinin manası sıkıştırma veya basınç yoluyla elektrik enerjisi elde edilmesi şeklinde yorumlanmaktadır. Bir piezoelektrik malzeme örneği olan kuvars saatlerden hoparlörlere ve mikrofonlara kadar birçok günlük elektronik cihazda bulunmaktadır. Kısacası piezoelektrik, mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için kristalleri kullanma işlemidir veya tam tersi olarak elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürmeyi sağlamaktadır. Doğrudan piezoelektrik etkide malzemenin sıkıştırılması veya basınç yaptırılması gerekmekte olup bu etkiyi oluşturmak için iki metal plaka arasında piezoelektrik malzeme yerleştirilmiştir [45]. Bu süreçte malzeme mükemmel dengededir ve elektrik akımı iletmemektedir. Sonrasında metal plakalar tarafından malzemeye mekanik stres uygulanarak düzenli elektriksel yükler düzensiz hale bürünecektir. Kristal yüzün her iki tarafında da aşırı negatif ve pozitif yükler birikecek ve bu yüklerin bir devreden geçirilmesi sonucu voltaj üretilecek, yani mekanik stres etkisiyle elektrik üretimi sağlanacaktır. Ters piezoelektrik etki olarak adlandırılan yöntemde ise bir piezoelektrik malzemeyi küçültmek veya genişletmek için elektrik voltajı uygulanmaktadır [45]. Böylece elektrik enerjisi mekanik enerjiye dönüştürülecektir.



Şekil 2.12. (a) piezoelektrik etki, (b) Ters piezoelektrik etki

Demir, bakır, sodyum gibi çoğu kristal yapı simetrik bir birim hücreye sahiptir ve düzenli kristal yapıları nedeniyle bu elementler piezoelektrik olarak etkin hale gelememektedir [46]. Başka bir deyişle piezoelektrik malzemeleri oluşturmada kristal yapılar etkin olmasına rağmen her kristal yapı bu düzeneği oluşturmada etkin değildir. Piezoelektrik özellik gösteren kristallerdeki yapılar simetrik değildir, ancak yine de herhangi bir mekanik etki olmadan nötr yük dengesinde bulunurlar. Ancak, bir piezoelektrik kristale mekanik basınç uygulandığında yapı deforme olacak, atomlar etrafa itilerek ve ani elektrik akımı iletebilen bir sisteme dönüşecektir. Aynı piezoelektrik kristali alarak ona bir elektrik akımı uygulandığında ise kristal genişleyerek ve büzülerek, elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürecektir.

Hem sentetik yollarla üretilen hem de kendi doğal yapısı ve özelliği sayesinde mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen çeşitli piezoelektrik malzemeler bulunmaktadır. Elektronik cihazlarda kullanılan en iyi bilinen ve ilk piezoelektrik malzeme olan ve kendi doğal yapısından dolayı bu özelliği gösteren kuvars kristali bunun en önemli örneklerinden birisidir. Doğal olarak oluşan diğer piezoelektrik malzemeler arasında şeker kamışı, Rochelle tuzu, turmalin ve kemik gibi yapılar yer almaktadır [47].



Resim 2.2. Doğal piezoelektrik malzemeler

Piezoelektrik teknolojisi dikkat çekmeye başladığında, kuvarşın performansına rakip olacak malzemeler üreilmeye başlanmıştır. PZT olarak bilinen ve kurşun zirkonyum titanat kompleks yapılı bileşiminden meydana gelen piezoelektrik malzemenin kuvarşla aynı miktarda mekanik etki yapıldığında daha fazla voltaj ürettiği tespit edilmiştir [48]. Günümüzde ultrasonik sensörlerde PZT'ler kullanılmaktadır. Baryum titanat yine bilim insanları tarafından PZT üretimi sonrasında keşfedilen ve uzun ömürlü dayanıklılığı ile bilinen seramik bir piezoelektrik malzemedir. Bir başka üretilen piezoelektrik malzeme ise lityum niyobat olup bu malzeme baryum titanata benzer performans gösteren bir seramik malzemedir [49].

Piezoelektrik özellik içeren elektronik malzemeler

Hoparlör

Hoparlörler, yüksek kaliteli ses içeren çalar saatler ve diğer küçük mekanik cihazlar gibi cihazlara güç sağlamak için piezoelektrik özelliği kullanılmaktadır. Piezoelektrik seramik malzemelerdeki ters piezoelektrik özellikten faydalanılarak cihaza bağlı piezoelektrik seramik malzemeye voltaj uygulanmaktadır. Uygulanan voltaj ile elektrik enerjisi mekanik enerjiye dönüştürülmüş ve böylece voltaj sinyali ses dalgalarına dönüşmüş olmaktadır.

Sensörler

Piezoelektrik özellikli sensörler; mikrofon, bazı gitarlar ve tıbbi görüntüleme ekipmanları gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, piezoelektrik kuvvet sensörleri, piezoelektrik kristal üzerine bir kuvvet uygulandığında analog voltaj sinyalleri üretmek için tasarlanmış düşük empedanslı voltaj kuvvet sensörleridir ve anlık ölçümlerde piezoelektrik etki sonucu ölçüm yapabilmektedir.

Çakmak

Piezoelektrik etkinin günümüzde en çok kullanılan malzemelerinden biri olan çakmaktır. Çakmağın düğmesine basarak veya çevirerek çakmaktaşı olarak bilinen piezoelektrik malzemenin anlık mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmesi sonucu çakmak gazı ile bu anlık elektrik birleşerek alev oluşturmaktadır.

Motor

Piezoelektrik kristaller, bir motorun hareketi gibi hassas doğruluk gerektiren uygulamalar için önem arz etmektedir. Bu cihazlarda, piezoelektrik malzeme bir elektrik sinyali olarak daha sonra seramik bir plakayı hareket ettirmeye zorlamak için anlık mekanik enerjiye dönüştürmektedir.

Aktüatörler

Aktüatör örneklerinde mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi ile hız ölçer, sigorta, pikap kartuşu ve titreşimli algılayıcılar gibi malzemelerde kullanım mümkün olmaktadır. Bu örneklerde elektrik enerjinin mekanik enerjisine dönüştürülmesi ile valf, ses dönüştürücüleri, ultrasonik temizleyiciler, mikro pompalar gibi cihazlarda ise ters piezoelektrik etkiden faydalanılmaktadır.

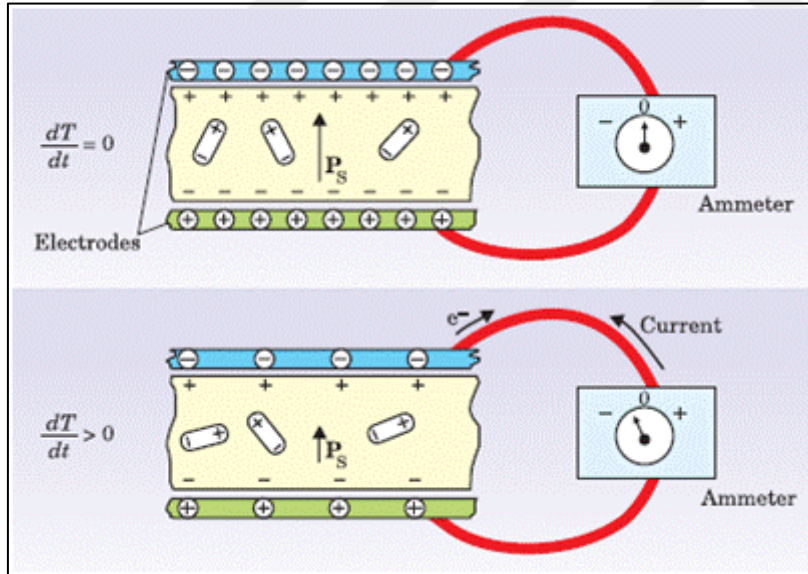
2.2.2. Piroelektrik sistemler

Piroelektrik özellik, belirli malzemelerin ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında geçici bir voltaj üretme yeteneği olarak açıklanmaktadır. Sıcaklıktaki değişiklik, kristal yapı içindeki

atomların dizilişlerini hafifçe değiştirmektedir. Bu durum malzemenin polarizasyonunun değişimine neden olmaktadır. Piroelektrik kristaller sabit bir sıcaklıkta tutulduğunda, polarizasyon kristalin içinden ve çevresinden iletim yoluyla kristalin yüzeyine ulaşan serbest yük taşıyıcıları tarafından nötrlendiğinden dolayı kendini göstermemektedir. Ancak kristalin sıcaklığı yükseltildiğinde veya düşürüldüğünde kalıcı polarizasyon değişerek kendini piroelektrik etki olarak göstermektedir [50]. Piroelektrik malzemeler;

- Düşük güç tüketimine,
- Düşük maliyete,
- Yüksek sağlamlığa,
- Herhangi bir lojistik destek gereksiniminin olmamasına,
- Ortam sıcaklığında çalışmasına,

sahip olduğu için diğer malzemelere göre önemli düzeyde avantaj sağlamaktadır.



Şekil 2.13. Piroelektrik etki oluşum mekanizması [51]

Piroelektrik sensörler

Piroelektrik sensörler, piroelektrik etki ile doğrudan elektrik sinyali üreterek elektronik devrelere entegrasyonu kolaylaştırmaktadır. Piroelektrik kristaller, 1960'lı yıllardan beri termal kızılötesi (IR) dedektörlerde kullanılmaktadır. 1980'lerin sonlarından bu yana,

piroelektrikler ayrıca ince filmler şeklinde araştırılmış ve mikro-işlenmiş yapılara entegre edilmiştir. Piroelektrik sensörler, yangın alarmlarında, hırsız dedektörlerinde, gaz analizlerinde, lazer ışını karakterizasyonunda, termal görüntüleme sistemlerinde kullanılmaktadır. Anlık etki sağlayan bir malzeme olduğu için anlık sinyal alınabilecek uygulamalarda kullanımı mümkün olmaktadır.

Piroelektrik özellik gösteren malzemeler

Piroelektrik etki ilk olarak doğal yapı olan turmalin mineralinde tespit edilmiştir. Bu etki doğal yapılardan kemik ve tendonda da bulunmaktadır [52]. Sentetik olarak üretilen ilk piroelektrik malzeme, yarıiletken özelliğine de sahip olan galyum nitür (GaN)dür. Galyum nitürün yanı sıra, sezyum nitrat (CsNO₃), poliviniliden florür (PVDF) ve kobalt ftalosiyenin (CoPc) yapılarından elde edilmiş ince film yapıları piroelektrik malzemeler üretilmiştir. Bu malzemelere ek olarak lityum tantalat (LiTaO₃) bileşiği piroelektrik füzyon olarak adlandırılan küçük ölçekli nükleer füzyon oluşturmak için kullanılmıştır. Bu füzyon reaksiyonu oluşumunda, lityum tantalat kristaline büyük bir sıcaklık farkı uygulanarak ve döteryum çekirdeği demeti hedefe doğru hızlandırılarak helyum-3 ve nötron oluşumu sağlanmıştır [53]. Son zamanlarda, tümleşik devre yarıiletken malzeme üretiminde standart bir malzeme olan katkılı hafniyum oksitte (HfO₂) piroelektrik ve piezoelektrik özellikler keşfedilmiştir [54].

2.2.3. Triboelektrik sistemler

Triboelektrik kelimesindeki “tribo” yunanca dilinde “sürtünme” anlamına gelmekte olup triboelektrik etki ise belirli özelliğe sahip olan malzemelerin birbiri ile temas ettikten sonra sürtünmeleri sonucu elektriksel olarak yüklenmeleri ile ortaya çıkan etkidir [55]. Bu etki plastik bir kalem ile kol üzerindeki tüyler arasındaki temas veya bir tarağın saça sürtülmesi gibi statik elektrik üretmektedir. Bu etkide belli bir sürtünme sürecinden sonra bağlı atomların bir kısmı fazladan elektron alma eğilimi gösterirken, bazılarının da elektronları verme eğilimi vardır, böylece yüzeylerde triboelektrik yükler üretilmektedir.

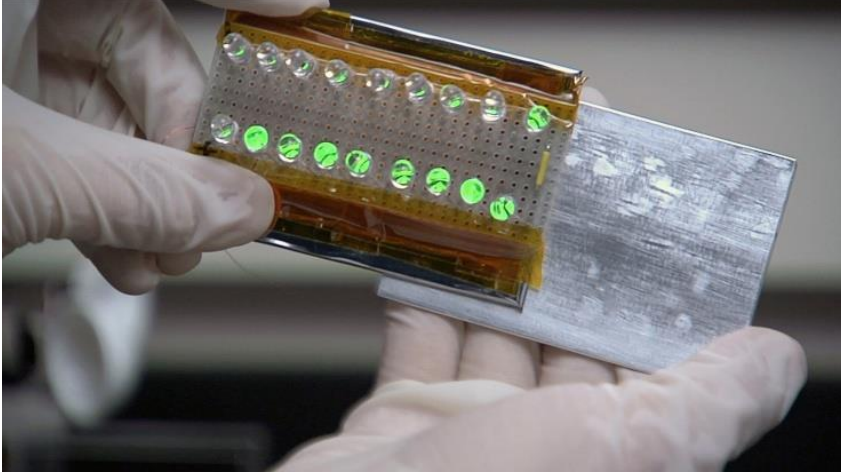
Triboelektrik nanojeneratörler

Triboelektrik etki kullanarak statik elektrik üretmek için Van de Graaff jeneratörü örnek olarak verilebilmektedir. Basit bir Van de Graaff jeneratörü, biri küçük çaplı ve içi boş metal küre ile diğeri daha büyük çaplı ve içeriğinde iki adet motorlu silindir yapıya sahip bir kauçuk kayış ile çevrelenmiş bir sistem üzerinde metal küre birbiri ile bağlantılı şekilde yerleştirilmiştir. Bu içerikte yer alan kayış yalıtkan özellikte olup iletken metal kürelere sürekli yük taşımakta ve bu yükler sayesinde iletken kürelerin dışında yükler birikmektedir. Yüzeyde biriken yük miktarı ne kadar fazla ise elektrik potansiyeli de o kadar fazla olmaktadır [56].



Resim 2.3. (a) ,Triboelektrik etki düzeneği (b) Triboelektrik etkinin bir sonucu

Van de Graaff jeneratörünün yanı sıra küçük ölçekli mekanik enerjiyi toplayan bir triboelektrik nanojeneratörler mekanik temaslar nedeniyle üretilen triboelektrikliği toplar [57]. Triboelektrik nanojeneratörlerin keşfi, kendi kendine çalışan sistemler oluşturmak için mekanik enerjiyi elektrığe dönüştürme alanında önemli bir adım olmuştur. Triboelektrik nanojeneratörler insan hareketi, yürüme, titreşim, mekanik tetikleme, dönen lastik, rüzgar, akan su vb. gibi günlük hayatımızda mevcut olan ancak boşa harcanan her türlü mekanik enerjiyi toplamak için uygulanabilmektedir [58,59].



Resim 2.4. Triboelektrik özellikten elektrik üretimi

Triboelektrik nanogeneratörlerin avantajları

Triboelektrik nanogeneratörler;

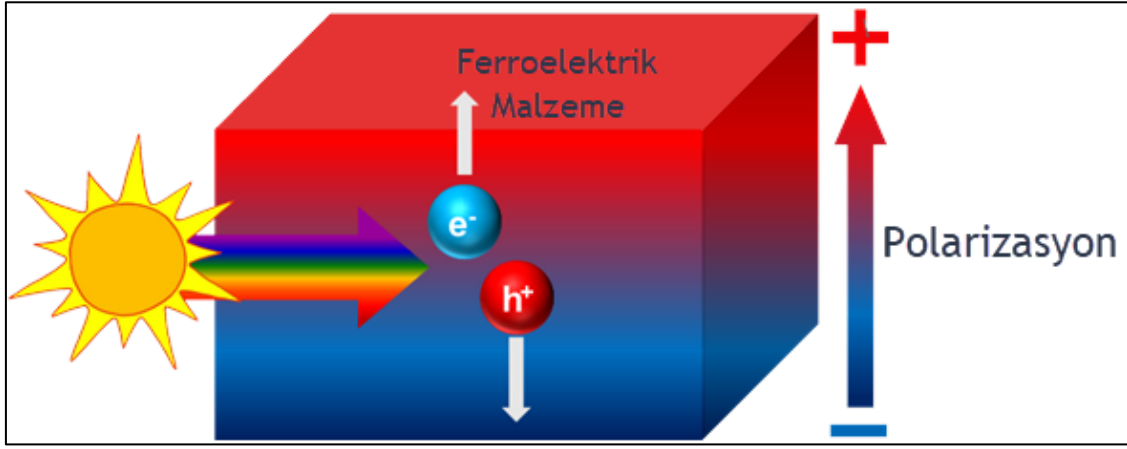
- Hafif olmaları,
- Boyutlarının küçük olması,
- Esnek olmaları,
- Alternatif ürün seçeneği olması,
- Tasarımlarının kullanıma uygun olması,
- Düşük frekanslarda dahi yüksek performanslı olmaları

sayesinde önemli özelliklere sahip olmaktadır.

2.2.4. Ferroelektrik sistemler

Ferroelektrik etki, kendiliğinden elektrik polarizasyonuna sahip malzemelerde görülebilen bir özelliktir ve bu malzemelerde görülen elektriksiz polarizasyona ters yönde elektrik alanı uygulanması durumunda piroelektrik etkisi göstermektedir [60]. Ferroelektrik malzemeler, ilk olarak 1921'de Joseph Valasek tarafından Rochelle tuzu üzerinde keşfedilmiştir. Adında “ferro” kelimesinin bulunmasından demir içerikli bir malzeme olması gerektiği gibi anlaşılabilir. Ancak, çoğu ferroelektrik malzemenin demir içermemesine rağmen, “ferro” öneki bu özelliği tanımlamak için kullanılmıştır. Ferroelektrik malzemeler, elektrik

alanı kaldırıldığında bile polarizasyonu koruyabilmektedir.



Şekil 2.14. Fotoelektrik malzemelerde enerji dönüşüm mekanizması [61]

Ferroelektrik Malzemelerin Uygulamaları

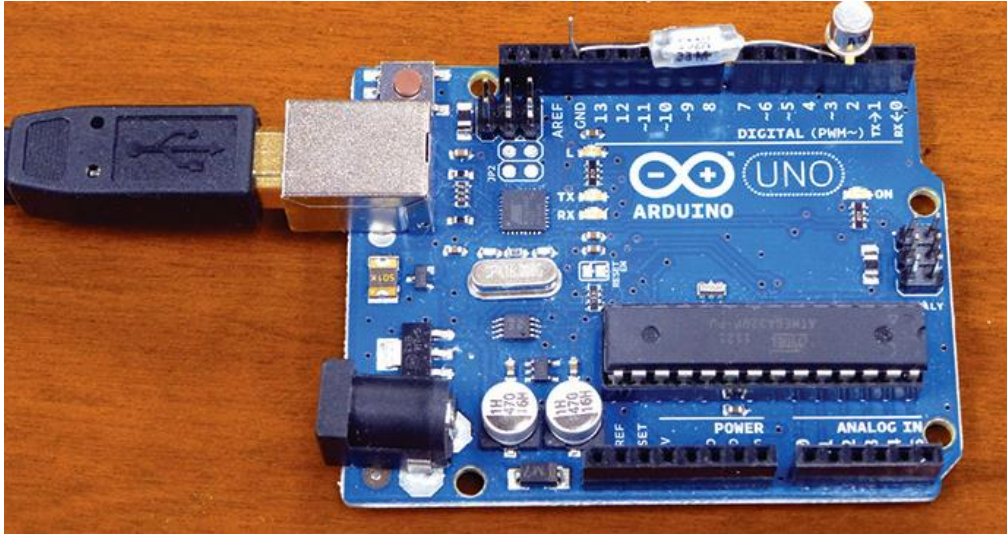
- Ferroelektrik malzemelerin polarizasyon etkisi sayesinde, genellikle kapasitesi ayarlanabilir kapasitörler yapılabilmektedir. Ferroelektrik etkiye sahip olan bir kapasitör, sandviç şeklindeki bir çift elektrottan oluşmaktadır. Aynı zamanda bu avantajlarla birlikte küçük boyutlu olarak üretilebilmektedir.
- Ferroelektrik malzemelerin kendiliğinden kaynaklı polarizasyonu sayesinde bilgisayarlar ve RFID kartlarında kullanılabilir.
- Ferroelektrik malzemeler piezoelektrik ve piroelektrik özellik göstermektedir. Piezoelektrik ve piroelektrik özelliğin beraber olması sayesinde ferroelektrik malzemeler sensör uygulamalarında çok kullanışlı olmaktadır.
- Ferroelektrik polarizasyona sahip kapasitörler aynı zamanda bir enerji toplayıcı olarak da işlev görebilmektedir.

Bilinen Ferroelektrik Malzemeler

Ferroelektrik malzemeler, kendiliğinden elektriksel polarizasyonları nedeniyle çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ferroelektrik malzemelerin aşağıdakiler gibi birçok uygulaması vardır [62]:

- Termistörler
- Osilatörler
- Uçucu olmayan bellek
- Filtreler
- Kapasitörler
- Işık deflektörleri
- Elektro-optik malzemeler
- Modülörler
- Piezoelektrik/Piroelektrik sistemler
- Ekranlar

Ferroelektrik kapasitörler bu özellikleri sayesinde tıbbi ultrason makinelerinde, kızılötesi kameralarında, titreşim, yangın vb. sensörlerde ve dizel motorlardaki yakıt enjektörlerinde kullanılmaktadır.

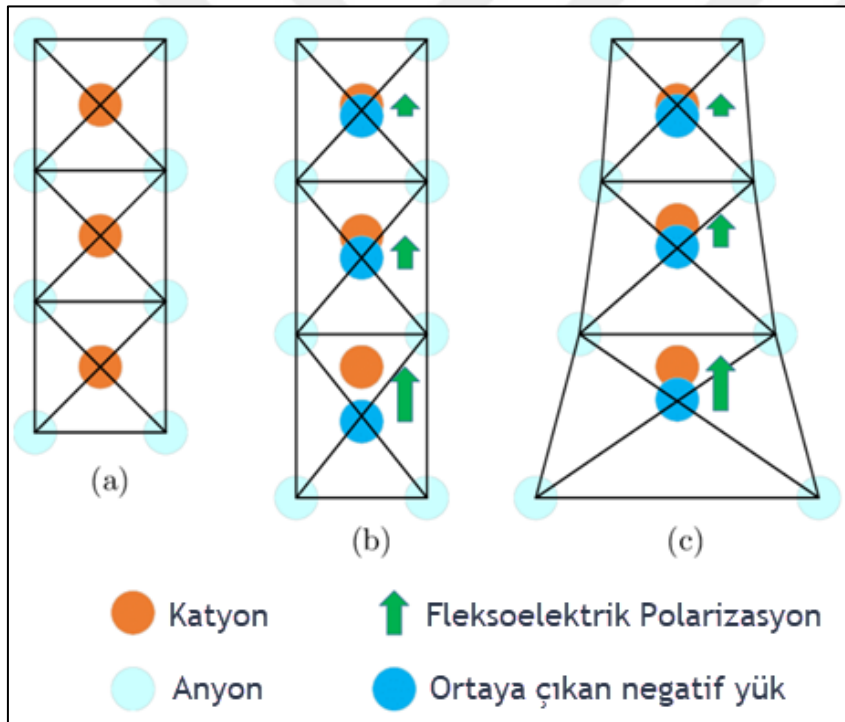


Resim 2.5. Ferroelektrik kapasitör örneği

2.2.5. Fleksoelektrik sistemler

Fleksoelektrik etki, malzemenin gerinme değişimi sonucu ortaya çıkan elektrik polarizasyonunu veya elektrik alanı ile gerinme değişimini tanımlamaktadır. Fleksoelektrik özellik homojen olmayan gerinme durumunda elektriksel olarak polarize olan bir dielektrik malzemedir. Fleksoelektrik malzemelerde piezoelektrik malzemeler gibi malzemede

mekanik bir değişim mevcuttur, ancak piezoelektrik malzemelerde tek tip polarizasyon durumu bulunmaktayken fleksoelektrik malzemelerde noktasal değişen polarizasyon durumu bulunmaktadır [63,64]. Şekil 2.15(a)'da görüldüğü üzere birim hücreye tek yönlü gerilim uygulandığında, negatif ve pozitif yüklerin merkezlerinin birbiriyle çakıştığı görülmektedir. Bu durumda net polarizasyon sıfır olacaktır, ancak Şekil 2.15(b)'deki gibi negatif ve pozitif yükün merkezlerinin yer değiştirmesine etki edecek bir gerilimde simetrik bir durum olmadığından net polarizasyon oluşacaktır. Piezoelektrik etki ise yalnızca merkezi simetrik olmayan malzemelerde görülmektedir. Bu malzemelerde, pozitif ve negatif yüklerin ağırlık merkezleri çakışmaz, bu durum hali hazırda bir kutuplaşmaya neden olmaktadır. 1964 yılında Kogan ilk olarak homojen olmayan deformasyonla simetrik bir kristalde fleksoelektrik malzemenin keşfini yapmıştır.



Şekil 2.15. Fleksoelektrik malzemelerin oluşum mekanizması [65]

Fleksoelektrik Malzemelerin Avantajları ve Dezavantajları

- Hafif ve ucuz malzemelerden elde edilebilmektedir.
- Fleksoelektrik malzemeler simetri grubunun merkezsiz olup olmaması önemli değildir. Bu durum, fleksoelektrik etkinin tüm katı malzemelerde bulunan bir özellik olmasına olanak sağlamaktadır. Bu nedenle fleksoelektrik malzemeler, kurşun bazlı piezoelektrik

malzemelere kıyasla daha çevre dostu olabilecek özelliklere sahiptir.

- Piezoelektrikliğin aksine, fleksoelektrik malzemelerin işlevselliği polarizasyona bağlı değildir. Bu benzersiz özellik, düzenli performansla uzun vadeli uygulamalarda fleksoelektrik malzemeleri ön plana çıkarmaktadır.
- Fleksoelektrik malzemeler geniş sıcaklık aralıklarında çalışmamaktadır.

2.2.6. Termiyonik sistemler

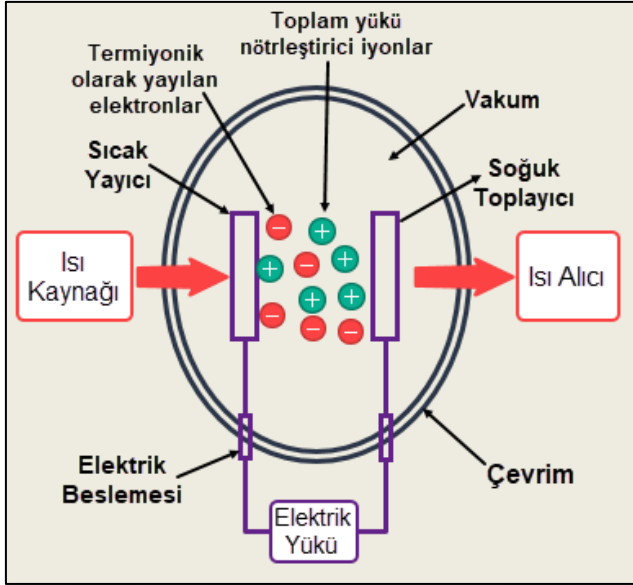
Termiyonik etki veya termiyonik emisyon, metale ısı enerjisi uygulandığında metal yüzeyinden elektronların yayılması olayı olarak tanımlanmaktadır. Termiyonik kelimesi termal (ısı) ve iyon kelimelerinden oluşur. Termiyonik sistemler, ısıyı başka bir enerji biçimine dönüştürmek yerine termiyonik emisyon kullanarak doğrudan elektriğe dönüştürmektedir [66]. Termiyonik güç dönüştürücüler iki adet elektrot içermektedir. Bunlardan biri, termiyonik elektron yayıcı özelliğe sahip olan ve kızgın hale gelmek için yeterince yüksek bir sıcaklığa yükseltilebilen elektrottur. Bu kızgınlaştırma sonucu yayılan elektronları aldığından dolayı toplayıcı olarak adlandırılan diğer elektrot ise daha düşük bir sıcaklıkta çalıştırılmaktadır. Elektrotlar arasında yer alan boşluk kısımda ya havasız ortam ya da düşük basınçla buhar veya gaz karışımı bulunmaktadır. Elektronları serbest bırakmak için sağlanan termal enerjinin bir kısmı doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülürken, termal enerjinin bir kısmı toplayıcıyı ısıtmaktadır [66]. Termiyonik dönüştürücüler, hareketli parçası olmayan sistemlerdir.

Termiyonik emisyon hızına etki eden etmenler

Termiyonik emisyon hızına;

- Isıtılan metalin sıcaklığı,
- Isıtılmış metalin yüzey alanı,
- Metal türleri,
- Metal yüzeyine kaplama yapılması,

gibi etmenler etki etmektedir.



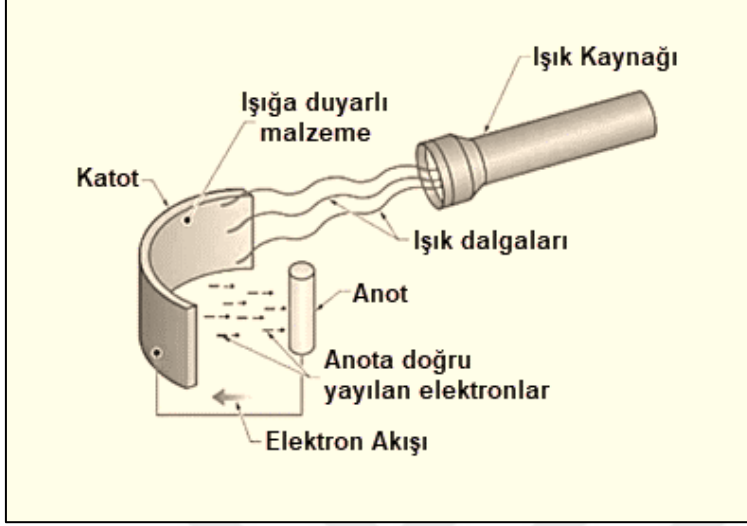
Şekil 2.16. Termiyonik dönüştürücünün çalışma prensibi

2.2.7. Fotoelektrik sistemler

Bir ışık kaynağı (güneşimiz gibi) tarafından oluşturulan ışık parçacıkları olarak bilinen fotonlardan oluşmaktadır. Bu fotonlar bir fotoelektrik hücreye çarptığında elektronları serbest bırakmaktadır. Bu özelliğe sahip olan sezyum, kadmiyum, selenyum, kurşun sülfür, bakır oksit ve gümüş oksit gibi bazı maddeler ışığa maruz kaldıklarında elektron yaymaktadır. Fotoelektrik etki, ışık enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesidir, yani ışık fotonları emildiği ve fotoelektrik akımı üretildiği için optik enerji elektrik enerjisine dönüştürülmektedir [67].

Bu etki ilk olarak, modern radyonun mucidi Heinrich Hertz tarafından 1887'de keşfedilmiştir. Hertz, yaptığı bir deneyde bir gedik bölgesinin ultraviyole ışıkla aydınlatılması sonucu bu gedikten bir kıvılcım sıçradığını tespit etmiştir. Fotoelektrik etki, Hertz'den sonra Wilhelm Hallwachs tarafından daha da geliştirilmiştir [68]. Hallwachs, ultraviyole ışığının negatif yüklü bir metal plaka üzerine düştüğünde plakanın yükünü kaybettiğini tespit etmiştir. J. J. Thomson ise ultraviyole ışığın metal yüzeye düşmesi durumunda elektron emisyonunu gözlemlemiş ve ışık enerjisi tarafından serbest bırakılan bir elektron olduğunu anlamıştır [68]. 1905'te Albert Einstein, ayrı enerji türlerinde taşınan ışık enerjisinin bir sonucu olarak fotoelektrik etkiden elde edilen deneysel verileri açıklayan

bir makale yayınlamıştır [69]. 1914'te Robert Millikan'ın deneyi Einstein'ın fotoelektrik etki için yayınladığı bu yasayı doğrulamıştır [69].

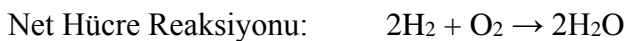
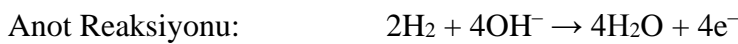


Şekil 2.17. Fotoelektrik enerjinin elektrik enerjiye dönüşümü

2.2.8. Yakıt hücreleri

Yakıt hücreleri, hidrojen veya diğer yakıtların kimyasal enerjisini kullanarak temiz ve verimli bir şekilde elektrik enerjisi üretmektedir. Yakıt hücresinde kullanılan yakıt hidrojen ise, enerji dönüşümü sonucunda ortaya elektrik, su ve ısı açığa çıkacaktır. Yakıt hücreleri, çok çeşitli yakıt ve hammadde kullanabilmektedir. Bu tür sistemler elektrik santrali kadar büyük ve bir dizüstü bilgisayar kadar küçük sistemler için dahi kullanılabilme kapasitesine sahiptir.

Yakıt hücreleri batarya, pil gibi çalışmaktadır, ancak tükenmemekte veya yeniden şarj edilmeleri gerekmemektedir. Yakıt sağlandığı sürece elektrik ve ısı üretmektedir. Yakıt hücresinde anot olarak hidrojen ve katot olarak oksijen karbon elektrotlar aracılığıyla derişik bir sodyum hidroksit çözeltisine yerleştirilmektedir [70]. Hücre reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Yukarıda belirtilen elektrokimyasal reaksiyonun hızı oldukça düşük olup reaksiyonu hızlandırmaya katkı sağlayan platin veya paladyum gibi katalizörler yardımıyla bu sorun ortadan kalkmaktadır. Bu tür yakıt pillerinin elektrik üretimindeki verimi genel olarak %70'lere yakın olduğu bilinmektedir. Yakıt hücreleri, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine doğrudan dönüştürülmesini sağladığı için verimi diğer sistemlere oranla oldukça yüksek olmaktadır [71].

Yakıt hücresinin avantajları

- Yakıt sağlanmaya devam edilmesi durumunda enerji üretimi devam etmektedir, yeniden şarj gerektirmemektedir.
- Giriş yakıtı olarak hidrojen tercih edildiğinde reaksiyon sonucu ürün olarak su ve enerji açığa çıkmaktadır. Herhangi bir sera gazı veya karbon salımlı gazlar açığa çıkmamakta olup toksik bir ürün oluşmamaktadır.
- Yakıt hücrelerinde kimyasal enerjiden doğrudan elektrik enerjisine dönüşüm mümkün olduğundan yüksek verim sağlamaktadır.
- Yakıt pillerinin çalışma süreci tehlikeli değildir ve herhangi bir sağlık sorununa yol açmamaktadır.
- Bir yakıt hücresinin herhangi bir hareketli parçası bulunmamaktadır, bu nedenle gürültüsüzdürler.

Yakıt hücresinin dezavantajları

- Yakıt pilleri hem sistem açısından hem de kullanılan depolama düzenekleri açısından güncel olarak pahalıdır.
- Yakıt hücrelerinin depolanması meşakkatlidir, çünkü hücrelerde kullanılan yakıtın muhafazası için belirli bir sıcaklık ve basınç seviyesi gerekmektedir.
- Yakıt hücrelerinin dayanıklılıkları yeterli değildir.
- Yakıt hücrelerinin ortalama ömrü güncel koşullarda çok yüksek değildir.

Yakıt hücresi çeşitleri

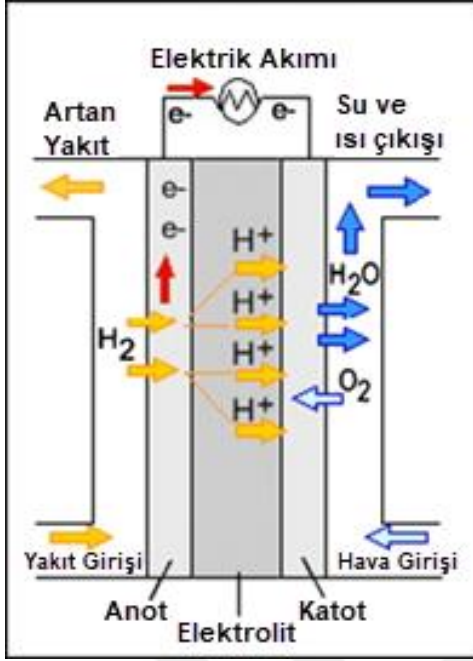
Benzer şekilde çalışma prensibine sahip olmalarına karşın üretilen ve kullanımda bulunan birçok yakıt hücresi çeşidi bulunmaktadır [71]. Bunlar;

- Polimer Elektrolit Membran (PEM) Yakıt Pili
- Fosforik Asit Yakıt Pili
- Alkali Yakıt Pili
- Katı Oksit Yakıt Pili
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili

olarak çeşitlendirilmektedir.

