

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK MADDELERLE KATKILANDIRILARAK
İLETKEN POLİMERLERİN TERMOELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN ARTTIRILMASI

Volkan UĞRAŞKAN

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN

Kasım, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK MADDELERLE KATKILANDIRILARAK İLETKEN
POLİMERLERİN TERMoeLEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
ARTTIRILMASI**

Volkan UĞRAŞKAN tarafından hazırlanan tez çalışması 15.11.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU, Üye
İstanbul Üniversitesi/Cerrahpaşa

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Özlem YAZICI, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Ferdane KARAMAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Organik Maddelerle Katkılandırılarak İletken Polimerlerin Termoelektrik Özelliklerinin Arttırılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Volkan UĞRAŞKAN

İmza



Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)' nun 119M213 numaralı projesi ile kısmen desteklenmiştir.



*Aileme
ve
biricik eşime*

TEŞEKKÜR

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi, doktora eğitimim sırasında da bir an olsun desteklerini esirgemeyen annem Türkan UĞRAŞKAN ve babam Abdullah UĞRAŞKAN' a; değerli eşim “mavişim” Özge UĞRAŞKAN' a, değerli iş ve okul arkadaşlarım Mesut BİLGİ, Abdullah TORAMAN ve Birol IŞIK' a; akademik hayatım sırasında kendilerinden öğrenmiş olduğum bilgilerin yanında görmüş olduğum sonsuz destek ve ilgileri için saygıdeğer Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN, Prof. Dr. Hüsnü CANKURTARAN, Prof. Dr. Fatih ÇAKAR hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans tez çalışması ile başlayan ve yaklaşık sekiz senelik süre boyunca birlikte çalışma şansına sahip olduğum saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Ferdane KARAMAN hocama, bu süreç içerisinde vermiş olduğu bilgiler ve öğütlerin yanında ilgisi ve hoşgörüsü sebebiyle sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Son olarak, üniversite hayatım boyunca sürekli desteğini ve yardımını benden esirgemeyen, güler yüzlü hocam Doç. Dr. Özlem YAZICI' ya teşekkürü borç bilirim.

Volkan UĞRAŞKAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez	5
2 GENEL BİLGİ	7
2.1 Termoelektrik Sistemler	7
2.1.1 Termoelektrik Parametreler	9
2.2 Termoelektrik Malzemeler	13
2.3 İletken Polimerler	16
2.3.1 İletken Polimerlerde İletkenlik	18
2.3.2 İletken Polimer Esaslı TE Malzemeler	19
2.3.3 Polianilin Esaslı Termoelektrik Malzemeler	19
2.3.4 PEDOT Esaslı Termoelektrik Malzemeler	22
2.3.5 PTh Esaslı Termoelektrik Malzemeler	24
2.4 Grafitik Karbon Nitrür	25
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	30
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar	30
3.1.2 Kullanılan Cihazlar	31
3.2 Deneysel Yöntemler	33
3.2.1 GCN Numunelerinin Sentezi	33
3.2.2 Katmanlarına Ayrılmış GCN (GCN-ex) Numunelerinin Üretimi	33
3.2.3 GCN Numunelerinin Oksidasyonu	34
3.2.4 GCN Numunelerin Yüzeyinin İtakonik Asit Fonksiyonelleştirilmesi	34
3.2.5 PANI ve PANI Esaslı Kompozitlerin Sentezi	34
3.2.6 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlerin Üretimi	35

3.2.7 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlerin Üretimi	36
4 SONUÇ VE ÖNERİLER	38
4.1 GCN Numunelerinin Karakterizasyonu.....	38
4.1.1 GCN Numunelerine ait XRD Analizi Sonuçları	38
4.1.2 GCN Numunelerine ait SEM Analizi Sonuçları	42
4.1.3 GCN Numunelerine ait FTIR-ATR Analizi Sonuçları	43
4.1.4 GCN Numunelerine ait TE Analizi Verileri	45
4.2 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlerin Karakterizasyonu	45
4.2.1 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlere ait XRD Analizi Sonuçları	45
4.2.2 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlere ait SEM Analizi Sonuçları	48
4.2.3 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlere ait FTIR-ATR Analizi Sonuçları	50
4.2.4 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlere ait UV-vis. Analizi Sonuçları....	52
4.2.5 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlere ait Termoelektrik Analiz Verileri	54
4.3 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlerin Karakterizasyonu	69
4.3.1 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlere ait XRD Analizi Sonuçları	69
4.3.2 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlere ait SEM Analizi Sonuçları	70
4.3.3 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlere ait FTIR-ATR Analizi Sonuçları.....	71
4.3.4 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlere ait UV-vis Analizi Sonuçları	71
4.3.5 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlere ait Termoelektrik Analiz Sonuçları.....	72
4.4 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlerin Karakterizasyonu	79
4.4.1 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlere ait XRD Analizi Sonuçları	79
4.4.2 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlere ait SEM Analizi Sonuçları.....	81
4.4.3 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlere ait FTIR-ATR Analizi Sonuçları....	83
4.4.4 PTh, PTh:PSS ve PTh Matrisli Kompozitlere ait UV-vis. Analizi Sonuçları	85
4.4.5 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlere ait Termoelektrik Analiz Verileri ...	87
4.5 Genel Değerlendirme	103
KAYNAKÇA	105
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	121

SİMGELİSTESİ

ZT	Figure of merit
σ	Elektriksel iletkenlik
n	Yük taşıyıcı konsantrasyonu
q	Elektrik yükü
μ	Yük taşıyıcı mobilitesi
S	Seebeck katsayısı
T	Mutlak sıcaklık
κ	Termal iletkenlik
κ_L	Kafes termal iletkenlik
κ_E	Elektronik termal iletkenlik

KISALTMA LİSTESİ

APS	Amonyum persülfat
CSA	Kâfur sülfonik asit
FTIR-ATR	Fourier geçirimli kızılötesi-azaltılmış toplam yansıma spektroskopisi
GCN	Grafitik karbon nitrür
GCN-ex	Katmanlarına ayrılmış grafitik karbon nitrür
GCN-G	Guanidin-hidroklorürden üretilmiş grafitik karbon nitrür
GCN-IA	İtakonik asit ile fonksiyonlandırılmış grafitik karbon nitrür
GCN-M	Melaminden üretilmiş grafitik karbon nitrür
GCN-U	Üreden üretilmiş grafitik karbon nitrür
HOMO	En yüksek enerjili moleküler orbital
IA	İtakonik asit
IoT	Nesnelerin İnterneti
LUMO	En düşük enerjili moleküler orbital
PA	Poliasetilen
PANI	Polianilin
PEDOT	Poli (3,4-etilendioksi tiyofen)
PEDOT:PSS	Poli (3,4-etilendioksi tiyofen):poli (stiren sülfonat)
PF	Güç faktörü
PSS	Poli (stiren sülfonat)
PPy	Polipirol
PTh	Politiyofen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TE	Termoelektrik
UV-vis	Ultraviyole-görünür bölge
XRD	X-ışını kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	TE modül şeması; Seebeck etkisi (a), Peltier etkisi (b).....	8
Şekil 2.2	n-tipi TE malzemelerde iletim şeması.....	11
Şekil 2.3	TE malzemeler üzerine yapılan çalışmaların yıllara oranla gelişimi	13
Şekil 2.4	Çeşitli TE malzemelerin kullanım oranları	14
Şekil 2.5	Polaron, bipolaron ve soliton.....	16
Şekil 2.6	İletken polimerlerin yapısı.....	17
Şekil 2.7	İletken polimer zincirine ait şema	18
Şekil 2.8	PANI' e ait farklı oksidasyon basamakları.....	19
Şekil 2.9	PEDOT:PSS yapısı.....	21
Şekil 2.10	PTh yapısı.....	23
Şekil 2.11	GCN sentez şeması.....	26
Şekil 2.12	GCN yapısındaki fonksiyonel kısımlar	27
Şekil 2.13	GCN yüzeyini karboksil, sülfon ve hidroksil grupları ile fonksiyonelleştirme reaksiyonları.....	28
Şekil 3.1	THERMO Nicolet Is 10 FTIR-ATR spektrofotometre.....	31
Şekil 3.2	SHIMADZU UV2600 UV-vis spektrofotometre.....	31
Şekil 3.3	Entek FPP 470 dört nokta probu.....	32
Şekil 3.4	Entek Seebeck katsayısı ölçüm cihazı.....	32
Şekil 4.1	GCN-U' ya ait XRD spektrumu.....	38
Şekil 4.2	GCN-M' ye ait XRD spektrumu.....	39
Şekil 4.3	GCN-G' ye ait XRD spektrumu.....	40
Şekil 4.4	GCN-G ve GCN-ex' e ait XRD spektrumları	41
Şekil 4.5	GCN-IA' ya ait XRD spektrumu.....	42
Şekil 4.6	GCN numunelerine ait SEM görüntüleri; GCN-U (a), GCN-M (b), GCN-G (c), GCN-ex (d) ve GCN-IA (e)	43
Şekil 4.7	GCN numunelerine ait FTIR-ATR spektrumları; GCN-U (a), GCN-M (b), GCN-G (c), GCN-ex (d) ve GCN-IA (e)	44
Şekil 4.8	PANI-HCl ve PANI-CSA' ya ait XRD spektrumları.....	46
Şekil 4.9	In-situ yöntemle üretilen kompozitlere ait XRD spektrumları.....	47

Şekil 4.10 Ex-situ yöntemle üretilen kompozitlere ait XRD spektrumları.....	48
Şekil 4.11 Katkılandırılmamış PANI-HCl ve in-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri; PANI-HCl (a), PANI-HCl/GCN-U (b), PANI-HCl/GCN-M (c), PANI-HCl/GCN-G (d), PANI-HCl/GCN-ex (e), PANI-HCl/GCN-IA (f)	49
Şekil 4.12 Katkılandırılmamış PANI-CSA ve ex-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri; PANI-HCl (a), PANI-HCl/GCN-U (b), PANI-HCl/GCN-M (c), PANI-HCl/GCN-G (d), PANI-HCl/GCN-ex (e), PANI-HCl/GCN-IA (f)	50
Şekil 4.13 PANI-HCl ve in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin FTIR-ATR spektrumları.....	51
Şekil 4.14 PANI-CSA ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin FTIR-ATR spektrumları.....	52
Şekil 4.15 PANI-HCl ve in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin UV-vis. spektrumları.....	53
Şekil 4.16 PANI-CSA ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin UV-vis. spektrumları.....	54
Şekil 4.17 PANI-HCl, GCN-U ve in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerinin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	55
Şekil 4.18 PANI-HCl, GCN-M ve in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	56
Şekil 4.19 PANI-HCl, GCN-G ve in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	56
Şekil 4.20 PANI-HCl, GCN-ex ve in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerinin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	57
Şekil 4.21 PANI-HCl, GCN-ex ve in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	58
Şekil 4.22 PANI-CSA, GCN-U ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	62
Şekil 4.23 PANI-CSA, GCN-M ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	63
Şekil 4.24 PANI-CSA, GCN-G ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	63
Şekil 4.25 PANI-CSA, GCN-ex ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	64
Şekil 4.26 PANI-CSA, GCN-IA ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	65
Şekil 4.27 Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN-G, GCN-ex ve GCN-IA ile katkılandırılan kompozit numunelere ait XRD spektrumları	69
Şekil 4.28 Katkılandırılmamış PEDOT:PSS (a), PEDOT:PSS/GCN-G (b), PEDOT:PSS/GCN-ex (c) ve PEDOT:PSS/GCN-IA (d) numunelerine ait SEM görüntüleri	70

Şekil 4.29 Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN numuneleri ile katkılandırılan kompozitlere ait FTIR-ATR spektrumları.....	71
Şekil 4.30 Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN numuneleri ile katkılandırılan kompozitlere ait UV-vis spektrumları.....	72
Şekil 4.31 PEDOT:PSS ve GCN-G ile katkılandırılan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	73
Şekil 4.32 PEDOT:PSS ve GCN-M ile katkılandırılan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	74
Şekil 4.33 PEDOT:PSS ve GCN-U ile katkılandırılan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	74
Şekil 4.34 PEDOT:PSS ve GCN-ex ile katkılandırılan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	75
Şekil 4.35 PEDOT:PSS ve GCN-IA ile katkılandırılan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	76
Şekil 4.36 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait XRD spektrumları	80
Şekil 4.37 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait XRD spektrumları	81
Şekil 4.38 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri; PTh (a), PTh/GCN-G (b), PTh/GCN-ex (c), PTh/GCN-IA (d).....	82
Şekil 4.39 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri; PTh (a), PTh/GCN-G (b), PTh/GCN-ex (c), PTh/GCN-IA (d).....	83
Şekil 4.40 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait FTIR-ATR spektrumları	84
Şekil 4.41 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait FTIR-ATR spektrumları	85
Şekil 4.42 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait UV-vis spektrumları.....	86
Şekil 4.43 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait UV-vis spektrumları.....	87
Şekil 4.44 PTh ve in-situ yöntemi ile GCN-U ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	88
Şekil 4.45 PTh ve in-situ yöntemi ile GCN-M ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	89
Şekil 4.46 PTh ve in-situ yöntemi ile GCN-G ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	90
Şekil 4.47 PTh ve in-situ yöntemi ile GCN-ex ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	91
Şekil 4.48 PTh ve in-situ yöntemi ile GCN-IA ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerinin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	92

Şekil 4.49 PTh:PSS ve <i>ex-situ</i> yöntemi ile GCN-U ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	95
Şekil 4.50 PTh:PSS ve <i>ex-situ</i> yöntemi ile GCN-M ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerinin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	96
Şekil 4.51 PTh:PSS ve <i>ex-situ</i> yöntemi ile GCN-G ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	97
Şekil 4.52 PTh:PSS ve <i>ex-situ</i> yöntemi ile GCN-ex ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerinin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	98
Şekil 4.53 PTh:PSS ve <i>ex-situ</i> yöntemi ile GCN-ex ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....	99



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Bazı TE malzemelerin iletim tipi, çalışma sıcaklığı ve göstermiş olduğu ZT değerleri.....	15
Tablo 2.2 Literatürde çalışılan bazı PANI esaslı malzemelere ait TE değerleri.....	21
Tablo 2.3 Literatürde çalışılan bazı PEDOT:PSS esaslı malzemelere ait TE değerleri.....	23
Tablo 2.4 Literatürde çalışılan bazı PTh esaslı malzemelere ait TE değerleri.....	25
Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.....	30
Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.....	30
Tablo 4.1 GCN numunelerine ait TE verileri.....	45
Tablo 4.2 Katkılandırılmamış PANI-HCl ve in-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri.....	58
Tablo 4.3 Katkılandırılmamış PANI-CSA ve ex-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri.....	65
Tablo 4.4 Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri	76
Tablo 4.5 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri	92
Tablo 4.6 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri.....	99
Tablo 4.7 Tez çalışması kapsamında hazırlanmış kompozit numunelerden en yüksek elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerlerine sahip olan numuneler.....	102

Organik Maddelerle Katkılandırılarak İletken Polimerlerin Termoelektrik Özelliklerinin Arttırılması

Volkan UĞRAŞKAN

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Ferdane KARAMAN

Son zamanlarda, gelişen teknoloji ve endüstriyel uygulamalar ile enerji ihtiyacının artması sonucunda hâlihazırda kullanılmakta olan enerji kaynaklarına alternatif arayışı önemli bir konu haline gelmiştir. Termoelektrik (TE) güç üretimi, termal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan çevirebilen, çevre dostu, düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir enerji üretim yöntemidir. Geleneksel TE malzemeler olarak kullanılan inorganik malzemelerin yanısıra organik yapılı iletken polimerler ve kompozitlerinin kullanımı güncel araştırma konuları arasında yer almaktadır. İletken polimerler; iyi elektriksel, mekanik ve optik özellikleri, düşük termal iletkenlikleri, kolay ve düşük maliyetli sentez yöntemleri gibi özellikleri sayesinde TE malzeme olarak umut verici malzemeler haline gelmişlerdir.