Polimer elektrolit membran yakıt pili

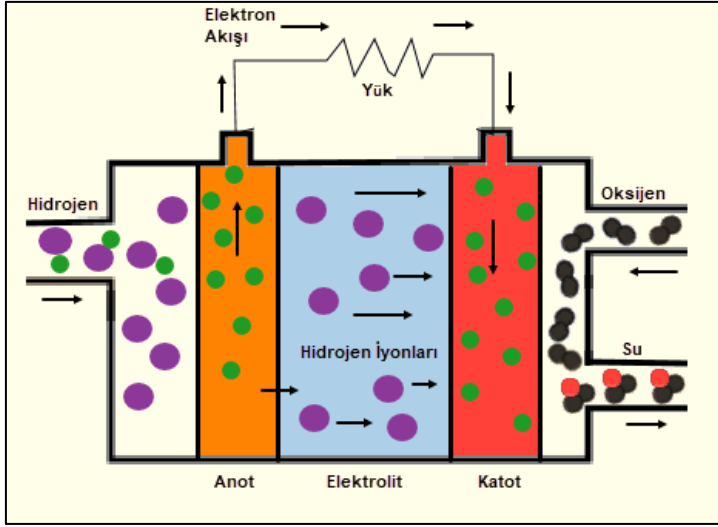
Polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt hücreleri proton değişim membranlı yakıt hücreleri olarak da bilinmekte olup diğer yakıt hücresi türlerine oranla daha yüksek güç yoğunluğu sağlamaktadır. Aynı zamanda PEM yakıt hücreleri hem kütleli hem de hacimsel olarak avantaj sağlamaktadır. Bu hücrelerin çalışma sıcaklığı 50 °C ile 100 °C arasında yer almaktadır. Sistemin çalışması için hidrojene, oksijene ve suya ihtiyaç duymaktadır [72]. Tipik olarak, depolama tanklarından sağlanan saf hidrojenle beslenmektedir. Sistemin düşük sıcaklıkta çalışması nispeten hızlı başlamalarına olanak tanımaktadır. Düşük sıcaklıkta çalışmasının bir başka avantajı ise sistem bileşenlerinde daha az aşınmaya neden olacağından daha uzun süreli kullanıma sahip olmasıdır. Ancak hidrojenin elektronlarını ve protonlarını ayırmak için katalizör kullanılması gerekmektedir ve bu durum sistemin maliyetini artırmaktadır. PEM yakıt hücreleri öncelikle ulaşım uygulamaları ve bazı sabit uygulamalar için kullanılabilir. Özellikle otomobiller, otobüsler ve kamyonlar gibi araç uygulamalarında kullanım için özellikle uygun özelliklere sahiptir.



Şekil 2.18. PEM yakıt hücresi örneği [73]

Fosforik asit yakıt pili

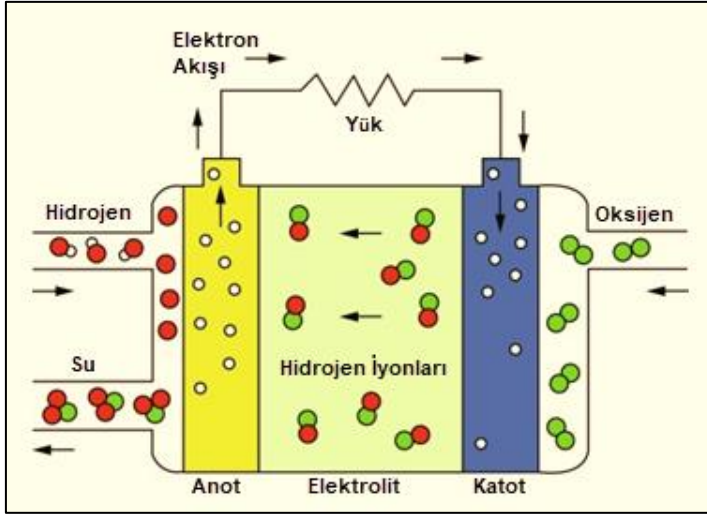
Fosforik asit yakıt hücreleri elektrolit olarak fosforik asidin sıvı formunu kullanmaktadır. Ayrıca hücrede platin katalizör içeren gözenekli karbon elektrotlar yer almaktadır [74]. Fosforik asit yakıt hücreleri en eski hücre tiplerinden biridir ve ticari olarak ilk kullanılan yakıt hücreleridir. Fosforik asit yakıt hücreleri elektrik ve ısının ortak üretimi için kullanıldıklarında %85'in üzerinde verim sağlamaktadır, ancak tek başına elektrik üretme durumunda bu verim değerleri %40'lara kadar düşmektedir. Yakıt hücrelerinin geri kalanından daha yüksek bedele sahip olan platin elektrot kullanıldığı için toplamda pahalıdır. Ayrıca fosforik asitten kaynaklı olarak hücre bileşenlerinde zamanla oksitlenme ve aşınma durumu meydana gelmekte ve bu durum da maliyeti ayrıca artırmaktadır [75]. Fosforik asit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları 150 ila 200 °C aralığındadır.



Şekil 2.19. Fosforik asit yakıt pili çalışma sistemi

Alkali yakıt pili

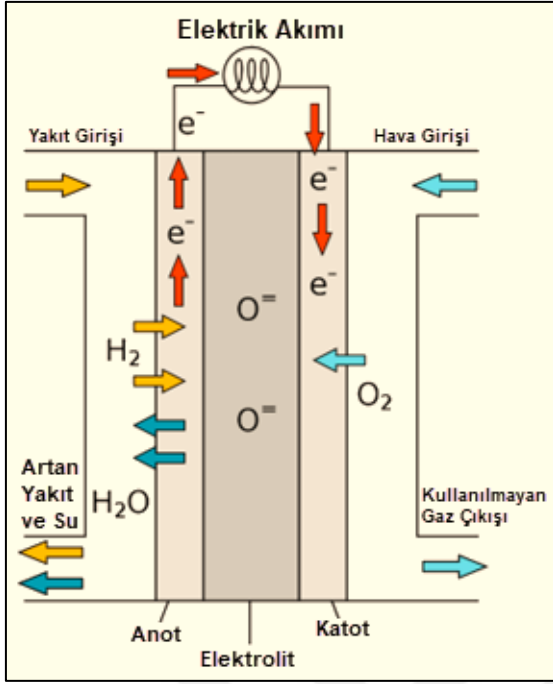
Alkali yakıt hücreleri geliştirilen ilk yakıt hücrelerinden biri olup ABD’de Apollo uzay teknolojisinde kullanılmıştır. Bu yakıt hücrelerinde elektrolit olarak potasyum hidroksitin sulu çözeltisi kullanılmaktadır. Anot ve katotta katalizör olarak diğer hücrelerde yer alan platin, paladyum gibi değerli metallerin aksine daha ucuz metaller tercih edilebilmektedir [76]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda alkali yakıt hücrelerinde elektrolit olarak bir polimer membran kullanılmıştır. Alkali yakıt hücrelerinde %60’a yakın verimlilik elde edilmiştir. Bu yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları 90 °C civarındadır. Bu yakıt hücrelerindeki en büyük dezavantaj karbondioksit olan ortamda verim düşüklüğü göstermesidir. Havadan kaynaklı çok az miktardaki karbondioksit dahi hücrenin verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Elektrolitte kullanılan polimer membranlar bu sorunu büyük ölçüde çözmüştür, ancak tam istenilen seviyelere ulaşmamıştır.



Şekil 2.20. Alkali Yakıt hücresi çalışma sistemi [77]

Katı oksit yakıt pili

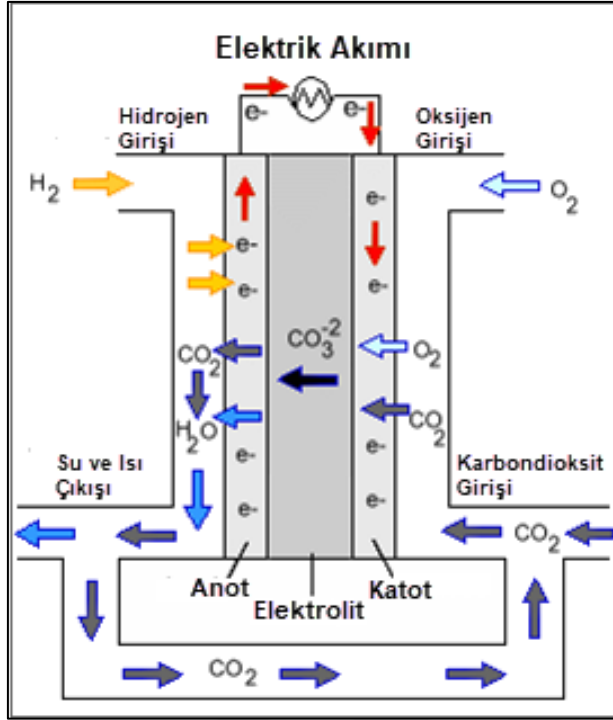
Katı oksit yakıt hücreleri elektrolit olarak $Y_xZr_{1-x}O_y$ örneğindeki gibi katı metal oksit karışımlarını kullanmaktadır [78]. Normal olarak bu sistemlerin verimi yaklaşık %60 seviyelerinde olmasına karşın sistemin atık ısısının tekrardan kullanımı sayesinde bu enerji verimliliği %80-85 seviyelerine çıkabilmektedir. Katı oksit yakıt hücrelerine kükürlü gazlar ve karbonmonoksit gibi sistemin verimini düşüren gazlar etki etmemektedir ve bu avantajı sayesinde katı oksit yakıt hücreleri doğalgaz, kömür, biyogaz sistemlerinde problemsiz olarak çalışabilmektedir [79]. Bu yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları minimum 600 °C seviyelerinde maksimum 1000 °C civarlarında çalışmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çalışma, değerli metal katalizör ihtiyacını ortadan kaldırarak maliyeti düşürmektedir. Ancak hücrelerin yüksek sıcaklıkta çalışması, sistemi yavaş başlatmaya sebep olacağından ve sisteme termal koruma uygulanması gerektiğinden dezavantaj sağlamaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda düşük sıcaklıklı katı oksit yakıt hücreleri araştırılmaktadır. Bu hücreler henüz yüksek sıcaklıklı sistemlerin performansına denk gelememiş ve bu sebeple hala geliştirme aşamasındadır.



Şekil 2.21. Katı oksit yakıt hücreleri çalışma sistemi [80]

Erimiş karbonat yakıt pili

Erimiş karbonat yakıt hücreleri lityum potasyum karbonat tuzunu elektrolit kullanmaktadır ve lityum potasyum karbonat tuzunun yüksek sıcaklıklarda eriyik hale geçmesiyle karbonat iyonları serbest hale geçmektedir [81]. Yüksek sıcaklıklarda çalışmakta olmasından dolayı anot ve katotta katalizör olarak değerli olmayan metallerin kullanımı mümkün olabilmektedir. Bu durum maliyeti düşürmektedir. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinde; alkali, fosforik asit ve PEM yakıt hücrelerinin aksine doğal gaz ve biyogaz gibi yakıtları hidrojene dönüştürmek için harici bir dönüştürücü gerektirmemektedir. Erimiş karbonat yakıt hücreleri çalıştığı yüksek sıcaklıklarda, doğal gaz ve biyogaz gibi yakıtlarda bulunan metan ve diğer hafif hidrokarbonlar, aynı zamanda maliyeti düşüren dahili dönüştürme mekanizmalarıyla yakıt hücresinin içinde hidrojene dönüştürülebilmektedir. Erimiş karbonat yakıt hücreleri, bir enerji türbini ile birleştiğinde, %65'e yaklaşan verimliliklere ulaşabilmektedir. Atık ısı kullanıldığında ise toplam yakıt verimliliği katı oksit yakıt hücrelerindeki gibi %85'in üzerine çıkabilmektedir. Çalışma sıcaklığı 600 °C'nin üzerindedir.



Şekil 2.22. Erimiş karbonat yakıt hücreleri çalışma sistemi [82]

2.2.9. Termoelektrik sistemler

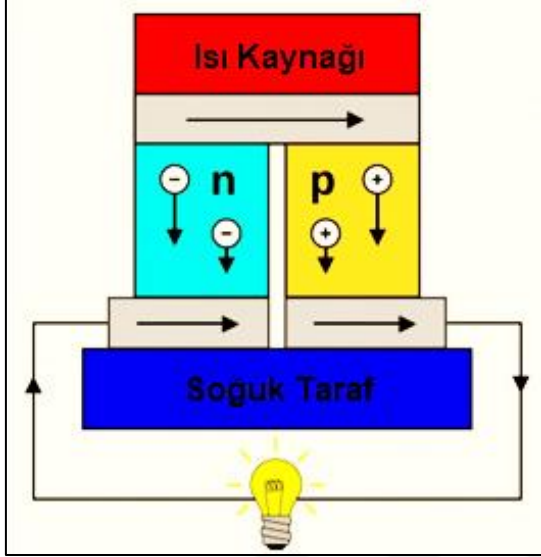
Termoelektrik etkiyi kavrayabilmek için ilk olarak bu etkiyi oluşumunu ortaya koyan Seebeck ve Peltier etkilerini anlamak gerekmektedir.

Seebeck etkisi

Thomas Johann Seebeck 1821 yılında farklı iki metali bir araya getirerek, bu iki metalin her iki bağlantı noktalarına farklı bir sıcaklık uyguladığında oluşan devreden akım geçtiğini tespit etmiştir. Seebeck etkisi, iki iletken veya yarıiletken birine ısı uygulandığında, ısıtılmış elektronlar daha soğuk olan iletken veya yarıiletkene doğru akmasını açıklamaktadır [83]. Seebeck etkisi ile üretilen hücrelerde oluşan voltajlar küçüktür, genellikle iletkenler veya yarıiletkenler arasındaki bağlantıdaki sıcaklık farkının başına sadece birkaç mikrovolt olarak açıklanabilmektedir. Sıcaklık farkı ne kadar fazla ise o kadar yüksek güçte elektrik enerjisi üretilebilmektedir [83].

İki iletken veya yarıiletken birine ısı uygulandığında, o madde ısınacaktır. Isınma sonucu maddede bulunan değerlik elektronları daha soğuk tarafa doğru akacaktır. Bunun

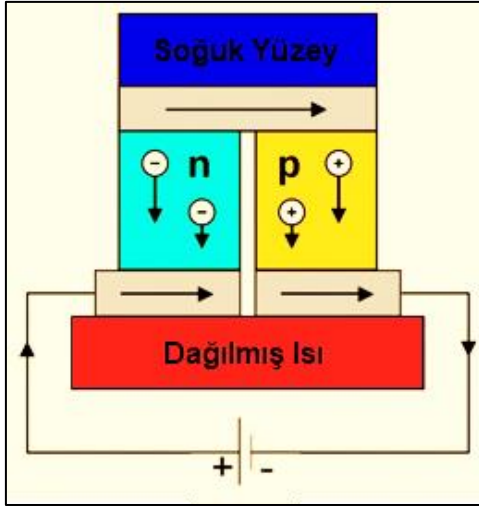
nedeni elektronların ısı enerjisinin daha düşük olduğu yere doğru hareket etmesinden dolayıdır. Seebeck etkisi ve bunun sonucunda ortaya çıkan termoelektrik etki, tersinir bir işlemdir. Sıcak ve soğuk bağlantılar değiştirilirse, değerlik elektronları diğer yönde akacak ve ayrıca akımın yönünü değiştirecektir [84].



Şekil 2.23. Seebeck etkisinin sistematığı [85]

Peltier etkisi

Peltier Etkisi, adını 1834'te bu özelliği keşfeden Jean Charles Athanase Peltier'den almıştır. Peltier Etkisi, iki farklı iletken veya yarıiletken malzemenin bağlantılarının bir ucuna elektrik verildiğinde bir tarafta ısıtma, diğer tarafta soğutma ortaya çıkacaktır. Peltier Etkisi, Seebeck etkisinin tam tersi özellik göstermektedir. Peltier soğutucuları diğer bazı soğutma cihazları kadar verimli olmasa da onlara göre daha hassastır, kontrol edilmesi ve ayarlanması kolaydır [84]. Peltier soğutucular mikrodenetleyiciler ve bilgisayar işlemcileri gibi mikro elektronik cihazlar için kullanılmaktadır. Termoelektrik ısı pompaları, buzdolaplarında bulunan termoelektrik soğutma cihazları da Peltier etkisinden faydalanmaktadır.

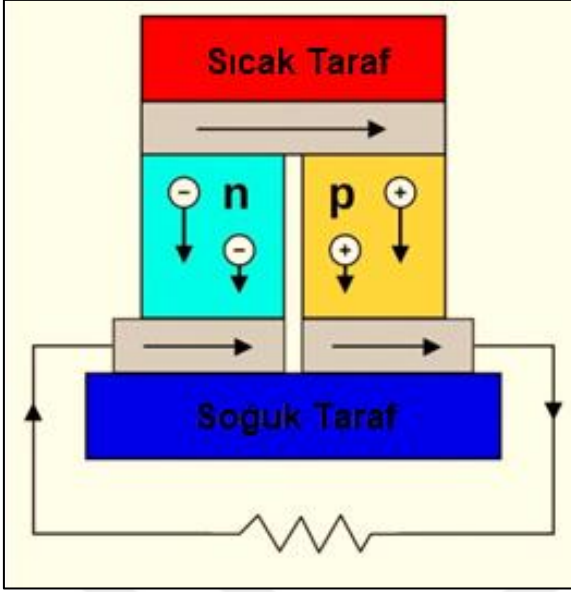


Şekil 2.24. Peltier etkisinin sistematığı [85]

Termoelektrik sistemlerin çalışma prensibi

Termoelektrik etki, elektrik enerjisinin doğrudan ısı enerjisine veya tersinir olarak ısı enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümünü kapsamaktadır. Örneğin termik, nükleer santraller gibi konvansiyonel santrallerde ilk olarak suyu ısıtmak için yakıt kullanılmaktadır. Su kaynamaya başladıktan ve yüksek basınçta buhara dönüştükten sonra, bu buhar türbini döndürmek için kullanılmakta ve dolayısıyla mekanik enerji elektrik enerjisine dönüştürülmektedir [84]. Bu süreçte iki aşamalı bir enerji dönüşümü vardır, önce ısı enerjisi mekanik enerjiye daha sonra mekanik enerji elektrik enerjisine dönüştürülmektedir [84]. Bu sistemlerde iki aşamalı süreç bulunduğundan dolayı genel sistemin verimliliği düşmektedir. Termoelektrik sistemlerde doğrudan dönüşüm mümkün olabildiği için diğer santrallerdeki dolaylı dönüşüme göre fazlasıyla yüksek verim elde edilebilmektedir [84,85].

Termoelektrik jeneratörler, p-tipi (yüksek konsantrasyonda pozitif yük) ve n-tipi (yüksek konsantrasyonda negatif yük içeren) yarıiletken malzemeler olarak bilinen iki ana bağlantıdan oluşmaktadır [84,85]. Bunlardan p-tipi yarıiletken malzemeler, pozitif bir Seebeck katsayısı veren yüksek sayıda pozitif yüke veya deşiklere sahip olacak şekilde ve n-tipi yarıiletken malzemeler, negatif bir Seebeck katsayısı veren yüksek konsantrasyonda negatif yüke veya elektronlara sahip olacak şekilde tasarlanmıştır [84,85].



Şekil 2.25. Termoelektrik jeneratör [85]

Şekil 25’de görüldüğü üzere p-tipi yarıiletken ile n-tipi yarıiletken malzeme arasında bir elektrik bağlantısı olduğunda, sıcaklık farkı ile n-tipi malzemeye göç eden her deşik için, n-tipinden bir elektron p-tipi malzemeye hareket etmekte ve böylece devre tamamlanmaktadır.

Termoelektrik etkinin uygulama alanları

Seebeck etkisinin uygulama alanı

- Uzay sanayi
- Boru hatları için güç üretimi
- Dış mekan için güç üreten pişirme kapları
- Otomotiv sektöründe egzoz ısısından elektrik üretimi
- Vücut ısısı ile çalışan kol saati
- Kablosuz vericiler

Peltier etkisinin uygulama alanı

- Yüksek doğruluğa sahip termometre
- Mini buzdolabı

- Mini araç içi soğutucu
- Elektronik ve işlemci soğutucu
- Batarya ısı yönetimi
- Isıtıcı ve soğutucu özellikli sandalye minderi, araç koltuk kılıfı
- İçecek, yiyecek ısıtma/ soğutma

Termoelektrik sistemlerin avantajları

- Termoelektrik sistemler katı hal cihazı olduğundan hareket eden parçalarının bulunmamaktadır.
- Tamamen sessiz şekilde tasarlanabilmektedir.
- Küçük boyutlu olarak üretilebilmekte ve hafif olarak tasarlanabilmektedir.
- Aynı modülle ısıtma ya da soğutma yapılabilmektedir.
- Kesin sıcaklık kontrolü yapılabilmesi mümkündür.
- Çevreye duyarlılığı mevcuttur ve çalışması için herhangi bir sera gazı gerekmemektedir.
- Nokta soğutma yapabilmektedir.
- Elektriksel güç üretebilme yeteneği bulunmaktadır.

Termoelektrik sistemlerin dezavantajları

- Termoelektrik jeneratörler, diğer bazı enerji dönüşüm teknolojilerinden daha az verimlidir. Verimin yükseltilmesi için çalışmalar devam etmektedir.
- Termoelektrik jeneratörler mevcut kullanımlarında diğer enerji dönüştürme teknolojilerine oranla fiyat/performans bakımından daha yüksek maliyetlidir.
- Termoelektrik jeneratör modüllerini uygulamada mühendislik ve tasarım miktarı yeterli değildir.

Termoelektrik sistemlerin kalitesinin belirlenmesi

Termoelektrik sistemlerin kalitesinin belirlenmesinde üç parametre ortaya çıkmaktadır. Bunlar malzemenin sıcaklığa karşın elektrik iletkenliği, termal iletkenliği ve Seebeck katsayısı değerleridir [84-86]. Bu değerlere bağlı olarak termoelektrik malzemelerin kalitesini belirleyen termoelektrik başarımlar faktörü (zT) değeri ortaya çıkmaktadır. zT

faktörü değerinin hesaplanabilmesi için;

$$zT = \frac{\sigma \cdot S^2}{\kappa} \cdot T \quad (2.1)$$

eşitliğinden faydalanılmaktadır. Bu eşitliğe göre;

- σ : Elektrik iletkenliği (S/m)
- S : Seebeck katsayısı ($\mu\text{V/K}$)
- κ : Termal iletkenlik (W/m·K)
- T : Sıcaklık farkı (K)

olarak tanımlanmaktadır. Seebeck katsayısı değeri eğer pozitif ise bu durumda malzemenin p-tipi yarıiletken özelliği gösterdiğine, eğer negatif ise n-tipi yarıiletken özelliği gösterdiğine dikkat edilmelidir. zT faktör değeri birimsiz olup malzemenin yüksek zT değerine sahip olunabilmesi için yüksek elektrikselsel iletkenlik, düşük termal iletkenlik ve yüksek Seebeck katsayısına sahip olunması gerekmektedir.

Termoelektrik malzemelerin yapısal özellikleri ve üretim yöntemleri

Termoelektrik malzemelerin üretiminde çeşitli materyaller denenerek sonuçlar oluşturulmuştur. Malzeme üretimlerinde metal oksit karışımı, metal-metal alaşım malzeme, polimer malzeme, polimer kompozit malzeme olarak denemeler yapılmıştır.

Metal oksit termoelektrik malzemeler

Metal oksitler düşük maliyetleri, toksik olmamaları ve yüksek termal kararlılıkları nedeniyle termoelektrik malzemeler için önem arz etmektedir [86,87]. Metal oksitlerin elektronik özellikleri, kristal yapıları, kimyasal bileşimleri ve katkılama oranları ayarlanabilir olduğundan dolayı termoelektrik malzemelerde kullanımı diğer malzemelere oranla büyük avantaj sağlamaktadır [88]. Termoelektrik malzemelerde yüksek termoelektrik güç elde etmek için özellikle CoO_2 , Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, BiCuSeO , CaMnO_3 , SrTiO_3 , ZnO bazlı olmak üzere çeşitli metal oksitler yer almaktadır [86,89]. Bu malzemelerden en önemlilerinden kalsiyum kobalt oksit tabanlı malzemeler p-tipi yarıiletken termoelektrik

malzemeleri örnek olabilirken, kalsiyum mangan oksit tabanlı malzemeler ise n-tipi yarıiletken termoelektrik malzemelere örnek olarak verilebilmektedir.

Alaşım termoelektrik malzemeler

Alaşım termoelektrik malzeme örneklerinde başlıcası bizmut tellür alaşımları olup bu alaşım yapının bizmut-antimon-tellür, bizmut-tellür-selenyum, bizmut-tellür-kalay gibi türevleri de alaşım termoelektrik malzemelere örnek olarak verilebilmektedir [90]. Bu malzemelerin yanı sıra kurşun- tellür, kurşun-selenyum-tellür tabanlı malzemeler üzerinde de çalışılmıştır [91]. Ancak özellikle kurşunun insan sağlığı üzerindeki toksik etkileri sebebiyle alternatif yollar aranmaya başlanmıştır. Alaşım termoelektrik malzemelerin verimi diğer malzemelere oranla daha etkili iken hem insan sağlığına zararlı olmaları hem üretim aşamalarının zorlu olması, hem küçük boyutlu üretimde yüksek maliyet oluşturması, hem de sıcaklık değişimiyle kararlılıklarında değişim olabilmesi yönünden dezavantaj oluşturmaktadır.

Polimer tabanlı termoelektrik malzemeler

Polimer tabanlı termoelektrik malzemeler özellikle kolay üretim süreçleri ve düşük maliyetleri nedeniyle çok ilgi görmüştür [92]. Fiziksel özellikleri incelendiğinde, polimer yapıların esneklik özelliği geniş ürün yelpazesine oluşturulmasına fırsat sunmaktadır [93]. Ayrıca polimerlerde ana element olan karbon doğada bol miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle polimerlerin termoelektrik malzemelerde kullanılması daha ekonomik olmaktadır. Polimerler, termoelektrik malzemelerde düşük bir termal iletkenlik göstermekte olup bu durum termoelektrik kalite faktörü için önem arz etmektedir. Termoelektrik malzemelerde kullanılan polimer örnekleri için araştırılan polimer örnekleri, poliasetilen, polipirol, polianilinler, politiyofen yapılarıdır [94]. Seçilen hedef polimerler özelliklerine göre farklı elektriksel iletkenlikler, termal iletkenlikler ve değerler göstermektedir. Bu polimer yapılardan özellikle iletken özellik gösterenlerin seçilmesine özen gösterilmektedir. Genel olarak poliasetilen, polipirol ve polianilin gibi polimerler, iletken polimerlerin ana sınıfını oluşturmaktadır. İletken özelliklerin moleküler temeli, bağlarının konjugasyon yapısından anlaşılmaktadır. İletken polimerler, iletken olmayan polimerlerin sp^3 hibritleşme gösteren kovalent bağlarına kıyasla, sürekli sp^2 hibritleşmeye sahip elektron yapısına sahiptir [92]. Katkılamalar ile termoelektrik özellikleri güçlendirilebilmektedir. Örneğin, poliasetilen gibi katkısız konjuge polimerlerin elektrik iletkenlikleri katkılamalarla yüzlerce kat artış

gösterebilmektedir. İletken polimerlerin iletkenlik performansında öncü olan yapı, polistiren sülfonat (PSS) ile katkılandığında 3000 S/cm'ye kadar elektrik iletkenlik değerine çıkabilen poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) polimeri olup katkılama sonucu PEDOT:PSS polielektrolit kompleks yapısı oluşmaktadır [95].

Polimer kompozit termoelektrik malzemeler

Elektrik iletkenliği, polimerlere yeterli miktarda uygun katkı maddeleri ile desteklenerek güçlendirilebilmektedir. Katkı maddelerinin bazı örnekleri iyot, demir, bakır, nikel, kobaltlı bileşikler olarak sırlanabilmektedir. İletkenlikteki artışın termoelektrik başarımları olan Seebeck katsayısını bir miktar azalttığı tespit edilmiştir [96,97]. Bu sebeple katkılama oranının kontrollü olarak belirlenmesi gerekmektedir.

Karbon nanotüplerin kararlı tek boyutlu nanoyapıya ve mükemmel elektriksel ve mekanik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu özellikleri sayesinde ilgili polimer yapısına katkılandığında malzemelerin termoelektrik özelliklerinin olumlu olarak etkilendiği tespit edilmiştir [98]. Karbon nanotüplerden farklı olarak Bi_2Te_3 ve $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ tozları gibi inorganik malzemelerin eklenmesi farklı etkiler göstermektedir. Bu malzemeler temel olarak yüksek Seebeck katsayı değerlerine sahiptir. Bu sebeple bu tür katkılamalardan da olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Karbon nanotüpler mükemmel elektronik ve mekanik özellikleri sayesinde transistörler, güneş enerjisi gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Karbon nanotüpler genel olarak havadaki oksijen tarafından oksitlendikleri için p-tipi özellik göstermektedir [99]. Aynı zamanda n-tipi katkı maddeleri ile katkılandıklarında n-tipi bir performans gösterebilmektedir [99].

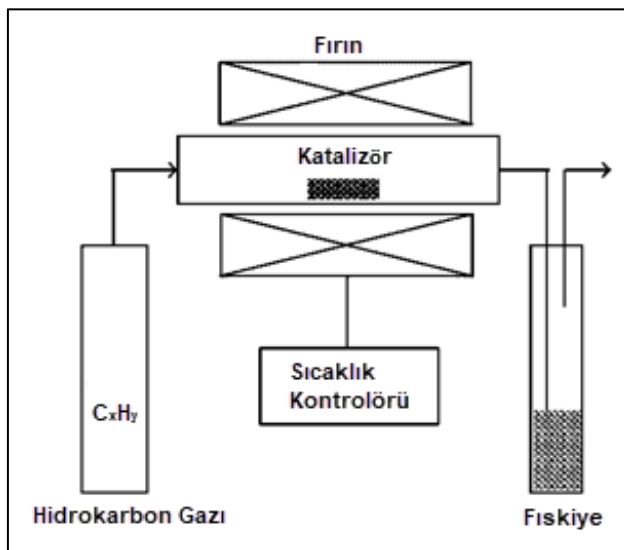
Kobaltosen, nikelosen ve ferrosen gibi metalosen katkılamalar karbon nanotüplerde kapsüllenebilir özellik göstermektedir. Bu sebeple malzemenin Seebeck özelliklerine pozitif katkı sağlayabilmektedir. Aynı zamanda bu özellikleri sayesinde malzemenin homojenliğini artırmaktadır. En iyi karakterize edilmiş metalosenlerden biri olan ferrosenin karbon nanotüplerle oluşturduğu kompozitlerin malzemenin termoelektrik özelliklerinde artış yaptığı tespit edilmiştir [100,101]. Polimer kompozit yapıların üretimi için kimyasal buhar biriktirme, mürekkep püskürtme, elektrospin ve polimer film yöntemi gibi tekniklerden

faýdalanılmaktadır.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

1890 yılında Ludwig Mond, Carl Langer, Friedrich Quincke, nikel metalini rafine etmek için büyük ölçekli uygulamalar da kullanılmak üzere kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniğini geliştirmiştir. Bu yöntemde, metallere ve bazı ametallere karbonil veya halojenür işlemleriyle rafine edilme veya saflaştırılma gibi işlemler yapılmıştır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde daha çok ince film biriktirme üzerine yoğunlaşmıştır. Malzeme işleme teknolojisinde kullanılabilecek potansiyele sahiptir. Şimdiye kadar, periyodik tablodaki elementlerin çoğu, saf element veya bileşik halinde çeşitli kombinasyonlar halinde bu teknik ile biriktirilmiştir [102].

CVD işleminin çalışma prensibinde öncü gazlar, ışık, plazma veya ısı gibi aktifleştirilmiş bir ortamda reaksiyon odasına getirilmekte ve ısıtılmış bir alt tabakaya yönlendirilmektedir. Böylece kontrollü bir kimyasal reaksiyon başlatılmaktadır. Kimyasal reaksiyonlar, hedef yapı yüzeyinde katı bir ince film malzemesinin birikmesiyle sonuçlanmaktadır. Bu yöntemde polikristal, amorf ve tek kristalli yapıların biriktirilmesi mümkündür [103]. CVD yönteminde reaksiyon süresi, istenen nanotel uzunluğuna ve ince filmlerin kalınlığına göre 15 dakika ila 8 saat aralığında değişebilmektedir.

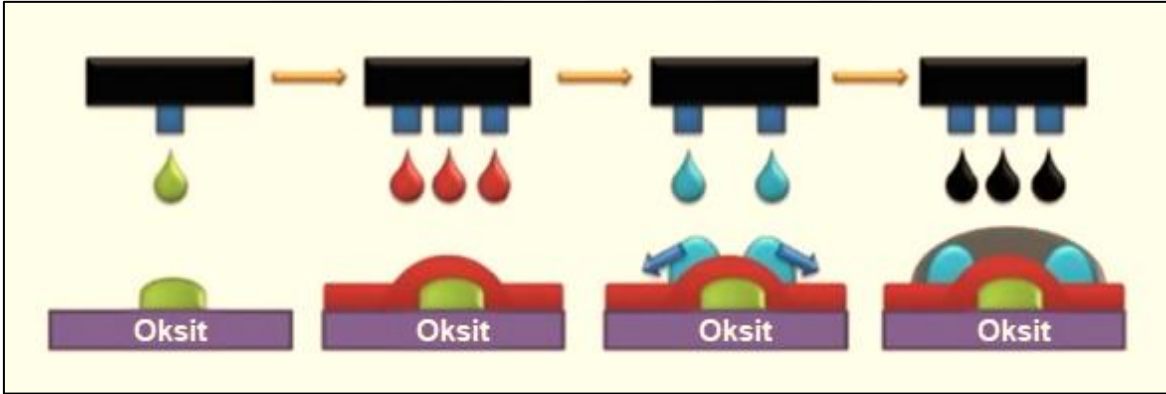


Şekil 2.26. Basit bir CVD kurulumunun şematik diyagramı [104].

Mürekkep püskürtme yöntemi

Mürekkep püskürtme yönteminde, renkli mürekkep yazıcısının kartuşlarının örneğin yarıiletken mürekkep ve iletken mürekkep gibi işlevsel bir elektronik mürekkeple değiştirilmesi ile püskürtmeli olarak kaplama yöntemi elde edilebilmektedir. Günümüzde bu teknoloji, elektronik endüstrilerinde ve baskılı devre kartlarında, LEDlerde, ince film transistörlerde, termoelektrik cihazlarda kullanılmaktadır [105-107].

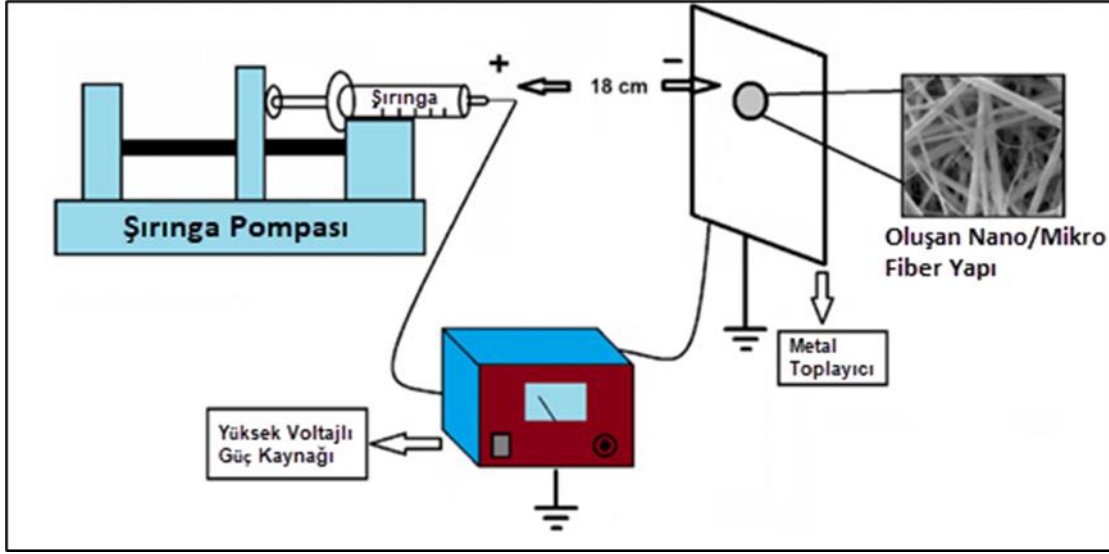
Bu özellikleriyle mürekkep püskürtmeli baskı, termoelektrik cihazların yapısının tamamının veya bir kısmının imalatında kullanılabilir bir yöntemdir. Bu sayede mürekkep püskürtme yöntemi termoelektrik cihazların üretimi için bir alternatif sağlamaktadır. Mürekkep püskürtme yönteminin çalışma şeması Şekil 2.27'de gösterilmektedir. Mürekkep, çok katmanlı yapı üretmek için alt tabaka üzerine biriktirilir.



Şekil 2.27. Mürekkep püskürtmeli baskı kullanan cihaz üretimi için şematik süreç gösterimi [108].

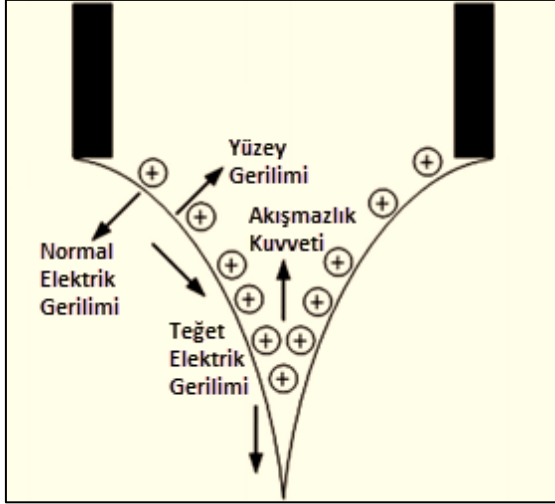
Elektrospın yöntemi

Elektrospın tekniği, nanolifler üretmek için kolay uygulanabilir bir yöntemdir. 1934'te Anton Formhals, elektrostatik kuvvet kullanarak polimer filamentler üretmek için bir işlemin patentini almıştır. Daha sonra geliştirdiği süreç sonucu elektrospın yöntemi oluşturulmuştur [109]. Bu yöntemde yüksek elektrik alanı oluşturularak sol-jel çözeltilerinden veya polimer eriyiklerden sürekli nanolifler üretebilir. Elektro eğirme işlemi için temel şematik düzenek Şekil 2.32'de gösterilmektedir.



Şekil 2.28. Temel olarak elektrospın sistemi [110]

Elektrospın sistemi Şekil 2.28’de görüldüğü üzere yüksek voltajlı güç kaynağı, metal toplayıcı ve şırınga pompası olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Şırınga pompasına yerleştirilen şırınga içerisine yüklü bir sıvı polimer çözeltisi veya eriyiği verilmektedir. Sıvı polimer çözeltisini malzemeye göre uygun voltaj değerinde çalıştırmak gerekmektedir. Bu sistemin doğru çalışabilmesi için güç kaynağının katodu bir tele bağlanmakta ve polimer çözeltisini içeren şırıngaya yerleştirilmektedir. Anot toprağa bağlanarak metal toplayıcıda yer almaktadır. Genellikle alüminyum folyo ile sarılmış dönел veya sabit bir toplayıcı sistem üzerine elektrik alan yardımıyla çözelti nanofiberler halinde biriktirilmektedir. Uygun bir fiber oluşumu için metal toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki mesafenin doğru şekilde ayarlanması gerekmektedir. Şırınga pompası yardımıyla şırınga içerisindeki çözelti ucuna doğru akış sağladığı ve şırınga ucunda bir çözelti damlacığı oluştuğunda, damlacığın metal toplayıcıya aktarımı doğrusal bir şekilde gerçekleşmemekte olup Taylor konisi olarak adlandırılan konik bir şekil oluşturmaktadır. Çözelti yüklü olduğunda ve yüzey yükü ve yüzey gerilimi iğle ilişkisine bakıldığında tersine yönlü hareket görülmektedir. Bu nedenle çözelti damlacığı şekil değiştirerek Taylor konisini oluşturmaktadır. Taylor konisinin oluşumu Şekil 2.29’da gösterilmiştir.



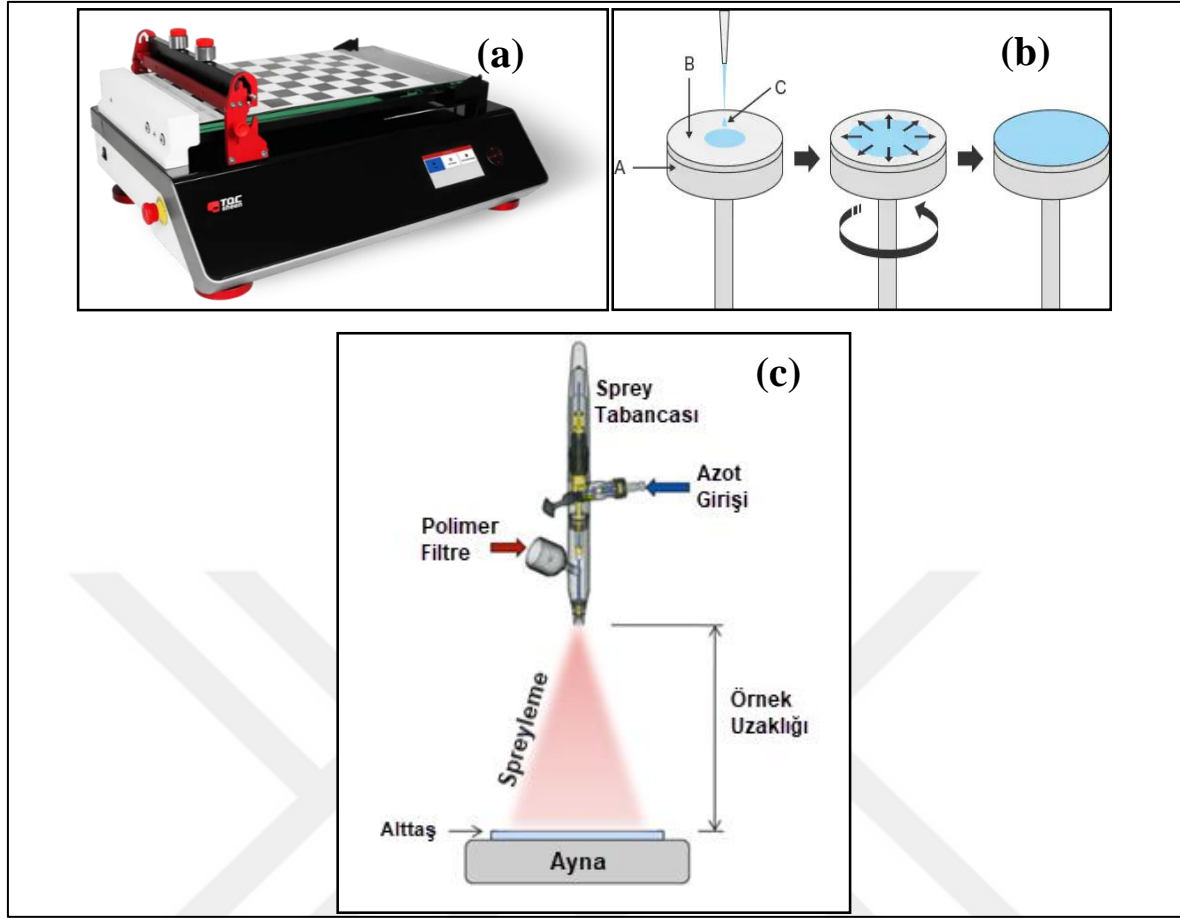
Şekil 2.29. Taylor konisinin oluşumu [111]

Nanoliflerin oluşumunu etkileyen ana parametreler çözelti parametreleri, sistem parametreleri ve ortam parametreleri olarak üç kısma ayrılmaktadır. Çözelti parametreleri viskozite, iletkenlik, yüzey gerilimi ve buhar basıncı gibi çözeltinin fiziksel özellikleridir. Sistem parametrelerinde toplayıcı metalin türü, şırınga iğnesinin çapı, çözeltinin akış hızı, şırınga ucu ile metal toplayıcı arasındaki mesafe ve uygulanan voltaj gibi özellikler dikkate alınmaktadır. Ortam parametrelerinde ise düzenekte yer alan çözeltinin sıcaklığı, düzenek içerisindeki nem ve hava hızı gibi özelliklere dikkat edilmektedir. Bu parametreleri değiştirerek liflerin kalınlığı, doğru nanolif üretimi ve nanoliflerin düzgünlüğü kontrol edilebilmektedir [112].

Polimer film yöntemi

Bir malzemenin film olarak kabul edilebilmesi için kalınlığının uzunluk-genişlik değerlerinden çok küçük seviyelerde olması gerekmektedir. Filmlerde bulunması gereken kalınlık değeri yaklaşık olarak 0,04 ile 0,4 mm arasında olmalıdır. Bu değerlerden daha kalın tabakalar film olmaktan çıkmakta ve levha olarak değerlendirilmektedir. Yapıştırıcı ve polimer kaplamalar da film sınıfına girmektedir, ayrıca polimer kaplamalar genel olarak yüzeyde koruma, fiziksel özelliklerinden faydalanma gibi durumlarda kullanılmaktadır [113]. Polimerlerin elektriksel yöntemlerde kullanımında standart cam yüzeyine, ince film yapılar yüzeyine, indiyum kalay oksit kaplı (ITO) cam yüzeyine ve diğer yapı yüzeylerine kaplanması mümkün olabilmektedir [114].

Polimer film yöntemi ile malzeme üretiminin ilk aşamasında film haline getirilecek polimer eriyiği, polimer çözeltisi veya sol-jel çözeltilerde hava kabarcığı gibi film oluşumunu olumsuz etkileyen etkilerin giderilmesi için 4 saat boyunca vakum altında karıştırılmaktadır. Buradan alınan hedef çözelti, film aplikatörünün üzerinde yer alan ayna yüzeyine dökülmektedir. Sonrasında çözücülerin uçurulma işlemi için 6 saat boyunca vakumlu etüvde 80 °C’de bekletilmekte ve bir sonraki aşamada numuneler 48 saat boyunca atmosfer ortamında bekletilmektedir. Son aşamada ise filmler ayna yüzeyinden çıkartılarak hazır hale getirilmektedir [15]. Bu yöntemin yanı sıra polimer kaplama olarak daldırma yöntemi, spin kaplama, sprej kaplama yöntemi de film oluşumu için kullanılabilir [115]. Daldırma yönteminde polimer eriyiği, polimer çözeltisi veya sol-jel çözeltilerin, yukarıda belirtilen vakumla karıştırma işleminin ardından, içerisine kaplanması istenen cam, ince film vs. daldırıldıktan sonra alınarak vakum etüvde belirli saat ve sıcaklıkta bekletilmektedir. Böylece polimer film kaplı malzemeler üretilmiş olacaktır. Spin kaplama yönteminde ise kaplanması istenen malzeme spin kaplama cihazının vakumla çekme kısmına yerleştirilmektedir. Vakumlandığı emin olunan cam, ince film gibi malzemenin üzerine, malzemenin alanını tamamen kapatacak kadar veya kaplama yapılması istenen kadar hedef polimer çözeltisi yayılarak belirli bir hızda ve sürede döndürülmesi sonucu polimer kaplı filmler elde edilecektir. Buradan alınan örnekler belirli sıcaklık ve sürede vakum altındaki ETÜV’de kurutulacak ve nihai ürün oluşacaktır. Sprej kaplama yöntemi ise hava püskürtme, ultrasonik püskürtme ve elektrostatik püskürtme olmak üzere üç teknikten oluşabilmektedir [116]. Bunlar arasında genellikle tercih edilen teknik hava püskürtme tekniği olup bu teknikte kaplanacak hedef çözelti kaplanacak bölgeye püskürtüldüğünde ince bir buğuya dönüştürülmesi amacıyla basınçlı hava kullanılmaktadır. Bu sisteme benzer bir örnek hava püskürtme tabancaları olarak verilebilmektedir.



Şekil 2.30. (a) Film aplikatörü örneği, (b) spin kaplama tekniği, (c) sprey kaplama tekniği [117]

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamında malzeme üretimi, yapısal karakterizasyonlar ve termoelektrik özelliklerin ölçümünde kullanılan teknik ve cihazlar tanıtılmıştır.

3.1. Malzeme Üretimi

Bu çalışma kapsamında kullanılan malzemelerden poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren sülfonat) (PEDOT:PSS) polimeri (deiyonize suda disperse edilmiş olarak), polivinilpirolidon (PVP) polimeri (toz halde), tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) (1 nm çaplı küçük partiküller halinde) ve nano boyutlarda bulunan kobalt oksit (toz halde) Nanografi Nano Teknoloji A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Ferrosen toz formunda Merck firmasından temin edilmiştir. Nikelosen ve kobaltosen (toz formunda) ABCR Gute Chemie adlı firmadan temin edilmiştir. Çözücü olarak kullanılan etanol (tahıl ürünlerinden elde edilmiş özellikli hacimce %96'lık) Alkomed Kimya Kozmetik Sanayi ve Dış Ticaret Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir.

Çalışma kapsamında üretilmiş numunelerin üstün termoelektrik özellik göstermesi için literatür araştırmaları paralelinde hangi malzemelerin kullanılacağı belirlenmiş ve aşağıda bu kombinasyonlar gösterilmiştir:

- PEDOT:PSS/PVP (0 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP – Ferrosen (1 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP -Nikelosen (2 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP –Kobaltosen (3 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP –SWCNT (4 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP -Nikelosen -Kobalt Oksit (5 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP –Kobaltosen- Kobalt Oksit (6 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP –Ferrosen- Kobalt Oksit (7 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP –SWCNT -Kobalt Oksit (8 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP -SWCNT-Nikelosen (9 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP -SWCNT-Kobaltosen (10 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP -SWCNT-Ferrosen (11 nolu numune)

- PEDOT:PSS/PVP -SWCNT-Nikelosen-Kobalt Oksit (12 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP -SWCNT-Kobaltosen-Kobalt Oksit (13 nolu numune)
- PEDOT:PSS/PVP -SWCNT-Ferrosen-Kobalt Oksit (14 nolu numune)

Yukarıda belirtilen numunelerin hazırlanması farklı yüzdelerde tekrarlı deneyleri yapılmış ve yapılan deneyler sonucunda en iyi yüzdedeki karışım belirlenerek çalışma hedefi o numune özelinde yoğunlaşmıştır. Numune üretimlerinde metalosen katkı olarak ferrosen, nikelosen ve kobaltosen kimyasalları tercih edilmiştir. Numunelerin üretilmesi süreci temel olarak beş aşamayı kapsamıştır:

Birinci aşamada gerekli malzemeler temin edilmiş ve ortamın deney yapmaya uygun olarak hazır hale getirilmesi sağlanmıştır.

En önemli ve en uzun aşama olan ikinci aşamada, elektrospinlenen ve film haline getirilen sol-jel çözeltisi hazırlanmıştır. Bu aşamada ilk olarak, polivinil pirolidon (PVP) ile poli(3,4-etilendioksitiyofen) polystiren sülfonat (PEDOT:PSS) polimerlerinin kombinasyonu sağlanmış ve elektrospin yapılmaya en uygun oran olarak PEDOT:PSS/PVP olacak şekilde kütlece 1/16 belirlenmiştir. Bu oranı belirlemede literatür desteğinden faydalanılmış olup, çözücü olarak etanol tercih edilmiş ve örnek numarasına göre belirlenmiş maddeler katıldıktan sonra en az 3 saat boyunca 40 °C'de ve 280 rpm dönüş hızında manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi yapılmıştır. Çözelti, paslanmaz çelik iğneli plastik bir şırıngaya alınmış, güç kaynağı voltajı 20 kV değerine ayarlanmış ve iğne ucu ile metal topaç arasındaki mesafe 12 cm olarak ayarlanmıştır. Bu ayarlamaların yanında farklı varyasyonlar da denenmiş olup buna göre en uygun olan spinleme parametrelerinin belirlenmesi sağlanmıştır Resim 3.1'de elektrospinleme işleminin deneysel fotoğrafı gösterilmiştir.

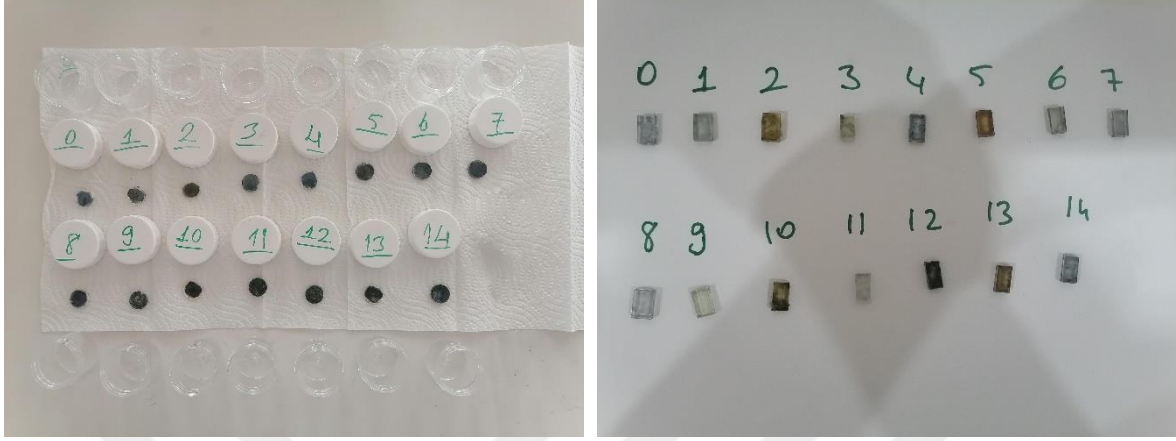


Resim 3.1. Elektrospon işlemi

En uygun parametre oranıyla birlikte bu çözeltiye eklenmiş olan SWCNT ve metalosen katkılı çözelti/dispersiyon karıştırılmıştır. Bu dispersiyon/çözeltiyi hazırlayabilmek için SWCNT N,N-dimetilformamit (DMF) çözeltisinde ultrasonik karıştırıcı yardımıyla 24 saat boyunca bekletilmiştir. Ferrosen, nikelosen ve kobaltosen bileşikleri ise etanolde çözdürülmüştür. Hazırlanan karışımlar hesaplanan oranlarda birbirleriyle karıştırıldıktan sonra polimer çözeltisine eklenmiş ve elektrospon işlemi yapılmaya hazır hale getirilmiştir. Ayrıca aynı işlemler yapılarak polimer film yapılmış çözeltilerin hazırlanması da sağlanmıştır.

Üçüncü aşamada elektrosponlanmış malzemenin elektrospon işlemi yapılmıştır. Elektrospon işleminin yapılabilmesi için kapalı bir ortam, güç kaynağı, şırınga pompası, metal toplaç bulunması gerekmektedir. Güç kaynağı, şırınga pompası ile metal toplaç arasına elektrik alan oluşturulmuş ve şırınga pompası üzerinde bulunan şırınga içindeki çözeltilerin, pompa yardımıyla belirli bir akış hızına ayarlanması yapılmıştır. Şırınga ucunda biriken çözelti damlacığı elektrik alan sayesinde karşı tarafında bulunan metal toplaca doğru nanoiplikçikler halinde aktarılır. Böylece metal toplaç üzerine yapıştırılan alüminyum folyolarda nanofiber yapı oluşur. Çalışma kapsamında elektrospon işlemleri basamak basamak yapılmıştır. Elektrosponleme sonucu oluşan nanofiber yapının folyodan ayrılması için folyolar ETÜV fırında yaklaşık 100 °C'de vakum altında kurutulmuş ve 24 saat bekletilmiştir. Kurutulduktan sonra alınan folyoların soyulma işlemi yapılmış ve folyodan ayrılan fiber yapıların yaklaşık 5 tonluk kütle altında preslenmesi ve peletlerin oluşturulması

sağlanmıştır. Resim 3.2’de üretilmiş olan elektrospin numuneleri ve polimer filmler gösterilmiştir.



Resim 3.2. (a) Nanofiber yapıların peletlenmiş hali (b) sol-jel çözeltilerden üretilen polimer filmler

Dördüncü aşamada elektrospinleme için kullanılmış çözeltilerden aynı ortamda aynı koşullarda üretimi yapılmıştır. Bu polimer ve metalosen/SWCNT katkılı metal oksit tabanlı sol-jel çözeltilerden polimer tabanlı filmler oluşturulmuştur. Hazırlanan çözeltilerin içerisindeki hava kabarcıklarını gidermek için 4 saat boyunca vakum altında karıştırılmıştır. Elde edilmiş polimer kompozit çözeltisi içerisine 3 mm kalınlıklı ve 4 mmx10 mm uzunluklara sahip olan cam numuneler daldırıldıktan sonra çözücülerin uçurulma işlemi için 6 saat boyunca vakumlu ETÜV’de 80 °C’de bekletilmiş ve daha sonra da 48 saat boyunca atmosfer ortamında bekletilmiştir (Şekil 36b). Bunun sonrasında filmler cam yüzeylerine yapışarak hazır hale gelmiştir. Bu denemenin ardından elektrospinli nanofiberlerden alınan olumsuz sonuçlar sebebiyle polimer filmlerin de aynı olumsuz sonuçları verdiği tespit edilmiş, bu neticede PVP polimerinin malzemenin özelliğini olumsuzlaştırdığı tespit edilmiştir. Böylece B planı olarak PVP polimeri çıkartılarak sadece PEDOT/PSS olacak şekilde aynı oranlarda üretimler devam etmiştir. Elektrospinleme işleminde polimerin viskozitesinin oldukça düşük olmasından dolayı tekrarlama işlemi yapılamamıştır. Bu sebeple yukarıda belirtilen 15 adet numunenin PVP’siz olarak tekrarı polimer film yönteminde yapılmıştır. Buradan ortaya çıkan ürünler sonuç verebilmiş ve bulgular tartışma kısmında yorumlamaları yapılmıştır. Beşinci aşamada ise üretilen numunelerin özelliklerinin belirlenmesi için yapısal karakterizasyonları ve termoelektrik özellikleri incelenmiştir.

3.2. Yapısal Karakterizasyonlar ve Termoelektrik Özelliklerin Ölçümü

Sentezlenen malzemelerin detaylı karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Brunauer-Emmett-Teller Metodu (BET), X-Işınları Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR Modüllü), UV-Vis Spektrofotometre, Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemleriyle yapılmıştır. Bu karakterizasyon işlemlerinde malzemelerin yapılarında değişim olup olmadığı, yüzey alanları, bağ yapılarındaki değişimler, kristal-amorf yapıların gözlemlenmesi, bozunma sıcaklıkları, bağ titreşim yapıları, sıcaklığa göre kütle kayıplarında nasıl değişimler olduğu ve yüzey morfolojik özelliklerinin tespiti yapılmıştır. Karakterizasyon işlemlerinin ardından fiziksel özellik ölçüm sistemi (PPMS) kullanılarak sentezlenen nanomalzemelerin termoelektrik özellikleri incelenmiştir. Bu termoelektrik özellikler literatür verileriyle karşılaştırılarak kalitesi hakkında yorumlamalar yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, X-Işınları Kırınımı (XRD) analizleri, Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR-ATR Modüllü) analizleri ve UV-Vis-NIR Spektrofotometre ölçümü Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmış olup sırasıyla JEOL JSM 6510, RIGAKU ULTIMA IV, Perkin Elmer Spektrum 100 ve Merck Spectroquant® Prove 100 cihazları kullanılmıştır. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi Micromeritics Tristar II cihazı yardımıyla Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmıştır. Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkez Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmış olup sırasıyla HITACHI STA 7300 ve HITACHI DSC 7020 cihazları kullanılmıştır. Fiziksel özellik ölçüm sisteminde (PPMS) sıcaklığa karşın elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve termal iletkenlik verileri KEITHLEY Tektronix Company cihazı yardımıyla ölçülmüştür.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı ile numunelerin bir yüzeyin iki boyutlu görsel analizinin yapılması, safsızlıkların bulunup bulunmaması, arızanın nedeninin ve malzemeler arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasına katkıda bulunmaktadır. Yüzey yapı analizine ek olarak, yüzeyde oluşabilecek herhangi bir deformasyon vs. hakkında bilgi verebilmektedir. SEM analizi yüksek büyütme, yüksek çözünürlüklü görüntüleme, küçük parçacıkların

boyutunu ve morfolojisini belirleme açısından malzemenin formasyonu açısından önemli bilgiler vermektedir.

X-Işınları Kırınımı (XRD) analizi malzemenin kristalografik yapısını belirlemek için malzeme biliminde kullanılan bir tekniktir. XRD, bir malzemeye gelen X-ışınları sayesinde malzemelerin yapılarını belirlemede yardımcı olmaktadır. XRD, faz tanımlamanın yanında, iç gerilmeler ve kusurlar nedeniyle yapının nasıl değiştiği hakkında da bilgi vermektedir.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR Modüllü) analizi organik, polimerik ve bazı durumlarda inorganik malzemeleri tanımlamak için kullanılan analitik bir tekniktir. FTIR analiz yöntemi, hedef numuneleri taramak için ve numunelerin kimyasal özelliklerini gözlemlemek için kızılötesi ışık kullanmaktadır. FTIR analizinde tipik olarak 4000 cm^{-1} ila 400 cm^{-1} arasında bir spektrum karşımıza çıkmaktadır. Her molekül veya kimyasal yapı, benzersiz bir pik oluşturarak FTIR analizini kimyasal olarak tanımlamaya olanak sağlamaktadır.

Ultraviyole-Görünür Bölge- Yakın Kızılötesi (UV-Vis-NIR) spektroskopisi, bir numuneden emilen veya iletilen ultraviyole-görünür ışığın ayrı dalga boylarının miktarını bir boşluk veya referansa kıyasla ölçen ve bunu ışık kullanımına dayanarak yapan analitik bir tekniktir. Absorbans ve geçirgenlik özellikleri, numunenin bileşiminden etkilenmektedir. Numunede ne olduğu ve hangi konsantrasyonda olduğu hakkında bilgi sağlayabilmektedir.

Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi katı malzemelerin belirli yüzey alanlarını ve gözenek boyutu dağılımlarını belirlemek için kullanılan analitik bir tekniktir. Teknik, örneğin katı yüzeyinde azot gibi reaktif olmayan gazın fiziksel adsorpsiyonuna göre sonuç vermektedir. Azot gazı moleküllerinin numunenin yüzeyinden salınması ile cihaza aktarılan bilgiler sayesinde numunenin yüzey alanı ve gözenekliliği hesaplanabilmektedir.

Termogravimetrik Analiz (TGA) ürünlerin bileşimini, saflığını, bozunma reaksiyonlarını, bozunma sıcaklığını ve emilen nem içeriğini ölçebilen bir tekniktir. Bu analizde bir malzemenin kütledeki değişimin hem zamana hem de sıcaklığa göre anlaşılmasını sağlamaktadır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi, numuneye giren veya çıkan ısı akışının sıcaklık veya zamana bağlı olarak ölçüldüğü bir termal analiz tekniğidir. Camsı yapıya geçiş sıcaklığı, erime, kristalleşme, yükseltgenme davranışı, endotermik-ekzotermik reaksiyonlar ve termal kararlılık gibi malzeme özelliklerini değerlendirmek için kullanılmaktadır. Bu analiz, polimerler, plastikler, kompozitler, organik malzemeler vs. için analiz imkanı sunmaktadır.

Fiziksel özellik ölçüm sisteminde (PPMS) hedef malzemelerin özelliklerinin, hem elektriksel hem de termal taşıma özelliklerinin (Hall etkisi, termoelektrik güç ve Seebeck etkisi gibi) ölçümü için kullanılan bir tekniktir. Sıcaklığa karşın termal iletkenlik, elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı verilerinden elde edilen formülasyon sonucu termoelektrik başarımlar ölçütü olarak bilinen zT faktörün hesaplanmasına olanak sağlamaktadır. Düşük sıcaklıklarda veya yüksek sıcaklıklarda ölçüm yapılabilmektedir.



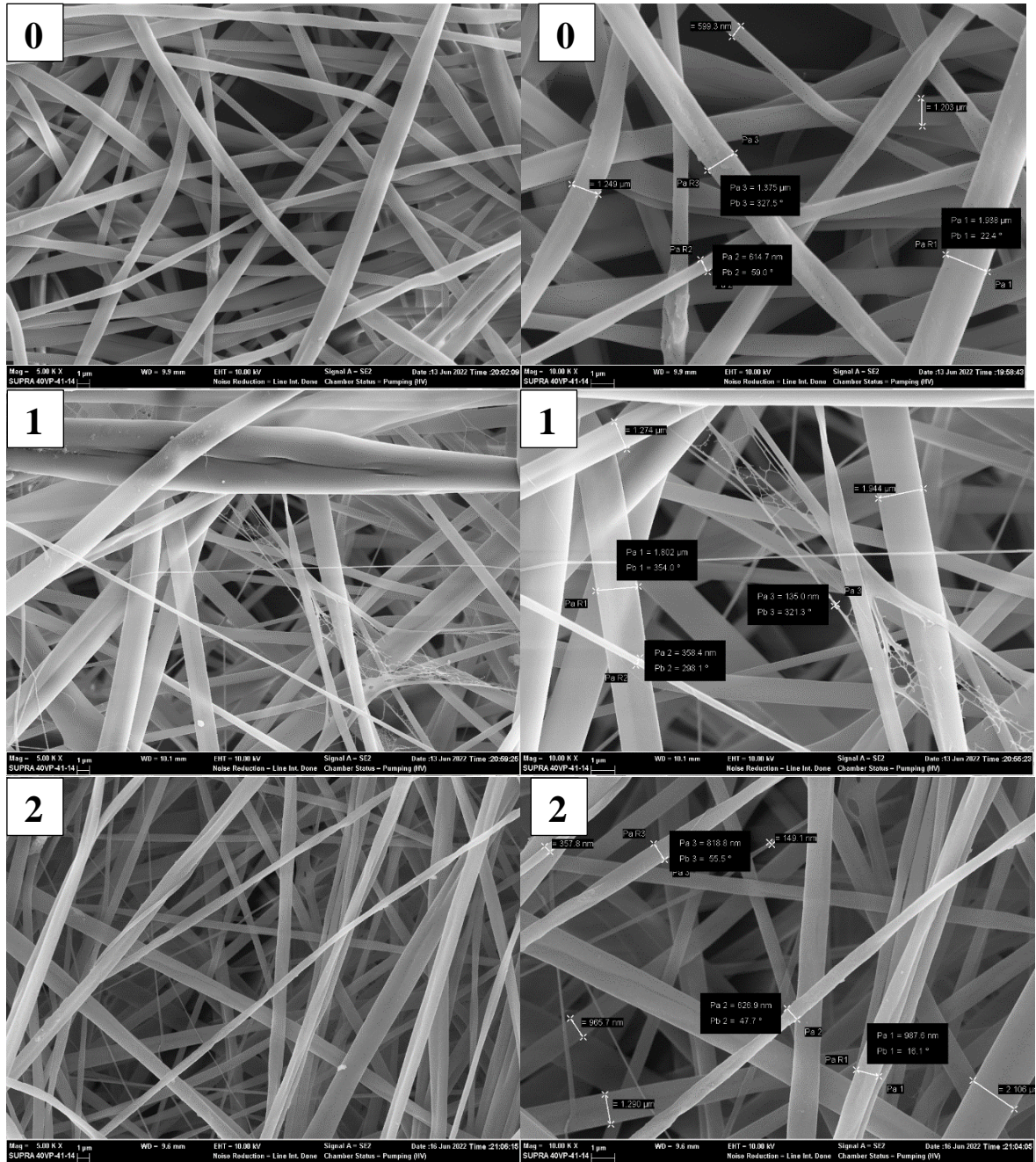
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada erişilmek istenilen temel sonuç üretilen SWCNT ve metalosen katkılı ve PEDOT:PSS/PVP tabanlı nanomalzemelerin, düşük sıcaklıklarda literatürdeki termoelektrik malzemelerden daha yüksek termoelektrik özellik göstermesi olup bu hedef için hem elektrospın yönteminde hem de polimer film yönteminde 15'er numune olmak üzere toplamda 30 adet numune üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanofiber yapılar pelet haline getirilerek karakterizasyon aşamasına geçilmiş ve ilk olarak nanofiberlerin SEM analizleri yapılmış ve bu analizler sonucu nanofiber yapının oluşup oluşmadığı tespit edilmiştir. Nanofiber yapının oluştuğu tespit edildikten sonra elektrospınla üretilen 15 adet numunenin termoelektriksel özelliğinin belirlenmesi için numuneler PPMS cihazında ölçülmüş, elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı değerleri için sonuç alınamamıştır. Bu sebeple termoelektriksel ölçümde tamamen sonuç alınmadığı için diğer karakterizasyon yöntemlerinde elektrospınli numunelerin karakterizasyon işlemi yapılmamıştır. Ölçümlerin alınamamasının PVP polimerinden kaynaklandığı düşünülmüş ve polimer film yönteminde üretilen numunelerde PVP polimeri çıkarılmıştır. Elektrospınli numunelerde PVP polimeri çıkarılamamış, çünkü PEDOT:PSS polimerinin viskozitesinin elektrospın işlemi ile üretim yapmaya uygun olmadığı tespit edilmiştir. Polimer film yönteminde de elektrospınli numuneler gibi üretimler yapılmış ve oransal olarak bir değişiklik yapılmadan sadece PVP polimeri çıkarılmıştır.

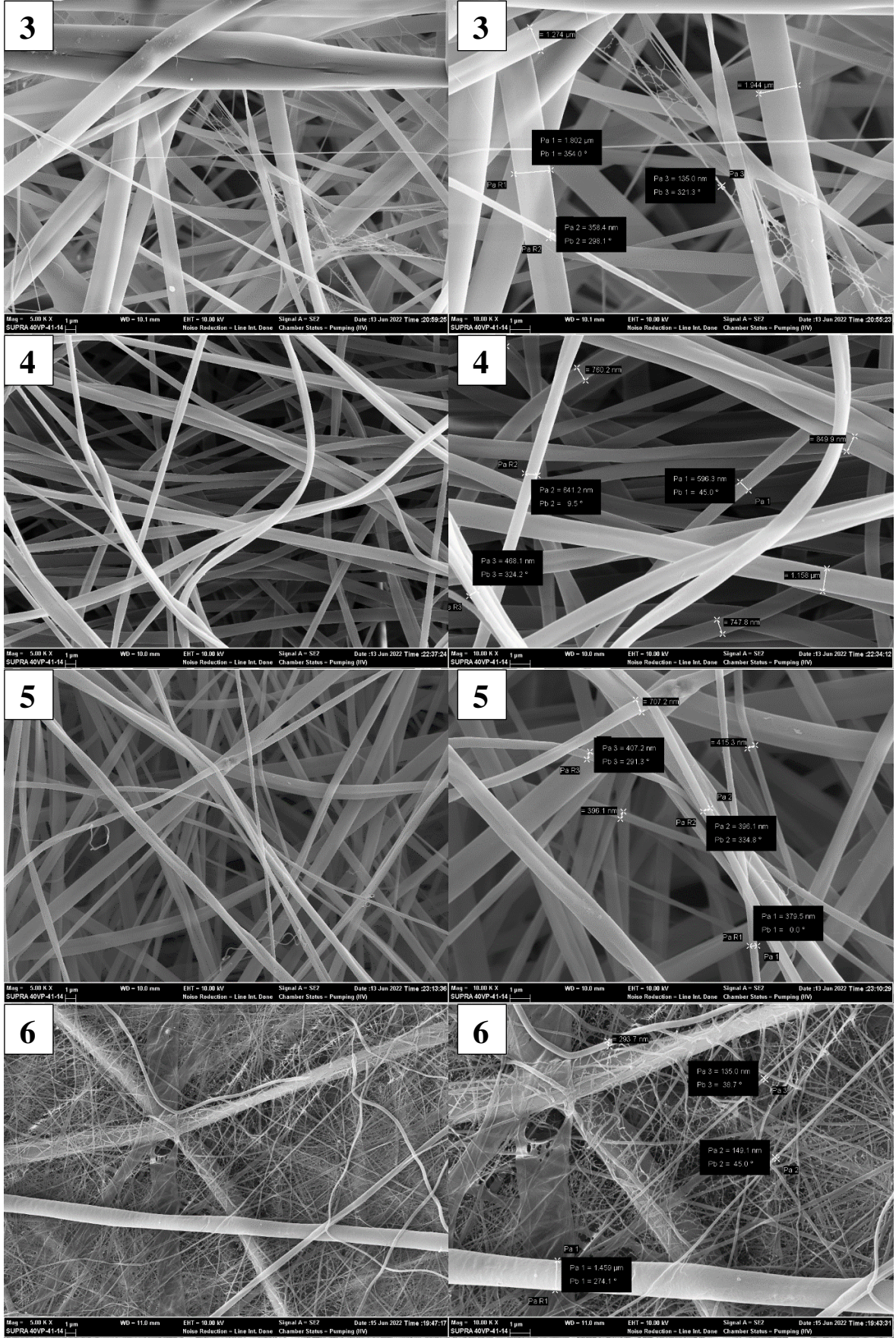
4.1. Elektrospın Yöntemi ile Üretilen Numunelerin Karakterizasyonları

Elektrospın yöntemiyle elde edilen 15 adet nanofiber yapı numunenin SEM ve BET özellikleri belirlenmiş olup termoelektrik özelliklerinde özellikle Seebeck katsayısı ve elektrik iletkenliği verileri belirlenememiştir. Bu sebeple nanofiber yapı örneklerin bu çalışma kapsamında termoelektrik özellikler bakımından yetersiz olduğu tespit edilmiştir.