Bu tez çalışmasında, iletken polimer olarak polianilin (PANI), poli (3,4-etilendioksi tiyofen):poli (stiren sülfonat) (PEDOT:PSS) ve politiyofen (PTh) kullanılmıştır. Kullanılan iletken polimerlerin TE özelliklerini geliştirmek amacı ile, iki boyutlu bir yarıiletken olan grafitik karbon nitrür (GCN) ile kütlece farklı oranlarda kompozitleri hazırlanmıştır. Katkı maddesi olarak kullanılan GCN, farklı kaynaklardan sentezlenerek kullanılmış, bununla birlikte katmanlarına ayırma ve itakonik asit ile

fonksiyonlandırılarak TE özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Hazırlanan kompozitler Fourier-Transform Infrared (FTIR-ATR), ultraviyole-görünür bölge (UV-vis), X-ray kırınımı (XRD) spektroskopik yöntemleri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı değerleri ölçülüp, güç faktörü değerleri hesaplanarak, TE özellikler incelenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, GCN katkılanması ile iletken polimerlerin güç faktörü değerlerinde oldukça yüksek bir artış meydana geldiği gözlenmiştir. Katkılanmamış PANI' nin güç faktörü değerinin $0,18 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ den $93,87 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değerine, katkılanmamış PEDOT:PSS' nin güç faktörü değerinin $0,19 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değerinden $419,7 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değerine arttığı ve katkılanmamış PTh' in güç faktörü değerinin $1,28 \times 10^{-5} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değerinden $134,23 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değerine arttığı belirlenmiştir.

Tez çalışması sonucunda, doğal kaynaklardan üretilebilen GCN' ün, iletken polimerlerin, özellikle PEDOT:PSS' nin TE özelliklerini arttırmak için ucuz ve kolay üretilebilen bir katkı malzemesi olarak kullanılmak üzere yüksek potansiyele sahip olduğu ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Termoelektrik, kompozit, iletken polimer, polianilin, poli (3,4-etilendioksi tiyofen):poli (stiren sülfonat), politiyofen, grafitik karbon nitrür.

Enhancing Thermoelectric Properties of Conductive Polymers by Filling with Organic Substances

Volkan UĞRAŞKAN

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Ferdane KARAMAN

Recently, as a result of developing technology and industrial applications and the increase in energy needs, the search for alternatives to energy sources that are currently used has become an important issue. Thermoelectric (TE) power generation is an environmentally friendly, low-cost, and sustainable energy generation method that can directly convert thermal energy into electrical energy. In addition to inorganic materials used as traditional TE materials, the use of organic conductive polymers and composites is among the current research topics. Conductive polymers; Thanks to their good electrical, mechanical, and optical properties, low thermal conductivity, and easy and cost-effective synthesis methods, they have become promising materials as TE materials.

In this thesis study, polyaniline (PANI), poly (3,4-ethylenedioxy thiophene):poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), and polythiophene (PTh) were used as conductive polymers. To improve the TE properties of the conductive polymers used, composites were prepared with graphitic carbon nitride (GCN), a two-dimensional semiconductor, in different mass ratios. GCN, which is used as an additive, was obtained from different sources and used, with this, TE properties were tried to be improved by delamination and functionalization with itaconic acid. The prepared composites were characterized by Fourier-Transform Infrared (FTIR-ATR), ultraviolet-visible region (UV-vis), X-ray diffraction (XRD) spectroscopic methods, and scanning electron microscopy (SEM). In addition, electrical

conductivity and Seebeck coefficient values were measured and power factor values were calculated, and TE properties were examined.

As a result of the studies carried out, it was observed that the power factor values of conductive polymers increased considerably with GCN addition. It was determined that the power factor value of the pristine PANI increased from $0.18 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ to $93.87 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, the power factor value of the pristine PEDOT:PSS increased from $0.19 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ to $419.7 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ and the power factor value of the pristine PTh increased from $1.28 \times 10^{-5} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ to $134.23 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$.

As a result of the thesis, it has been revealed that GCN, which can be produced from natural sources, has a high potential to be used as an inexpensive and easily produced additive material to increase the TE properties of conductive polymers, especially PEDOT: PSS.

Keywords: Thermoelectric, composite, conductive polymer, polyaniline, poly (3,4-ethylenedioxy thiophene):poly (styrene sulfonate), polythiophene, graphitic carbon nitride.

1.1 Literatür Özeti

Termoelektrik (TE) güç üretimi, termal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan dönüştürmenin en etkili yoludur. Halen yaygın olan enerji dönüşüm teknolojileri, küresel ısınmaya neden olan ısı emisyonu ve hava kirliliği problemlerini beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, atık ısıyı kullanabilen ve çevresel kirlilik yaratmayan TE enerji üretimi, yeşil bir seçenek sağlama amacına daha iyi hizmet etme potansiyeline sahiptir [1]. Termal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen TE cihazlar; katı hal çalışmaları, mekanik hareket eden parçaların ve sera gazı salınımı olmaması, iyi stabilite, yüksek güvenilirlik ve uzun süreli çalışabilmeleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür [2].

TE cihazları diğer enerji teknolojilerine göre belirgin avantajlar sunar:

- Hareketli parça olmadan çalışırlar, böylece titreşim ve gürültüye bağlı olumsuzlukları en aza indirirler.
- Toplam hacimleri nispeten azdır.
- Katı hal yapıları nedeniyle çok yüksek güvenilirlik sergilerler.
- Periyodik olarak dolular gerektirebilecek veya çevreye zararlı olabilecek soğutucu akışkan sıvıları (yani kloroflorokarbonlar) içermezler.
- Hem ısıtma hem de soğutma için kullanılabilirler [3].

TE cihazları genel olarak; TE soğutucular ve TE jeneratörler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. TE soğutucular Peltier etkisi olarak adlandırılan ve sistemdeki modüllere uygulanan elektrik enerjisinin sonucunda meydana gelen sıcaklık farkı ile çalışmaktadır. TE jeneratörlerde ise modüller arasında meydana gelen sıcaklık farkı sonucu elektrik enerjisi üretilmektedir. Bu durum Seebeck etkisi ile açıklanmaktadır [4]. Seebeck etkisine göre meydana gelen sıcaklık farkı ile birlikte yük taşıyıcılar daha yüksek enerjili (yüksek sıcaklığa sahip) kısımdan, düşük enerjili (düşük sıcaklığa sahip) kısma doğru hareket ederler. Yüklerin taşınması işlemi malzemenin yapısında bulunan boşluklar aracılığı ile gerçekleşiyorsa Seebeck katsayısı pozitif, yük taşıma işlemi elektronlar aracılığı ile gerçekleşiyorsa Seebeck katsayısı negatif değerde olur. Yük taşıyıcıların türüne göre TE malzemeler, p- tipi (pozitif) ve n- tipi (negatif) olarak ayrılmaktadır [5].

TE cihazların yapımında kullanılan malzemelerin performansları birimsiz bir büyüklük olan ZT değeri ile açıklanır. $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ formülünde S : Seebeck katsayısına, σ : elektriksel iletkenliğe, κ : termal iletkenliğe, T ise mutlak sıcaklığa karşılık gelmektedir [6-8]. Çoğu koşulda, σ , S ve κ birbirine bağlıdır. Elektriksel iletkenlik arttığında, Seebeck katsayısında azalma görülmesi beklenmektedir. Dolayısıyla, bir faktörün artması, diğeri üzerinde negatif bir etkiye sahip olabilir. TE malzemelerin verimli bir şekilde çalışabilmesi için ZT katsayısı 1 veya daha büyük değerlerde olmalıdır [9]. Çoğu malzemede, elektriksel iletkenlikteki artışa genellikle ısı iletkenlikte bir artış eşlik eder. Bu nedenle, TE malzemeleri üzerine yapılan araştırmanın ana odağı, ısı iletkenliğini düşük tutarken elektrik iletkenliğini arttırmaktır. Teorik olarak, etkili bir TE performansı; yüksek Seebeck katsayısı, yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük ısı iletkenlik ile elde edilir. Ancak genellikle, bu parametreler arasındaki güçlü ilişkiler ZT gelişimini son derece zorlaştırır [10]. En yüksek Seebeck katsayılarına sahip malzemeler katkılı yarı iletkenlerdir, metaller ise en düşük Seebeck katsayılarına sahiptir [11].

TE cihazlar; askeri, havacılık, ulaştırma, tıbbi hizmetler, elektronik, sıcaklık tespit ve ölçüm cihazları gibi alanlarda deneme aşamasında ya da kullanım aşamasındadırlar ve genellikle enerji tasarrufu ve çevre koruma taleplerini yerine getirmektedirler [12].

Günümüzde kullanılan TE malzemeler genellikle inorganik yapılı bileşiklerden oluşmaktadır. Bu malzemeler arasında; $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ bileşikleri, Bi-Sb alaşımları, sketturidler, PbTe, Si-Ge bileşikleri, Half-Heusler alaşımları ve metal oksitler bulunmaktadır [13, 14].

Bu bileşikler TE malzemeler olarak iyi performanslar gösterse de, zor üretim koşulları, pahalı olmaları, sürdürülebilir olmamaları, sertlikleri, yüksek yoğunlukları ve çoğunun toksik olması nedeniyle dezavantaj oluşturmaktadırlar [15]. Bu dezavantajların üstesinden gelmek üzere, araştırmacılar organik yapılı iletken polimerlerin TE malzemeler olarak kullanımı üzerine son yıllarda birçok araştırma yapmışlardır.

İletken polimerler, ana iskelet zincirlerinde delokalize elektronlar bulunduran konjuge yapılı polimerlerdir. İletken polimerler; çeşitli katkılar ile katkılanarak farklı özelliklere sahip olabilmeleri, bulk halde, film halinde veya köpük formunda elde edilebilmeleri, farklı sentez yöntemleri ile istenilen özellikte kolayca sentezlenebilmeleri gibi üstün avantajlara sahiptirler. Ayrıca iletken polimerler; hafif olmaları, mekanik

esneklikleri, kolay işlenebilirlikleri ve doğaları gereği düşük ısı iletkenliğine sahip olmaları gibi avantajlara sahiptir.

İletken polimerlerin elektriksel özellikleri, moleküler yapılarıyla yakından bağlantılıdır. Tüm organik yarıiletkenler, delokalize elektronların taşınmasına olanak sağlayan konjuge bağlara sahiptirler. Bu tür konjuge sistemlerde, komşu atomların p orbitalleri üst üste binerek, π elektronlarını delokalize hale getirir ve tamamen dolu π ve boş bir π^* orbitali oluşumuna neden olur. Artan konjugasyon uzunluğu ile π ve π^* orbitalleri, işgal edilen en yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) ile sınırlandırılan yarı sürekli enerji bantları oluşturur. HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkı tipik olarak 1.5–3.0 eV aralığındadır.

Düşük sıcaklıklarda verimli şekilde çalışabilen iletken polimerler, esnek ve ince film uygulamalarında kullanıma potansiyeli göstermektedir. Bu makromoleküller organik elektronik ve termal enerji sistemleri alanlarında büyük etkiler yaratma potansiyeline sahiptirler [16]. İletken polimerlerin TE performanslarını belirlemede inorganik TE malzemelerden farklı olarak güç faktörü ($PF=S^2\sigma$) değeri kullanılmaktadır. Bunun sebebi, iletken polimerlerde termal iletkenliğin ölçümünün zor olması ve iletken polimerlerin birbirlerine yakın ve katkılandırma ile değişmeyen termal iletkenlik değerlerine ($0.1-0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) sahip olmalarıdır [17, 18]. Literatürde, TE uygulamalarında kullanılan polianilin (PANI), poli (3,4-etilendioksi tiyofen): poli (stiren sülfonat) (PEDOT:PSS), politiyofen (PTh) polimerler, inorganik muadilleri ile karşılaştırıldığında güç faktörü değerleri 3 kat daha düşüktür. Bununla birlikte, polimerik TE malzemelerin yük taşıyıcı mobilitesi $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ den azdır. Uygun miktarda organik/inorganik materyalin katkısı, polimer ve katkı maddesi arasında birbirine bağlı bir ağ oluşturarak kompozitin ısı iletkenliğini sabit tutarken elektrik iletkenliğinde bir artışa neden olabilir [19]. Organik veya inorganik malzemelerle katkılandırılan iletken polimer kompozitlerin TE özelliklerini iyileştirmek için, yüksek elektriksel iletkenliğe veya Seebeck katsayısına sahip uygun bir katkı maddesinin kullanılması gerekir.

Son yıllarda; iyi elektronik, mekanik, termal, optoelektronik ve bant aralığı özellikleri nedeniyle, grafen, siyah fosfor, geçiş metali dikalkojenitler, nitrürler, karbonitrürler vb. iki boyutlu (2D) malzemelerin TE malzemelerde kullanılması araştırmacılar tarafından ilgi çekici çalışmalar haline gelmiştir [20, 21]. Bu malzemeler arasında özellikle grafen; yüksek mekanik özellikleri, yüksek yüzey alanı, esnekliği, yüksek taşıyıcı hareketliliği ve şeffaflığı nedeniyle TE malzemesi olarak en yaygın olarak araştırılan malzemelerden

biridir [22]. Literatürde, başta grafen olmak üzere 2D malzemeler ile PEDOT:PSS ve PANI esaslı kompozitlerin TE özellikleri üzerine çeşitli çalışmalar rapor edilmiştir [23-28]. Bununla birlikte, grafenin yüksek termal iletkenliği ve düşük Seebeck katsayısı, onun bir TE malzemesi olarak kullanmanın ana dezavantajlarıdır [22].