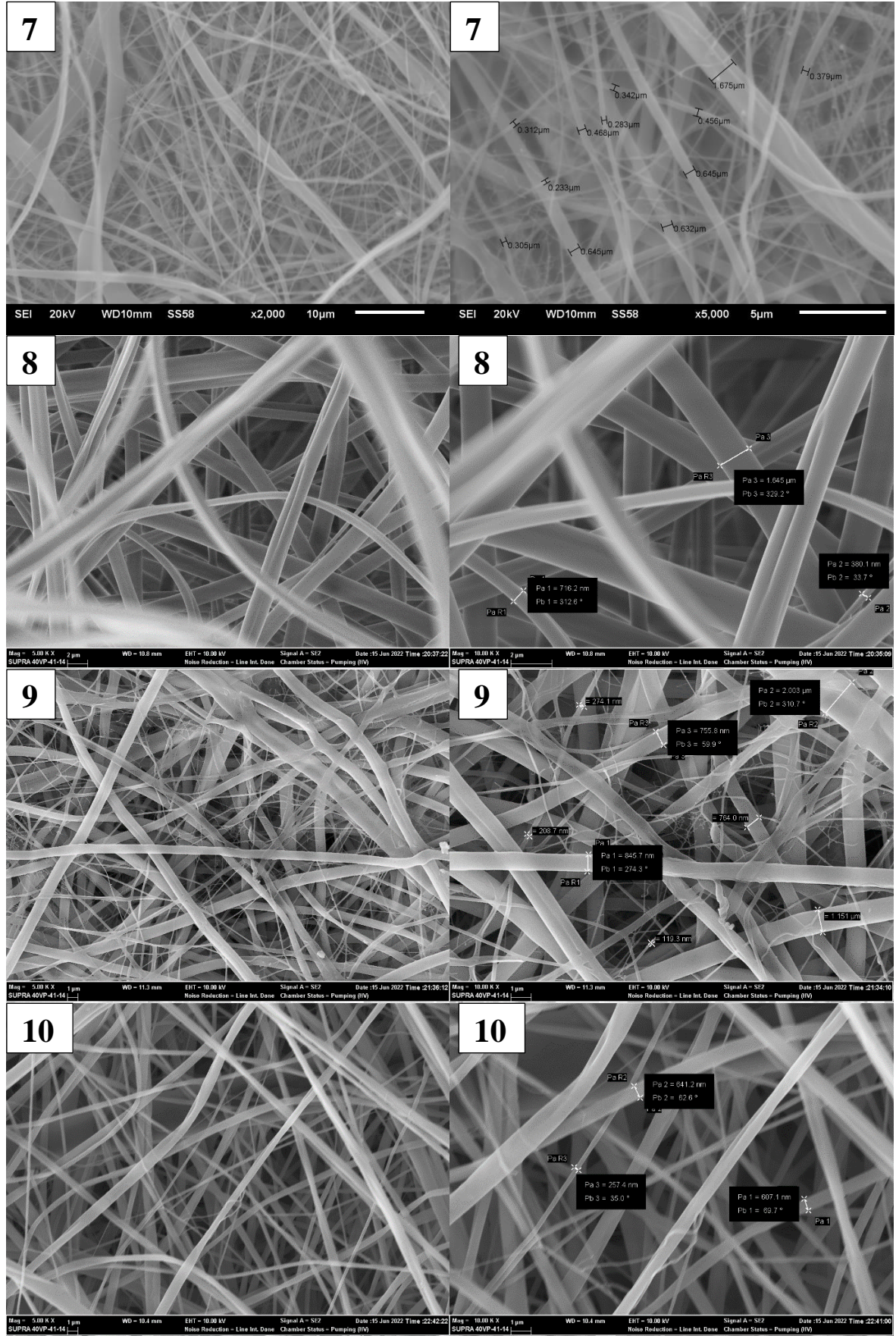
4.1.1. Nanofiber yapılı örneklerin SEM analizleri



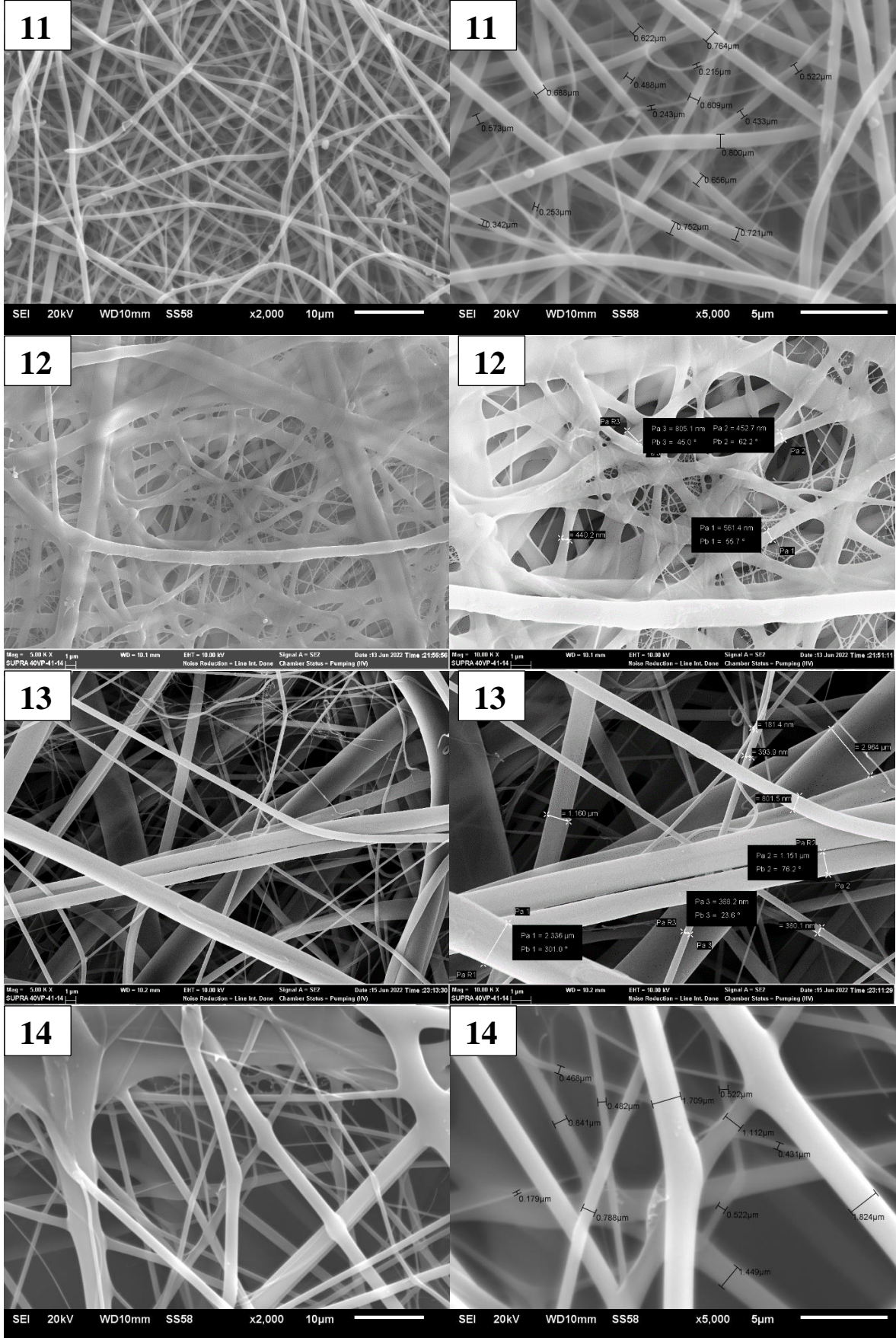
Şekil 4.1. Elektrospin yöntemiyle üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.1. (devam) Elektrospün yöntemiyle üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.1. (devam) Elektrospun yöntemiyle üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri



Şekil 4.1. (devam) Elektrospün yöntemiyle üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri

Şekil 4.1’de üretilen nanofiberlerin taramalı elektron mikroskop görüntüleri yer almakta olup, tüm numunelerin sırasıyla 5000 ve 10000 yaklaştırma görüntüleri verilmiştir. Bu şekillerde nanofiber yapıların oluştuğu ve 10000 yaklaştırma verilerinde nanofiberlerin çapları ölçülmüş ve bu yapıların nanometre ve mikrometre mertebelerinde olduğu tespit edilmiştir. Nanofiberlerin SEM görüntüleri incelendiğinde elektrosponden elde edilen fiber yapıların uygun olarak oluştuğu, herhangi bir sıçratma gibi olumsuz bir etken tespit edilmemiştir. Numunelerin ortalama fiber çapları sırasıyla 1395, 1201, 1157, 1227, 746, 646, 504, 567, 883, 874, 476, 629, 565, 1081, 777 nm olarak şekillerde yer alan verilerden hesaplanmıştır. Bu verilere göre 0 nolu numunede bulunan geniş çap katkılamlar ile küçülmüştür. Çünkü en geniş çap ortalaması ilk numune olan 0 nolu numunede yer almaktadır. Bunun yanında sadece nikelosenli ve sadece kobaltosenli numunelerin fiber çaplarında kısmi küçülme olduğu gözlemlenmiş, ancak karbon nanotüp ve nano boyutta yer alana kobalt oksit katkılarında daha fazla küçülme görülmüştür. Bu katkılarla mikro yapıdan nano yapıya önemli geçiş olduğu görülmektedir. Nanofiber elde edebilmek için yüksek oranda PVP kullanılması gerekmiş, bu da numunelerin termoelektrik özelliklerine olumsuz olarak yansımıştır.

4.1.2. Nanofiber yapıli örneklerin BET sonuçları

Çizelge 4.1. Nanofiber yapıli örneklerin BET sonuçları

Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Boşluk Boyutu (Å)
0	1,6200	89,4930
1	0,8438	94,2321
2	0,9529	92,3193
3	0,7223	102,368
4	0,0010	934,217
5	0,0249	286,374
6	0,0290	598,250
7	0,0311	412,365
8	0,1907	110,902
9	0,3179	80,0384
10	0,2953	98,2354
11	0,2116	122,236
12	0,2176	129,397
13	0,1998	101,247
14	0,1346	124,538

Çizelge 4.1’de nanofiber yapıların pelet örneklerinin BET sonuçları bulunmaktadır. BET yüzey alanının 0,0010 ile 1,6200 m²/g arasında değiştiği görülmüştür. Ortalama boşluk boyutu değerlerinin ise 80,0384 ile 934,217 Å arasında değiştiği görülmektedir. BET yüzey alanı ve ortalama boşluk boyutlarına bakıldığında 0 nolu numunenin en az boşluklu ve en yüksek yüzey alanına sahip yapı olduğu gözlemlenmiş ve herhangi bir katkılama yapılamamasından kaynaklı olarak bu durumun ortaya çıktığı açıklanabilmektedir. Homojen yapının dağılımıyla daha küçük boyutlara sahip olan bu yapıya yapılan katkılamalar sonucu heterojen bir yapıya dönüşmesinin sonucu olarak BET yüzey alanında azalmalar ve ortalama boşluk boyutunda artışlar saptanmıştır. Heterojen yapılarda boşluk oranı hesaplamasında yerine göre daha az boşluklu yerine göre daha fazla boşluklu yapıların oluştuğu fark edilmiştir.

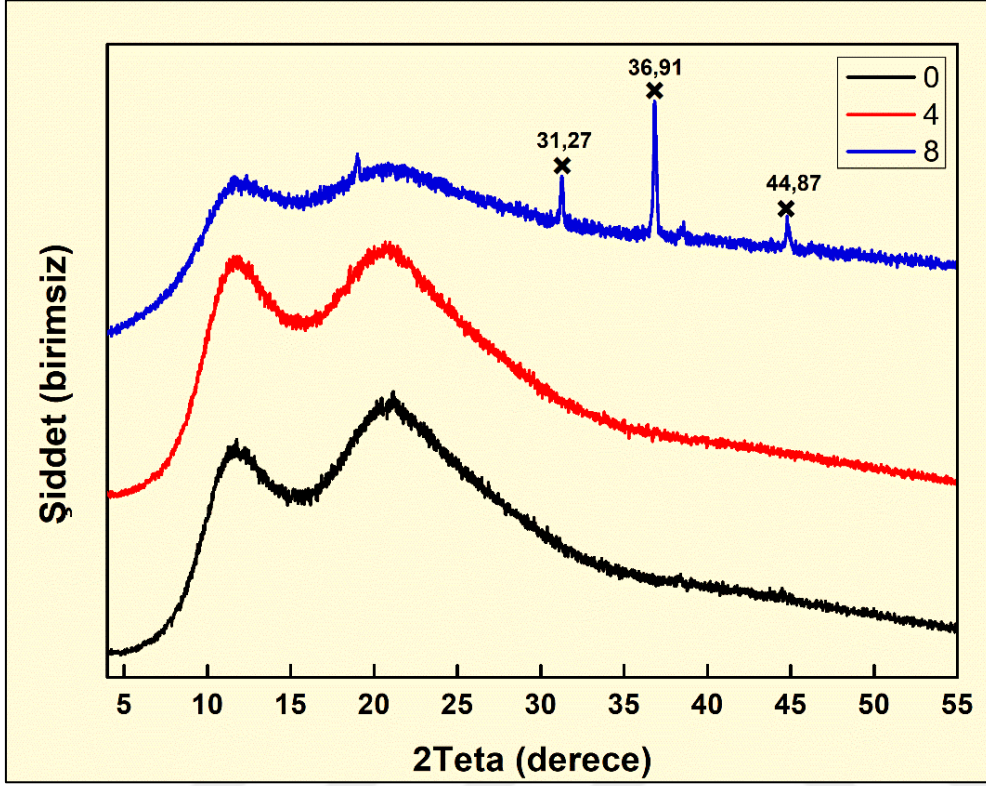
4.2. Polimer Film Yöntemi ile Üretilen Numunelerin Karakterizasyonları

Polimer film yöntemi ile üretilen örneklerin karakterizasyon karşılaştırmaları yapılırken metalosen katkısız örnekler, ferrosen katkılı örnekler, kobaltosen katkılı örnekler ve nikelosen katkılı örnekler olmak üzere kategorize edilmiştir. Böylece hazırlanan örnekler kendi içlerinde kıyaslanabilmiştir.

4.2.1. Polimer film yapılı örneklerin XRD sonuçları

Şekil 4.2-4.5’te üretilen polimer film yapılı malzemelerin XRD grafikleri sunulmuştur. 0, 2, 3, 4 ve 9 nolu numunelerde kristal yapılara ait herhangi bir kırınım piki gözlenmemiş olup 1, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13 ve 14 nolu numunelerde net kristal yapılara ait kırınım pikleri tespit edilmiştir.

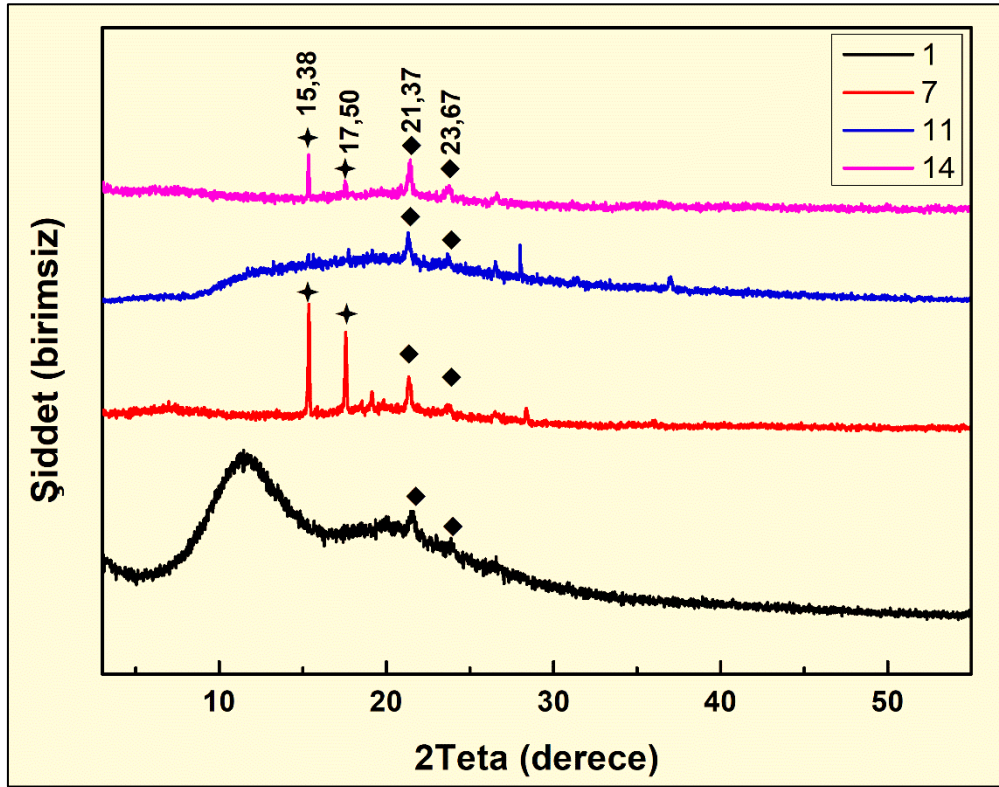
Metalosen katkısız örnekler



Şekil 4.2. Metalosen katkısız örneklerin XRD kırım deseni

Metalosen katkısız ürünlerin XRD sonuçları Şekil 4.2’de verilmiş olup grafik incelendiğinde 0 ve 4 nolu numunelerde herhangi bir kırımım piki gözlemlenmemiş, sadece 8 nolu numunede kırımım pikleri tespit edilmiştir. Numune içeriği incelendiğinde 0 nolu numunenin sadece PEDOT:PSS polimerinden oluştuğu ve 4 nolu numunenin PEDOT:PSS ve SWCNT’den oluştuğu, 8 nolu numunede ise PEDOT:PSS-SWCNT’nin yanı sıra kobalt oksit bulunduğu görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere 8 nolu numunenin 31,27; 36,91 ve 44,87 derecelerde tespit edilen piklerin kobalt oksit kaynaklı olduğu ve JCPDS (Toz Kırımım Standartları Komitesi Verileri) numarası 80–1535 olan Co_3O_4 bileşiğinin kırımım pikleri ile uyum sağladığı saptanmıştır.

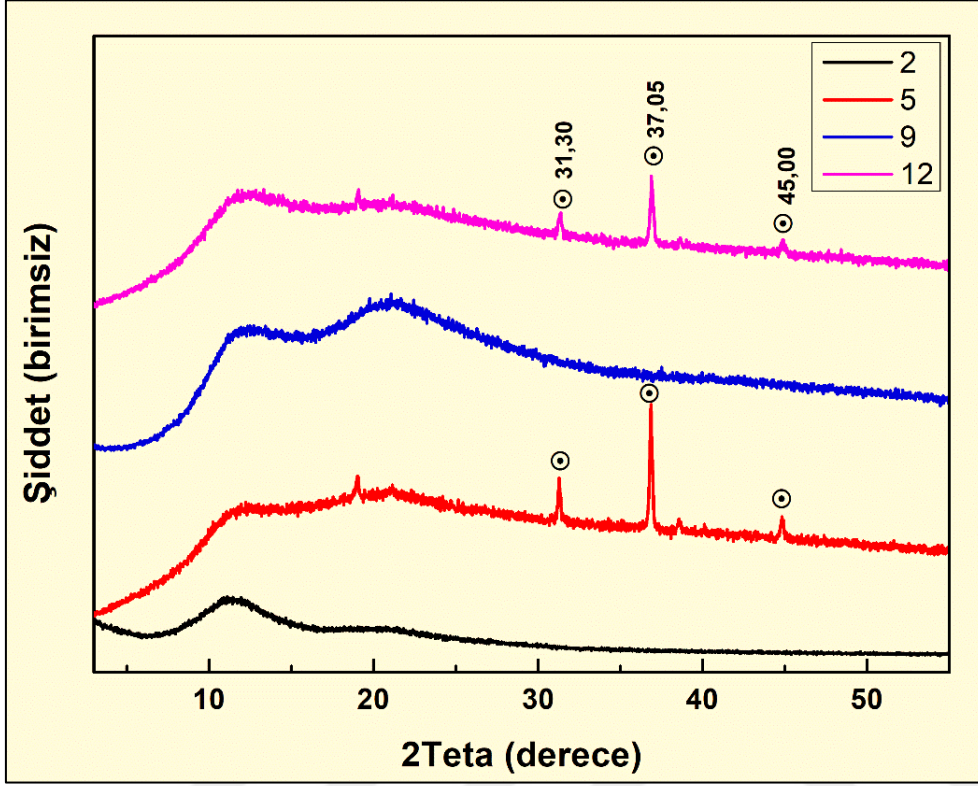
Ferrosen katkılı örnekler



Şekil 4.3. Ferrosen katkılı örneklerin XRD kırınım deseni

Şekil 4.3'te görülen ferrosen katkılı örneklerin XRD kırınım deseni gözlemlendiğinde özellikle 21,37 ve 23,67 derecedeki piklerinin dört numunede; 15,38 ve 17,50 derecedeki piklerin ise sadece 11 ve 14 nolu örneklerde bulunduğu tespit edilmiştir. Bu piklerden 21,37 ve 23,67 derecedeki piklerin, dört numunede ferrosen bulunduğundan dolayı, demir bileşiğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İlgili pikler incelendiğinde ise 00-029-1711 nolu ICSD (İnorganik Kristal Yapı Veri Tabanı) verilerinde $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bileşiği piklerinin uyum sağladığı görülmüştür. 15,38 ve 17,50 derecedeki piklerin ise 01-074-0343 nolu ICSD kartına sahip olan $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ bileşiğine ait olduğu tespit edilmiştir.

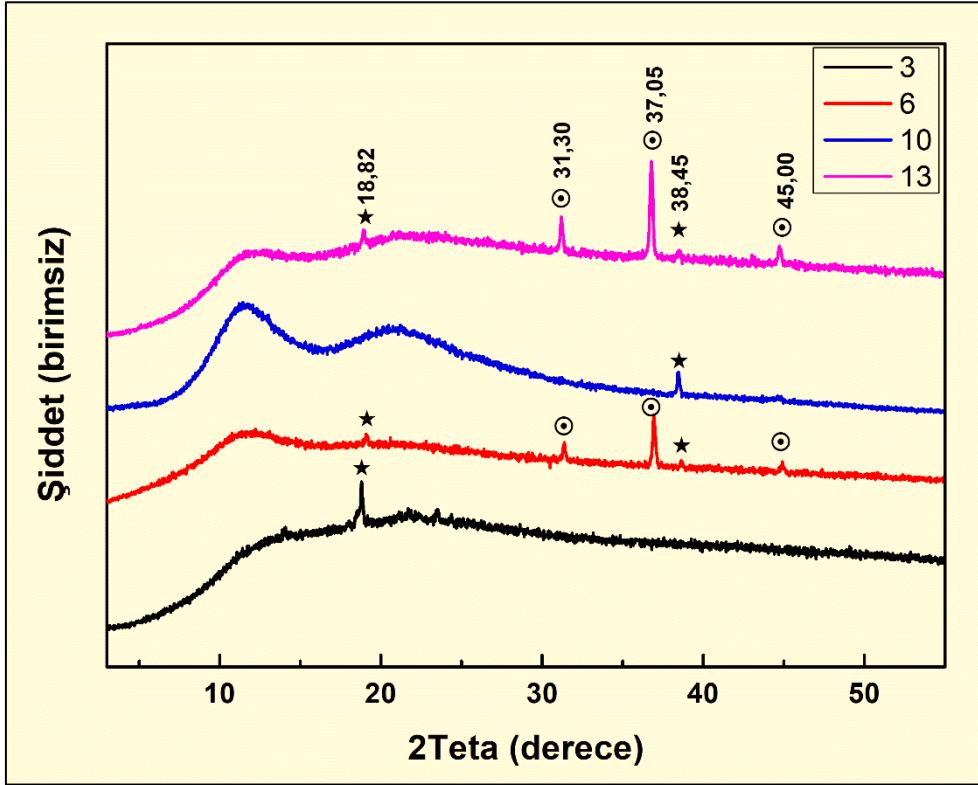
Nikelosen katkılı örnekler



Şekil 4.4. Nikelosen katkılı örneklerin XRD kırınım deseni

Nikelosen katkılı örneklerin XRD grafiği Şekil 4.4'te görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde özellikle 2 ve 9 nolu örneklerde malzemeye ait herhangi bir kırınım piki gözlemlenmediği tespit edilmiştir. 5 ve 12 nolu örneklerde ise hemen hemen üst üste çakışan üç tane net pik görülmüştür. Bu numunelerin ayırımına bakıldığında her numunede nikelosen bulunduğu ancak 5 ve 12 nolu örneklerde buna ek olarak kobalt oksit katkılanması yapılmıştır. İlgili çakışan piklerin bu sebeple kobalt oksit katkılanmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmekte olup bu piklerin JCPDS numarası 80–1535 olan Co_3O_4 bileşiğindeki piklerle uyum sağladığı görülmüştür.

Kobaltosen katkılı örnekler

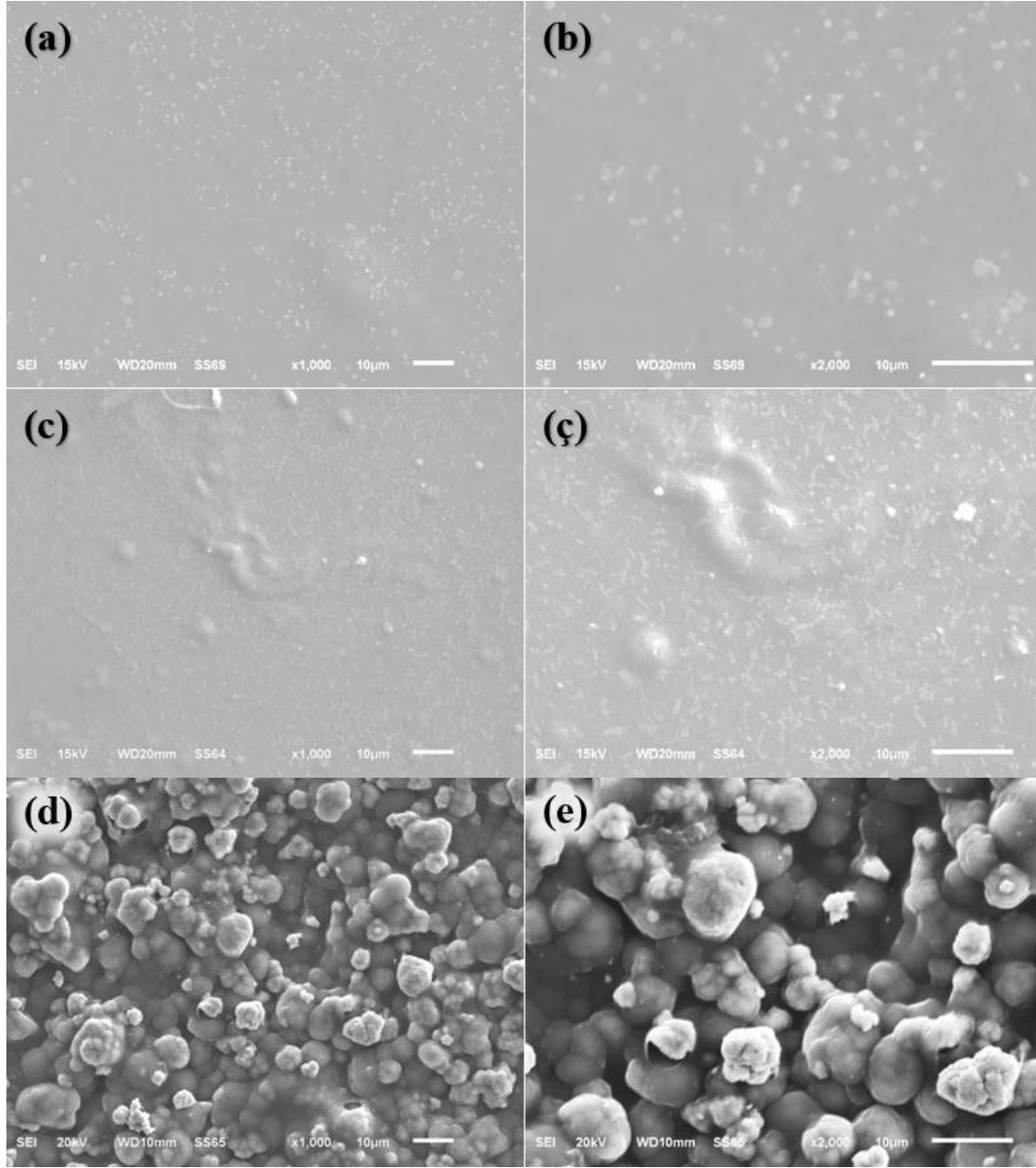


Şekil 4.5. Kobaltosen katkılı örneklerin XRD kırınım deseni

Şekil 34’te kobaltosen katkılı örneklerin XRD grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerde 31,30; 37,05 ve 45,00 derecedeki piklerin sadece 6 ve 13 nolu numunelerde görüldüğü anlaşılmaktadır. Ayrıca 3, 6 ve 13 nolu numunelerde 18,32 derecedeki pik ve 6, 10 ve 13 nolu numunelerde ise 38,45 derecede pik görülmüştür. 6 ve 13 nolu numunelerde görülen piklerin nikelosen katkılı örneklerdekiyle aynı pikler oluşturmuştur. Bu pikler JCPDS numarası 80–1535 olan Co_3O_4 bileşiğindeki piklere aittir. 18,32 ve 38,45 piklerinin de bu örneklerdeki farklı bir kobalt yapısına ait olduğu tahmin edilmekte olup 01-074-0343 ICDD (Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi Dosyaları) numaralı $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ bileşiğindeki piklerle benzeştiği tespit edilmiştir.

4.2.2. Polimer film yapılı örneklerin SEM sonuçları

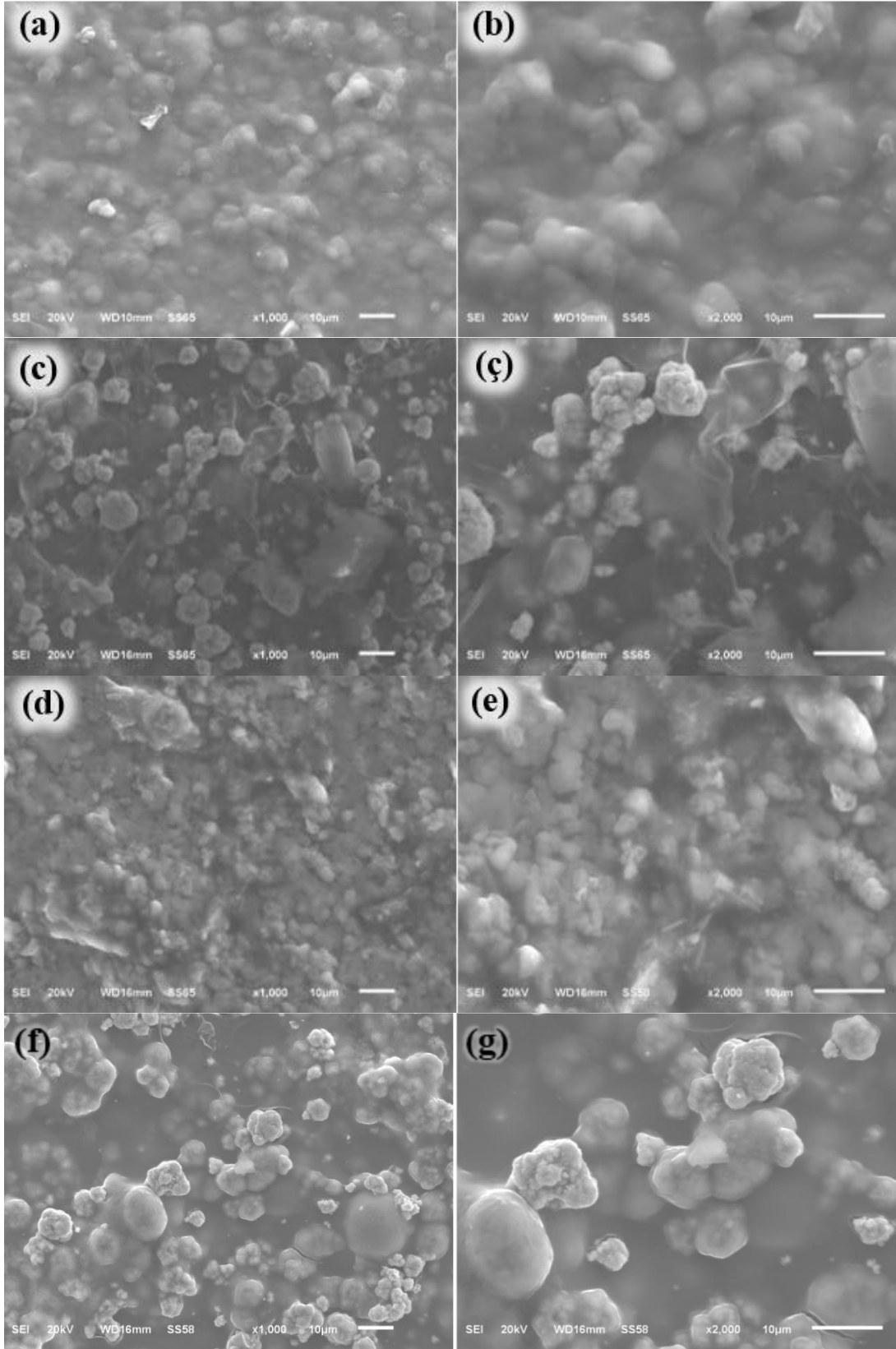
Metalosen katkısız örnekler



Şekil 4.6. Metalosen katkısız örneklerin SEM görüntüleri: (a) ve (b) 0 nolu örnek, (c) ve (ç) 4 nolu örnek, (d) ve (e) 8 nolu örnek

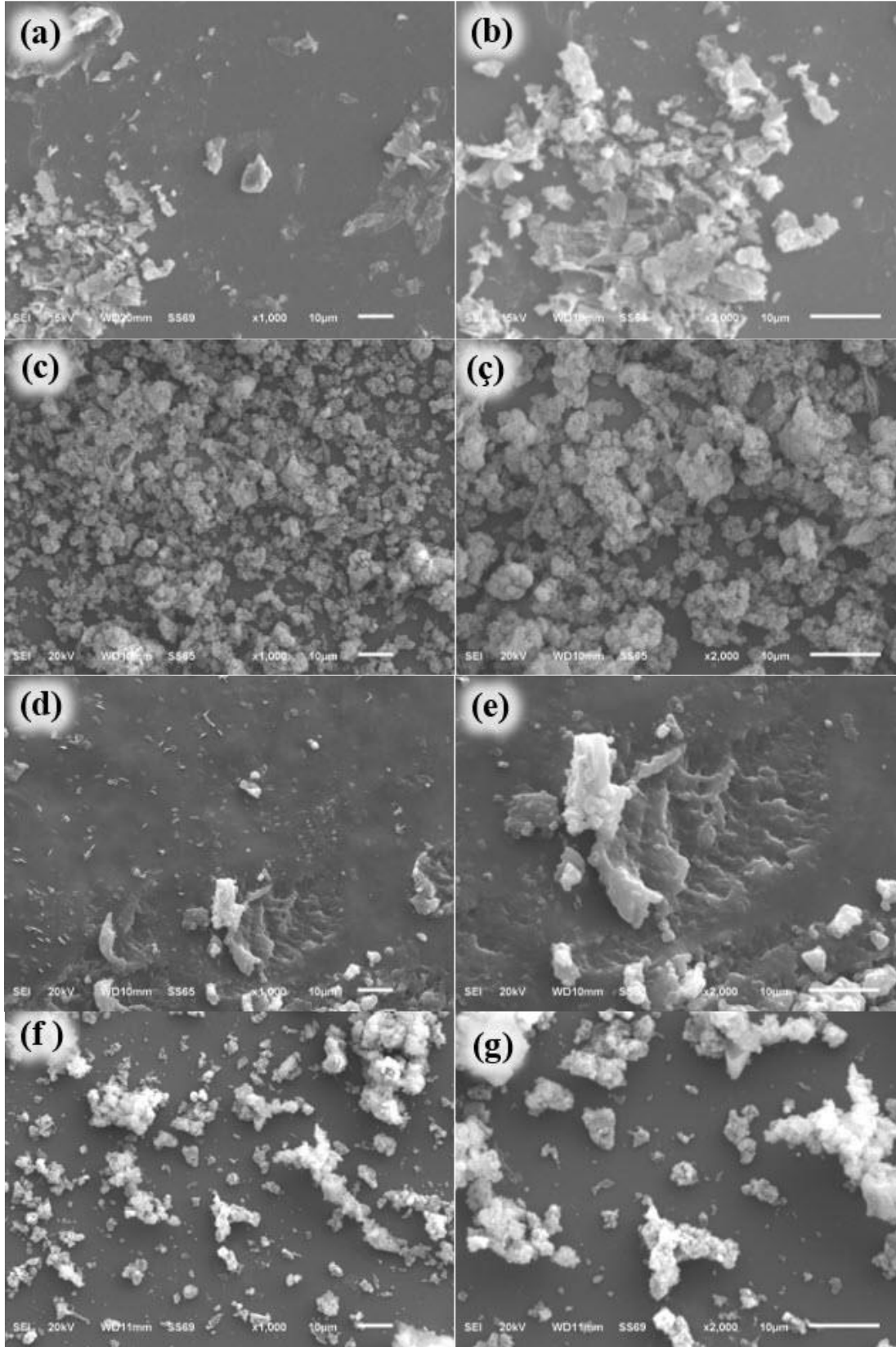
Metalosen katkısı bulunmayan 0, 4 ve 8 nolu örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6(a), (c) ve (d) örneklerin sırasıyla 1000x yaklaşılmış görüntülerini ve Şekil 4.6(b), (ç) ve (e) ise aynı örneklerin sırasıyla 2000x yaklaşılmış görüntülerini

içermektedir. Görüntüler incelendiğinde hiçbir katkı içermeyen PEDOT:PSS polimeri kaplamasında yani 0 nolu örnekte homojen olmayan şekilde yer yer partiküller görülmüştür. 4 nolu örneğe bakıldığında ise 0 nolu örnekteki gibi partikül oluşumları görülmüş ve bu örnekte daha homojen partikül dağılımı bizzat görülmektedir. Bunun sebebinin çok küçük partikül yapılarına sahip olan SWCNT kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 8 nolu örneğe bakıldığında ise küçük partiküller yerini daha büyük çaplı partiküllere bırakmış ve yine homojen bir yapı görülmüştür, homojen olmasının yanı sıra pürüzlü bir yapı da görülmekte ve görüntülerden kaplamalarda yükselti farklarının olduğu belirgin bir şekilde anlaşılmaktadır. Özellikle 8 nolu örnekte küresel kümeleşmiş partiküller baskın bir şekilde görülmekte olup, 0 ve 4 nolu numunelerde polimer yapının daha baskın olduğu ve partikül oluşumunun daha az olduğu, böylece XRD sonuçları ile kıyaslandığında 0 ve 4 nolu numunelerde pik oluşumunun bulunmaması sadece 8 nolu numunede pik oluşumu gözlemlenmesi bu durumla açıklanabilmektedir.

Ferrosen katkılı örnekler

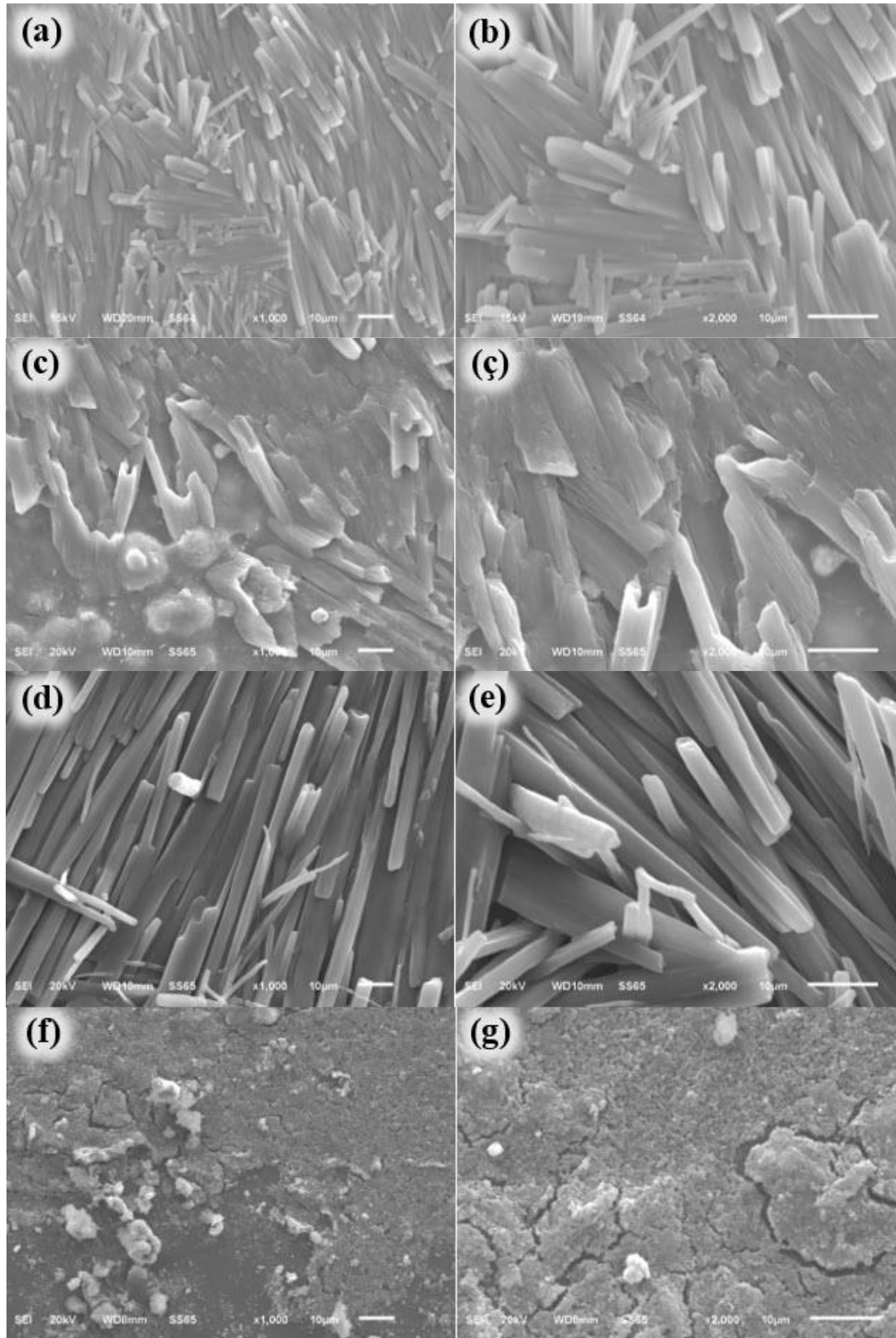
Şekil 4.7. Ferrosen katkılı örneklerin SEM görüntüleri: (a) ve (b) 1 nolu örnek, (c) ve (ç) 7 nolu örnek, (d) ve (e) 11 nolu örnek, (f) ve (g) 14 nolu örnek

Şekil 4.7’de ferrosen katkılı 1, 7, 11 ve 14 nolu örneklerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.7(a), (c), (d) ve (f) görüntülerinde yukarıda belirtilen örneklerin sırasıyla 1000x yaklaştırılmış görüntülerini ve Şekil 4.7(b), (ç), (e) ve (g) ise aynı örneklerin sırasıyla 2000x yaklaştırılmış görüntülerini içermektedir. Bu örneklere bakıldığında özellikle 1 ve 11 nolu numunelerin daha homojen olarak dağıldığı, 7 ve 14 nolu numunelerde ise homojen yapının ortadan kaybolduğu anlaşılmaktadır. Numunelerin hepsinin düz yüzeye sahip olmadığı yer yer engebeli yapıların ortaya çıktığı görülmektedir. Görüntülerden anlaşılacağı üzere numunelerin hepsinde kristal yapıların olduğu, mikro ve nano partikül oluşumlarının fazlaca olmasından kaynaklı olarak kendini göstermektedir. XRD analizindeki kırınım pikleri ile kıyaslandığında kristal yapıların tüm numunelerde bulunduğu görülmekte ve SEM görüntülerinde de kristal yapıların net oluşumunun gözlemlenmesi bu analizlerin uyum sağladığını göstermektedir.

Nikelosen katkılı örnekler

Şekil 4.8. Nikelosen katkılı örneklerin SEM görüntüleri: (a) ve (b) 2 nolu örnek, (c) ve (ç) 5 nolu örnek, (d) ve (e) 9 nolu örnek, (f) ve (g) 12 nolu örnek

Şekil 4.8’de nikelosen katkılı 2, 5, 9 ve 12 nolu örneklerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.8(a), (c), (d) ve (f) görüntülerinde yukarıda belirtilen örneklerin sırasıyla 1000x yaklaştırılmış görüntülerini ve Şekil 4.8(b), (ç), (e) ve (g) ise aynı örneklerin sırasıyla 2000x yaklaştırılmış görüntülerini içermektedir. Görüntüler incelendiğinde numunelerin tümünde heterojen yapılar ortaya çıkmıştır. Özellikle 5 nolu örnek diğer örneklere oranla daha homojen yapıdadır. Örneklerdeki kristal yapılara genel olarak bakıldığında 5 ve 12 nolu örnekte partiküller daha yaygın olarak yayılmışken 2 ve 9 nolu örnekte daha seyrek yapı görülmektedir. XRD sonuçlarında 5 ve 12 nolu örneğin pik oluşturduğu gözlemlenmişken 2 ve 9 nolu örnekte pik görülmemesi, SEM görüntülerinde yer alan 2 ve 9 nolu örneklerde seyrek kristal yapıların görülmesi; 5 ve 12 nolu örneklerde ise daha homojen ve sık kristal yapıların görülmesiyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

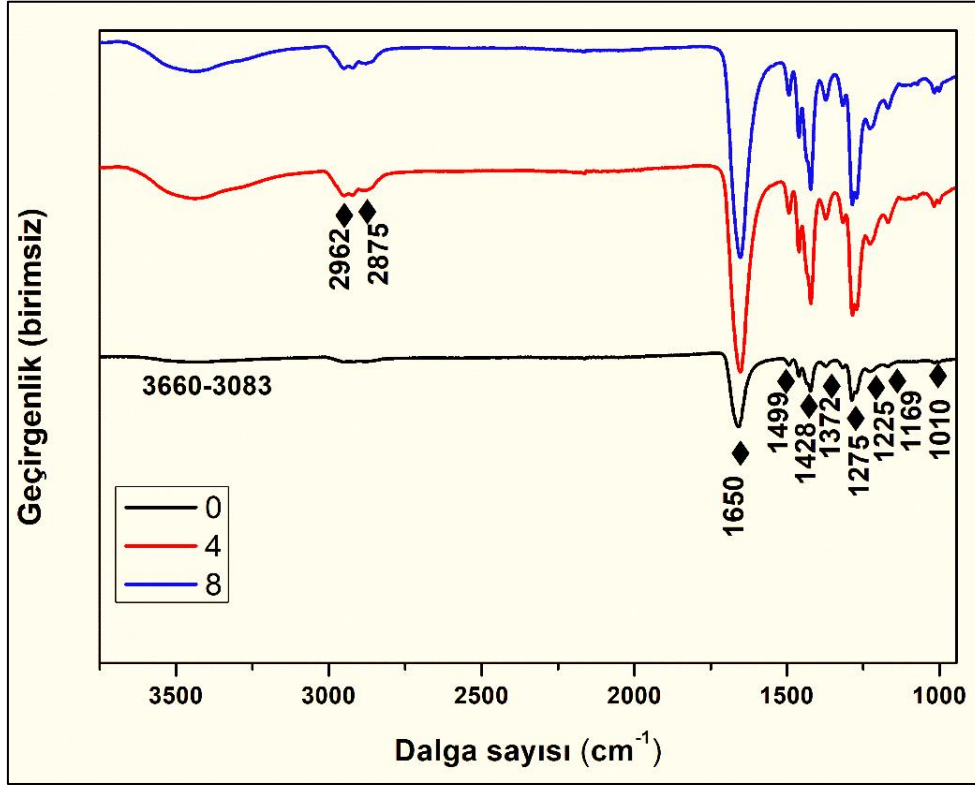
Kobaltosen katkılı örnekler

Şekil 4.9. Kobaltosen katkılı örneklerin SEM görüntüleri: (a) ve (b) 3 nolu örnek, (c) ve (ç) 6 nolu örnek, (d) ve (e) 10 nolu örnek, (f) ve (g) 13 nolu örnek

Şekil 4.9'da kobaltosen katkılı 3, 6, 10 ve 13 nolu örneklerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.9(a), (c), (d) ve (f) görüntülerinde yukarıda belirtilen örneklerin sırasıyla 1000x yaklaştırılmış görüntülerini ve Şekil 4.9(b), (ç), (e) ve (g) ise aynı örneklerin sırasıyla 2000x yaklaştırılmış görüntülerini içermektedir. 3 ve 10 nolu numunelere bakıldığında yayılım daha homojen iken 6 ve 13 nolu numunelerde bir miktar daha az homojenlik alınan görüntülerden tespit edilmiştir. Kobaltosen katkılı örneklerde diğer örneklere oranla daha farklı bir yapı oluşumu gözükmemektedir. PEDOT:PSS polimeri öncülüğündeki film yapılarının özellikle kobaltosenli numunelerde pillar-like diye tabir edilen sütun tipi yapılar mevcuttur. Özellikle 3, 6 ve 10 nolu numunelere bakıldığında bu yapılar kendini göstermektedir. Kobalt oksitli yapılara bakıldığında genel olarak dairesel yapılı granül tipi yapılar görülmekte olup numuneler yapılan SWCNT katkısıyla kristal yapının bozulduğu ve kaynaşmış yapı görüntüsüne yöneldiği anlaşılmıştır. 13 nolu örnekte de hem kobalt oksit hem de SWCNT bulunmasından kaynaklı malzemedeki sütun tipi yapının bozulduğu düşünülmektedir. Bu serideki tüm örneklerde kristal yapılara ait sütun tipi veya küresel tip partiküller bulunmakta olup XRD sonuçlarında tüm numunelerde kristal yapılara ait kırınım piklerinin görülmesi bu bağıntıyı doğrulamaktadır.

4.2.3. Polimer film yapılı örneklerin FTIR sonuçları

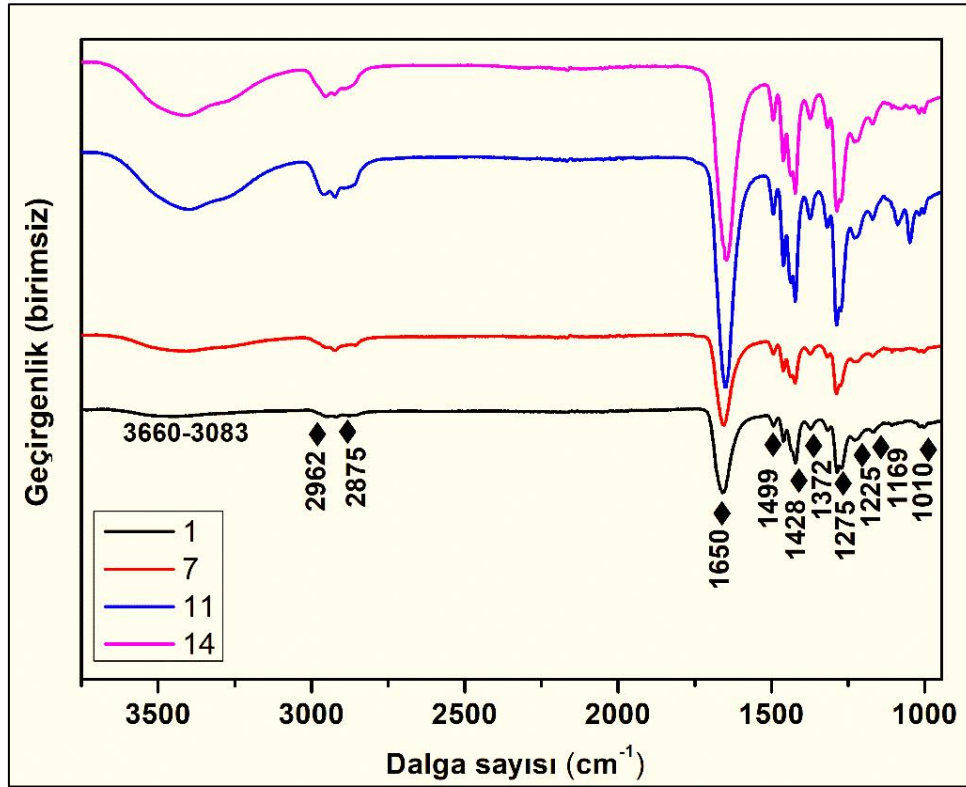
Metalosen katkısız örnekler



Şekil 4.10. Metalosen katkısız örneklerin FTIR grafikleri

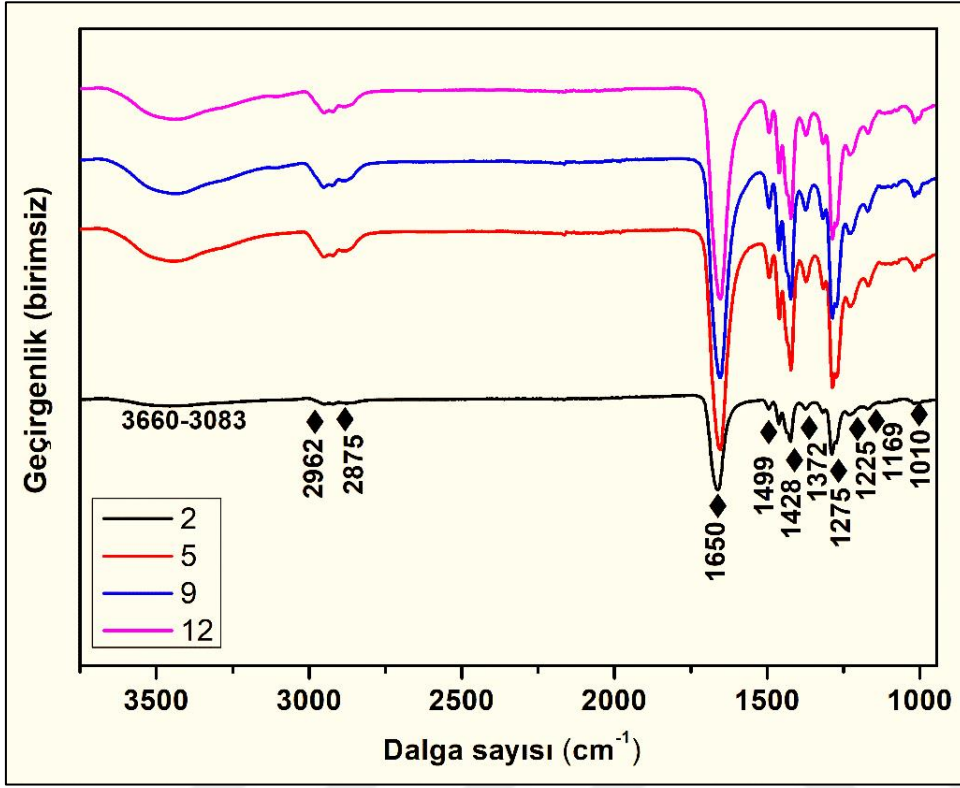
Metalosen katkısız örneklerin FTIR grafikleri Şekil 4.10'da yer almaktadır. Grafik incelendiğinde tüm piklerin aynı olduğu görülmektedir. Ancak 2962 ve 2875 cm^{-1} 'de yer alan pikler 0 nolu numunede net olarak görülmemiş, 4 ve 8 nolu numunelerde bu pikler daha net olarak kendini göstermiştir. Bu sonuçlara göre, dalga sayısı örneklerde özellikle belirgin olan 3660 ila 3083 cm^{-1} 'deki geniş pik aralığındaki örneklerde nem bulunduğunu göstermiştir [118]. Örneklerdeki 2962 cm^{-1} ve 2875 cm^{-1} pikleri sırasıyla CH_3 ve CH_2 asimetrik germe titreşiminin özelliklerini göstermiştir [119]. Karboksilat anyonu (COO^-) örneklerde 1650 cm^{-1} 'de belirgin bir pik oluşturmuştur [118]. 1499 ve 1372 cm^{-1} pikinde O-H bükülmesi titreşimi görülmüştür [119]. 1428 ve 1372 cm^{-1} 'deki piklerin karbonat iyonuna ait olduğu tespit edilmiştir [120]. Örneklerde 1275 ve 1225 cm^{-1} güçlü pikleri C-O gerilme titreşimine sahiptir [121]. Ester bileşiklerinin (C-O-C) asimetrik titreşimi, $\text{CH}_3\text{-COO-R}$ örneğindeki bileşik yapısında C-O esneme titreşimi sırasıyla 1169 ve 1010 cm^{-1} pik değerine karşılık gelmiştir [118,119].

Ferrosen katkılı örnekler



Şekil 4.11. Ferrosen katkılı örneklerin FTIR grafikleri

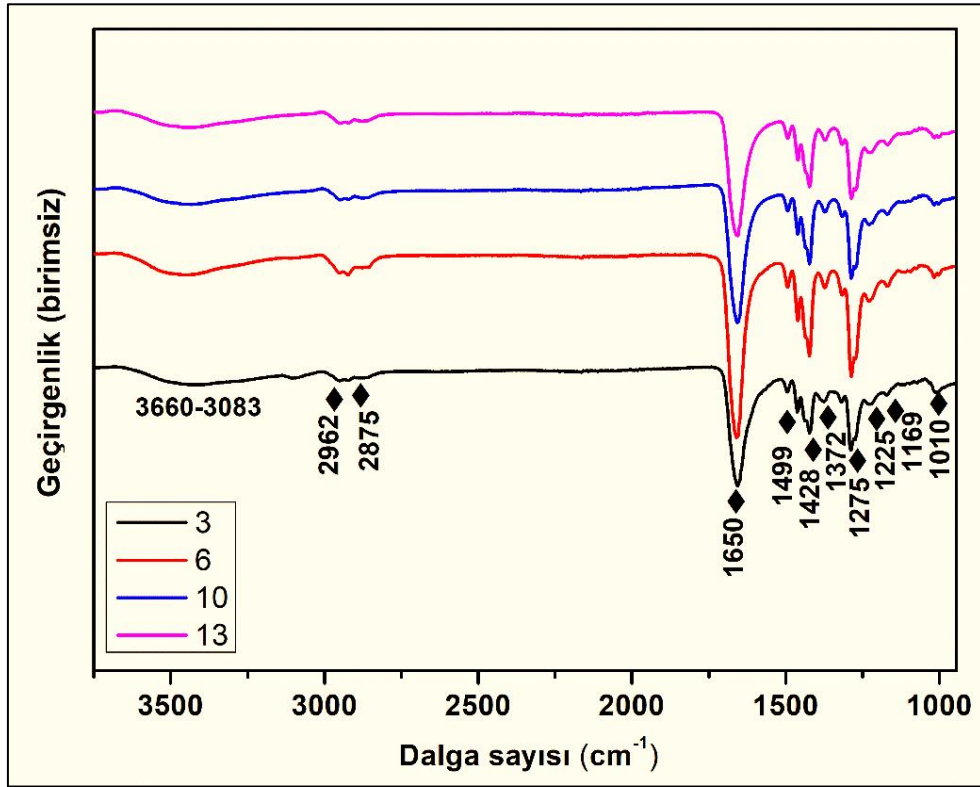
Ferrosen katkılı örneklerin FTIR grafikleri Şekil 4.11’de verilmiş olup metalosen katkısız örneklerdekiyle kıyaslanmıştır. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere, FTIR sonuçlarına bakıldığında piklerin birbirinin aynı olduğu gözlemlenmiş ve yalnızca pik şiddetlerinde değişimler olduğu saptanmıştır.

Nikelosen katkılı örnekler

Şekil 4.12. Nikelosen katkılı örneklerin FTIR grafikleri

Nikelosen katkılı örneklerin FTIR grafikleri Şekil 4.12’de yer almaktadır. Bu grafik incelendiğinde de ferrosen katkılı ve metalosen katkısız örneklerdeki gibi piklerde herhangi bir farklılık görülmemiş, yine pik şiddetlerinde farklılıklar görülmüştür.

Kobaltosen katkılı örnekler

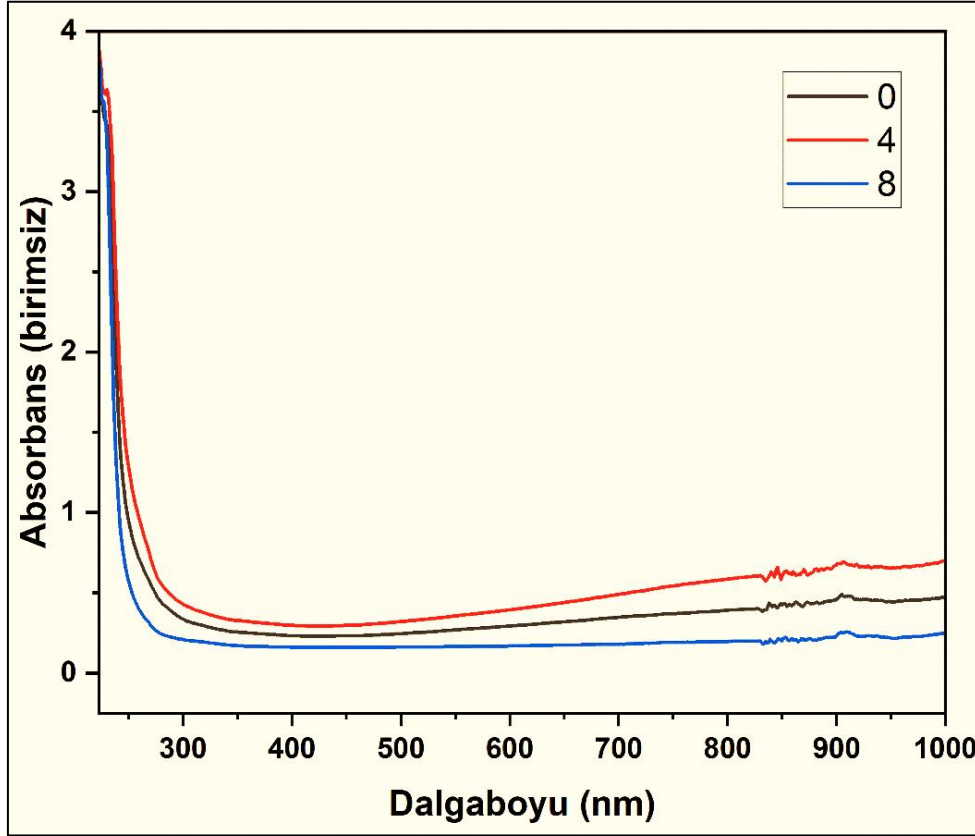


Şekil 4.13. Kobaltosen katkılı örneklerin FTIR grafikleri

Kobaltosen katkılı örneklerin FTIR grafikleri ise Şekil 4.13'te verilmişken yine diğer örneklerdekine benzer şekilde piklerde herhangi bir farklılık saptanmamıştır. Bunun sebebi, değişen faktörlerin metalik özellik gösteren yapılar olmasından ve metalik yapıların bağ özelliklerinin FTIR kapsamında saptanmasının zor olmasından kaynaklanmaktadır. Böylece farklılık oluşmaması beklenen bir durumdur.

4.2.4. Polimer film yapılı örneklerin UV-Vis-NIR sonuçları

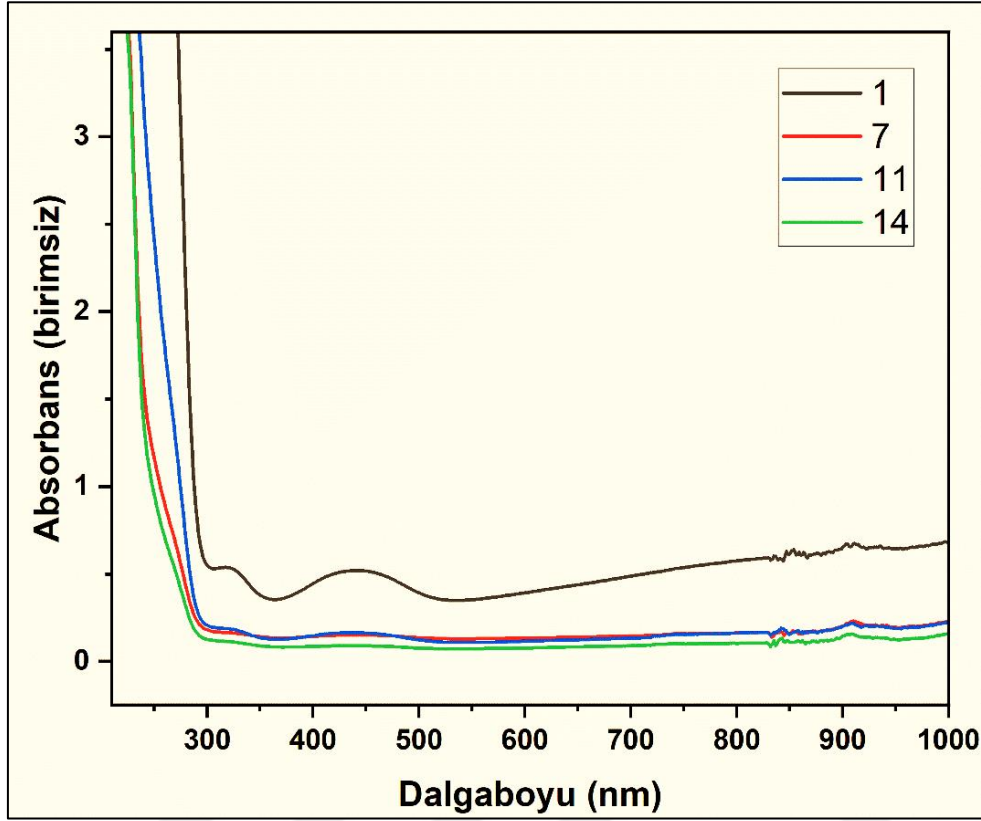
Metalosen katkısız örnekler



Şekil 4.14. Metalosen katkısız örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri

Şekil 4.14'te metalosen katkısız olan örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri verilmiş olup sıvı örneklerin dalga boylarına göre vermiş oldukları absorbans değerleri ölçülmüş ve grafikte karşılığını bulmuştur. Bu grafiğe göre hemen hemen tüm dalga boylarına göre 4 nolu örneğin absorbans değeri 0 ve 8 nolu örneklerden yüksek olarak ölçülmüştür. Absorbans değerlerinde ikinci sırada ise 0 nolu örnek varken bu seride en düşük absorbans verileri 8 nolu örnekte ölçülmüştür. Buradan özellikle 4 nolu numunede çözücüdeki SWCNT partikül dağılımının daha küçük taneciklerden oluşmasından kaynaklı olarak çözelti gibi etki göstererek absorbans değerini arttırdığı düşünülmektedir. 8 nolu numunede ise kobalt oksit gibi ağır bir katkılama yapıldığından dolayı partiküller askıda kalamayarak çözelti gibi değil de daha çok süspansiyon özelliği gösterdiği ve bu sebeple de düşük absorbans değerlerine sahip olduğu söylenebilir.

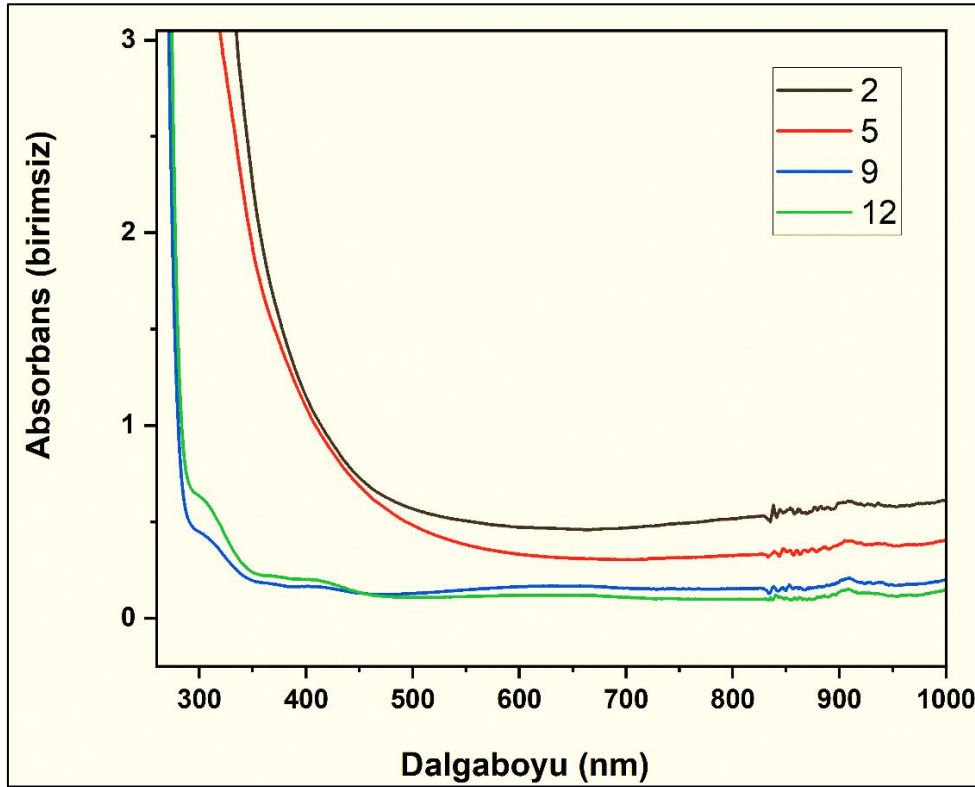
Ferrosen katkılı örnekler



Şekil 4.15. Ferrosen katkılı örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri

Ferrosen katkılı örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri Şekil 4.15'te yer almaktadır. 1, 7, 11 ve 14 nolu numunelerin dalga boylarına karşılık olarak absorbans değerlerinin ölçüldüğü bu grafikte hemen hemen tüm dalga boylarına göre 1 nolu örneğin absorbans değeri 7, 11 ve 14 nolu örneklerden açık ara yüksek olarak ölçülmüştür. 7 ve 11 no'lu örneklerde hemen hemen tüm dalga boylarında benzer absorbans değerleri gösterdiği ve 14 nolu örnekte ise en düşük absorbans değerlerinin bulunduğu açıkça gözükmemektedir. Bu grafikte ferrosenin etanolde tamamen çözülmesinden kaynaklı olarak 1 nolu örnek tamamen çözelti gibi davranmış ve absorbans değeri diğer numunelere oranla daha yüksek çıkmıştır. Diğer numunelere bakıldığında ise absorbans değerinin daha düşük çıkması yukarıda bahsedildiği gibi dispersiyon özelliğinden süspansiyon özelliğine kaymalar sonucu gerçekleştiği ve böylece ışığın yeterli oranda absorbe edilmediği anlaşılmaktadır.

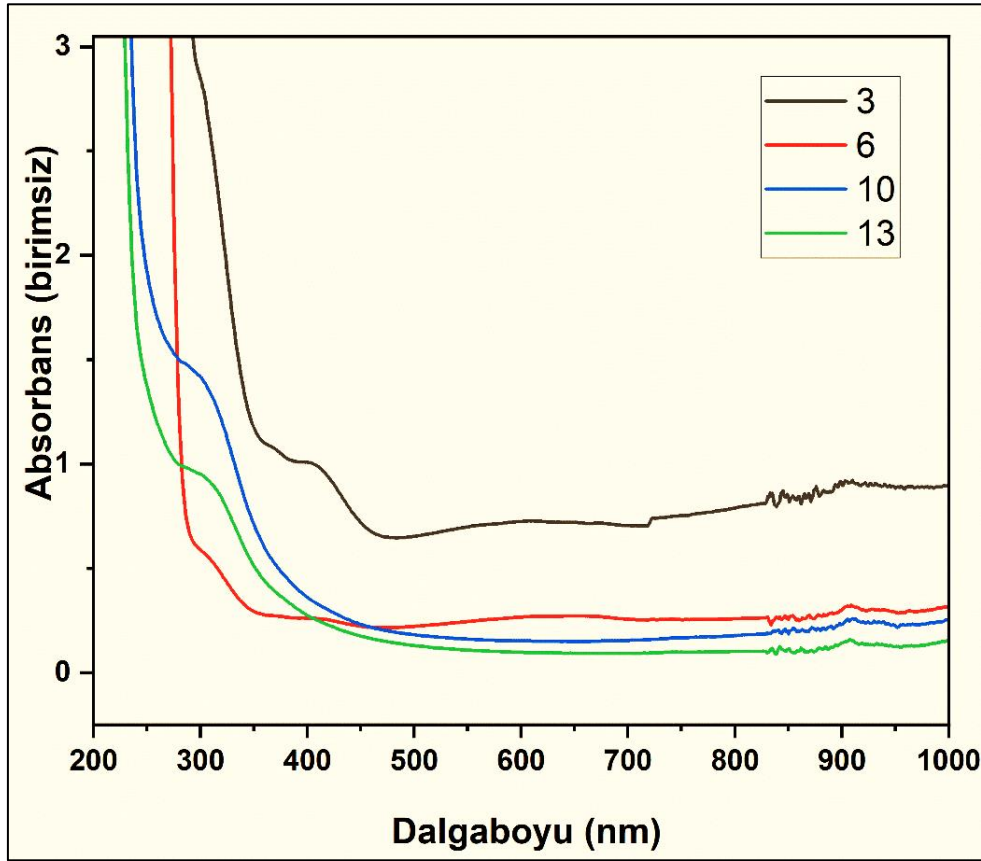
Nikelosen katkılı örnekler



Şekil 4.16. Nikelosen katkılı örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri

Şekil 4.16’da nikelosen katkılı örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri yer almaktadır. Bu grafikte 2, 5, 9 ve 12 nolu numunelerin dalga boylarına karşılık olarak absorbans değerleri ölçülmüştür. Grafik incelendiğinde hemen hemen tüm dalga boylarına göre 2 nolu örneğin absorbans değeri 5, 9 ve 12 nolu örneklerden yüksek olarak ölçülmüştür. Buradan anlaşılacağı üzere 2 nolu örnekte PEDOT:PSS polimer çözeltisinin yanında nikelosenin süspansiyon haline gelmediği ve çözelti olarak davrandığı için, diğer örneklerde çözünme olayı gerçekleşmediği için 2 nolu örneğin absorbans değerinin diğerlerine oranla daha yüksek değerlerde olduğu yorumu yapılabilmektedir. 5 nolu örnekte ek olarak SWCNT bulunduğu için ve nanometre mertebelerinde parçacık boyutuna sahip olmasının yanında hafif bir malzeme olmasından dolayı süspansiyon olarak değil de dispersiyon olarak davrandığı anlaşılmaktadır. 9 ve 12 nolu örneklerde kobalt oksit yer almasından dolayı ne kadar nanometre mertebesinde olsa da SWCNT’ye oranla daha ağır bir madde olmasından kaynaklı olarak süspansiyon şeklinde davrandığı ve absorbansı düşürdüğü düşünülmektedir.