Karbon nitrürler, karbon ve azottan oluşan bir polimerik malzeme sınıfıdır. Uzun bir tarihe sahip olan karbon nitrür, bilinen en eski sentetik polimerlerdendir. Farklı yapılarla sahip karbon nitrürler sadece yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı ve güvenilir kimyasal inertlik gibi ilgi çekici özelliklere sahip değil, aynı zamanda enerji dönüşüm ve depolama için büyük bir potansiyele sahiptir ve doğrudan metanol yakıt hücreleri, kataliz, fotokataliz ve karbondioksit tutma dahil olmak üzere çeşitli çevresel uygulamalarda kullanılabilmektedir [29-32].

Grafen benzeri bir yapıya sahip olan GCN bazlı malzemeler, elektron bakımından zengin ve yüksek fizikokimyasal stabiliteye sahip, sürdürülebilir, metal içermeyen yarı iletken polimerlerdir. GCN atmosfer koşullarında oldukça stabil ve sert olmasının yanı sıra bazik yüzey alanlarının varlığına bağlı olarak birçok uygulama için cazip olan özelliklere sahiptir [33]. GCN, elmas benzeri mekanik özelliklere sahip olmasının yanında, tekrar eden tri-s-triazin (C_6N_7) yapı blokları ve karbon ve azot atomları arasındaki güçlü kovalent bağlardan dolayı termal, kimyasal ve fotokimyasal olarak stabil bir malzemedir [34].

GCN yapısındaki azot atomlarının varlığı ve triazin gruplarının bolluğu sayesinde elektrokimya ve yarı iletkenler gibi bazı uygulamalar için grafenden daha iyi özelliklere sahip olmaktadır [35]. Bunun yanında GCN; katalizörlerde, sensörlerde, solar hücrelerde, süperkapasitörlerde, bataryalarda, adsorbanlarda, nitrik oksit (NO) oksidasyonunda, karbondioksit (CO_2) redüksiyonunda, biyogörüntüleme sistemlerinde ve birçok uygulamada kullanılmaktadır [36-48].

GCN teorik olarak geniş bir spesifik yüzey alanına sahipken, yığın halindeki katmanlar nedeniyle bulk hali genellikle düşük bir spesifik yüzey alanına sahiptir. Bulk GCN 'ün katmanlarına ayrılması ile, geniş bir spesifik yüzey alanı elde edilebilmektedir [49]. Düşük bir bant aralığına sahip (2,5-2,8 eV), grafen benzeri bir malzeme olarak GCN potansiyel bir termoelektrik malzeme olarak belirtilmiştir [50, 51]. Shyni vd. GCN katkılı $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ kompozitler sentezlemiş ve GCN katkılandırması ile ZT değerinin 0,295' ten 1,029' a arttığını rapor etmiştir [51]. Bununla birlikte, literatürde GCN katkılı iletken

polimer kompozitlerin TE özellikleri üzerine gerçekleştirilen bir çalışma bulunmamaktadır.

Tez çalışmasında; üre, melamin, guanidin hidroklorür gibi farklı kaynaklardan GCN sentezi gerçekleştirilmiştir. Guanidin hidroklorürden üretilen GCN numunesi eksfoliasyon işlemi ile katmanlarına ayrılarak, daha yüksek yüzey alanına sahip malzemeler elde edilmeye çalışılmıştır. TE özellikleri arttırmak amacı ile itakonik asit ile GCN yüzeyi fonksiyonlandırılmıştır. Kütlece farklı oranlarda GCN numuneleri ile katkılanılan PEDOT:PSS, PANI ve PTh esaslı kompozitler hazırlanmış ve TE özellikleri üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte, enerji ihtiyacı da orantılı şekilde artmıştır. Hâlihazırda kullanılmakta olan enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunun sürdürülemez kaynaklardan elde edilmesi ve çevreye vermiş oldukları zarar göz önüne alındığında, temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi adına araştırmacılar yoğun şekilde çaba sarfetmektedirler. TE enerji üretimi, termal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirmesi sayesinde ilgi odağı haline gelmiştir. Organik yapıli iletken polimerler sahip oldukları özellikler sayesinde TE malzeme olarak kullanım potansiyeli göstermektedirler. İletken polimerlerin TE özelliklerini arttırmak amacı ile kompozit haline getirilmeleri en etkili yollardan birisidir.

Grafen benzeri bir yapıya sahip, iki boyutlu bir yarıiletken olan GCN birçok uygulamada kullanılmasına rağmen, TE malzeme olarak kullanımı konusunda sınırlı sayıda yayın bulunmaktadır. Tez çalışmasının amaçları arasında; farklı kaynaklardan GCN sentezi gerçekleştirmek, GCN katkılı PEDOT:PSS, PANI ve PTh kompozitler sentezlemek, sentezlenen kompozitlerin TE özelliklerini incelemek, kompozitlerin TE özelliklerini daha iyi hale getirmek için GCN' nin katmanlarına ayrılması ve itakonik asit ile fonksiyonlandırılması ve iletken polimerler kompozitlerin katkılanılmamış hallerine göre daha yüksek TE özelliklere sahip olduklarının ortaya konulması bulunmaktadır.

1.3 Hipotez

Son yıllarda grafen gibi 2D (iki boyutlu) malzemeler ile katkılanıldığında iletken polimerlerin TE özelliklerinde önemli artışlar gözlemlendiği rapor edilmiştir. GCN (grafitik karbon nitrür) de grafit benzeri tabakalı yapıya sahip, yüzeyi fonksiyonlandırılabilen ve fotokatalizör olarak kullanılan bir yarıiletkendir. Bu nedenle, iletken polimerlerin TE

özelliklerini arttırılabileceği varsayılmıştır. Ayrıca GCN, tabakalarına ayrılıp (exfoliation) grafen benzeri 2D malzeme haline getirildiğinde veya yüzeyi fonksiyonlandırıldığında iletken polimerlerin TE özelliklerini daha da arttırmalıdır.

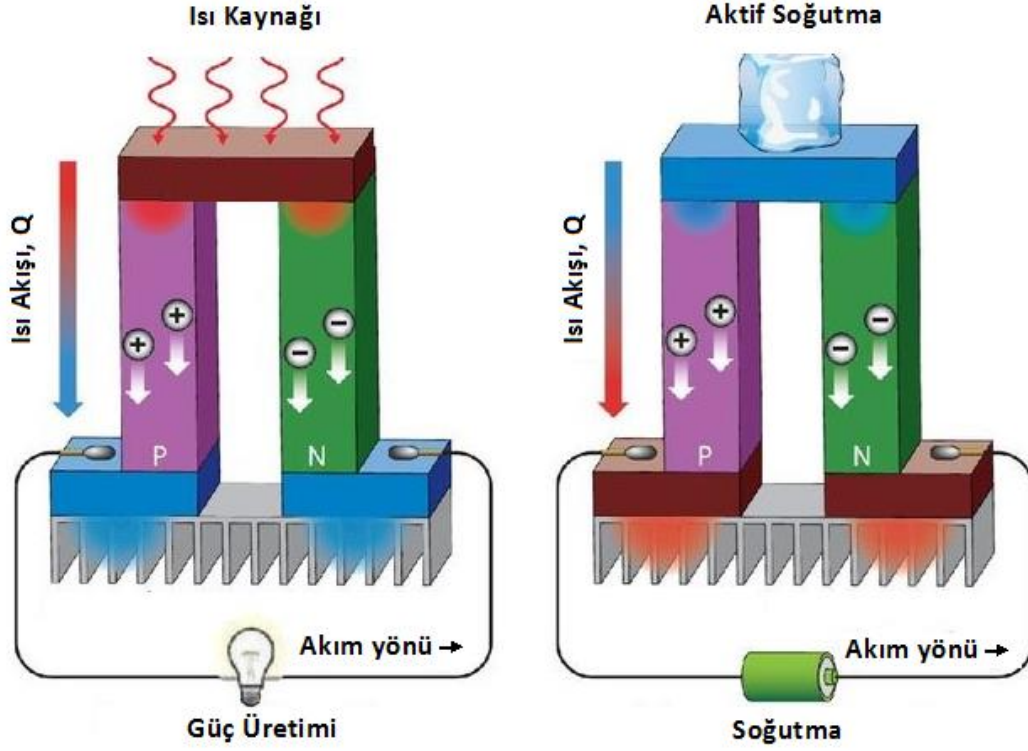


2.1 Termoelektrik Sistemler

Günümüzde, elektronik cihazlarda meydana gelen gelişmeler ve Nesnelerin İnterneti (IoT) kavramının artan önemi sonucunda sensör ağ sistemlerinin daha önemli bir konuma gelmesi, batarya kullanılmayan mobil güç kaynakları geliştirmeye olan ihtiyacı arttırmaktadır. Ayrıca, hâlihazırda günlük yaşamın ayrılmaz bir parçası olan kişisel mobil cihazlara etkin bir şekilde güç verme ihtiyacı da bulunmaktadır [52]. Tüm bu gereksinimleri karşılamak gelecekte her yerde bulunan çok sayıda sensör sistemlerinin geliştirilmesi adına araştırmacılar yoğun şekilde çalışmaktadır. Bu araştırmaların temelinde çevreden; termal enerji, mekanik titreşim, elektromanyetik dalga gibi çeşitli enerji kaynaklarını kendi kendine toplayıp enerjiye dönüştürebilen piezoelektrik, manyetoelektrik ve TE teknolojiler yer almaktadır [53].

TE sistemler, ısıtma veya soğutma işlemlerinde kullanılmak üzere elektrik enerjisini doğrudan sıcaklık farkına veya atık ısıdan yaratulan sıcaklık farkını elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken özellikteki malzemelerden oluşmaktadır. TE modüller, yüksek ve düşük sıcaklıktaki taraflar arasında bulunan n-tipi ve p-tipi yarı iletken dizilerinden oluşmaktadır (Şekil 2.1) [54]. TE modüllerde enerji dönüşümü, üç ana etki olan Seebeck etkisi, Peltier etkisi ve Thomson etkisine göre açıklanmaktadır. Seebeck etkisi, iletken bir maddenin, sıcaklık farkına maruz bırakıldığında voltaj farkı meydana getirdiğini açıklamaktadır. Bu etkiye göre çalışan bir TE modül, elektriksel olarak seri ve termal olarak paralel bağlanmış bir p-tipi ve bir n-tipi termo elemandan oluşan bir termokupldan oluşur. Isı, çiftin bir tarafına pompalanır ve karşı taraftan atılır. Sıcak ve soğuk bağlantılar arasındaki sıcaklık gradyanı ile orantılı bir elektrik akımı üretilir (Şekil 2.1a). Peltier etkisi, Seebeck enerjisinin tersi olarak voltaj farkı sonucu meydana gelen sıcaklık farkını açıklamaktadır. Bu etkiye göre çalışan bir modülde ise sisteme uygulanan elektrik akımı sonucunda, soğuk bağlantı noktasından sıcak bağlantı noktasına ısı pompalanır. Sıcak taraftan ısının uzaklaştırılması koşuluyla, soğuk bağlantı hızla ortam sıcaklığının altına düşecektir. Sıcaklık gradyanı, uygulanan akımın büyüklüğüne göre değişmektedir (Şekil

2.1b). Thomson etkisi ise homojen yapıdaki bir iletkendeki tersinir termal gradyanı ve elektrik alanı açıklamaktadır [55, 56].



Şekil 2.1 TE modül şeması; Seebeck etkisi (a), Peltier etkisi (b) [56]

TE sistemlerin kullanımı, CO₂ ve sera gazı salınımının azaltarak temiz enerji üretiminde büyük bir potansiyele sahiptir. TE sistemlerin temelinde yer alan katı halde enerji dönüşümü, iki fazlı (gaz/sıvı) bir çalışma sıvısını sıkıştırması ve genişletmesi gereken sistemlerle karşılaştırıldığında basitliği açısından büyük bir çekiciliğe sahiptir. Ancak birkaç küçük ölçekli uygulama dışında TE sistemlerinin gelişimi, yaygın kullanımları için günümüzde istenilen düzeyde değildir. TE sistemlerin; araba koltuğu soğutucusu/ısıtıcıları, lazer diyot soğutucular ve bazı düşük voltajlı güç üreteçleri için termal döngüler dâhil olmak üzere çeşitli ticari kullanımları gerçekleştirilmiştir. Başarılı uygulamalar, bu sistemlerin küçük boyutlarından, zorlu ortamlardaki sağlamlıklarından ve hızlı yanıt sürelerinden faydalanmıştır [57].

2.1.1 Termoelektrik Parametreler

TE sistemlerde kullanılan malzemelerin enerji dönüşüm verimi, birimsiz bir değer olan ZT katsayısı ile belirlenmektedir. TE malzemelerde verimlilik ZT katsayılarına göre üç sınıfta incelenebilmektedir:

- ZT katsayısı 1' den az olan malzemeler verimsiz,
- ZT katsayısı 2 malzemeler atık ısının geri kazanımında kullanılabilir,
- ZT katsayısı 4 - 5 arasında olan malzemeler soğutucu olarak oldukça verimlidir.

Günümüzde kullanılan inorganik TE malzemelerin ZT katsayıları yaklaşık 1 değerindedir [58, 59].

2.1.1.1 ZT Katsayısı

TE verimliliği gösteren bu terim;

$$ZT = S^2 \sigma T \kappa^{-1} \quad (2.1)$$

Eşitliği ile tanımlanmakta olup; eşitlikteki S, σ , T ve κ sırasıyla Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik, mutlak sıcaklık ve ısı iletkenliğe karşılık gelmektedir [60-62].

Bir TE malzemede yüksek ZT elde etmedeki en büyük zorluk, elektriksel iletkenlik ile Seebeck katsayısı arasındaki ters ilişki nedeniyle elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve termal iletkenliğin birlikte optimizasyonunun gerekliliğidir [63]. Örneğin, yük taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça, elektriksel iletkenlik artar ve Seebeck katsayısı düşer. Ayrıca, iyi termal iletkenliğe sahip malzemeler, yüksek elektrik iletkenliğine sahip olabilir [64]. Teorik olarak, verimli bir TE malzeme yüksek elektriksel iletkenliğe, büyük bir Seebeck katsayısına ve düşük termal iletkenliğe sahip olmalıdır [65].

TE malzemeler üzerine yapılan ilk çalışmalarda kullanılan malzemeler (çoğunlukla metaller) ideal TE özelliklere sahip olmadığından, çok küçük ZT değerleri göstermiştir. Bunun nedeni metallerin hem yüksek elektriksel iletkenliğe hem de yüksek termal iletkenliğe sahip olmasıdır. Geleneksel malzemelerin çoğu, elektriksel ve termal iletkenlik arasında bir korelasyon sergiler. Metal gibi elektriği iyi ileten bir malzeme ısıyı da iyi iletirken; cam veya seramik gibi ısıyı yalıtıran bir malzeme elektriği de yalıtılmaktadır [58].

2.1.1.2 Güç Faktörü

TE malzemelerde güç faktörü ZT katsayısına ait eşitlikte elektronik kısma karşılık gelmektedir. Güç faktörü bir TE güç jeneratörünün güç çıkışı performansına karşılık gelmekte olup;

$$PF = S^2\sigma \quad (2.2)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır [66]. İletken polimerler gibi termal iletkenlik değerleri düşük ve birbirine yakın olan TE malzemelerde güç faktörü, ZT katsayısına göre TE verimliliği belirlemede daha etkin bir parametredir [67]. Narducci, ZT değerinin bazı uygulamalar için farklı malzemeleri derecelendirmek ve karşılaştırmak için uygun bir parametre olmadığını, yüksek sıcaklıktaki uygulamalar için güç faktörünün daha iyi bir ölçüt olduğunu belirtmiştir [68].

Araştırmacılar, güç faktörü değerini arttırmak için yapılan çalışmalarda iletkenlik ve Seebeck katsayısı değerlerini optimize etmeye odaklanmıştır. Bu iki parametre genellikle ters orantılı bir ilişkiye sahip olmasına rağmen bazı çalışmalarda, iletkenlik ve Seebeck katsayısının birlikte arttığı gözlenmiştir. Wang ve ekibi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ seramiğini Ag^+ iyonu ile doplamışlar ve Ag ilave etmişlerdir. Ag^+ doplamasının yük taşıyıcı konsantrasyonunu, Ag katkılandırmasının ise yük taşıyıcı mobilitesini arttırdığını rapor etmişlerdir [69].

2.1.1.3 Elektriksel İletkenlik

Bir malzemenin elektiriği iletme yeteneğine karşılık gelen elektriksel iletkenlik (σ);

$$\sigma = nq\mu \quad (2.3)$$

ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikte n yük taşıyıcı konsantrasyonuna, q elektrik yüküne, μ yük taşıyıcı mobilitesine karşılık gelmektedir. Bir malzemenin yüksek iletkenliğe sahip olması, yüksek konsantrasyonda ve yüksek mobiliteye sahip taşıyıcılar gerektirir. Böylece, iletkenlik, bu iki parametrenin ayrı ayrı veya aynı anda artırılmasıyla geliştirilebilir [70].

Organik yarı iletkenlerin çoğu, HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki büyük boşluklar nedeniyle genellikle düşük elektriksel iletkenlik sergilemektedirler. Elektriksel iletkenliği arttırmada kullanılan en etkili yöntemlerden biri doping işlemidir. Dopant atomları, doping işlemi uygulanan malzemenin atomlarından daha fazla değerlik elektronuna sahip olabilir ve bu nedenle, yük taşıyıcılarının konsantrasyonunu artırabilir. İdeal bir TE malzemede yük taşıyıcı yoğunluğu 10^{19} ila 10^{21} cm^{-3} aralığında olmalıdır [71]. Bununla

birlikte, doping işlemi, iletkenliği artırmak için tek etkili faktör değildir. Yarı iletkenlerde yük taşıyıcıların maruz kaldıkları tuzak noktalarının yüksek konsantrasyonu nedeniyle, taşıyıcı mobilitesi başka bir önemli faktördür. Yük taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitenin birbirine bağlı parametreler olması nedeniyle, artan yük taşıyıcı konsantrasyonu taşıyıcılar arasındaki saçılma nedeniyle, yük taşıyıcılarının mobilitesinde azalmaya neden olabilir. Kararlı yapıdaki malzemelerde güçlü π etkileşimi yüksek mobiliteye yol açarken, bu durum çoğu zaman iletkenliği artırmak için taşıyıcı konsantrasyonunu artırmaktan daha faydalı olabilir [72].

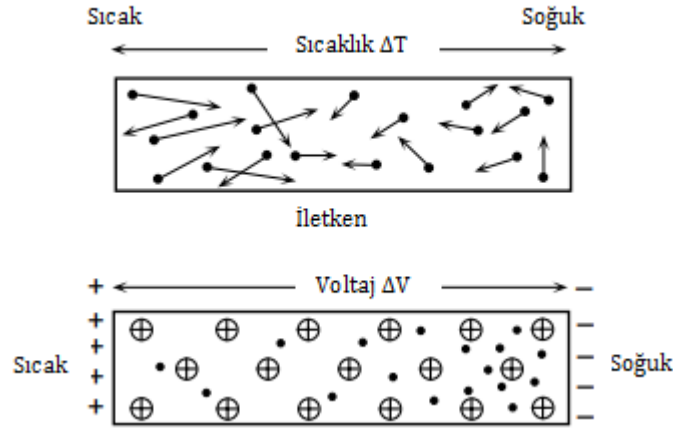
2.1.1.4 Seebeck Katsayısı

Yarı iletken malzemenin sıcak ve soğuk uçları arasında bir sıcaklık farkı meydana geldiğinde üretilen voltaj, sıcaklık ile doğru orantılı olan Seebeck voltajı olarak adlandırılmaktadır. Oluşan voltaj değerinin sıcaklık değerine farkına orantısı Seebeck katsayısı değerini vermektedir [73]. Seebeck katsayısı;

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.4)$$

eşitliği ile açıklanmaktadır.

Seebeck katsayısının işareti, TE malzemenin sıcak ve soğuk uçları arasında taşıyıcıların hareketlerine göre pozitif veya negatif değerde olmaktadır. TE malzemenin soğuk kısmında taşıyıcı olarak elektronların birikmesi durumunda, soğuk kısım sıcak kısma göre negatif yükte olduğundan Seebeck katsayısı negatif değerlik alır. Bu tip iletkenlik gösteren malzemeler n-tipi iletken olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.2). TE malzemenin soğuk kısmında taşıyıcı olarak boşlukların birikmesi durumunda ise, soğuk kısım pozitif yüklerle dolu olduğundan Seebeck katsayısı pozitif değerlik alır. Bu tip iletkenlik gösteren malzemeler ise p-tipi iletken olarak adlandırılmaktadır [74].



Şekil 2.2 *n*-tipi TE malzemelerde iletim şeması [74]

Genel olarak, *n*-tipi malzemeler, belirli bir taşıyıcı konsantrasyonunda *p*-tipi malzemelere oranla çok daha büyük Seebeck katsayılarına sahiptir. Bunun sebebi, genel olarak elektron kütlelerinin boşluklardan daha fazla olmasıdır [75].

Seebeck katsayısı, Piseranko ilişkisi yardımı ile de tanımlanabilmektedir;

$$S = \frac{8\pi^2 K_b^2 T}{3qh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3p}\right)^{2/3} \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte K_b Boltzman sabitine, q taşıyıcı yüküne, p boşluk konsantrasyonuna, h Planck sabitine, m_d^* etkin taşıyıcı kütlelerinin yoğunluğuna karşılık gelmektedir. Eşitliğe göre, Seebeck katsayısı; yük taşıyıcı konsantrasyonuna, etkin taşıyıcı kütlelerine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Seebeck katsayısı artan yük taşıyıcı konsantrasyonu ile azalırken, etkin taşıyıcı kütlesi ile artış göstermektedir [70].

2.1.1.5 Termal İletkenlik

Isıl iletkenlik, κ , bir malzemeden yük taşıyıcıları (elektronlar veya boşluklar) veya fonon adı verilen kuantize kafes salınımları aracılığı ile ısı tranferi olarak tanımlanmaktadır. Isıl iletkenlik;

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_E \quad (2.7)$$

eşitliği ile belirlenmektedir. Burada κ_L ve κ_E , sırasıyla kafes ve elektronik termal iletkenliğe karşılık gelmektedir. Termal iletkenliğe kafes katkısı, kristal yapıli malzemelerde yüksek, amorf yapılilarda düşüktür ve taşıyıcı konsantrasyonundan aşağı yukarı bağımsızdır. Elektron katkısı tipik olarak düşük taşıyıcı konsantrasyonlarında

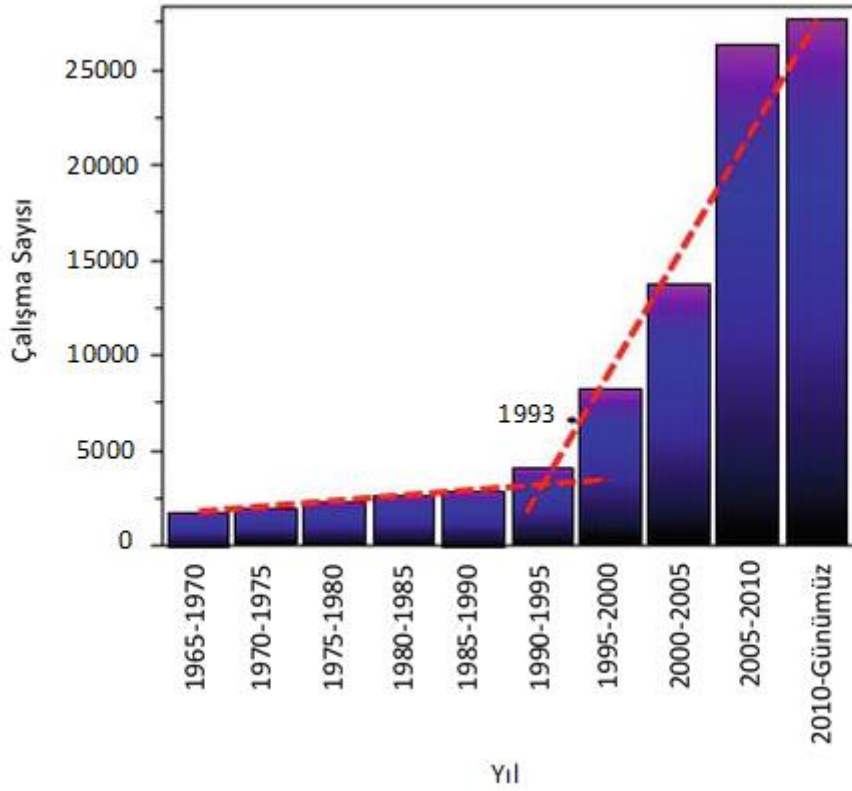
ihmal edilebilir derecede küçüktür ve taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça yani elektronik iletkenlik arttıkça artar [76].

TE malzemeleriyle ilgili birçok araştırma alanında, termal iletkenliğin kafes kısmını esasen minimum değerine düşürmek için girişimlerde bulunmaktadır. Bu girişimler, farklı frekans aralıklarında saçılan fononların, kütle dalgalanması saçılması, tanelerin boyutuna bağlı olarak tane saçılması ve ince filmlerde veya çok katmanlı sistemlerde arayüz saçılması gibi çeşitli yöntemler kullanarak dağıtarak gerçekleştirilmektedir [77].

İyi TE malzemeler, düşük ısı iletkenlik sergilemelidir. Katıların termal iletkenlikleri sıcaklığa bağlıdır ve kristalin boyutundaki farklılıklardan, kafes kusurlarından veya kusurlarından, çukıklardan, kafes salınımlarının uyumsuzluğundan, taşıyıcı konsantrasyonundan ve taşıyıcılar ile örgü dalgaları arasındaki etkileşimlerden etkilenmektedir [78].

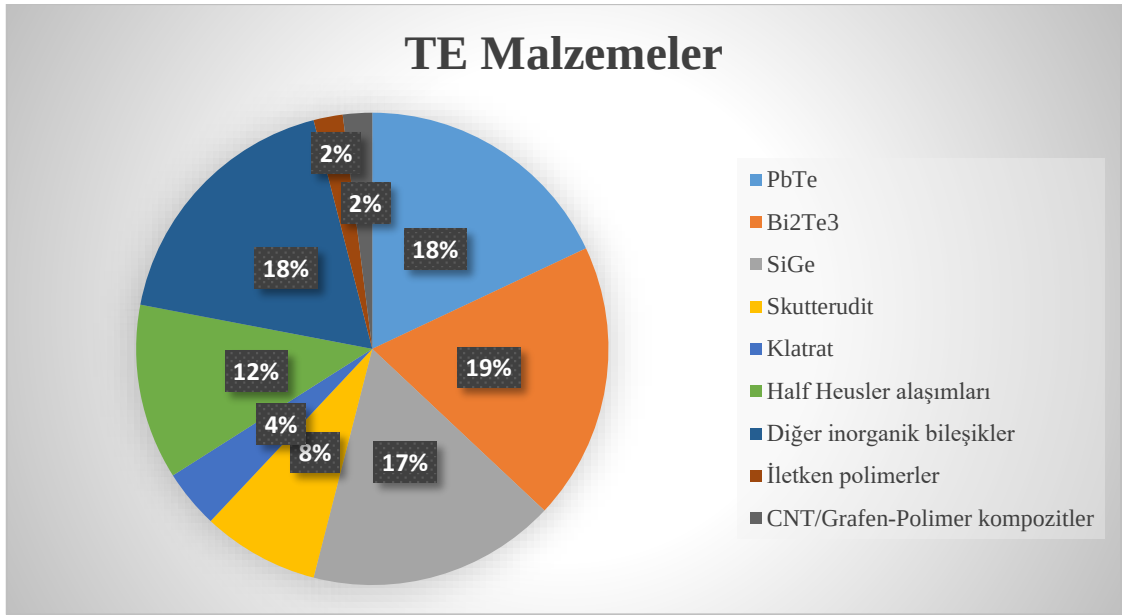
2.2 Termoelektrik Malzemeler

TE malzemelerin keşfedilmesinden günümüze kadar geçen süreçte, bu malzemelerin performanslarının düşük olması, uygulama alanlarını kısıtlamıştır. TE yarı iletkenler ile ilgili çalışmalar 1965-1993 yılları arasında düşük bir gelişme eğrisine sahip olsa da, 1993 yılından günümüze kadar nano boyuttaki yapıların da araştırmalara dâhil olması ile birlikte hızlı bir şekilde artışa geçmiştir. Bir ve iki boyutlu nanoyapıların fononların difüzyonunu yavaşlatarak, termal iletkenlikte azalmaya yol açması ve TE verimliliği artırmasının bulunması nedeniyle nano yapı TE malzemelere büyük ilgi artmıştır. Aynı zamanda, modern sentez ve karakterizasyon teknikleri kullanılarak, daha yüksek verim elde etmek amacıyla nanoyapılı bileşenler içeren geleneksel dökme malzemeler araştırılmış ve geliştirilmiştir [79, 80].