Kobaltosen katkılı örnekler

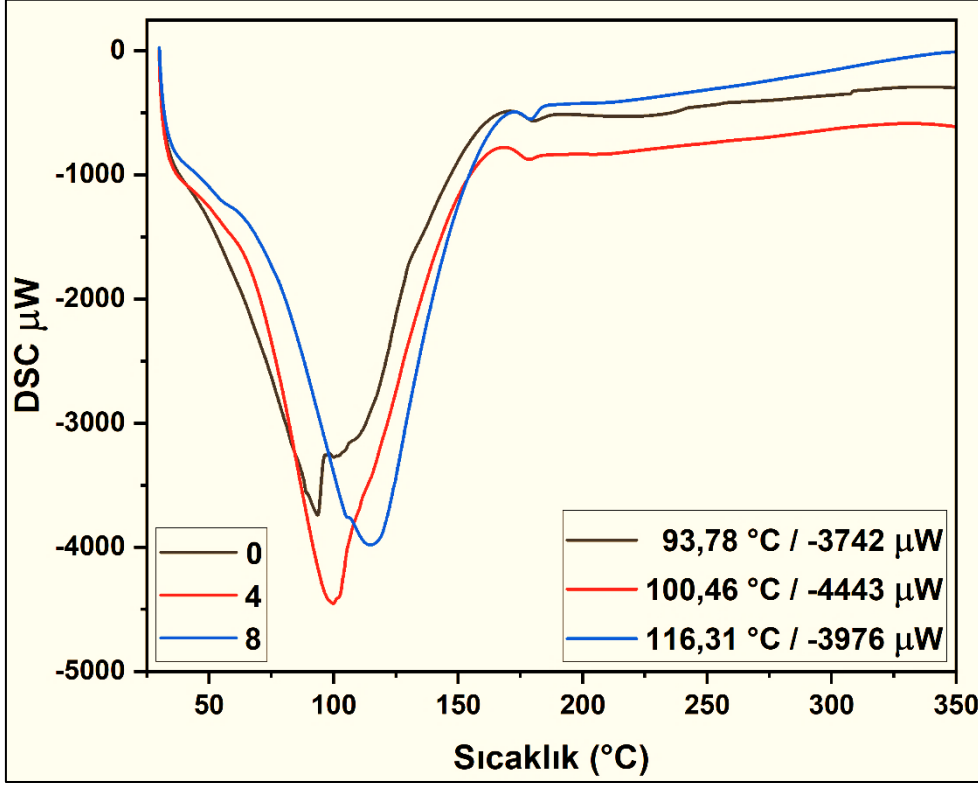


Şekil 4.17. Kobaltosen katkılı örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri

Kobaltosen katkılı örneklerin UV-Vis-NIR grafikleri Şekil 4.17’de yer almaktadır. 3, 6, 10 ve 13 nolu numunelerin hemen hemen tüm dalga boylarındaki absorptans değerlerinde 3 nolu örnek diğerlerine oranla daha yüksek verilere sahip olmuştur. Ferrosen ve nikelosenli örneklerde görüldüğü üzere kobaltosenli örneklerde de aynı durum kendini göstermiş ve absorptans değerleri çözünme oranının yüksek olmasıyla bağlantılı olduğu bilindiğinden daha homojen bir çözünme ortaya çıktığı anlaşılmıştır [122]. Diğer örnek serilerinde olduğu gibi bu seride de PEDOT:PSS’in yanı sıra SWCNT ve kobaltosenli olan 6 nolu örnek diğer örneklerle yüksek absorptans sıralamasında ikinci sırada yer almıştır. Kobalt oksit katkılı olan numunelerin absorptans düzeyleri bu seride de en düşük absorptans değerlerine sahip olmuştur.

4.2.5. Polimer film yapılı örneklerin DSC sonuçları

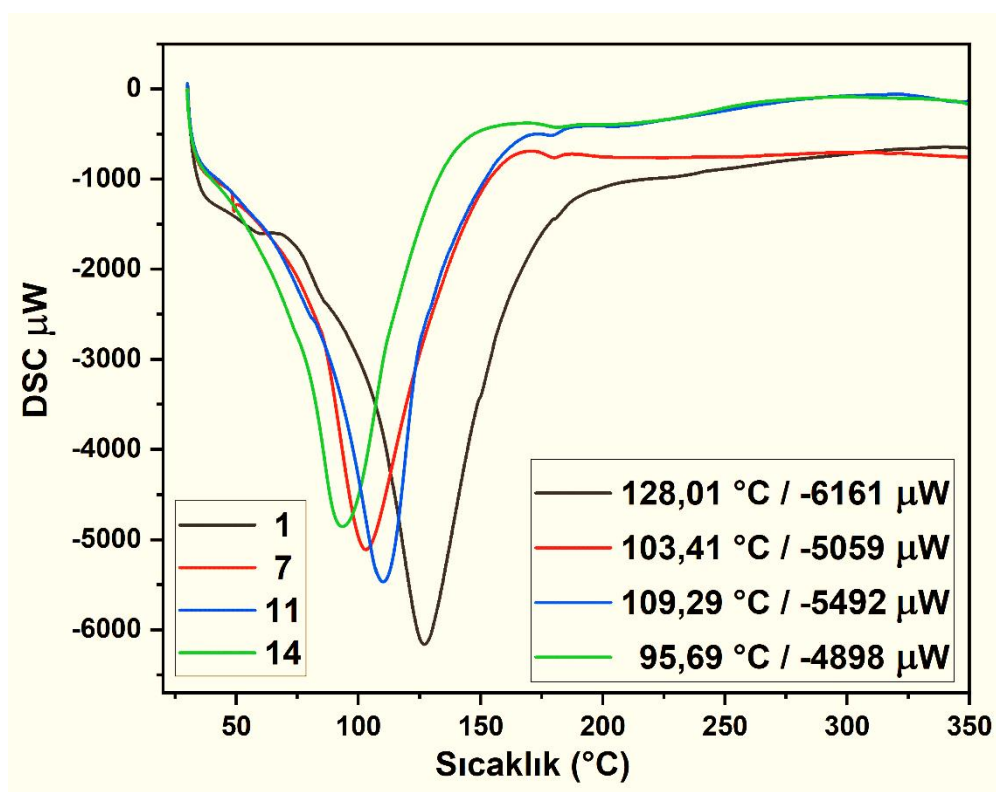
Metalosen katkısız örnekler



Şekil 4.18. Metalosen katkısız örneklerin DSC grafikleri

Metalosen katkısız örneklerin DSC grafikleri Şekil 4.18’de verilmiştir. Grafik verileri incelendiğinde oluşan piklerin uç noktalarının hangi değerlere karşılık geldiği grafik içerisinde yer almıştır. Bu noktalarda yapılan aşağı yönlü pik tespit edilmiş ve burada ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermiştir. 0, 4 ve 8 nolu örneklerin grafiklerine bakıldığında ana piklerin uç noktasındaki sıcaklık değerleri sırasıyla 93,78; 100,46 ve 116,31 °C olarak tespit edilmiştir. Bu pik, örneklerde bulunan nemin uzaklaştığı sıcaklık değerleri olarak tespit edilmiştir. SWCNT katkısıyla (4 nolu örnek) nemin uzaklaştığı sıcaklık değeri bir miktar ötelenmiş olup SWCNT ile kobalt oksit katkısıyla (8 nolu örnek) bu sıcaklık değerleri bir miktar daha ötelenmiştir.

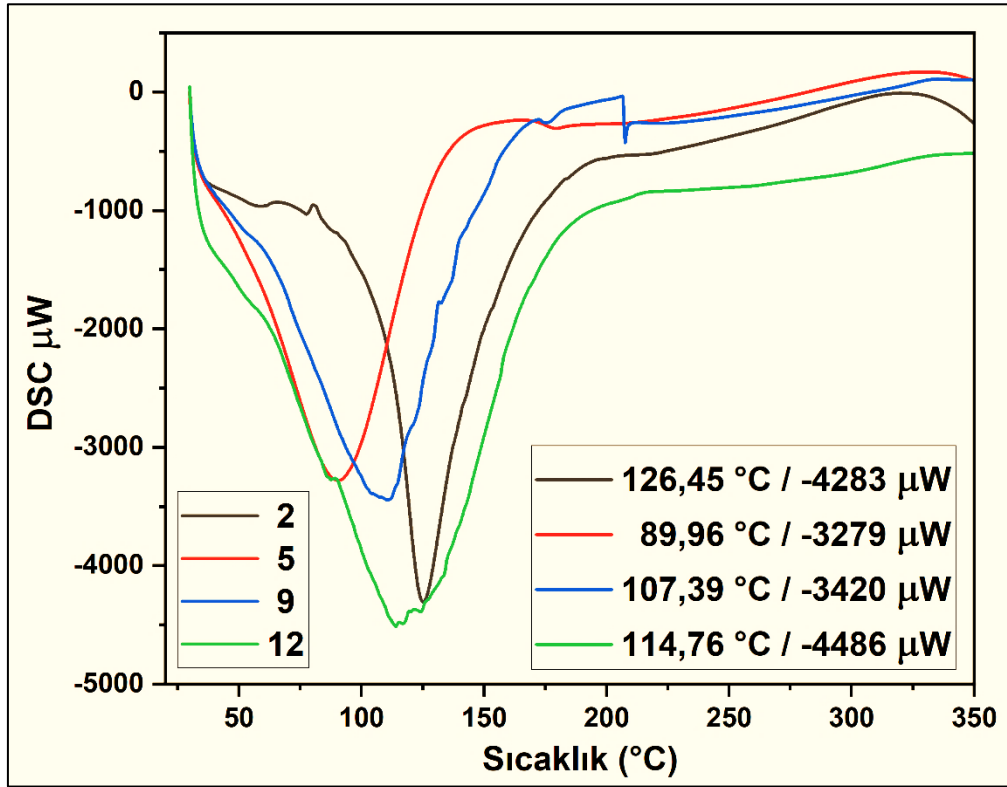
Ferrosen katkılı örnekler



Şekil 4.19. Ferrosen katkılı örneklerin DSC grafikleri

Ferrosen katkılı örneklerin DSC grafikleri Şekil 4.19’da verilmiştir. Bu grafikteki her örnekte aşağı yönlü büyük pik tespit edilmiş ve burada ekzotermik bir reaksiyon olduğunu göstermiştir. 1, 7, 11 ve 14 nolu örneklerin grafiklerine bakıldığında ana piklerin uç noktasındaki sıcaklık değerleri sırasıyla 128,01; 103,41; 109,29 ve 95,69 °C olarak tespit edilmiştir. Örneklerin bu piklerdeki, nemin uzaklaştığı sıcaklık değerlerinde özellikle sadece ferrosen ve PEDOT:PSS bulunan 1 nolu örnekte en ötede bulunduğu tespit edilmiş ve bu örneğe yapılan katkılarla birlikte nemin uzaklaştığı sıcaklık büyük oranda gerilemiş, bu örneğe ek olarak SWCNT ve kobalt oksit katkılı 14 nolu numunede en düşük sıcaklık değerinde nemin uzaklaştığı görülmüştür.

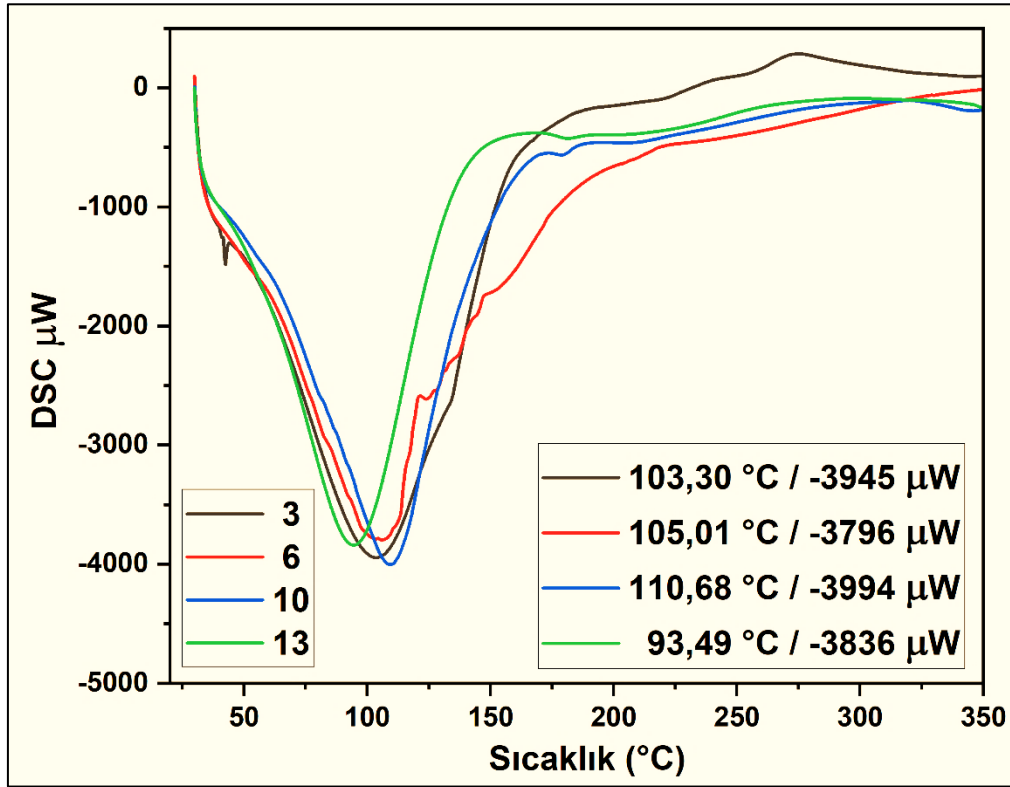
Nikelosen katkılı örnekler



Şekil 4.20. Nikelosen katkılı örneklerin DSC grafikleri

Nikelosen katkılı örneklerin DSC grafikleri Şekil 4.20’de verilmiştir. Grafik verileri incelendiğinde ekzotermik bir reaksiyon oluşumunu açıklayan aşağı yönlü pik tespit edilmiş ve 2, 5, 9 ve 12 nolu örneklerde oluşan piklerin uç noktalarındaki sıcaklık değerleri sırasıyla 126,45; 89,96; 107,39 ve 114,76 °C olarak tespit edilmiştir. Örneklerde nemin uzaklaştığı sıcaklık değerine ait pik noktaları incelendiğinde, ferrosenli örnekte olduğu gibi bu seride de nikelosen ve PEDOT:PSS içeren 2 nolu örneğin pik değeri bu serideki en yüksek sıcaklık değerine denk gelmektedir. Diğer örneklerde daha düşük sıcaklıklarda nemin uzaklaştığı görülmektedir.

Kobaltosen katkılı örnekler

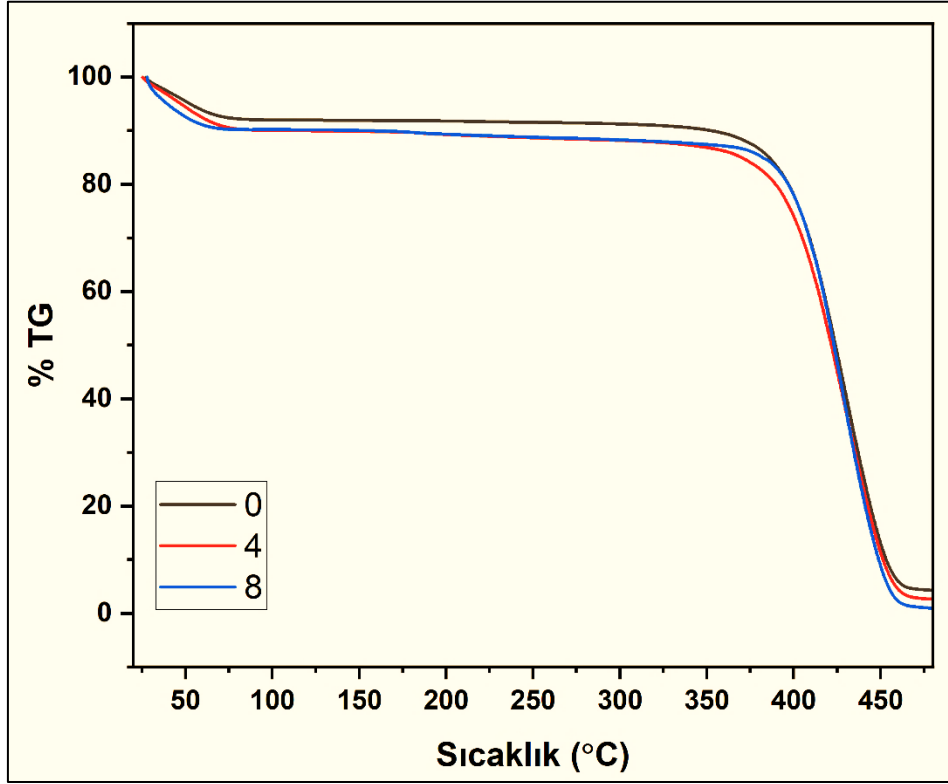


Şekil 4.21. Kobaltosen katkılı örneklerin DSC grafikleri

Kobaltosen katkılı örneklerin DSC grafikleri ise Şekil 4.21’de verilmiştir. 3, 6, 10 ve 13 nolu örneklerin grafik verileri incelendiğinde oluşan aşağı yönlü piklerin uç noktalarındaki sıcaklık değerleri sırasıyla 103,30; 105,01; 110,68 ve 93,49 °C olarak tespit edilmiştir. Ferrosen ve nikelosen katkılı örneklerde dekompoze olduğu sıcaklık değerlerinin tepe noktaları daha yüksek sıcaklık değerlerinde iken kobaltosen katkılı örnekte bu durum ters etki göstermiştir. Ancak bu serideki tüm örneklerin sıcaklık değerlerinin birbirine yakın olduğu anlaşılmaktadır. Buradan, ferrosen ve nikelosen katkılarıyla nemin uzaklaştığı sıcaklık değerlerinin en yüksek sıcaklık değerlerine kadar ötelendiği, ancak kobaltosen katkılı ve metalosen katkısız örneklerde bu durum yaşanmamıştır.

4.2.6. Polimer film yapılı örneklerin TGA sonuçları

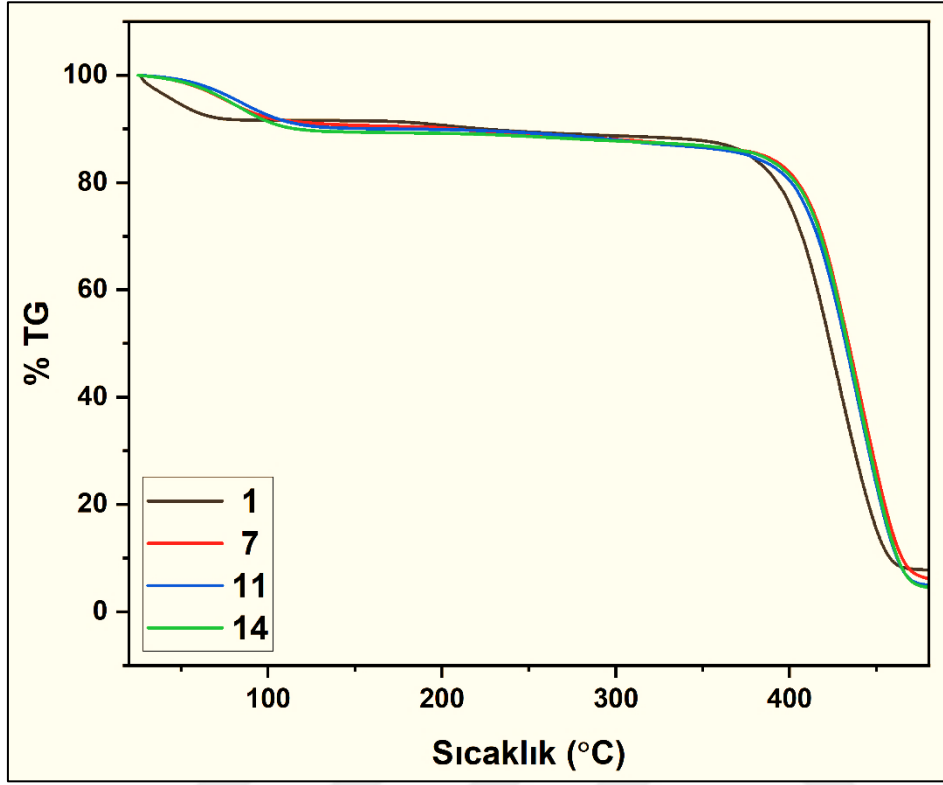
Metalosen katkısız örnekler



Şekil 4.22. Metalosen katkısız örneklerin TGA grafikleri

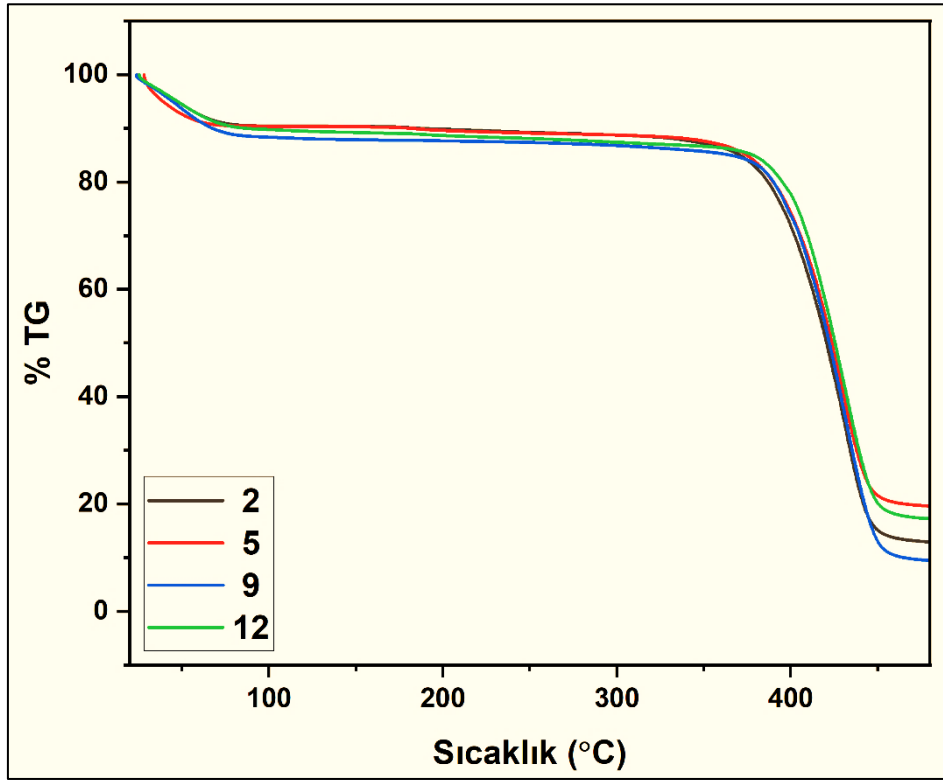
Şekil 4.22'de metalosen katkısız örneklerin TGA grafikleri alınmış ve sıcaklığa bağlı yüzde kütle kaybı verileri oluşturulmuştur. Bu verilere göre 0, 4 ve 8 nolu örneklerde sırasıyla 73, 86 ve 66 °C civarlarında yaklaşık olarak %10'luk kütle kaybı mevcuttur ve bu kütle kaybının örnekler içerisinde yer alan kimyasal bağlı su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığını açıklamaktadır. Grafik verilerinde sırasıyla 463, 460 ve 462 °C civarlarında ise hemen hemen örneklerin tamamı tükenmiştir. Burada örnekler içerisindeki yapının tamamen uzaklaşarak kül haline dönüştüğü yorumu yapılabilmektedir.

Ferrosen katkılı örnekler



Şekil 4.23. Ferrosen katkılı örneklerin TGA grafikleri

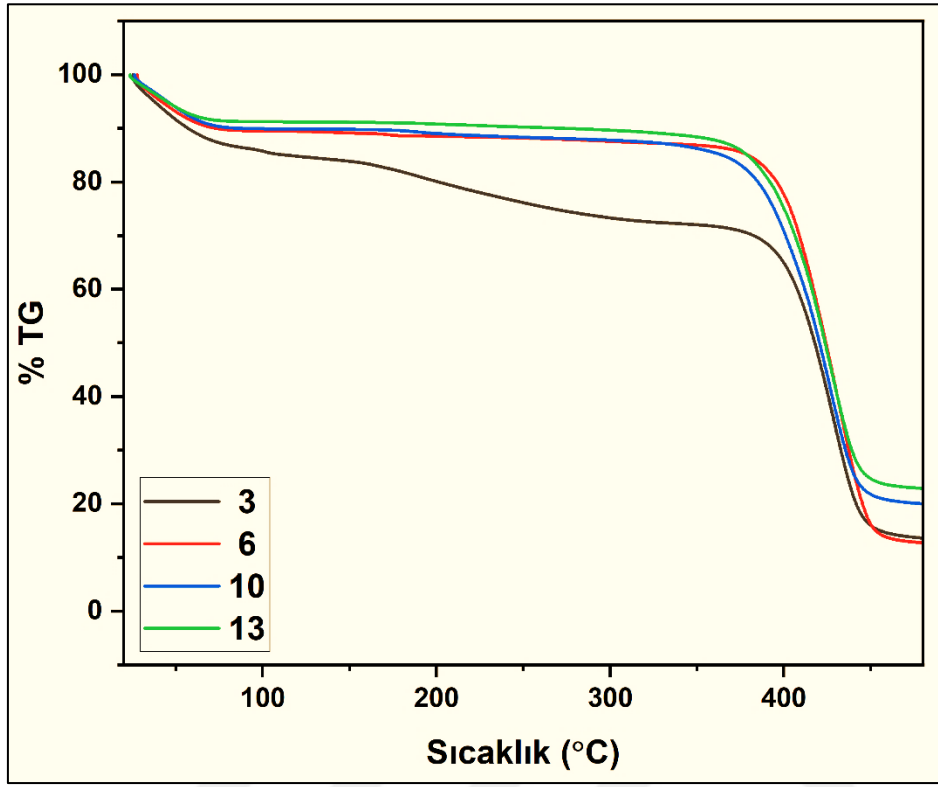
Ferrosen katkılı örneklerin TGA grafikleri Şekil 4.23'te yer almaktadır. Sıcaklığa bağlı yüzde kütle kaybı verilerine bakıldığında 1, 7, 11 ve 14 nolu örneklerde sırasıyla 82, 134, 125 ve 122 °C civarlarında yaklaşık olarak %10-11'lik kütle kaybı mevcuttur ve bu kütle kaybının örneklere bağlanmış suyun yapıdan uzaklaşmasıyla bağlantılı olduğu anlaşılmaktadır. Grafik verilerinde sırasıyla 468, 478 ve 481 ve 480 °C civarlarında ise örneklerin tamamına yakınının tükendiği görülmektedir.

Nikelosen katkılı örnekler

Şekil 4.24. Nikelosen katkılı örneklerin TGA grafikleri

Nikelosen katkılı örneklerin TGA grafikleri Şekil 4.24'te verilmiştir. 2, 5, 9 ve 12 nolu örneklerin sıcaklığa bağlı yüzde kütle kaybı verilerinde %10-12 civarındaki kütle kaybında sırasıyla 89, 67, 101 ve 111 °C civarlarında su moleküllerinin örneklerden uzaklaştığı sıcaklık verileri tespit edilmiştir. Kütle kaybının %85-100 civarında olduğu sıcaklık değerleri ise 456, 457, 468 ve 469 °C civarlarında olduğu tespit edilmiş olup numunenin tamamen uzaklaştığı veya tamamına yakınının uzaklaştığı anlaşılmaktadır.

Kobaltosen katkılı örnekler



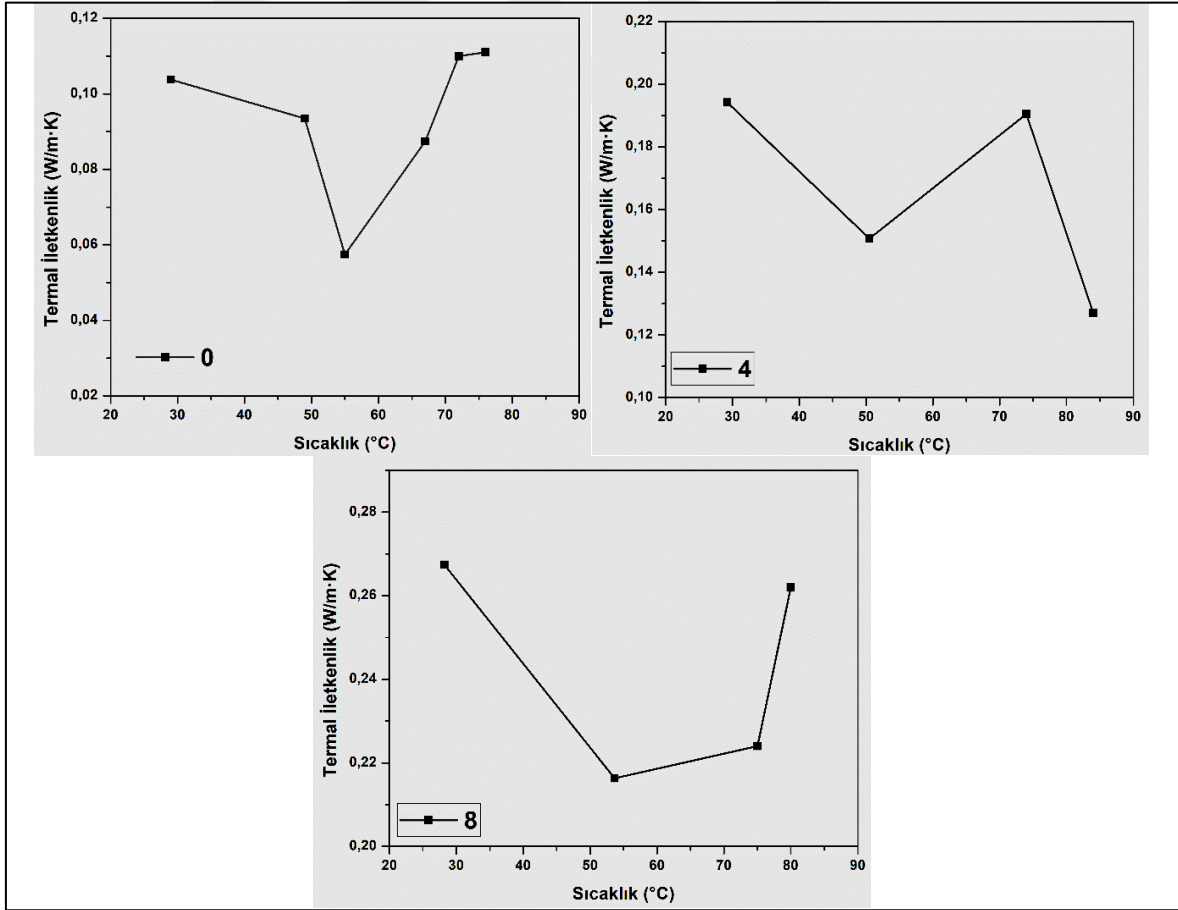
Şekil 4.25. Kobaltosen katkılı örneklerin TGA grafikleri

Kobaltosen katkılı örneklerin TGA grafikleri Şekil 4.25'te yer almaktadır. Sıcaklığa bağlı yüzde kütle kaybı verilerine bakıldığında 3, 6, 10 ve 13 nolu örneklerde sırasıyla 92, 80, 84 ve 88 °C civarlarında yaklaşık olarak %9-14'lük kütle kaybı mevcuttur ve bu kütle kaybının örneklere kimyasal bağlı suyun yapıdan uzaklaşmasıyla bağlantılı olduğu anlaşılmaktadır. 3 nolu örneğe bakıldığında ise tüm grafik verilerinin aksine bir durum tespit edilmiştir. Bu örneğin grafiğinde diğer örneklerin sabit olduğu aralıkta yeniden bir kütle kaybı gözükmekte ve ilk başta %14'lük kütle kaybına ek olarak 327 °C civarlarında başlangıç verisine göre %29'luk bir azalma tespit edilmiştir. Grafik verilerinde sırasıyla 464, 469 ve 461 ve 463 °C civarlarında ise örneklerin tamamına yakınının tükendiğini gösteren ve kütle kaybının %90-100 civarında olduğu sıcaklık değerleri görülmektedir.

4.2.7. Polimer film yapılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık sonuçları

Polimer film yapılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri incelendiğinde, tüm numunelerin termal iletkenlik verilerinin tüm numunelerin termal iletkenlik değerleri ölçülmüş ve özellikle metal alaşım, metal oksitli yapıların yer aldığı literatür verilerinin çok altında çıktığı görülmüştür [123-125]. Tabii bu durum polimer yapılardan beklenen bir durumdur [126]. Bu malzemelerin termal iletkenlik verilerinin düşük çıkması diğer tür termoelektrik malzemelere göre önemli bir artıdır. Ancak tek başına yeterli bir veri değildir. Termal iletkenliğin düşüklüğünün yanı sıra Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik verilerinin de yüksek değerlerde olması gerekmektedir.

Metalosen katkısız örnekler

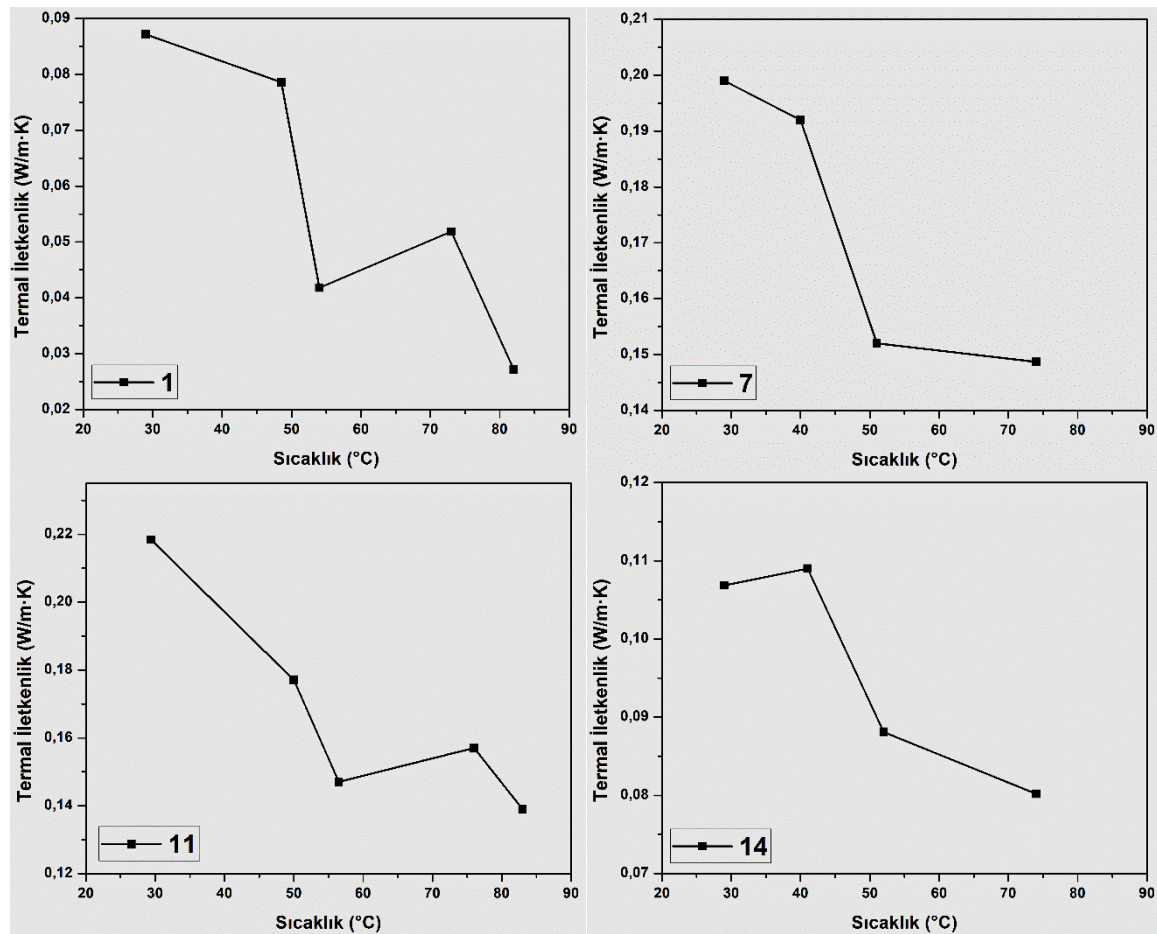


Şekil 4.26. Metalosen katkısız örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri

Metalosen katkısız örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri Şekil 4.26'da verilmiştir. Bu grafik, 0 nolu örneğin diğerlerine göre daha düşük termal iletkenlik verilerine

sahip olduğunu göstermektedir. PEDOT:PSS polimerine yapılan katkılamaların bu grafik özelinde olumsuz etki sağladığı anlaşılmaktadır. Özellikle kobalt oksit katkılanan 8 nolu numunenin daha yüksek termal iletkenlik verilerine sahip olduğu görülmektedir. Termal iletkenlik verileri bu seride genel olarak 0,05 ile 0,27 W/m·K değerleri arasında değişmektedir.