Şekil 2.3 TE malzemeler üzerine yapılan çalışmaların yıllara göre gelişimi [80]

TE sistemlerde günümüze kadar kullanılan ve halen popüler olan malzemeler genellikle iyi TE performansına ve yüksek stabiliteye sahip inorganik yapıları bileşiklerden oluşmaktadır. Bu inorganik bileşiklerden en çok kullanılanları; kurşun tellür (PbTe), bizmut tellür (Bi_2Te_3), silisyum-germanyum alaşımları (Si-Ge), Half heusler alaşımları ve skutteruditlerdir (Şekil 2.4) [81].



Şekil 2.4 Çeşitli TE malzemelerin kullanım oranları [81]

İnorganik yapılu bazı TE malzemelerin; iletim türleri, çalışma sıcaklıkları ve bu sıcaklıklarda göstermiş oldukları ZT değerleri Tablo 2.1’ de gösterilmektedir.

Tablo 2.1 Bazı TE malzemelerin iletim tipi, çalışma sıcaklığı ve göstermiş olduğu ZT değerleri [82-84]

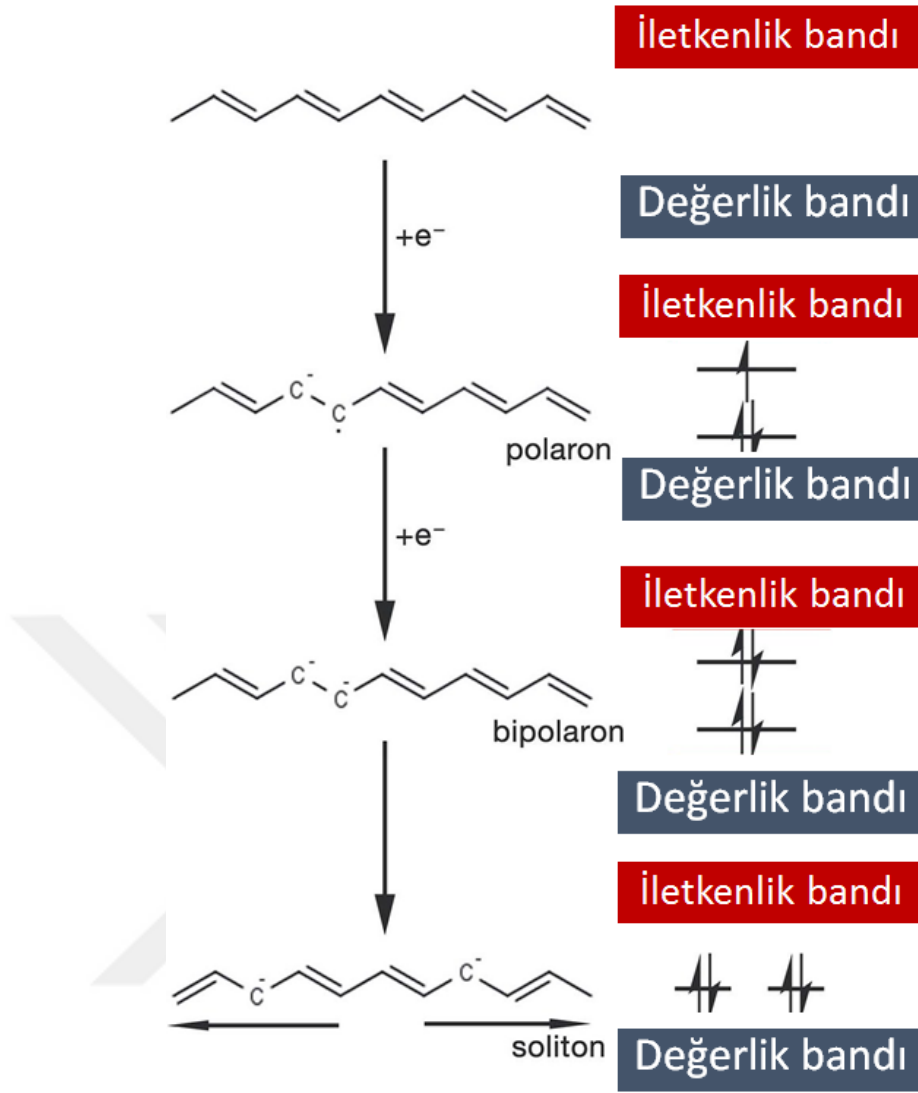
Malzeme	İletim tipi	Çalışma sıcaklığı (K)	ZT
Bi ₂ Te ₃	n	<450	0,7-1,1
(Bi,Sb) ₂ Te ₃	p	375	1,0
PbTe	n	600–850	0,8
SiGe	n	900–1300	0,5
CoSb ₃	n	650–1100	0,9
Bi-doped PbSeTe/PbTe	n	550	3,0
Zn ₄ Sb ₃	p	>600	1,4
FeNb _{0,86} Hf _{0,14} Sb	p	1200	≈1,5
Hf _{0,6} Zr _{0,4} NiSn _{0,98} Sb _{0,02}	n	1000	≈1.0
In _{0,2} Ce _{0,15} Co ₄ Sb ₁₂	n	800	1,43
Ca _{0,31} Co ₄ Sb ₁₂	p	840	1,15
Co _{3,2} Fe _{0,8} Sb ₁₂	p	823	0,53

İnorganik yapılı TE malzemelerin yüksek performans ve stabilite avantajlarına rağmen, yüksek maliyetleri endüstriyel olarak kullanımlarında büyük engel oluşturmaktadır. Örnek olarak; Bi_2Te_3 , BiSb ve skutteruditlerin maliyetleri sırasıyla 100 g başına 1278 \$, 1830 \$ ve 3946,5 \$ değerindedir [83]. Ayrıca, bu malzemelerin işleme koşullarının da maliyetli olması, toksik özellikleri ve kısıtlı kaynaklardan elde edilebilmesi de diğer dezavantajlarıdır [85, 86]. Bu durum, araştırmacıları TE malzeme olarak kullanılmak üzere; bol bulunan, toksik özellik göstermeyen ve düşük maliyetli malzemeler üzerine çalışmaya teşvik etmiştir.

2.3 İletken Polimerler

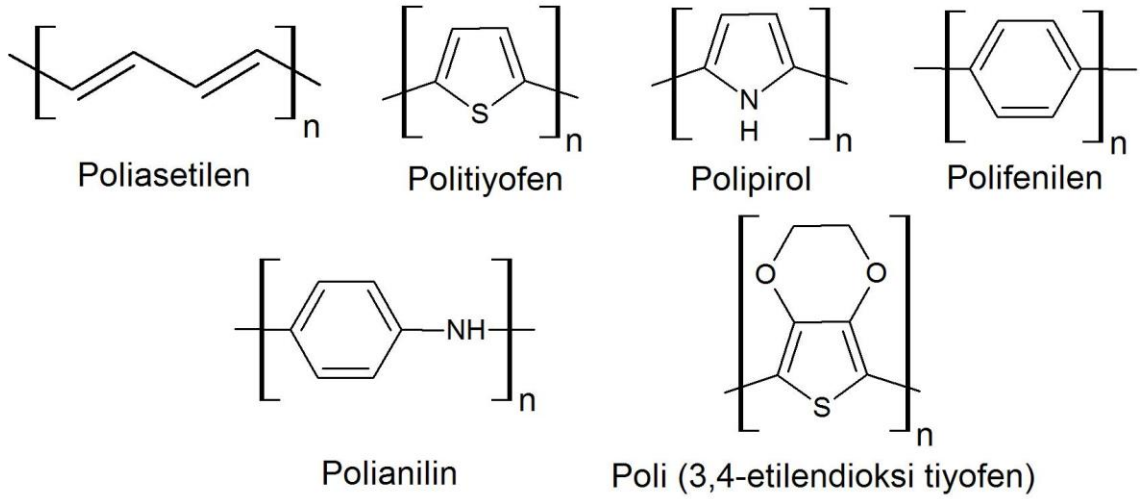
İletken polimerler temel olarak; polimer zinciri üzerinde bulunan sıralı tekli ve çiftli bağlar üzerinde, polimer yapısındaki delokalize elektronların yük taşıyıcılar aracılığı ile transfer edildiği konjuge yapılı makromoleküller olarak tanımlanabilmektedir.

Geleneksel polimerler, binlerce ila milyonlarca monomer biriminden meydana gelirken, iletken polimerlerde polimer zincirleri daha az sayıda monomer biriminden oluşmaktadır. İletken polimerlerin mekanik özellikleri, yapısında bulunan sıralı tek ve çift bağlar aracılığı ile belirlenir. İletken polimerlerin çözünürlük ve işlenebilirlik özellikleri zincir üzerindeki yan gruplara ve mekanik, elektriksel ve optik özellikleri etkileyen dopant iyonlarına bağlı olarak değişmektedir. İletken polimerler kristalin ve kısmen amorf kısımları içeren yarı kristalin yapıdaki makromoleküllerdir. İletken polimerler, lokalize ve delokalize bölgelerden oluşmaktadır ve polaron, bipolaron ve soliton adı verilen yük taşıyıcıları yardımı ile π bağlarının delokalizasyonu sağlanarak polimerin yalıtkan formdan iletken forma geçmesi sağlanmaktadır (Şekil 2.5) [87].



Şekil 2.5 Polaron, bipolaron ve soliton [88]

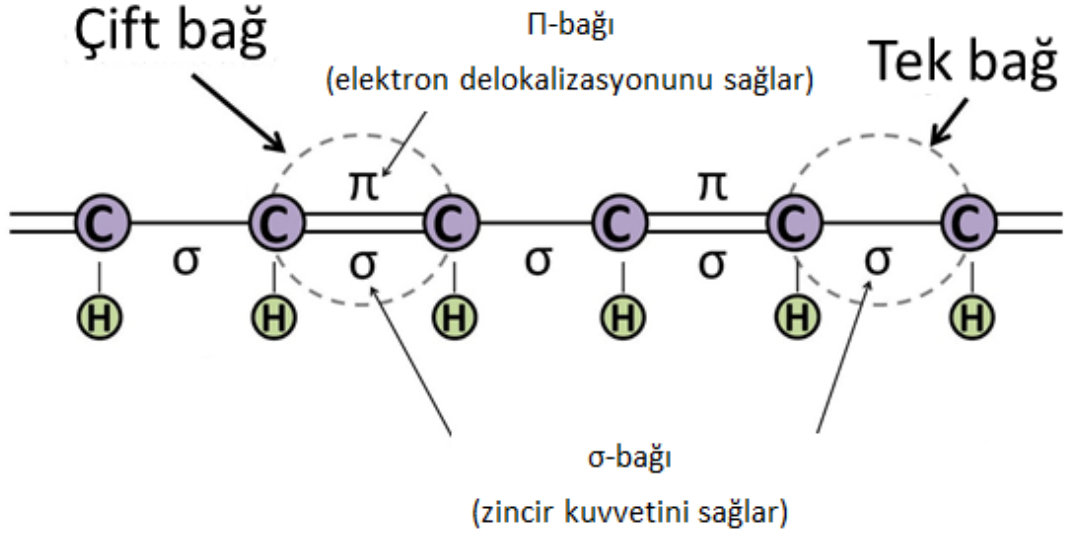
İyi elektriksel özelliklerinin yanında; düşük yoğunluk, iyi stabilite, kolay işlenebilirlik, korozyon direnci, esneklik, düşük termal iletkenlik ve düşük maliyet gibi birçok avantaja sahip olan iletken polimerler sınıfında başlıca; poliasetilen (PA), polianilin (PANI), polipirol (PPy), poli (3,4-etilendioksi tiyofen) (PEDOT), polifenilen (PP) ve politiyofen (PTh) yer almaktadır (Şekil 2.6) [89-91].



Şekil 2.6 Bazı iletken polimerlerin yapısı

2.3.1 İletken Polimerlerde İletkenlik

İletken polimerlerde iletkenlik temel olarak, elektronların polimerin zincirleri içinde ve arasında atlamasıyla gerçekleşmektedir. Bununla birlikte iletkenlik, bir dizi faktörün birleşimi sonucu gerçekleşmektedir. İletken polimerler, bir dizi alternatif tek ve çift bağ tarafından oluşan konjuge bir omurgaya sahiptir (Şekil 2.7). Tek ve çift bağların her ikisi de kimyasal olarak güçlü, lokalize bir σ -bağı içerirken, çift bağlar ek olarak daha az güçlü delokalize π -bağı içermektedir. π -bağları serisindeki p-orbitalleri birbiriyle örtüşerek elektronların daha kolay yer değiştirmesine ve elektronların atomlar arasında serbestçe hareket etmesine izin verir. İletken polimerlerde iletkenliği etkileyen etmenlerden biri de dopant maddelerdir. Polimer, oksitlenmiş, iletken formunda sentezlenir ve yalnızca dopant molekülünün (çoğu durumda bir negatif yük/anyon) varlığında polimer omurgası stabilize edilir ve yük nötralize edilir. Buna paralel olarak, dopant madde, polimer zincirinden elektron kopararak veya polimer zincirine elektron ekleyerek bunları polaronlar veya bipolaronlar olarak yeniden konumlandırır ve omurgaya bir yük taşıyıcı sokar. İletken polimere elektriksel bir potansiyel uygulandığında, dopant molekülleri polimerin içine veya dışına polariteye bağlı olarak hareket etmeye başlar, kararlı omurgayı bozar ve polaronlar ve bipolaronlar şeklinde bir polimerden geçmesine izin verir [92].



Şekil 2.7 İletken polimer zincirine ait şema [92]

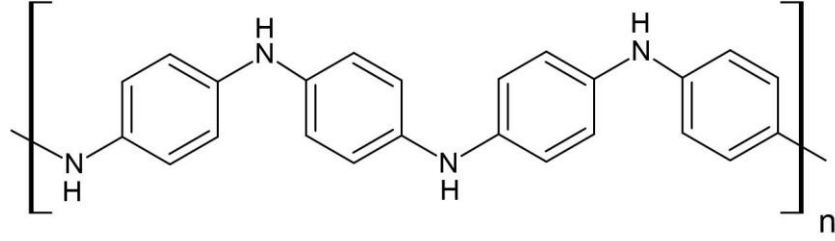
2.3.2 İletken Polimer Esaslı TE Malzemeler

Esnek TE cihazlar, "elektronik olarak iletken polimerler" olarak bilinen özel bir polimerik malzeme sınıfı gereksinimi duymaktadır. İnorganik malzemeler klasik TE malzemelerdir, ancak düşük sıcaklıktaki esnek TE cihazlarda kullanım için uygun değildir. Eşsiz özellikleri nedeniyle, elektronik olarak iletken polimerler, çeşitli sektörlerde esnek cihazların araştırılması ve geliştirilmesi için büyük potansiyele sahiptir. Kullanılan elektronik olarak iletken polimerlerin örnekleri arasında PANI, PTh, PEDOT, PPy, PA ve bunların türevleri bulunur. Bunlar arasında poli (2,7-karbazol) ve PEDOT:PSS TE uygulamalar için önemli adaylar olarak ortaya çıkmıştır. Bu polimerlerin avantajları arasında; kolay işlenebilirlik, iyi elektronik iletkenlik, düşük ısı iletkenlik, düşük maliyet, çeşitli boyut ve şekillerde dayanıklılık ve çevre dostu olmaları sayılabilmektedir [80].

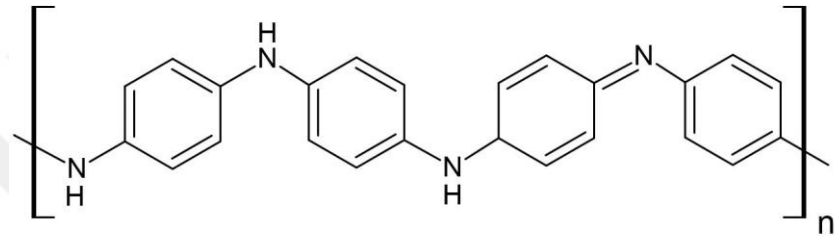
2.3.3 Polianilin Esaslı Termoelektrik Malzemeler

İyi bir termal stabiliteye sahip olan PANI, çeşitli organik çözücüler ve su içerisinde kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Bununla birlikte; düşük maliyeti, iyi çevresel kararlılığı, mükemmel optik ve elektriksel özellikleri ve iyi korozyon önleyici özelliği PANI' ye ait diğer avantajlardır. PANI; lökomeraldin (tamamen indirgenmiş), emeraldin (yarı oksitlenmiş) ve pernigranilin (tamamen oksitlenmiş) gibi farklı oksidasyon basamaklarına sahiptir. Emeraldin formu, iletken ve yalıtkan forma dönüşümlü olarak geçirilebilmektedir. Emeraldin bazının doping işlemi ile emeraldin tuz formuna geçişi sonucu iletken özellikte PANI elde edilebilmektedir

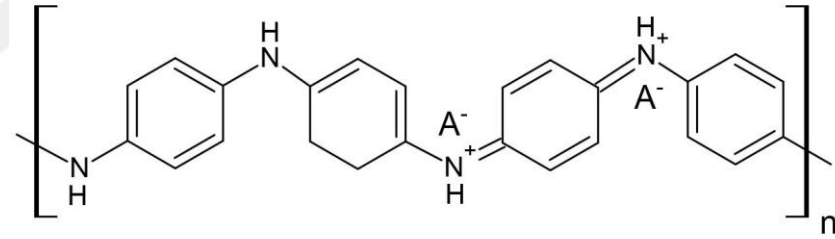
[93]. Bununla birlikte, diğer iletken polimerlerde olduğu gibi, saf PANI'nin zayıf çözünürlüğü ve işlenebilirliği uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Çözünürlüğün zayıf olması moleküler omurgasının sert olması ve güçlü yapıdaki konjuge π -elektron sisteminden kaynaklanmaktadır [94].



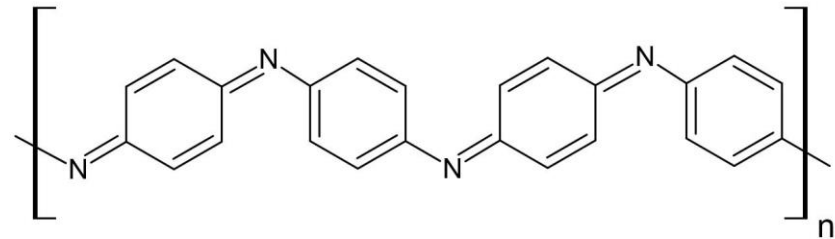
Lökomeraldin



Emeraldin baz



Emeraldin tuz



Pernigranilin

Şekil 2.8 PANI' e ait farklı oksidasyon basamakları

PANI' nin sahip olduğu avantajlar TE uygulamalarında kullanımı üzerine büyük potansiyel oluşturmaktadır. ($\pm$) -10-kâfur sülfonik asit (CSA) katkılı PANI'nin elektriksel iletkenliği 300 Sm^{-1} değerine, Seebeck katsayısı 300 K sıcaklıkta $8\text{--}12 \mu\text{VK}^{-1}$ değerine ulaşabilmektedir. CSA katkılı PANI filmin ZT değeri 423 K sıcaklıkta $1,1 \times 10^{-2}$ ye

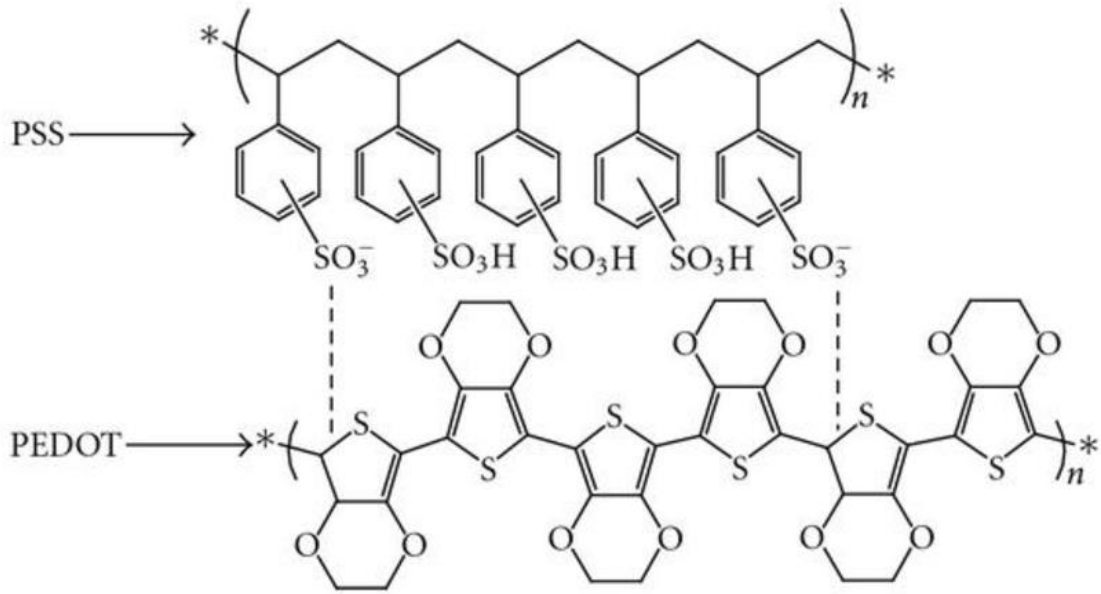
kadar ulaşabilir [81]. Doping işleminin yanı sıra, literatürde PANI' nin TE performansını arttırmak adına çeşitli organik/inorganik katkı maddeleri ile üretilen kompozitler ve elde edilen değerler Tablo 2.2' de gösterilmektedir.

Tablo 2.2 Literatürde çalışılan bazı PANI esaslı malzemelere ait TE değerleri

Malzeme	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK ⁻¹)	Güç Faktörü (μWm ⁻¹ K ⁻²)	Kaynak
PANI (CSA)	5,4x10 ⁻⁴	21	0,5-0,7	[95]
PANI (HCl)	0,03	35,7	-	[96]
PANI (İyot)	10 ⁻²	55	-	[97]
PANI/Grafen	856	~15	19	[98]
PANI/Grafen	~400	~45	81,9	[86]
PANI/Grafen	130	~15	3,6	[99]
PANI/Grafen	814	26	55	[100]
PANI/Grafen	1300	33,34	14,6	[101]
PANI/Grafen	58,89	31,0	5,6	[102]
PANI/Te	102	102	105	[103]
PANI/Bi ₂ Te ₃	11,6	~36	~1,5	[104]
PANI/SWNT	769	65	176	[105]
PANI/DWNTs	610	61	220	[106]
PANI/Ag ₂ Te	0,043	251	0,27	[107]
PANI/PbTe	1,9	61,2	0,713	[108]

2.3.4 PEDOT Esaslı Termoelektrik Malzemeler

TE uygulamalarda en yaygın kullanılan iletken polimer olarak, PEDOT ve PSS karışımı olan PEDOT:PSS yer almaktadır. 3,4-etilendioksi tiyofen monomer birimlerinin birleşiminden meydana gelen bir politiyofen türevi olan PEDOT, polimer karışımında pozitif yüklü yük taşıyıcılar içermektedir. Sülfonatlı bir polistiren türevi olan PSS, negatif karşıt iyon ve p-tipi dopant olarak işlev görerek, PEDOT zincirindeki yükleri stabilize etmektedir. PEDOT:PSS' nin elektriksel iletkenliği, protonların ve polimer zinciri üzerindeki boşlukların hareketinden kaynaklanmaktadır [109].



Şekil 2.9 PEDOT:PSS yapısı

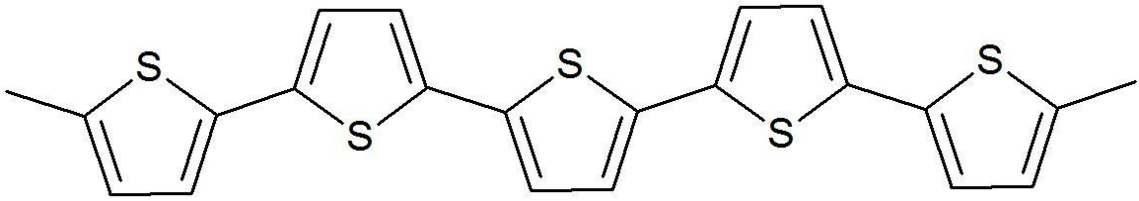
PEDOT:PSS; şeffaf ve esnek filmler oluşturması, termal kararlılık, ikincil doping işlemi ile yüksek iletkenlik değerliklerine ulaşabilmesi gibi avantajlara sahiptir. PEDOT:PSS' nin iletkenliği; organik çözücüler, iyonik sıvılar, yüzey aktif maddeler, zwitter iyonlar ve asitler ile muamele sonucunda büyük oranda arttırılabilmektedir [109, 110]. Sülfürik asit ile muamele edilen PEDOT:PSS' nin iletkenliğinin 4380 Scm^{-1} değerine ulaştığı rapor edilmiştir [111]. Literatürde, katkılandırılmış ve katkılandırılmamış bazı PEDOT:PSS çalışmalarına ait elde edilen TE değerler Tablo 2.3' te verilmektedir.

Tablo 2.3 Literatürde çalışılan bazı PEDOT:PSS esaslı malzemelere ait TE değerleri
(DMSO: Dimetil sülfoksit, EG: etilen glikol, rGO: indirgenmiş grafen oksit, CNT:
karbon nanotüp)

Malzeme	İletkenlik (Scm^{-1})	Seebeck Katsayısı (μVK^{-1})	Güç Faktörü ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)	Kaynak
PEDOT:PSS/ DMSO	620 ± 37	$33,4 \pm 2,2$	69	[112]
PEDOT:PSS/ EG	885	63	351	[112]
PEDOT:PSS/ Metanol	1300	21,1	58	[113]
PEDOT:PSS/ rGO:C ₆₀	630	22,9	32,4	[114]
PEDOT:PSS/ rGO/HI	1160	12,5	32,6	[115]
PEDOT:PSS/ rGO	$152,3 \pm 33,5$	$30,47 \pm 4,44$	$14,1 \pm 3,1$	[116]
PEDOT:PSS/ Grafit	80,1	15,1	3,2	[117]
PEDOT:PSS/ CNT	78000	43,7	151	[118]
PEDOT:PSS/ Te	115	215	284	[119]
PEDOT:PSS/ Bi ₂ Te ₃	~ 62	~ 145	~ 131	[6]
PEDOT:PSS /MoS ₂	1250	19.5	45.6	[120]
PEDOT:PSS/ SnSe	~ 320	~ 110	~ 380	[121]

2.3.5 PTh Esaslı Termoelektrik Malzemeler

PTh, tiyofen halkalarının birbirlerine karşı anti konumlarda bulunduğu ve dejenere olmayan bir yapıya sahip p-tipi iletken polimerdir (Şekil 2.10) [122]. Tiyofen halkası üzerindeki kükürt atomu yüksek polarize edilebilirliğe sahip olup, aynı zamanda yüklerin taşınmasında katkıda bulunan kararlı eşlenik zinciri oluşturmaktadır [123]. PTh ve türevleri; kolay polimerizasyon yöntemleri, iyi çevresel ve termal kararlılığa sahip olmaları, yapısal modifikasyonlarının kolaylığı, yüksek elektriksel iletkenliğe ve fotoiletken özelliğe sahip olmaları nedeniyle birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir [124, 125]. PTh, sahip olduğu özellikler sayesinde elektrot, sensör, alan etkili transistör vb. uygulamalarda kullanılmaktadır [126]. PTh zincirlerinin morfolojisi ve geometrisi değiştirilerek bant aralığı değerleri ve optik özellikleri ayarlanabilmektedir. Yan zincir veya dopant oranına bağlı olarak PTh' in bant aralığının, 1 ile 3 eV arasında değişebildiği rapor edilmiştir [124].



Şekil 2.10 PTh yapısı

PTh' in π -konjuge omurgası çözeltide yarı esnek olduğundan, zayıf çözünürlük sonucu topaklaşmaya eğilimlidir, bu durum düşük mekanik esneklik ve zayıf işlenebilirliğe neden olmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için, monomerler genellikle uygun yan zincirlerle fonksiyonelleştirilebilir, işlenebilir polimerlerle kopolimerleri sentezlenebilir veya bu iki yaklaşımın bir kombinasyonu yapılabilir. Bununla birlikte, herhangi bir ek fonksiyonelleştirme genellikle PTh türevinin verimini azaltır ve pahalı işlemler veya toksik çözücüler gerektirir. Kolloidal dispersiyonlar genellikle gerçek çözümlerden ziyade geniş bir uygulama yelpazesine uygulanabildiğinden, PTh dispersiyonları çözünürlük problemlerini çözmek için iyi bir yol olabilir [127]. Literatürde, katılandırılmış ve katılandırılmamış bazı PTh ve türevlerine air rapor edilen TE değerler Tablo 2.4' te verilmektedir.