Ferrosen katkılı örnekler

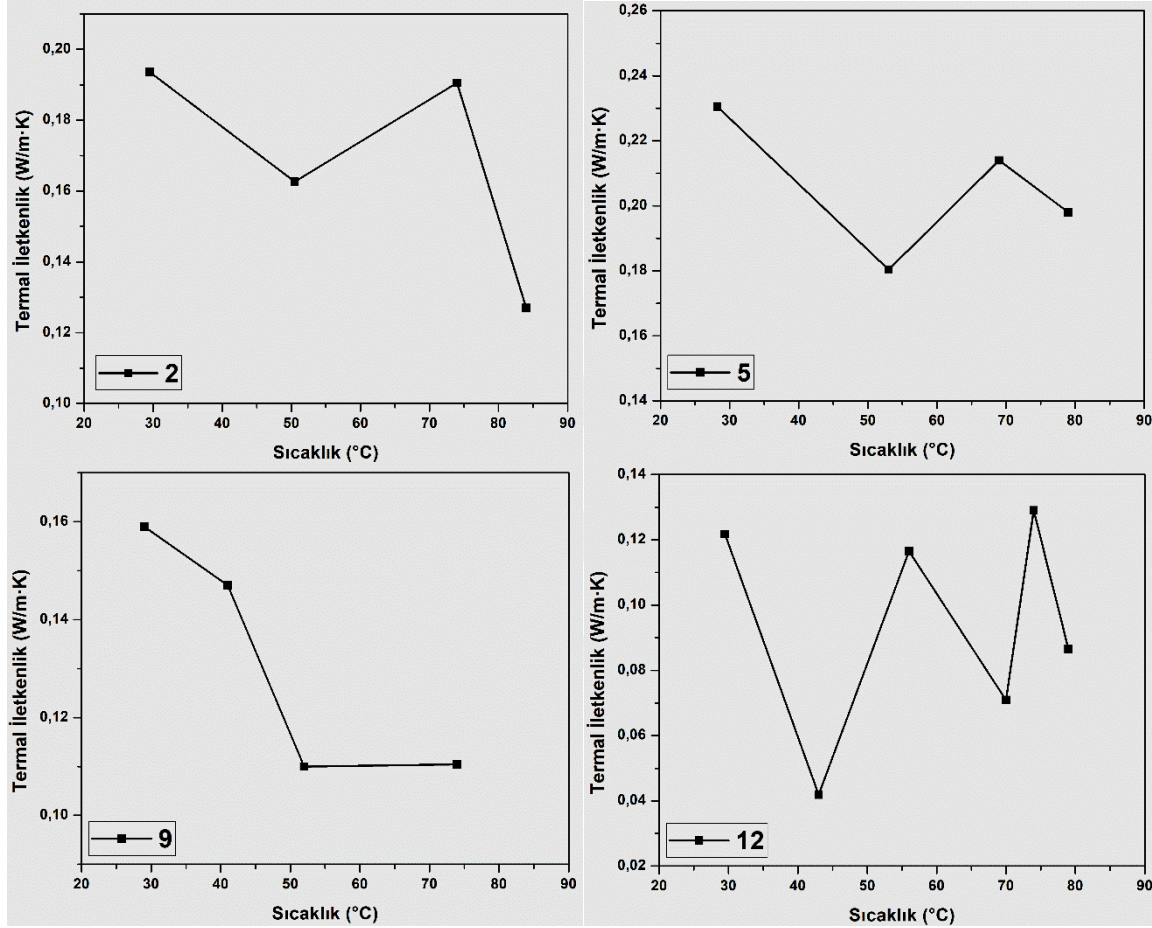


Şekil 4.27. Ferrosen katkılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri

Ferrosen katkılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri Şekil 4.27'de verilmiştir. Bu seri incelendiğinde 1 nolu örneğin termal iletkenlik verilerinin diğerlerine kıyasla daha düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. 1 nolu numuneden sonra 14 nolu numunenin yine düşük termal iletkenlik değerlerine sahip olduğu görülmektedir. 7 ve 11 nolu numunelerin termal iletkenliklerinin de çok uzak değerlere sahip olmadığı sadece bir miktar daha yüksek değerlerde bulunduğu grafiklerden anlaşılmaktadır. Bu serinin termal iletkenlik

verilerinin 0,025 ile 0,220 W/m·K değerleri arasında bulunduğu grafiklerde gözlemlenmektedir.

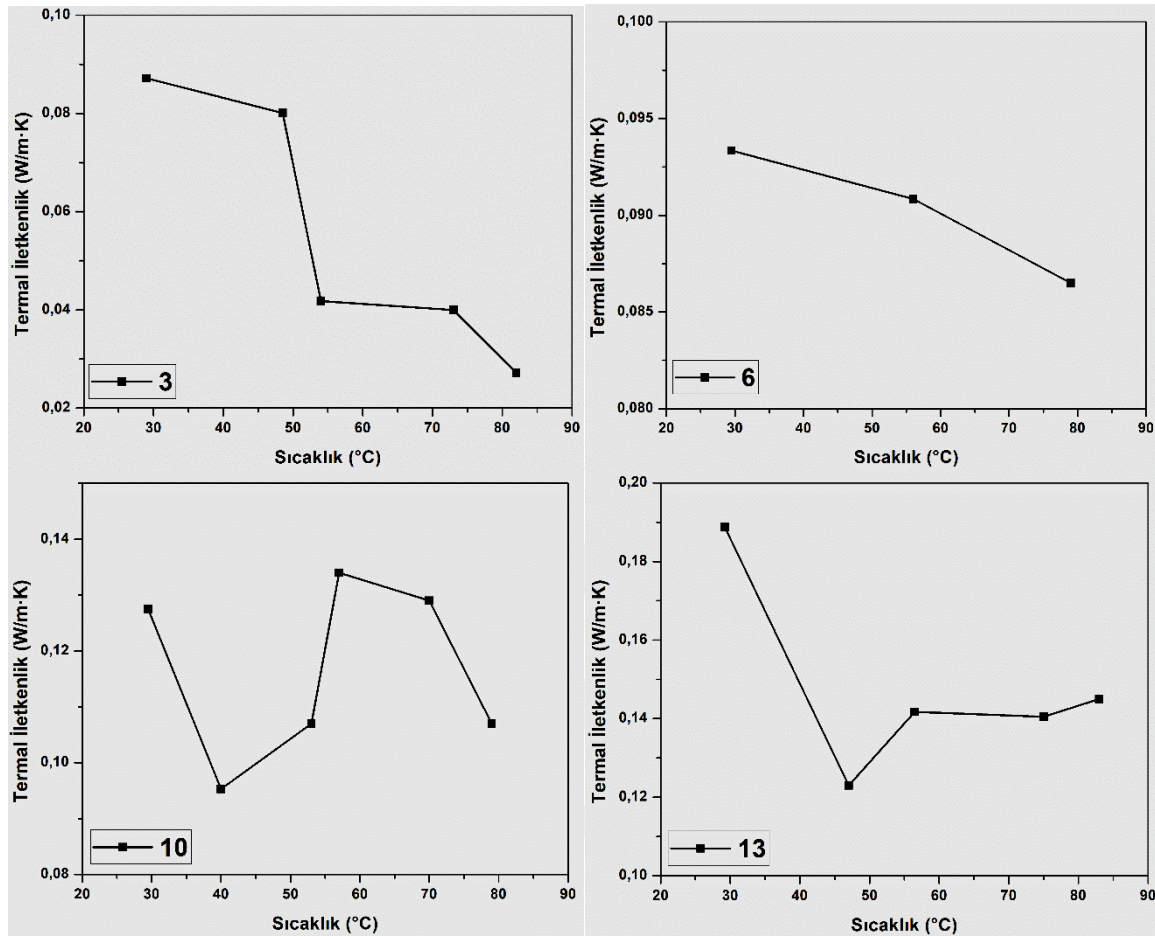
Nikelosen katkılı örnekler



Şekil 4.28. Nikelosen katkılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri

Şekil 4.28’de nikelosen katkılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri yer almaktadır. Bu grafiğe bakıldığında, ferrosen katkılı örneğin aksine PEDOT:PSS polimerine sadece nikelosen katkılı olan 2 nolu örnekte bu serinin yüksek termal iletkenlik verilerinin yer aldığı görülmektedir. Bu serideki en düşük termal iletkenlik verilerine sahip olan örnekler sıcaklık değerlerine göre yer yer 9 nolu ve 12 nolu örneklerdir. Diğer örneklerdeki gibi bu seride de termal iletkenlik verileri çok uzak değerlerde değildir. Genel olarak bakıldığında bu seride termal iletkenlik verileri 0,04 ile 0,23 W/m·K değerleri arasında değişmektedir.

Kobaltosen katkılı örnekler



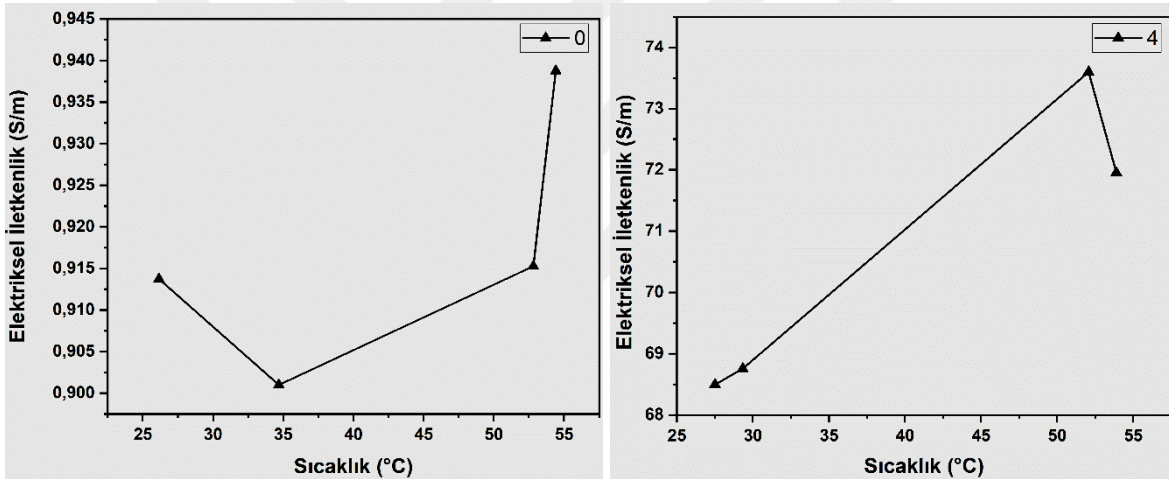
Şekil 4.29. Kobaltosen katkılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri

Kobaltosen katkılı örneklerin Termal İletkenlik- Sıcaklık grafikleri Şekil 54'te verilmiştir. Bu seri incelendiğinde ferrosenli serideki gibi 3 nolu örneğin termal iletkenlik verilerinin genellikle diğerlerine kıyasla daha düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. 6 nolu örnek yer yer 3 nolu örneğin termal iletkenlik verilerine yaklaşıp da sıcaklık arttığında değerler arasındaki farkın arttığı görülmektedir. 10 ve 13 nolu numunelerin termal iletkenliklerinin her ne kadar daha yüksek verilere sahip olduğu görülse de 3 ve 6 nolu örneklere yakın değerlerdedir. Bu serinin termal iletkenlik verilerinin 0,025 ile 0,190 W/m·K değerleri arasında bulunduğu grafiklerde gözlenebilmektedir.

4.2.8. Polimer film yapılı örneklerin Elektriksel İletkenlik- Sıcaklık sonuçları

Polimer film yapılı örneklerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik sonuçlarına genel olarak bakıldığında 15 adet numunenin 6 tanesinden sonuç alınabilmiştir. Özellikle nikelosen katkılı örneklerin hiçbirinden sonuç alınamamıştır. 15 adet numuneden geri kalan 9 örneğin elektriksel iletkenlik verileri alınamamış, ilgili numuneler sonuç vermemiştir. Bu sebeple ölçüm alınabilen 6 adet numune yorumlanabilmiştir. Genel olarak kobalt oksitli yapıların elektriksel iletkenlik sonuçları incelendiğinde veriler ya çok düşük çıkmış ya da hiçbir sonuç vermemiştir.

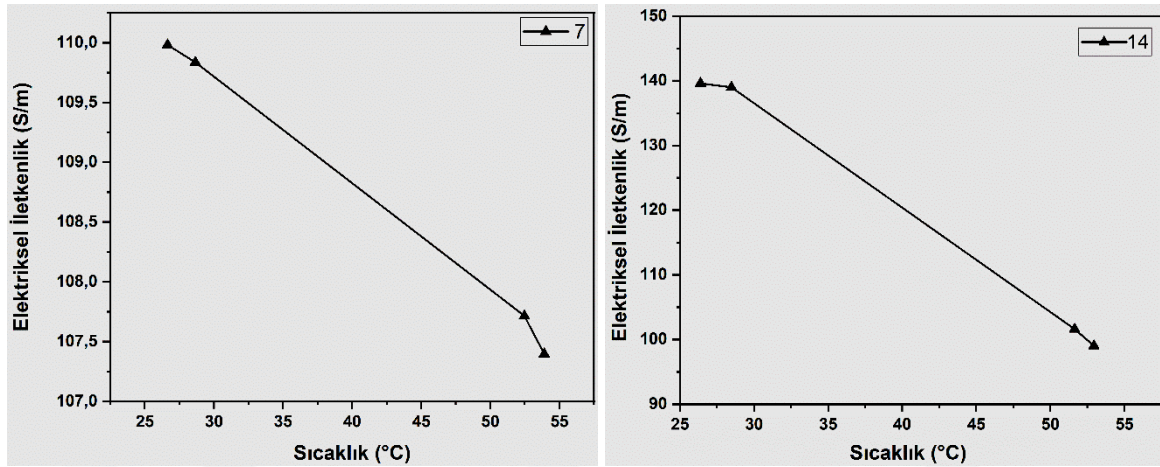
Metalosen katkısız örnekler



Şekil 4.30. Metalosen katkısız örneklerin Elektriksel İletkenlik- Sıcaklık grafikleri

Metalosen katkısı olmayan örneklerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik verileri Şekil 4.30'da gösterilmektedir. Bu seride 0 ve 4 nolu örneklerden sonuç alınabilmişken, 8 nolu örnekten sonuç alınamamıştır. 0 nolu numunede elektriksel iletkenlik verilerinin 0,900 ile 0,940 S/m arasında değiştiği, 4 nolu numunede ise elektriksel iletkenlik verilerinin 68 ile 74 S/m arasında değiştiği görülmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere sadece SWCNT katkısı ile elektriksel iletkenlik verilerinin yaklaşık 70 kat arttığı tespit edilmiştir.

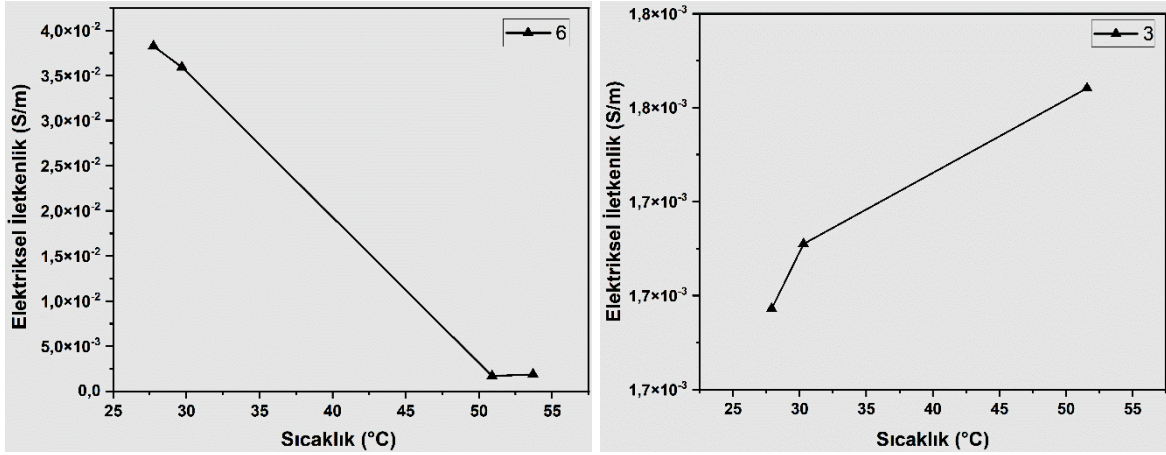
Ferrosen katkılı örnekler



Şekil 4.31. Ferrosen katkılı örneklerin Elektriksel İletkenlik- Sıcaklık grafikleri

Ferrosen katkılı örneklerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değerleri Şekil 4.31’de gösterilmiştir. Bu seride de 7 ve 14 nolu örneklerden sonuç alınabilmişken, 1 ve 11 nolu örneklerden herhangi bir sonuç alınamamıştır. Sadece SWCNT katkısıyla elektriksel iletkenlik verileri 68 ve 74 S/m arasında değişirken SWCNT’ye ek olarak ferrosen katkısıyla bu değerler yaklaşık bir buçuk kat artarak 107 ile 110 S/m arasında değişen değerleri oluşturmuştur. Literatür verileri incelendiğinde bu serideki verilerin bazı çalışmalara göre daha yüksek, bazılarında ise daha düşük olduğu anlaşılmaktadır [127-129]. Bu seride bunlara ek olarak kobalt oksit katkısıyla 14 nolu örnekte görüldüğü üzere bu elektriksel iletkenlik verileri oda sıcaklığı verilerinde 140 S/m mertebelerine ulaşırken 50 °C civarlarında 7 nolu örneğin elektriksel iletkenlik verilerinin de altına düşerek 95 S/m civarlarına ulaşmıştır. 14 nolu örnekte oda sıcaklığıyla 50 °C civarlarında hemen hemen yarı yarıya bir fark oluşmuştur. Bu durum 14 nolu örneğin sıcaklığa göre stabil davranmadığını net olarak göstermektedir.

Kobaltosen katkılı örnekler



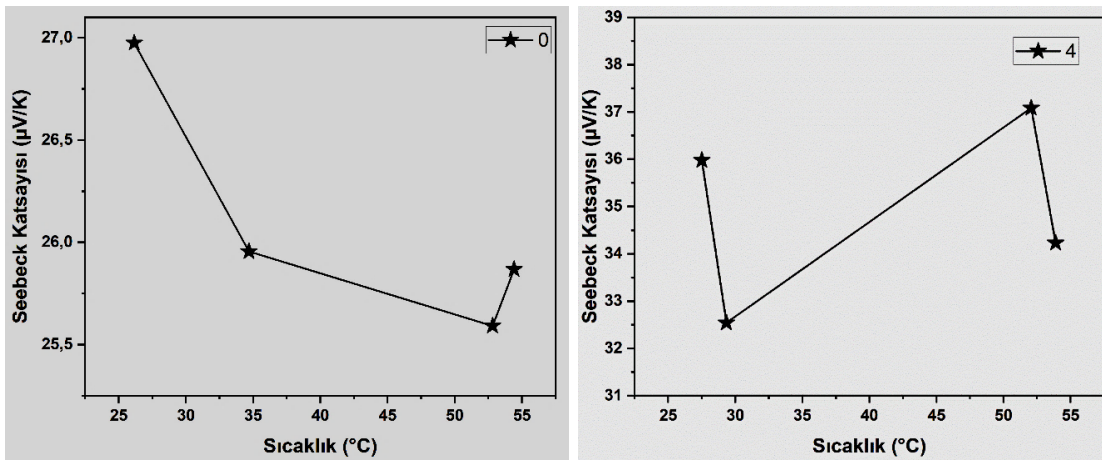
Şekil 4.32. Kobaltosen katkılı örneklerin Elektriksel İletkenlik- Sıcaklık grafikleri

Kobaltosen katkılanmış örneklerin Sıcaklık-Elektriksel iletkenlik grafikleri Şekil 4.32’de yer almaktadır. Bu seride ise 3 ve 6 nolu örneklerden sonuç alınabilmişken, 10 ve 13 nolu örneklerden herhangi bir sonuç alınamamıştır. Bu serideki elektriksel iletkenlik verileri oldukça düşük çıkmıştır. Nikelosen katkılı numunede sonuç alınamamasının ve kobaltosenli numunede ise çok düşük elektriksel iletkenlik değerlerine sahip olması durumunun malzemelerin soğuk zincirle saklanması ve çözelti haline geldikten sonra özelliklerini kaybettiklerinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Ferrosen ise oda sıcaklığında saklanabilir özellikte olduğu için nikelosen ve kobaltosene oranla gayet iyi sonuç vermiştir.

4.2.9. Polimer film yapıları örneklerin Seebeck katsayısı- Sıcaklık sonuçları

Polimer film yapıları örneklerin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısı sonuçlarına genel olarak bakıldığında elektriksel iletkenlik verilerindeki gibi 15 adet numunenin 6 tanesinden sonuç alınabilmiştir. Bu ölçümlerde de nikelosen katkılı örneklerin hiçbirinden sonuç alınamamıştır. Bu sebeple 15 numuneden ölçüm alınabilen 6 adet numune yorumlanabilmiştir. Genel olarak kobalt oksitli yapıların çoğunluğunda sonuç alınamamıştır. Sonuç alınabilen tüm örneklerin Seebeck katsayısı değerleri pozitif değerler olduğundan, buradan sonuç alınabilen tüm örneklerin p-tipi yarıiletken özelliği gösterdiği anlaşılmaktadır [130].

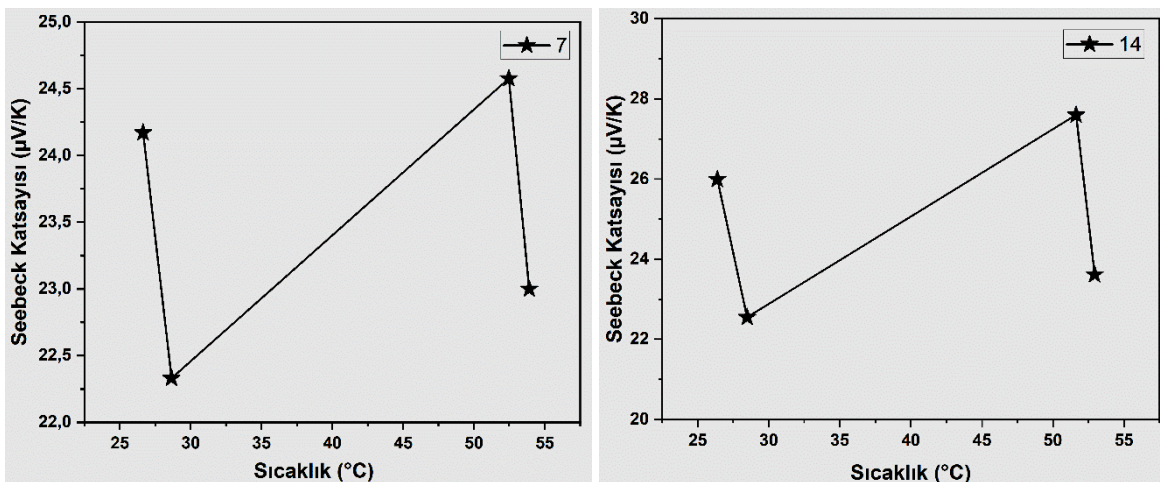
Metalosen katkısız örnekler



Şekil 4.33. Metalosen katkısız örneklerin Seebeck katsayısı- Sıcaklık grafikleri

Şekil 4.33'te metalosen katkılanmamış olan örneklerin Seebeck katsayısı- Sıcaklık grafikleri verilmiş olup burada elektriksel iletkenlik verileri gibi 0 ve 4 nolu örneklerden sonuç alınabilmiştir. Sonuçlara göre 0 nolu örneğin sıcaklıkla birlikte 26,5 ile 27 $\mu\text{V/K}$ olarak, 4 nolu örneğin ise sıcaklığa karşın 32 ile 36 $\mu\text{V/K}$ olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Bu veriler metal alaşım ve bazı metal oksitli termoelektrik malzemelere göre daha düşüktür [131,132]. Seebeck verilerinin karesi ile termoelektrik kalitenin doğru orantılı olarak değişmesinden ötürü, ölçülen Seebeck verilerinin termoelektrik kalite faktörüne katkısı oldukça önemli olmaktadır. Bu serideki Seebeck verileri bu açıdan daha yetersiz görülmektedir.

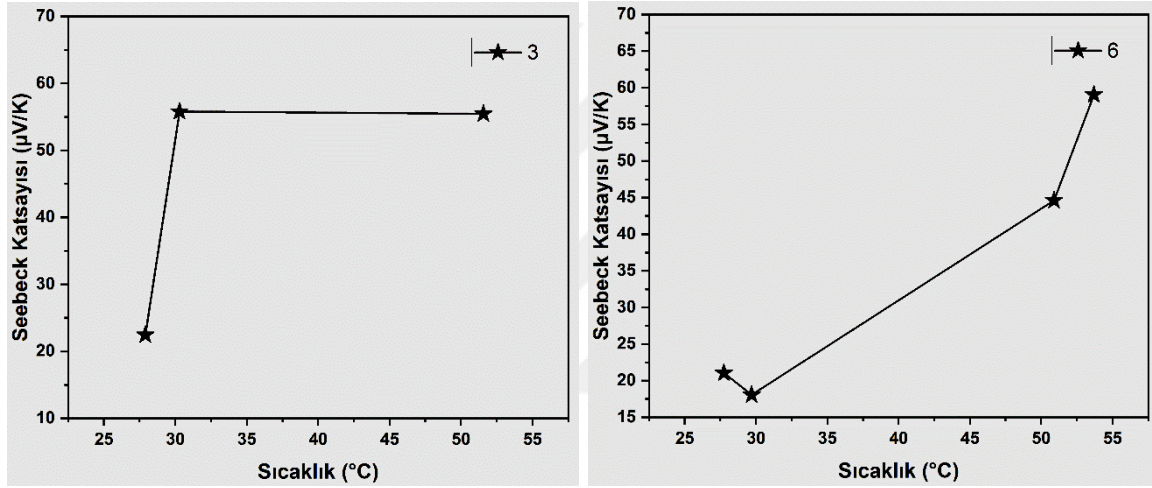
Ferrosen katkılı örnekler



Şekil 4.34. Ferrosen katkılı örneklerin Seebeck katsayısı- Sıcaklık grafikleri

Ferrosen katkılı olan örneklerin Seebeck katsayısı- Sıcaklık grafikleri Şekil 4.34'te verilmiştir. Bu seride de yine elektriksel iletkenlik verileri gibi 7 ve 14 nolu örneklerden sonuç alınabilmiştir. Sıcaklığa karşın Seebeck katsayıları sonuçlarından anlaşılacağı üzere 7 nolu örneğin sıcaklıkla birlikte 22 ile 25 $\mu\text{V/K}$ olarak, 4 nolu örneğin ise sıcaklığa karşın 22 ile 28 $\mu\text{V/K}$ olarak gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar metalosen katkısız örneklerdekine benzer veriler içermekte olup literatür araştırmaları sonucunda polimer yapılı örneklerdeki Seebeck verilerinin de bu grafiktekilere yakın veriler olduğu saptanmıştır [131-133].

Kobaltosen katkılı örnekler



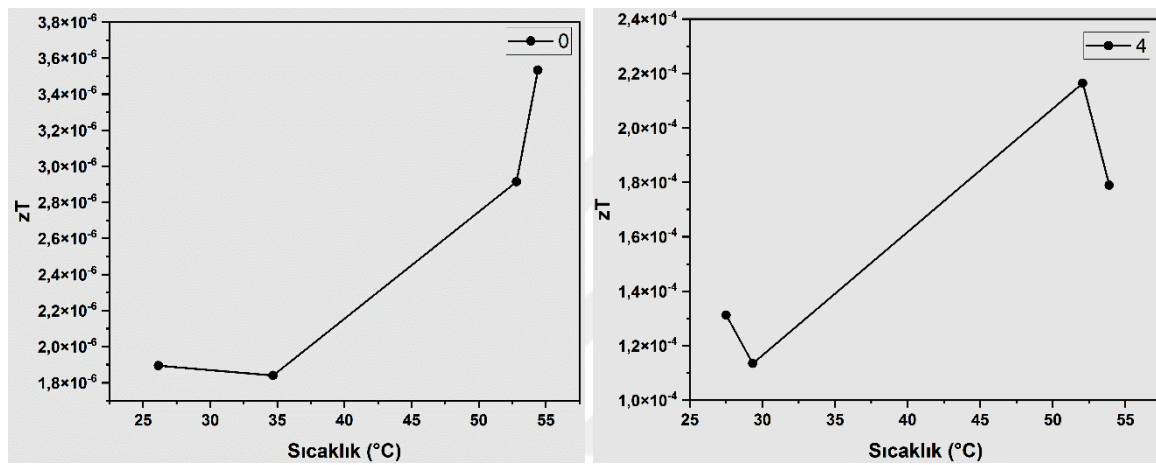
Şekil 4.35. Kobaltosen katkılı örneklerin Seebeck katsayısı- Sıcaklık grafikleri

Kobaltosen katkılı örneklerin Seebeck katsayısı- Sıcaklık grafikleri ise Şekil 4.35'te yer almakta olup, buradaki sonuçlara bakıldığında 3 ve 6 nolu örneklerden sonuç alınabilmişken, 10 ve 13 nolu örneklerden sonuç alınamamıştır. 3 nolu örneğin verileri sıcaklığa karşın 22 ile 56 $\mu\text{V/K}$ aralığında, 6 nolu örneğin verileri sıcaklığa karşın 18 ile 60 $\mu\text{V/K}$ aralığında bulunmaktadır. Özellikle 50 °C civarında seriler içerisindeki en yüksek verilere sahip olduğu görülmektedir. Bu verilerle çoğu polimer film malzemeye oranla yüksek Seebeck katsayısına sahip olmuştur [133,134]. Kobaltın ve kobalt oksitli malzemelerin termoelektrik malzemelere olumlu katkılarının olması sebebiyle bu durumun olağan olduğu söylenebilir [135,136].

4.2.10. Polimer film yapılı örneklerin zT- Sıcaklık sonuçları

Polimer film yapılı örneklerin sıcaklığa bağlı zT sonuçları bu bölümde yer almaktadır. Termoelektrik malzemelerin başarım faktörü olan ve zT olarak bilinen bu veriler örneklerin her birinin termal iletkenlik, elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayıları göz önünde bulundurularak Eşitlik 2.1'den faydalanılarak hesaplanmış ve grafikleri oluşturulmuştur.

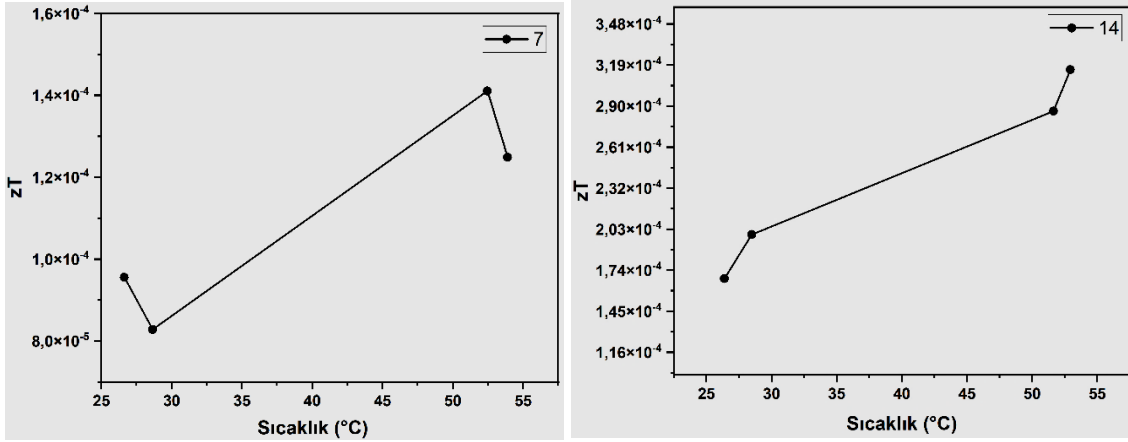
Metalosen katkısız örnekler



Şekil 4.36. Metalosen katkısız örneklerin zT- Sıcaklık grafikleri

Şekil 4.36'da metalosen katkılanmamış örneklerden 0 ve 4 nolu numunelerin sıcaklığa bağlı olarak termoelektrik başarım faktörü olarak bilinen zT sonuçları hesaplanarak grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafik sonuçlarında 0 nolu örneğin sıcaklığa bağlı olarak zT değerleri $1,84 \times 10^{-6}$ ile $3,53 \times 10^{-6}$ arasında iken, 4 nolu örneğin sıcaklığa bağlı olarak zT değerleri ise $1,13 \times 10^{-4}$ ile $2,16 \times 10^{-4}$ arasında hesaplanmıştır. Her iki örneğe bakıldığında da sıcaklık artışıyla değerlerin yükseldiği yorumu yapılabilmektedir. Sadece PEDOT:PSS bulunan örneğe SWCNT katkısıyla zT değerlerinde hemen hemen 100 katlık bir artış olduğu görülmektedir. SWCNT'nin yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması ve polimer yapılardan kaynaklanan termal iletkenliğin düşük olması bu örneğe avantaj sağlamıştır [124].

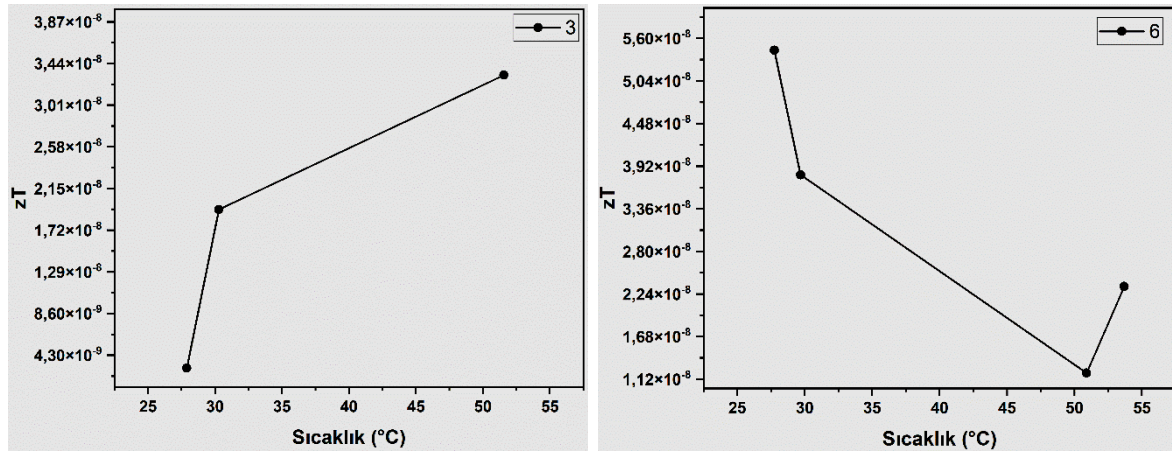
Ferrosen katkılı örnekler



Şekil 4.37. Ferrosen katkılı örneklerin zT- Sıcaklık grafikleri

Şekil 4.37’de ferrosen katkılı örneklerden 7 ve 14 nolu numunelerin sıcaklığa bağlı olarak termoelektrik başarımlarını gösteren zT değerleri Eşitlik 2.1’den hesaplanarak grafikleri oluşturulmuştur. Bu hesaplanan değerlerin grafiklerinde görüldüğü üzere, 7 nolu örneğin sıcaklığa bağlı olarak zT değerleri $9,55 \times 10^{-5}$ ile $1,41 \times 10^{-4}$ arasında iken, 14 nolu örneğin sıcaklığa bağlı olarak zT değerleri ise $1,68 \times 10^{-4}$ ile $3,16 \times 10^{-4}$ arasındadır. Metalosen katkısız örneklerdeki gibi bu örneklerde de sıcaklık artışıyla değerlerin yükseldiği yorumu yapılabilmektedir. Sadece PEDOT:PSS bulunan örneğe ferrosen ve SWCNT katkısıyla zT değerlerinde büyük oranda bir artış olduğu görülmektedir. Bunlara ek olarak PEDOT:PSS bulunan örneğe ferrosen, SWCNT ve kobalt oksit katkısıyla da bu serinin ve tüm numunelerin en yüksek verilerine sahip değerlere ulaşılabilmektedir. Ferrosen katkılı numunelerde çalışmanın planlanan özelliklerine her ne kadar değer olarak ulaşılmasa da beklenen artışın katkılarla 0 nolu örneğe göre daha olumlu özellikler sağladığı tüm numunelerde elde edilen verilerden açıkça görülebilmektedir. Çalışma öncesinde hedeflenen zT değerlerine ulaşamamış ancak çok uzak değerlerde bulunmadığı da anlaşılmıştır. 14 nolu numuneden alınan zT faktör değerinin ticarileşme boyutuna uygun olmadığı, ancak literatür verileri incelendiğinde yine de kabul edilebilir değerlerde olduğu yorumu yapılabilir [138-140].

Kobaltosen katkılı örnekler



Şekil 4.38. Kobaltosen katkılı örneklerin zT- Sıcaklık grafikleri

Şekil 4.38'de kobaltosen katkılı örneklerden 3 ve 6 nolu numunelerin sıcaklığa bağlı olarak zT değerleri Eşitlik 2.1'den hesaplanarak grafikleri yer almaktadır. Bu grafiklerde, 3 nolu örneğin sıcaklığa bağlı olarak zT değerleri $2,97 \times 10^{-9}$ ile $3,32 \times 10^{-8}$ arasında iken, 6 nolu örneğin sıcaklığa bağlı olarak zT değerleri ise $1,20 \times 10^{-8}$ ile $5,44 \times 10^{-8}$ arasındadır. Metalosen katkısız ve ferrosen katkılı örneklerdeki gibi bu serideki 3 nolu örnekte de sıcaklık artışıyla değerlerin yükseldiği, ancak 6 nolu örneğin ters etki göstererek sıcaklık artışıyla değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu örneklerin zT faktör değerlerinin literatür verilerine oranla çok düşük olduğu saptanmıştır. Bu seride kullanılan kobaltosenin soğuk zincirde saklanması sağlanmış ancak çözelti üretim ve kaplama işlemlerinde deney ortamı gereği saklanma koşullarında yer alan soğuk zincir işlemi uygulanamamıştır. Bu durumun kobaltosenli örneklerde yeterli düzeyde sonuç alınamamasına sebep olduğu düşünülmektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak bu çalışmada metalosen katkıları ile termoelektrik malzemelerdeki kalite faktörünü pozitif yönde artırmak amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Metalosen katkıları için Ferrosen, nikelosen ve kobaltosen malzemeleri tercih edilmiş, bu malzemelerde ana polimerik malzeme olarak termoelektrik olarak etkili olduğu bilinen PEDOT:PSS polimeri tercih edilmiştir. Bu polimer yanında yine termoelektrik özellikleri bakımından güçlü olarak bilinen kobalt oksit malzemesi katkılanarak termoelektrik özelliklerde artış sağlanması amaçlanmıştır. Tek duvarlı karbon nanotüp katkısı ile bu malzemenin yüksek elektriksel iletkenliğinden faydalanılarak elektriksel iletkenlik ile termoelektrik malzemelerin kalite faktörü olarak bilinen zT değerlerinin doğru orantılı olduğu bilindiğinden bu yönde katkı sağlanması beklenmiştir. Ayrıca elektrospin ve polimer film yöntemi olmak üzere iki farklı üretim tekniği denenmiştir. Elektrospin ile üretilen nanofiber oluşumunda PEDOT:PSS polimeri düşük viskozitesi nedeniyle doğrudan nanofiber oluşturamadığı için literatür araştırmaları kapsamında bağlayıcı olarak PVP polimeri ile belirli oranlarda karıştırılarak nanofiber oluşumu sağlanabilmiştir. Ancak bağlayıcı polimer olarak eklenen PVP polimeri, bu örnekler olumsuz etki göstererek termoelektrik özellik göstermesini engellemiş ve bu örneklerden herhangi bir termoelektrik sonuç alınamamıştır. Polimer film yönteminde ise cam numuneler üzerine kaplama yapılmış ve burada bağlayıcı polimer kullanılmamıştır. PEDOT:PSS polimeri ana malzeme olarak kabul edilmiş ve bu polimere metalosen, SWCNT ve kobalt oksit katkılamaları yapılmıştır. Bu hedefler doğrultusunda 15 örnek elektrospin, 15 örnek ise polimer film yöntemiyle olmak üzere toplam 30 örnek üretilmiştir.

Elektrospin yöntemiyle üretilen malzemelerin herhangi bir sonuç vermemesi üzerine, nanofiberlerin karakterizasyonlarında sadece SEM ve BET özelliklerine bakılmıştır. Polimer film yöntemiyle üretilen malzemelerin karakterizasyonlarında ise SEM, XRD, FTIR, DSC, TGA ve UV-Vis-NIR cihazlarında özelliklerine bakılmış ve termoelektrik özelliklerinin ölçümünde sıcaklığa bağlı olarak termal iletkenlik, elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve zT faktörü verileri incelenmiştir. Polimer film yöntemiyle üretilen 15 adet numunenin termal iletkenlik verileri alınabilmişken; elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve zT faktör için 15 örneğin 6'sından sonuç alınabilmiştir. Nikelosen katkılı örneklerin hiçbirinden bu sonuçlar alınamamış, kobaltosen katkılı örneklerde ise zT değeri çok düşük çıkmıştır. Bunun sebebinin alınan kimyasal sarf malzemelerin soğuk zincirde

beklemesi gerekirken, üretim yapılan deney ortamının buna müsait olmamasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Çünkü metalosen katkılarda kullanılan ferrosen kimyasalı, oda koşullarında çalışılabilen bir ürün olmasından ve diğerlerine göre daha etkili olmasından ötürü bu yorum yapılabilir. Alınan sonuçlarda sadece PEDOT:PSS polimeri bulunan başlangıç örneğinin (0 nolu örnek) termoelektrik özelliklerine bakıldığında elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve zT faktör verilerinin literatür verilerinden oldukça düşük olduğu görülmüştür [141]. Üretim ana malzemesi olarak kullanılan PEDOT:PSS'in bu olumsuz özelliklerinin diğer ürünlere de otomatik olarak yansıdığı görülmüştür. Buna rağmen yapılan kıyaslamalarda ferrosen katkılı malzemelerden 7 ve 14 nolu örneklerden sonuç alınabilmişken, özellikle PEDOT:PSS, Ferrosen, SWCNT ve kobalt oksit içeren 14 nolu örnekte en yüksek zT verilerine ulaşılmıştır. Bu verilerde yaklaşık 50 °C'ye karşılık gelen $3,16 \times 10^{-4}$ değeri en yüksek değer olarak kendini göstermiştir. 0 nolu örneğe bakıldığında bu değer yine aynı sıcaklıkta $3,53 \times 10^{-6}$ olarak ölçülmüştür. Bu kıyasla 14 nolu örnekte 0 nolu örneğe oranla hemen hemen 100 kat artış gösterdiği ve malzemeye pozitif katkı sağladığı anlaşılmaktadır. Her ne kadar çok yüksek zT değerlerine ulaşılamamış olsa da çalışmanın hedeflediği ölçüde metalosen, SWCNT ve kobalt oksit katkısı ile başarılı olduğu özellikle 14 nolu örnekte alınan sonuçlarla tespit edilmiştir.

Bu çalışma sonrasında daha üstün özellikli termoelektrik malzeme üretimi yapılabilmesi için özellikle seçilen PEDOT:PSS'in termoelektrik özellik bakımından istenilen düzeylerde olmasına önem verilmelidir. Ferrosen katkılı malzemelerden alınan olumlu sonuçlar neticesinde PEDOT:PSS polimerinin termoelektriksel olarak iyi sonuç vermesi piyasada kullanılabilir termoelektrik malzeme üretimi yolunu açabilecektir. PEDOT:PSS polimerinin yanı sıra termoelektrik özelliklere olumlu katkı sağlanabilecek başka polimer malzemeler de öncü polimer olarak incelenebilir veya PEDOT:PSS ile birlikte çeşitli oranlarda katılarak daha güçlü sistemler üretilmesine olanak sağlanabilir. Ayrıca metalosen katkılamlarda katılacak malzemelerin saklama koşulları göz önünde bulundurularak malzeme tercihi yapılmalı veya deney ortamı malzeme üretimi koşullarına uygun hale getirilmelidir. Böylece daha farklı katkılamlarda daha çok istenilen sonuçlar alınabileceği öngörülmektedir. Kobalt oksit katkılamlarına bakıldığında ise genel olarak termoelektriksel özelliklerde sonuç vermediği görülmüş, bu sebeple katkılamlarda oranlamaların daha ince ayrıntılarla oluşturulması ile kobalt oksitten alınacak verimin daha yüksek mertebelere ulaşacağı tahmin edilmektedir. Yine SWCNT katkısının daha ince ayarlarla yapılmasının da termoelektrik özelliklere daha etkili bir şekilde katkı sağlayacağı

düşünülmektedir. SWCNT'nin yanı sıra çok duvarlı karbon nanotüp, grafen, bor ve bu malzemelerin türevleriyle de daha farklı sonuçlar alınabilecektir. Genel olarak polimerik malzemelerin Seebeck özelliklerinin düşük mertebelerde bulunmasına bir çözüm üretilmeli ve bu konudaki çalışmalara yoğunlaşılmalıdır.

Elektrospinle yapılan numune üretimlerinde seçilen malzemelerin nanofiber oluşumu sağlayabilmesi için bu çalışma kapsamında olumsuz sonuçlar yer almış olduğundan dolayı elektrospinle üretim önerilmemektedir. Ancak malzemenin elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısına pozitif katkı sağlayacak ve aynı zamanda nanofiber oluşabilecek fiziksel özellikler gösterecek polimer katkıları tespit edilebilirse malzemenin termoelektrik özelliklerine avantaj sağlayabilir.



KAYNAKLAR

1. Bayraç, H. N. (2010). Enerji kullanımının küresel ısınmaya etkisi ve önleyici politikalar. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 11(2), 229-259.
2. Panwar, N. L., Kaushik, S. C. and Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1513-1524.
3. Hsu, C. T., Huang, G. Y., Chu, H. S., Yu, B. and Yao, D. J. (2011). Experiments and simulations on low-temperature waste heat harvesting system by thermoelectric power generators. *Applied Energy*, 88(4), 1291-1297.
4. Seebeck, T. J. (1821). *Ueber den magnetismus der galvenische kette*. Berlin: Abh. K. Akad. Wiss.
5. Zhang, P. X., Zhang, G.Y., Lin, C.T., and Habermeier, H.U. (2004). New thermoelectric materials and new applications. *Egyptian Journal of Solids*, 27,1-7.
6. Maensiri, S., and Nuansing, W. (2006). Thermoelectric oxide NaCo₂O₄ nanofibers fabricated by electrospinning. *Materials Chemistry and Physics*, 99(1), 104-108.
7. Aytimur, A., Uslu, İ., Çınar, E., Koçyiğit, S., Özcan, F., and Akdemir, A. (2013). Synthesis and characterization of boron doped bismuth–calcium–cobalt oxide nanoceramic powders via polymeric precursor technique. *Ceramics International*, 39(2), 911-916.
8. Caballero-Calero, O., Ares, J. R., and Martín-González, M. (2021). Environmentally friendly thermoelectric materials: High performance from inorganic components with low toxicity and abundance in the earth. *Advanced Sustainable Systems*, 5(11), 2100095.
9. Sifi, I., Kaid, N., Ameer, H., İnç, M., Baleanu, D., Menni, Y., and Lorenzini, G. (2021). Comparison between the thermoelectric properties of new materials: The alloy of iron, vanadium, tungsten, and aluminum (Fe₂V_{0.8}W_{0.2}Al) against an oxide such as NaCo₂O₄. *Optik*, 247, 168035.
10. Boukai, A.I., Bunimovich, Y., Tahir-Kheli, J., Yu, J.K., Goddard, W.A. and Heath, J.R. (2008). Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials, *Nature*, 451, 168-171.
11. Padmavathy, V., Sankar, S. and Ponnuswamy, V. (2018). Influence of thiourea on the synthesis and characterization of chemically deposited nano structured zinc sulphide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(9), 7739-7749.
12. Boccaccini, A. R., Erol, M., Stark, W. J., Mohn, D., Hong, Z. and Mano, J. F. (2010). Polymer/bioactive glass nanocomposites for biomedical applications: a review. *Composites Science and Technology*, 70(13), 1764-1776.

13. Torres-Giner, S., Gimenez, E. and Lagaron, J. M. (2008). Characterization of the morphology and thermal properties of zein prolamine nanostructures obtained by electrospinning. *Food Hydrocolloids*, 22(4), 601-614.
14. Ali, M. K. M., Ibrahim, K., Hamad, O. S., Eisa, M. H., Faraj, M. G. and Azhari, F. (2011). Deposited indium tin oxide (ITO) thin films by dc-magnetron sputtering on polyethylene terephthalate substrate (PET). *Romanian Journal of Physics*, 56(5-6), 730-741.
15. Akgün, H. (2008). *Poliüretan-Karbon fiber kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
16. Snook, G. A., Kao, P. and Best, A. S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 1-12.
17. Zhang, Z., Zhang, J., Zhang, H., Xu, J., Wen, Y. and Ding, W. (2016). Characterization of PEDOT: PSS-reduced graphene oxide@ Pd composite electrode and its application in voltammetric determination of vitamin K3. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, 258-266.
18. Xiong, J., Jiang, F., Zhou, W., Liu, C. and Xu, J. (2015). Highly electrical and thermoelectric properties of a PEDOT: PSS thin-film via direct dilution–filtration. *RSC Advances*, 5(75), 60708-60712.
19. Koçyiğit, S., Aytimur, A., and Uslu, İ., (2021). *Grafen katkılı kalsiyum-galyum-kobalt oksit termoelektrik nanokompozit malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu*. 3.Uluslararası Türk Dünyası Mühendislik ve Fen Bilimleri Kongresi, Online Toplantı, Turkey.
20. Kharlamova, M. V., Sauer, M., Saito, T., Sato, Y., Suenaga, K., Pichler, T., and Shiozawa, H. (2015). Doping of single-walled carbon nanotubes controlled via chemical transformation of encapsulated nickelocene. *Nanoscale*, 7(4), 1383-1391.
21. Kharlamova, M. V., Kramberger, C., Saito, T., Shiozawa, H., and Pichler, T. (2016). Growth dynamics of inner tubes inside cobaltocene-filled single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 122(8), 749.
22. Kharlamova, M. V., Kramberger, C., Saito, T., and Pichler, T. (2020). Diameter and metal-dependent growth properties of inner tubes inside metallocene-filled single-walled carbon nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(1), 20-26.
23. Shiozawa, H., Pichler, T., Grüneis, A., Pfeiffer, R., Kuzmany, H., Liu, Z., Suenaga, K. and Kataura, H. (2008). A catalytic reaction inside a single-walled carbon nanotube. *Advanced Materials*, 20(8), 1443-1449.
24. Guan, L., Shi, Z., Li, M. and Gu, Z. (2005). Ferrocene-filled single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 43(13), 2780-2785.
25. Mohanty, M. (2012). New renewable energy sources, green energy development and climate change: Implications to Pacific Island countries. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 23(3), 264-274.

26. Malik, A., Sinha, A., Bhardwaj, A., Chauhan, C., Yadav, A., Karnwal, A. and Singh, A. K. (2022). A review of the performance and effluent characteristics of diesel engine fueled with different biodiesel. *Materials Today: Proceedings*.
27. World Coal Institute. (2009). *Coal resources- a comprehensive overview of coal* . London: World Coal Institute.
28. Mulligan, J.F. (1980). *Practical physics: the production and conservation of energy*. New York: McGraw-Hill.
29. İnternet: BBC (2022). Major breakthrough on nuclear fusion energy. Web: <https://www.bbc.com/news/science-environment-60312633>, Erişim tarihi: 06/07/2022.
30. İnternet: ARC (2016). *Crude Oil Investing in a Carbon Constrained World*. Web: <https://www.arcenergyinstitute.com/wp-content/uploads/2016-Crude-Oil-Investing-in-a-Carbon-Constrained-World.pdf>, Erişim tarihi: 01/08/2022
31. Lane, N. (2006). *Power, sex, suicide: mitochondria and the meaning of life*. London: Oxford University Press.
32. İris, D. (2006). *Doğalgazı saflaştırma metodları*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü.
33. İnternet: EİA (2022). *Natural gas explained*. Web: <https://www.eia.gov/energyexplained/natural-gas/delivery-and-storage.php>, Erişim tarihi: 06/07/2022.
34. Jain, A.A. and Bajpai, M. (2016). Use of green energy for smart city: a review. *SSRG International Journal of Civil Engineering (SSRG-IJCE)* 3(5) 136–139.
35. Sayın, S. and İlhan, K. (2011). Güneş enerjisinden aktif olarak yararlanmada kullanılan fotovoltaik (PV) sistemler ve yapılarda kullanım biçimleri. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 26(3), 89-106.
36. Ömeroğlu, Ö. (2012). *Yatay eksenli rüzgâr türbini dizaynında kule boyu, çark çapı ve kanat profili seçiminin analizi ve Eskişehir ili için bir uygulama*. Yüksek Lisans Tezi, ESOGÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
37. İnternet: Energy.gov (2018). *Vertical-axis wind turbines could reduce offshore wind energy costs*. Web: <https://www.energy.gov/eere/wind/articles/vertical-axis-wind-turbines-could-reduce-offshore-wind-energy-costs>, Erişim tarihi: 05/03/2022.
38. İnternet: Dış İşleri Bakanlığı (2022). *Çin'in hidroelektrik enerji üretimi*. Web: https://www.mfa.gov.tr/cin_in-hidroelektrik-enerji-uretimi.tr.mfa, Erişim tarihi: 07/03/2022.
39. İnternet: Enerjiportali.com (2017). *Hidroelektrik enerjisi (HES) nedir? Nasıl elektrik üretir?*. Web: <https://www.enerjiportali.com/hidroelektrik-enerjisi-hes-nedir-nasil-elektrik-uretir/>. Erişim tarihi: 04/04/2022.

40. İnternet: E-Valtech (2022).Biomasa. Web: <https://www.e-valtech.es/biomasa>, Erişim tarihi: 04/05/2022.
41. Açıklan, S. (2022). *Atıkların hidrotermal karbonizasyonunun araştırılması ve çevresel etkilerinin belirlenmesi*. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
42. Parlak, M. Ü. (2014). *Isparta gülü (rosa damascena mill.) budama atıklarının pirolizi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü.
43. Süren, H. (2012). *Jeotermal sistemlerde flash buhar ve binary sistemlerin birlikte kullanımının enerji ve ekserji analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
44. Uomus (2022). *Lec. 6 :Electrical properties*. Web: https://www.uomus.edu.iq/img/lectures21/MUCLecture_2022_51637975.pdf, Erişim Tarihi: 08/08/2022.
45. Aslan, E., Bilgin, M. Z. and Erfidan, T. (2016). Piezoseramik malzemelerle elektrik enerjisi üretilmesi ve depolanması. *İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi*, 5(2), 12-26.
46. Akgün, M. (2018). *Piezoelektrik özellikli, polimer nano kompozit malzeme geliştirilmesi ve titreşim sensörü olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
47. Okur, Ç. (2020). *Piezoelektrik malzemelerin flash sinterleme ile üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
48. Chen, X., Guo, S., Li, J., Zhang, G., Lu, M. and Shi, Y. (2013). Flexible piezoelectric nanofiber composite membranes as high performance acoustic emission sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 199, 372-378.
49. Jaffe, H. (1958). Piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(11), 494-498.
50. Penahov, E., Aliyev, A., Ağayev, M. and Demirel, İ. (2010). Pyroelectric and photosegnetoelectric phenomena in segnetoelectric semiconductor SBSI thin films. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(2), 121-123.
51. Carlioz, L., Delamare, J., Basrour, S., and Poulin, G. (2008). Hybridization of magnetism and piezoelectricity for an energy scavenger based on temporal variation of temperature. In *2008 symposium on design, test, integration and packaging of mems/moems* (pp. 311-313). Brussels: EDA Publusing.
52. Lang, S. B. (1966). Pyroelectric effect in bone and tendon. *Nature*, 212(5063), 704-705
53. B Naranjo, B., Gimzewski, J. K., and Putterman, S. E. T. H. (2005). Observation of nuclear fusion driven by a pyroelectric crystal. *Nature*, 434(7037), 1115-1117.

54. Mart, C., Kämpfe, T., Hoffmann, R., Eßlinger, S., Kirbach, S., Kühnel, K., and Weinreich, W. (2020). Piezoelectric response of polycrystalline silicon-doped hafnium oxide thin films determined by rapid temperature cycles. *Advanced Electronic Materials*, 6(3), 1901015.
55. Pu, X., Hu, W., and Wang, Z. L. (2018). Nanogenerators for smart textiles. In N. D. Yilmaz (Ed.), *Smart textiles: wearable nanotechnology* (pp. 177–210). Hoboken, MA, USA: Wiley Scrivener.
56. Martins, A. J. and Pinto, H. M. (2009). van de Graaff generator. *Dictionary of Gems and Gemology*, 901-901.
57. Lei, H., Wu, M., Mo, F., Ji, S., Dong, X., Wu, Z. and Jia, Y. (2020). Tribo-catalytic degradation of organic pollutants through bismuth oxyiodate triboelectrically harvesting mechanical energy. *Nano Energy*, 78, 105290.
58. Shi, Q., He, T., and Lee, C. (2019). More than energy harvesting—Combining triboelectric nanogenerator and flexible electronics technology for enabling novel micro-/nano-systems. *Nano Energy*, 57, 851-871.
59. Zhu, G., Peng, B., Chen, J., Jing, Q., and Lin Wang, Z. (2014). Triboelectric nanogenerators as a new energy technology: From fundamentals, devices, to applications. *Nano Energy*, 14, 126–138.
60. Mao, D., Gnade, B. E. and Quevedo-Lopez, M. A. (2011). Ferroelectric properties and polarization switching kinetic of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer. *Ferroelectrics-Physical Effects*, 3(1), 78-100.
61. Internet: Energy Futures Lab (2016). *Could ferroelectrics improve solar energy conversion efficiencies?*. Web: <https://energyfutureslab.blog/2016/05/17/could-ferroelectrics-improve-solar-energy-conversion-efficiencies/>, Erişim tarihi: 03/03/2022.
62. Ye, H. Y., Zhang, Y., Fu, D. W. and Xiong, R. G. (2014). a displacive-type metal crown ether ferroelectric compound: Ca (NO₃)₂ (15-crown-5). *Angewandte Chemie International Edition*, 53(26), 6724-6729.
63. Cross, L. E. (2006). Flexoelectric effects: Charge separation in insulating solids subjected to elastic strain gradients. *Journal of Materials Science*, 41(1), 53-63.
64. Wang, B., Gu, Y., Zhang, S. and Chen, L. Q. (2019). Flexoelectricity in solids: Progress, challenges, and perspectives. *Progress in Materials Science*, 106, 100570.
65. Huang, S., Qi, L., Huang, W., Shu, L., Zhou, S., and Jiang, X. (2018). Flexoelectricity in dielectrics: Materials, structures and characterizations. *Journal of Advanced Dielectrics*, 8(02), 1830002.)
66. Schwede, J. W., Bargatin, I., Riley, D. C., Hardin, B. E., Rosenthal, S. J., Sun, Y. and Melosh, N. A. (2010). Photon-enhanced thermionic emission for solar concentrator systems. *Nature Materials*, 9(9), 762-767.

67. Meir, S., Stephanos, C., Geballe, T. H. and Mannhart, J. (2013). Highly-efficient thermoelectronic conversion of solar energy and heat into electric power. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(4), 043127.
68. Dorai, K., Chaturvedi, S. and Mukunda, N. (2018). The Development of Quantum Mechanics. *Resonance*, 23(10), 1077-1100.
69. Marghany, M. (2019). *Synthetic aperture radar imaging mechanism for oil spills*. Houston: Gulf Professional Publishing.
70. Ma, J., Choudhury, N. A. and Sahai, Y. (2010). A comprehensive review of direct borohydride fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 183-199.
71. İnternet: Energy.gov. (2022). Fuel Cells. Web: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>, Erişim tarihi: 03/06/2022.
72. Litster, S. and McLean, G. J. J. O. P. S. (2004). PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130(1-2), 61-76.
73. Chiu, J. (2016). *Characterization of a low-cost millinewton force sensor for ionic polymer metal composite actuators*. Doctoral Dissertation, Rochester Institute of Technology.
74. Stonehart, P. (1990). Development of advanced noble metal-alloy electrocatalysts for phosphoric acid fuel cells (PAFC). *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 94(9), 913-921.
75. Shang, X., Liu, Q., Guo, Y., Ding, K., Liao, T. and Wang, F. (2022). Nano-TiC reinforced [Cr-Fe₄Co₄Ni₄] Cr₃ high-entropy-alloy composite coating fabricated by laser cladding. *Journal of Materials Research and Technology*, 21, 2076-2088.
76. Sung, W. and Choi, J. W. (2007). A membraneless microscale fuel cell using non-noble catalysts in alkaline solution. *Journal of Power Sources*, 172(1), 198-208.
77. Zohuri, B. (2019). Hydrogen: driving renewable energy. In *Hydrogen energy* (pp. 141-184). Berlin: Springer.
78. Guan, S. H. and Liu, Z. P. (2021). Theoretical aspects on doped-zirconia for solid oxide fuel cells: From structure to conductivity. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 34(2), 125-136.
79. Ormerod, R. M. (2003). Solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews*, 32(1), 17-28.
80. İnternet: Wikipedia (2022). Solid oxide fuel cell. Web: https://en.wikipedia.org/wiki/Solid_oxide_fuel_cell, Erişim tarihi: 11/11/2022.
81. Frangini, S. and Masi, A. (2016). Molten carbonates for advanced and sustainable energy applications: Part I. Revisiting molten carbonate properties from a sustainable viewpoint. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(41), 18739-18746.

82. İnternet: Wikipedia (2022). Molten carbonate fuel cell. Web: https://en.wikipedia.org/wiki/Molten_carbonate_fuel_cell, Erişim tarihi: 07/03/2022.
83. Joffe, A. F. (1958). The revival of thermoelectricity. *Scientific American*, 199(5), 31-37.
84. Rowe, D. M. (Ed.). (2018). CRC handbook of thermoelectrics. New York: CRC Press.
85. İnternet: Wikipedia (2022). Thermoelectiric effect. Web: https://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_effect, Erişim tarihi: 06/07/2022.
86. Feng, Y., Jiang, X., Ghafari, E., Kucukgok, B., Zhang, C., Ferguson, I., and Lu, N. (2018). Metal oxides for thermoelectric power generation and beyond. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 1(1), 114-126.
87. Yang X, Jiang X, Huang Y, Guo Z, and Shao L (2017) Building nanoporous metal-organic frameworks “armor” on fibers for high-performance composite materials. *ACS Applied Materials Interfaces* 9, 5590–5599.
88. Lu, N. and Ferguson, I. (2013). III-nitrides for energy production: photovoltaic and thermoelectric applications. *Semiconductor Science and Technology*, 28(7), 074023.
89. Yamashita, O. And Tomiyoshi, S. (2004). Effect of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride compounds doped with various additives. *Journal of Applied Physics*, 95(1), 161-169.
90. Heremans, J. P., Jovovic, V., Toberer, E. S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., and Snyder, G. J. (2008). Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 321(5888), 554-557.
91. Shakouri, A. (2011). Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. *Annual Review of Materials Research*, 41, 399-431.
92. Buchner, R., Froehner, K., Sosna, C., Benecke, W., and Lang, W. (2008). Toward flexible thermoelectric flow sensors: A new technological approach. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 17(5), 1114-1119.
93. Kamarudin, M. A., Sahamir, S. R., Datta, R. S., Long, B. D., Mohd Sabri, M. F., and Mohd Said, S. (2013). A review on the fabrication of polymer-based thermoelectric materials and fabrication methods. *The Scientific World Journal*, 2013, 713640.
94. Xia, Y., Sun, K., and Ouyang, J. (2012). Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices. *Advanced Materials*, 24(18), 2436-2440.
95. Lévesque, I., Bertrand, P. O., Blouin, N., Leclerc, M., Zecchin, S., Zotti, G., Ratcliffe, C. I., Klug, D. D., Gao, X., Gao, F., and Tse, J. S. (2007). Synthesis and thermoelectric properties of polycarbazole, polyindolocarbazole, and polydiindolocarbazole derivatives. *Chemistry of Materials*, 19(8), 2128-2138.

96. Zhang, Q., Wang, H., Zhang, Q., Liu, W., Yu, B., Wang, H., Wang, D., Ni, G., Chen, G., and Ren, Z. (2012). Effect of silicon and sodium on thermoelectric properties of thallium-doped lead telluride-based materials. *Nano Letters*, 12(5), 2324-2330..
97. Fang, L., Zhou, K., Wu, F., Huang, Q. L., Yang, X. F., and Kong, C. Y. (2010). *Effect of doping concentration on the thermoelectric properties of nano Ga-doped ZnO films*. 2010 3rd International Nanoelectronics Conference (INEC), Hong Kong, 1175-1176
98. Kim, D., Kim, Y., Choi, K., Grunlan, J. C., and Yu, C. (2010). Improved thermoelectric behavior of nanotube-filled polymer composites with poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) poly (styrenesulfonate). *ACS Nano*, 4(1), 513-523.
99. Nie, X., Mao, X., Li, X., Wu, J., Liu, Y., Li, B., and Wang, L. (2021). Combined effect of N-methyl pyrrolidone and ferrocene derivatives on thermoelectric performance of n-type single-wall carbon nanotube-based composites. *Chemical Engineering Journal*, 421, 129718.
100. Nonoguchi, Y., Iihara, Y., Ohashi, K., Murayama, T., and Kawai, T. (2016). Air-tolerant Fabrication and Enhanced Thermoelectric Performance of n-Type Single-walled Carbon Nanotubes Encapsulating 1, 1'-Bis (diphenylphosphino) ferrocene. *Chemistry—An Asian Journal*, 11(17), 2423-2427.
101. Fukumaru, T., Fujigaya, T., and Nakashima, N. (2015). Development of n-type cobaltocene-encapsulated carbon nanotubes with remarkable thermoelectric property. *Scientific reports*, 5(1), 1-7.
102. Park, J. H., and Sudarshan, T. S. (Eds.). (2001). *Chemical vapor deposition* (Vol. 2). Ohio: ASM International.
103. Choy, K. L. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 48(2), 57-170.
104. Kumar, M., and Ando, Y. (2010). Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(6), 3739-3758..
105. Eom, S. H., Senthilarasu, S., Uthirakumar, P., Yoon, S. C., Lim, J., Lee, C., Lim, H. S., Lee, J., and Lee, S. H. (2009). Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT: PSS layer. *Organic Electronics*, 10(3), 536-542.
106. Haverinen, H. M., Myllylä, R. A., and Jabbour, G. E. (2009). Inkjet printing of light emitting quantum dots. *Applied Physics Letters*, 94(7), 073108.
107. Madan, D., Chen, A., Wright, P. K., and Evans, J. W. (2011). Dispenser printed composite thermoelectric thick films for thermoelectric generator applications. *Journal of Applied Physics*, 109(3), 034904.
108. Tseng, H. Y., and Subramanian, V. (2011). All inkjet-printed, fully self-aligned transistors for low-cost circuit applications. *Organic Electronics*, 12(2), 249-256.

109. Moriarty, G. P., Wheeler, J. N., Yu, C., and Grunlan, J. C. (2012). Increasing the thermoelectric power factor of polymer composites using a semiconducting stabilizer for carbon nanotubes. *Carbon*, 50(3), 885-895.
110. Çinar, E., Koçyiğit, S., Aytimur, A., Uslu, İ., and Akdemir, A. (2014). Synthesis, characterization, and thermoelectric properties of electrospun boron-doped barium-stabilized bismuth-cobalt oxide nanoceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45(9), 3929-3937.
111. Wu, X., Oleschuk, R. D., and Cann, N. M. (2012). Characterization of microstructured fibre emitters: in pursuit of improved nano electrospray ionization performance. *Analyst*, 137(18), 4150-4161.
112. Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., and Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253.
113. García, S. J., Fischer, H. R. and Van Der Zwaag, S. (2011). A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coatings. *Progress in Organic Coatings*, 72(3), 211-221.
114. Betz, U., Olsson, M. K., Marthy, J., Escolá, M. F. and Atamny, F. (2006). Thin films engineering of indium tin oxide: large area flat panel displays application. *Surface and Coatings Technology*, 200(20-21), 5751-5759.
115. Scriven, L. E. (1988). *Physics and applications of dip coating and spin coating*. MRS Online Proceedings Library (OPL).
116. Liu, R., Zhou, W., Wan, L., Zhang, P., Li, S., Gao, Y. and Shang, M. (2020). Electrostatic spraying of membrane electrode for proton exchange membrane fuel cell. *Current Applied Physics*, 20(1), 11-17.
117. Abdellah, A., Baierl, D., Fabel, B., Lugli, P. and Scarpa, G. (2009). Technical proceedings of the 2009 NSTI Nanotechnology Conference and Expo: Nanotech Conference & Expo 2009. In *Spray-coating deposition for large area organic thin-film devices*. New York: CRC Press.
118. Kuptsov, A., and Zhizhin, G.N. (1998). *Handbook of Fourier transform Raman and infrared spectra of polymers*. Amsterdam: Elsevier.
119. Kostova, I. (2006). Ruthenium complexes as anticancer agents. *Current Medicinal Chemistry*, 13(9), 1085-1107.
120. Nandiyanto, A.B.D., Oktiani, R., and Ragadhita, R. (2019). How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97-118.
121. Aytimur, A., Uslu, I., Koçyiğit, S., and Özcan, F. (2012). Magnesia stabilized zirconia doped with boron, ceria and gadolinia. *Ceramics International*, 38(5), 3851-3856.

122. Ammar, A., Al-Enizi, A. M., AlMaadeed, M. A., and Karim, A. (2016). Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2), 274-286.
123. Alam, H., and Ramakrishna, S. (2013). A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy*, 2(2), 190-212.
124. Capps, J., Drymiotis, F., Lindsey, S., and Tritt, T. M. (2010). Significant enhancement of the dimensionless thermoelectric figure of merit of the binary Ag₂Te. *Philosophical Magazine Letters*, 90(9), 677-681.
125. Han, S., and Chung, D. D. L. (2013). Carbon fiber polymer–matrix structural composites exhibiting greatly enhanced through-thickness thermoelectric figure of merit. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 48, 162-170.
126. Huang, C., Qian, X., and Yang, R. (2018). Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 132, 1-22
127. Liu, H., Zhang, S., Zhang, Y., Zong, S., Li, W., Zhu, C., and Sun, Z. (In press). Study on the Thermoelectric Properties of n-Type Polycrystalline SnSe by CeCl₃ Doping. *ACS Applied Energy Materials*.
128. Bhagade, S., Debnath, A., Das, D., and Saha, B. (2022). Thermoelectric composite material of CuBO₂ incorporated PANI powders with enhanced Seebeck coefficient. *Journal of Polymer Research*, 29(12), 1-12.
129. Zhu, Z., Liu, C., Jiang, F., Xu, J., and Liu, E. (2017). Effective treatment methods on PEDOT: PSS to enhance its thermoelectric performance. *Synthetic Metals*, 225, 31-40.
130. Sajid, I. H., Aslfattahi, N., Sabri, M. F. M., Said, S. M., Saidur, R., Salleh, M. F. M., and Hasan, S. W. (2019). Synthesis and characterization of novel p-type chemically cross-linked ionogels with high ionic seebeck coefficient for low-grade heat harvesting. *Electrochimica Acta*, 320, 134575.
131. Wei, S., Zhang, Y., Lv, H., Deng, L., and Chen, G. (2022). SWCNT network evolution of PEDOT: PSS/SWCNT composites for thermoelectric application. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131137.
132. Wang, X., Kyaw, A. K. K., Yin, C., Wang, F., Zhu, Q., Tang, T., Yee, P. I., and Xu, J. (2018). Enhancement of thermoelectric performance of PEDOT: PSS films by post-treatment with a superacid. *RSC Advances*, 8(33), 18334-18340.
133. Wang, Y., Wu, S., Yin, Q., Jiang, B., and Mo, S. (2021). Tuning thermoelectric performance of Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): Poly (styrene sulfonate)/Polyaniline composite films by nanostructure evolution of polyaniline. *Polymer Testing*, 94, 107017.
134. Yemata, T. A., Zheng, Y., Kyaw, A. K. K., Wang, X., Song, J., Chin, W. S., and Xu, J. (2020). Improved thermoelectric properties and environmental stability of conducting PEDOT: PSS films post-treated with imidazolium ionic liquids. *Frontiers in Chemistry*, 7, 870.

135. Oopathump, C., Boonthuma, D., and Smith, S. M. (2019). Key engineering materials . In *Effect of Poly (Vinyl Alcohol) on thermoelectric properties of sodium cobalt oxide*. Bäch SZ : Trans Tech Publications Ltd.
136. Ryu, K. M., Kang, Y. H., Cho, S. Y., Lee, S. H., Choi, Y. C., Kim, M. S., and Jeong, Y. G. (2020). Microstructure and thermoelectric characterization of composite nanofiber webs derived from polyacrylonitrile and sodium cobalt oxide precursors. *Scientific Reports*, 10(1), 1-12.
137. Liu, S., Li, H., and He, C. (2019). Simultaneous enhancement of electrical conductivity and seebeck coefficient in organic thermoelectric SWNT/PEDOT: PSS nanocomposites. *Carbon*, 149, 25-32.
138. Erdal, M.O., Koyuncu, M., and Uslu, I. (2015). High thermoelectric performance of unsintered NaCo₂O₄ nanocrystal. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 4(4), 37-39.
139. Fan, Z., Ouyang, J., and Pan, L. (2022). Thermoelectric Properties of Conducting Polymers with Ionic Conductors. *Flexible Thermoelectric Polymers and Systems*, 145-162.
140. Chatterjee, M. J., Chakraborty, P., and Banerjee, D. (2022). Charge Transport Through Polypyrrole and Single-Walled Carbon Nanotube Composite: A Thermoelectric Material. *Journal of Electronic Materials*, 1-9.
141. Atoyo, J. (2021). *Improvement to the thermoelectric properties of PEDOT: PSS*, Doctoral Thesis, Swansea University.



Gazili olmak ayrıcalıktır...