Tablo 2.4 Literatürde çalışılan bazı PTh esaslı malzemelere ait TE değerleri (SW-CNT: tek duvarlı karbon nanotüp, MWCNT: çok duvarlı karbon nanotüp)

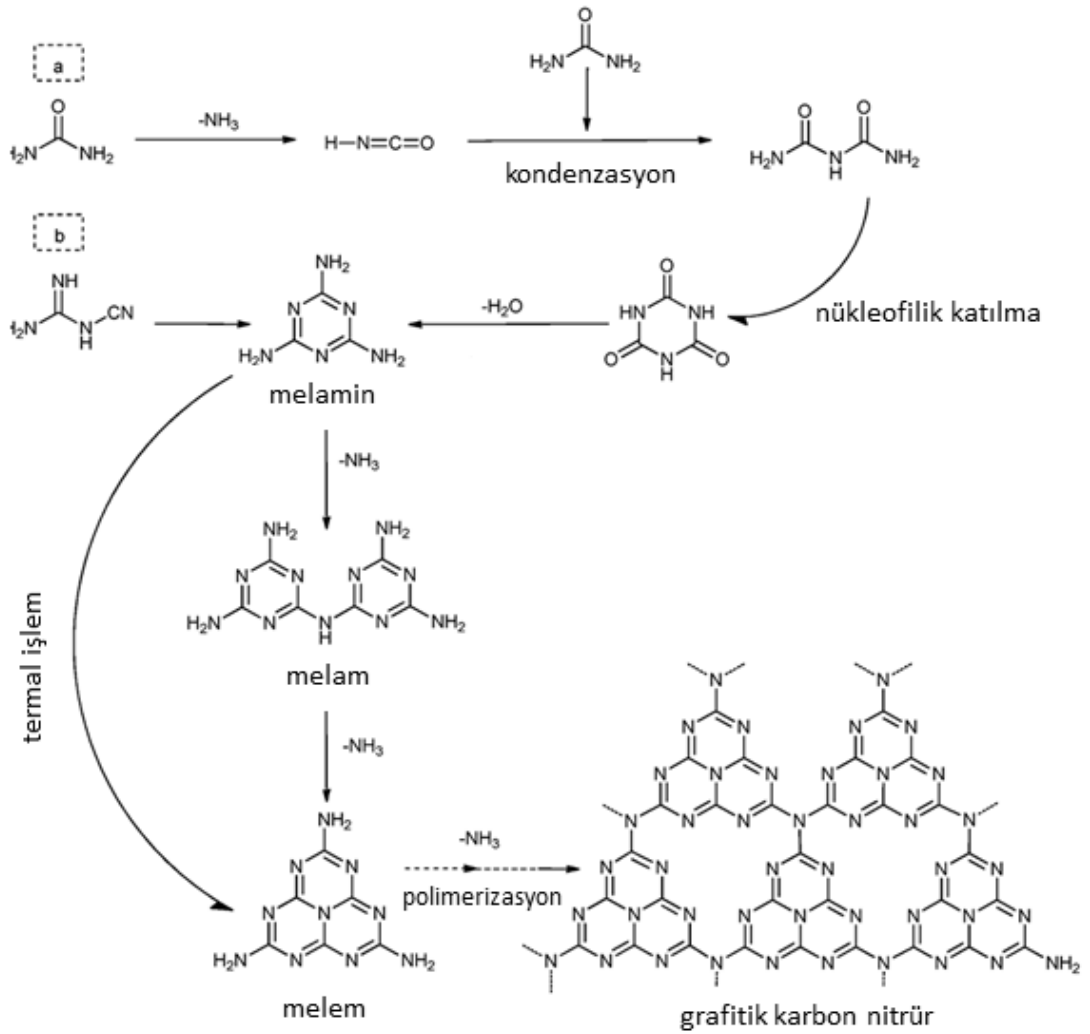
Malzeme	İletkenlik (Scm^{-1})	Seebeck Katsayısı (μVK^{-1})	Güç Faktörü ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)	Kaynak
PTh	0,014	72,5	0,0074	[128]
PTh	65,9	42,5	8,88	[129]
PTh/ ClO_4^-	201	23	10,3	[130]
Poli (3-hekzil tiyofen) (P3HT)	75	50	20	[131]
P3HT/SWCNT	275	$0,13 \pm 0,03$	18 ± 4	[132]
P3HT/MWCNT	24	12	$0,2 \pm 0,1$	[132]
P3HT/SWCNT	501 ± 32	$37,5 \pm 1,1$	$71,8 \pm 5,2$	[133]
PTh/SWCNT	188	$38,8 \pm 0,7$	28,8	[134]
PTh/MWCNT	9,99	19,1	$2,79 \times 10^{-4}(\text{ZT})$	[135]
PTh/SnSe/ MWCNT	10,85	15,9	$2,24 \times 10^{-4}(\text{ZT})$	[135]
PTh/ Bi_2Te_3	384	$\sim(-160)$	~ 1000	[136]

2.4 Grafitik Karbon Nitrür

Karbon esaslı malzemelerin bir üyesi olan karbon nitrür kompleksleri uzun bir geçmişe sahiptirler. Bu malzeme grubuna ait ilk çalışma Liebig tarafından 1834 yılında rapor edilmiştir [137]. Liu ve Cohen adlı araştırmacıların karbon nitrür grubu malzemelerin süper sert özellikte olduğunu öngören çalışmalarından sonra bu malzemeler; mekanik, optik ve elektronik cihazlarda umut verici uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Bu malzeme grubunun allotropları arasında, grafit benzeri bir yapıya sahip olan GCN, ortam koşullarında en kararlı olanı olarak kabul edilmektedir [138]. GCN'ün aromatik katmanları arasındaki istiflenme mesafesi (0,319 nm), grafitte (0,335 nm) oranla daha

düşüktür. Arttırılmış istiflenme yoğunluğu, katmanlar arasında daha güçlü bağlanma ve grafitte göre düzlemlere dik olarak daha iyi yük aktarımına yol açmaktadır [139].

GCN; sol-jel metodu, yumuşak şablon metodu, sert şablon metodu gibi yöntemlerin yanısıra; üre [140], guanidin hidroklorür [141], siyanamid[142], tiyoüre[143], disiyanidamid [144] veya melamin [145] gibi maddelere herhangi bir katkı maddesi eklemesi olmadan termal işlem uygulanması ile kolayca üretilabilmektedir (Şekil 2.11). Üretim yöntemine göre farklı morfoloji, boyut ve özelliklere sahip ürünler elde edilebilmektedir [146].



Şekil 2.11 GCN sentez şeması

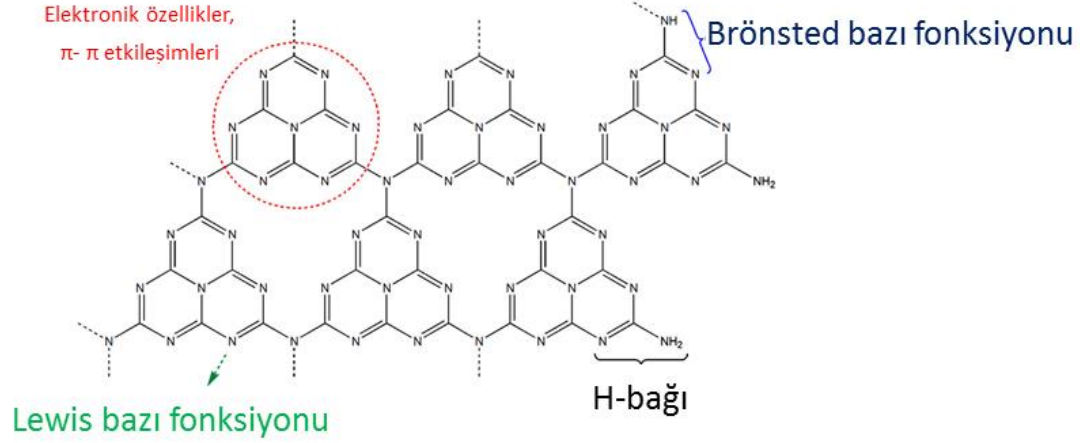
GCN, geleneksel organik yarı iletken benzerlerine nazaran termal ve kimyasal etkilere dayanıklılık başta olmak üzere üstün stabilite değerlerine sahiptir. Termal analiz sonuçlarına göre GCN 600 °C sıcaklığa kadar uçuculuk göstermezken, bozunma sıcaklığı

700 °C sıcaklığa ulaşmaktadır. Diğer yandan, GCN; su, etanol, toluen, dietil eter ve tetrahidrofuran gibi çözücülerde, tabakaları arasında yer alan van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile çözünmemektedir. Sahip olduğu termal ve kimyasal stabilite GCN' ü en heyecan verici yarı iletken malzemelerden biri haline getirmiştir [147].

GCN yapısında bulunan karbon ve azot atomları Pz orbitalleri üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftleriyle konjuge π bağları oluşturabilen sp^2 hibridizasyonuna sahiptir. Bunun sonucunda oldukça delokalize bir konjuge sistem oluşmaktadır. GCN'ün değerlik bandı +1,74 eV ve iletkenlik bandı -1,13 eV değerinde olup, band aralığı 2,7 eV değerindedir. Yapıda yer alan düşük koordineli azot atomları hem değerlik hem de iletkenlik bandına katkıda bulunduğundan oluşan π bağları düşük konjugasyona sahip olmakta, bu da iletkenlik özelliğini kısıtlamaktadır [148]. Diğer yandan, GCN' ün band aralığı; demir, kükürt, bor bileşikleriyle doping işlemine tabi tutulması veya morfolojisinde değişiklikler yapılarak ayarlanabilmektedir [149].

Bulk GCN; nanotabakalar, nanotüpler, nanoteller, kuantum noktaları ve üç boyutlu GCN gibi farklı yapılara dönüştürülebilmektedir. Bulk GCN, kısıtlı elektriksel iletkenliğini veya istiflenmiş tabakalı yapısından dolayı sahip olduğu düşük spesifik yüzey alanını optimize etmek adına eksfoliasyon işlemi ile nanotabaka, nanotüp veya kuantum noktalarına dönüştürülebilmektedir. Azot ve karbon atomları arasındaki kuvvetli kovalent bağlar ile oluşan GCN tabakalarının arasında ise zayıf van der Waals bağları bulunmaktadır. Eksfoliasyon işlemi ile bu bağlar kırılarak katmanlar iki boyutlu tabakalara ayrıştırılabilmektedir. Eksfoliasyon işlemleri; kuvvetli asitler kullanarak kimyasal eksfoliasyon, termal eksfoliasyon, sıvı ortamda ultrasonik eksfoliasyon gibi yöntemleri içermektedir [150]. Yang ve ekibi, eksfoliasyon işlemi ile elde ettikleri GCN nanotabakaların band aralığının 2,65 eV olduğunu rapor etmişlerdir [151]. Diğer yandan, Niu ve ekibi ise, eksfoliasyon işlemi ile elde ettikleri nanotabakaların yüksek spesifik yüzey alanına ($306 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) sahip olduğunu rapor etmişlerdir [152].

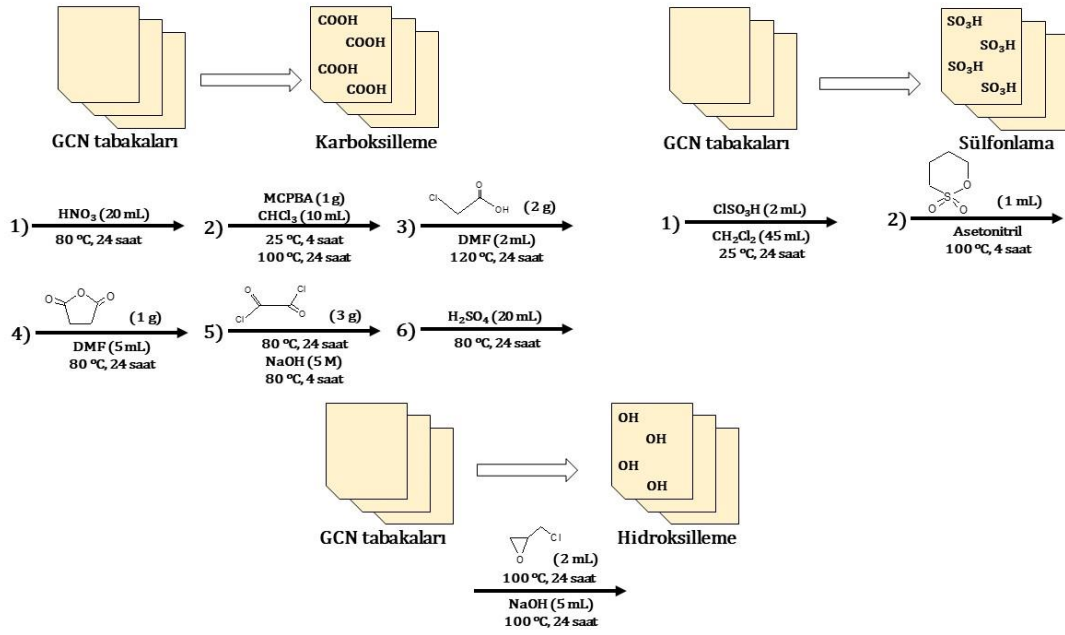
Temel olarak karbon ve azot atomlarından oluşan GCN, yapısında π -bağları, Lewis bazı, Brönsted bazı ve H-bağları gibi çeşitli fonksiyonel kısımlar içermektedir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 GCN yapısındaki fonksiyonel kısımlar [153]

Bu kısımlar, NH₂ ve NH gruplarının CO₂ aktivasyonu, dönüşümü ve aktif grup katalizasyonu gibi uygulamalarda aktif kısımlar meydana getirmesi gibi, GCN' e farklı uygulamalarda etkin şekilde kullanılması adına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, yüzeyde bulunan farklı işlevlere sahip grupların fonksiyonelleştirilmesi ile elektronik ve optik özellikler optimize edilebilmektedir. Örneğin, GCN' ün 450 nm civarında ışın absorplayabilmesi nedeniyle fotokatalitik uygulamalarının kısıtlı olması, yüzeydeki –NH–, =N– ve –NH₂ gruplarının fonksiyonlaştırılması ile elektronik yapısı modifiye edilerek daha iyi optik özelliklere sahip olması sağlanabilmektedir. Bunun yanında, metal iyonları ile fonksiyonelleştirme ile elde edilen iyon katkılı kafes yapısı hidrojen üretimi uygulamalarında katkı sağlamaktadır. Ayrıca metaller ve ametaller ile yüzeyi fonksiyonel hale getirilmiş olan GCN, CO₂ azaltılması gibi çevresel uygulamalar için umut verici bir malzeme haline gelirken, metal oksitler ile kopolimerizasyonu sonucunda enerji depolama uygulamaları için yüksek elektrokimyasal verime ve uzun çevrim ömrüne sahip malzemeler üretilmektedir [153]. GCN yüzeyi ayrıca farklı reaktifler kullanılarak

karboksil, sülfon veya hidroksil grupları açısından zengin hale getirilebilmektedir (Şekil 2.13) [154].



Şekil 2.13 GCN yüzeyini, karboksil, sülfon ve hidroksil grupları ile fonksiyonelleştirme reaksiyonları [154]

Yüzeyi karboksil grupları ile fonksiyonlandırılmış GCN, fonksiyonlandırılmamış GCN' e kıyasla sulu çözeltide daha iyi çözünürlüğe ve iletkenliğe sahiptir. Ayrıca, gelişmiş fotostabilite ve azaltılmış elektronik iletim mesafesi ile karboksil grupları, hidroksil ve amino gibi diğer gruplar ile kovalent bağlanma özelliğine de sahiptir [155].

Literatürde, GCN'ün; organik kirliliklerin degradasyonu [156, 157], sudan hidrojen eldesi [158, 159], katalizör [160, 161] ve sensör uygulamaları [162, 163] enerji dönüşümü [164, 165] vb. uygulamalarda kullanımına ait çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bununla birlikte, GCN'ün TE özelliklerini inceleyen sınırlı sayıda çalışma rapor edilmiştir. Shyni ve ekibi, GCN ile katkılanmış bizmut antimon tellür ($\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3/\text{GCN}$) kompozitlerin TE özelliklerini incelemiştir. Çalışmada, $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ 'ün ZT katsayısının GCN katkılanması ile 0,295 değerinden 1,09 değerine arttığı rapor edilmiştir. GCN katkılanması ile elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı değerlerinde saf $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ 'e oranla daha yüksek değerler elde edilirken, termal iletkenlik değerlerinde daha düşük değerler gözlenmiştir. Çalışmada, tüm numunelerin p-tipi iletkenlere karşılık gelen pozitif Seebeck katsayısı değerleri elde edildiği rapor edilmiştir [166].

3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar Tablo 3.1’ de gösterilmektedir.

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Safılık	Formül	Üretici
Anilin	%99	$C_6H_5NH_2$	Sigma-Aldrich
Tiyofen	> %99	C_4H_4S	Alfa Aesar
3,4-Etilendioksi tiyofen	%97	$C_2H_4O_2C_4H_2S$	Merck
Polistiren sülfonat	(M _w ~70,000, kütlece %30)	$[C_8H_7SO_3^-]_n$	Merck
Üre	%99,5	CH_4N_2O	Sigma-Aldrich
Guanidin hidroklorür	≥ %98	$CH_5N_3 \cdot HCl$	Sigma-Aldrich
Melamin	%99	$C_3H_6N_6$	Aldrich
Kamphor-10- sulfonik asit	%98	$C_{10}H_{16}O_4S$	Aldrich
Demir (III) klorür	Susuz, ≥ %98	$FeCl_3$	Merck

Tablo 3.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar (devamı)

Amonyum persülfat	%98	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Merck
m-Kresol	%99	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	Merck
Hidroklorik asit	%37	HCl	Merck
Amonyak	%25	NH_4OH	Merck
Aseton	$\geq$ %99.5	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Merck
Etil Alkol	%96	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1 FTIR-ATR Spektrofotometre

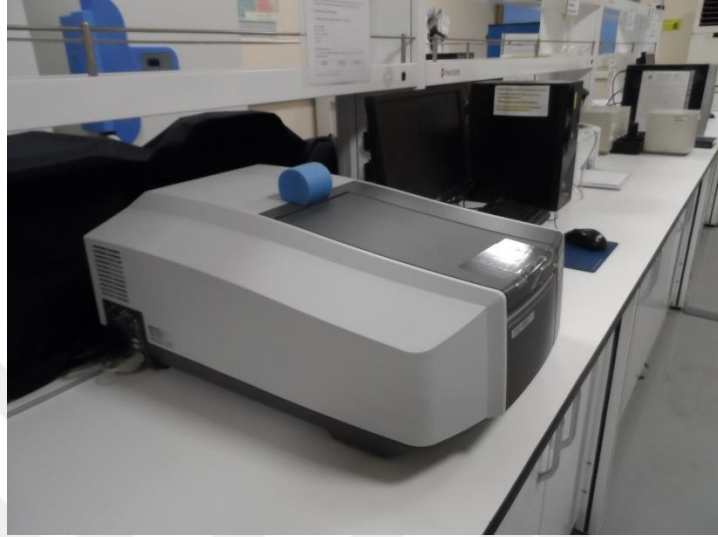
Çalışma kapsamında sentezlenen numunelerin kimyasal yapılarını tayin etmek amacıyla Thermo model Nicolet Is 10 Fourier-Transform Infrared cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 THERMO Nicolet Is 10 FTIR-ATR spektrofotometre

3.1.2.2 UV-vis. Spektrofotometre

Çalışmada sentezlenen polimer ve kompozitlerin seyreltik çözeltilerinin elektronik absorpsiyon özellikleri SHIMADZU marka UV2600 model UV-vis spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 SHIMADZU UV2600 UV-vis. Spektrofotometre

3.1.2.3 Dört Nokta Probu İletkenlik Ölçüm Cihazı

Sentezlenen numunelerin iletkenlik değerleri Entek marka FPP 470 model dört nokta probu ölçüm cihazı ile analiz edilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Entek FPP 470 dört nokta probu

3.1.2.4 Seebeck Katsayısı Ölçüm Cihazı

Sentezlenen numunelerin Seebeck katsayıları Entek marka Seebeck katsayısı ölçüm cihazı ile analiz edilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Entek Seebeck katsayısı ölçüm cihazı

3.2 Deneyel Yöntemler

3.2.1 GCN Numunelerinin Sentezi

GCN; üre (GCN-U), melamin (GCN-M) ve guanidin hidroklorür (GCN-G) olmak üzere üç farklı başlangıç maddesinin termal işleme tabi tutulması ile elde edilmiştir. Başlangıç maddelerinden her birinden 5' er gram alınarak 450 °C, 500 °C ve 550 °C sıcaklıklarda 4 saat boyunca kül fırınında bekletilmiştir. Bu işlem sonucunda sarımsı renkte toz formunda GCN numuneleri elde edildi.

3.2.2 Katmanlarına Ayrılmış GCN (GCN-ex) Numunelerinin Üretimi

Guanidin-HCl kullanılarak üretilen GCN-G numunesinin katmanlarına ayrılması (eksfoliasyon) işlemi literatürde rapor edilen şekilde gerçekleştirildi [167]. 50 mL distile su içerisine 5 gram GCN-G eklenerek, 15 dk boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Ardından karışım 2 saat boyunca ultrasonik homojenizatör kullanılarak ekfoliasyon işlemi gerçekleştirildi. 100 °C sıcaklıkta vakum altında su uzaklaştırıldıktan sonra, numune 3 saat boyunca 300 °C sıcaklıkta kurutuldu.

3.2.3 GCN Numunelerinin Oksidasyonu

Katmanlarına ayrılmış GCN-ex numunesinden 1 g alınarak, 20 mL %63' lük nitrik asit (HNO_3) içerisine eklendi. Ardından reaksiyon sıcaklığı 80°C sıcaklığa ısıtılarak, 24 saat boyunca karışmaya bırakıldı. Elde edilen beyaz renkli oksitlenmiş GCN-ex (GCN-ox), distile su ve aseton ile yıkanarak 80°C sıcaklıkta 12 saat boyunca vakum altında kurumaya bırakıldı [154, 168].

3.2.4 GCN Numunelerin Yüzeyinin İtakonik Asit Fonksiyonelleştirilmesi

GCN numunelerinin yüzey fonksiyonelleştirilmesi işlemi literatürden esinlenilerek gerçekleştirildi [169]. İlk olarak, 0,2 g GCN-ox 20 mL aseton içerisinde disperse edildi. Ardından, 80 mL aseton içerisinde çözülmüş 2 g itakonik asit reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Son olarak, ortama 0,3 g p-toluensülfonik asit eklenerek, reaksiyon 3 saat boyunca geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda, yüzeyi itakonik asit ile fonksiyonelleştirilmiş GCN-ox (GCN-IA) aseton ile yıkanarak, 80°C sıcaklıkta 12 saat boyunca vakum altında kurumaya bırakıldı.

3.2.5 PANI ve PANI Esaslı Kompozitlerin Sentezi

3.2.5.1 PANI-HCl Sentezi

İlk olarak, 3,92 mL (0,3 M) anilin, 80 mL 1 M HCl çözeltisi içerisinde dağıtıldı. Diğer yandan, 14,1 g (0,6 M) APS, 20 mL 1 M HCl çözeltisi içerisinde çözülerek oksidan çözeltisi hazırlandı. Oksidan çözeltisi pipet yardımı ile yavaş yavaş monomer çözeltisine damlatılarak polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonu 16 saat boyunca oda sıcaklığında sürdürüldü. Ardından elde edilen koyu yeşil renkli PANI, seyreltik HCl ve aseton ile yıkanarak, reaksiyona girmemiş bileşikler ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen PANI 24 saat boyunca 40°C sıcaklıkta vakum altında kurutuldu.

3.2.5.2 PANI-CSA Sentezi

PANI-HCl üretimi sonucunda elde edilen polimer, 1 M NH_4OH çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca kartıştırılarak, PANI' in yalıtkan formu olan emeraldin baz elde edildi. Emeraldin baz saf su ile yıkandı ve 24 saat boyunca 40°C sıcaklıkta vakum altında kurutuldu. Bu işlem sonrasında, PANI kütlege % 0,5 konsantrasyonda olacak şekilde m-kresol içerisinde çözüldü. Ardından PANI:dopant oranı kütlege 2:1 olacak şekilde

kamforsülfonik asit çözeltiye eklenerek, 24 saatlik karıştırma işlemi sonucunda PANI-CSA elde edildi.

3.2.5.3 PANI Matrisli Kompozitlerin Üretimi

Kompozitlerin üretimi in-situ ve ex-situ olmak üzere iki farklı teknikle hazırlandı. Kompozitler, kütlece % 10, % 20, % 25, % 30, % 40 ve % 50 GCN içerecek şekilde üretildi.

3.2.5.3.1 PANI Matrisli Kompozitlerin *in-situ* Yöntemle Üretimi

Her bir kompozit için öncelikle 0,8 g anilin, 15 mL 1 M HCl içerisinde dağıtıldı. İlgili oranda GCN çözeltiye ilave edilerek, bileşenlerin karışması için çözelti homojenize edildi. Ardından 5 mL 1 M HCl çözeltisi içerisinde çözülen 2,81 g APS çözeltiye yavaşça ilave edilerek polimerizasyon işlemi başlatıldı ve 16 saat boyunca karışmaya bırakıldı. Polimerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen kompozitler seyreltik HCl çözeltisi ve aseton ile yıkanarak 24 saat boyunca 40°C sıcaklıkta vakum altında kurutuldu. Kurutulan kompozitlerden 0,2 g alınarak pellet haline getirildi ve termoelektrik özellikleri analiz edildi.

3.2.5.3.2 PANI Matrisli Kompozitlerin *ex-situ* Yöntemle Üretimi

Ex-situ yönteminde ise kompozitler, ayrı ayrı sentezleri gerçekleştirilen PANI ve GCN'ün ultrasonik homojenizasyon yöntemi ile homojenizasyonu ile üretildi. İlk olarak, emeraldin baz formunda polimerden 0,1 g tartılarak, 0,05 g CSA ve ilgili oranda GCN ile birlikte havanda dövülerek karıştırıldı. Elde edilen katı karışım 20 mL m-kresol içerisinde dağıtıldıktan sonra önce 30 dk boyunca ultrasonik homojenizasyon yöntemi ile homojenize edildi ve 4 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı. Üretilen kompozit çözeltiler, sırasıyla piranha çözeltisi, distile su ve aseton ile yıkanmış mikroskop camları üzerine damlatılarak filmler oluşturuldu ve 90°C sıcaklıkta vakum altında kurutuldu. Kurutulan filmler oda sıcaklığına soğutularak, termoelektrik özellikleri analiz edildi.

3.2.6 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlerin Üretimi

3.2.6.1 PEDOT:PSS Sentezi

PEDOT:PSS sentezi, PSS varlığında EDOT' un oksidatif polimerizasyonu ile, amonyum persulfat (APS) oksidan olarak kullanılarak gerçekleştirildi. İlk olarak, 80 mL distile su içerisine 3,33 mL kütlece %30' luk PSS eklenerek, çözüldü. Ardından 0,375 mL (3,5

mmol) EDOT çözeltiye eklenerek, homojen şekilde dağılması için 30 dk boyunca karıştırıldı. Ardından 20 mL distile su içerisinde 1,6 g (7 mmol) APS çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla eklenerek polimerizasyon işlemi başlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonu 16 saat boyunca ortam koşulları altında gerçekleştirildi. Elde edilen lacivert renkli polimer çözeltisi 20 µm şırınga filtresi kullanılarak filtre edildi.

3.2.6.2 PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlerin Üretilmesi

Kompozitler, kütlece %1, %3, %5, %10, %15, %20, %25, %30, %40 ve % 50 oranında GCN içerecek şekilde üretildi. Sentezlenen PEDOT:PSS çözeltisinden 10' ar mL alınarak GCN numuneleri gerekli miktarda çözeltiye eklendi. Ardından kompozitler ultrasonik homojenizatör kullanılarak 15 dk boyunca homojenize edilerek, kompozitler hazırlandı.

3.2.7 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlerin Üretimi

3.2.7.1 PTh Sentezleri

3.2.7.1.1 PTh Sentezi

İlk olarak, 100 mL diklorometan içerisinde 4 mL tiyofen çözüldü. Ardından, başka bir beher içerisinde 40,56 g demir (III) klorür (FeCl_3) 100 mL asetonitril içerisinde çözülerek, damlalar halinde monomer çözeltisine eklendi. Polimerizasyon işlemi, ortam koşulları altında 24 saat boyunca sürdürüldü. Elde edilen koyu renkli polimer çökeltisi aseton ile yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırıldı.

3.2.7.1.2 PTh-PSS Sentezi

İlk olarak, 50 mL distile su içerisinde 7,33 mL kütlece % 30 konsantrasyonda poli (stiren sulfonat) (PSS) çözeltisi, 6 mL hidrojen peroksit (H_2O_2) ve 1,38 g bakır (II) nitrat sırayla çözüldü. Bir başka beher içerisinde 34,8 mL su içerisinde 1,98 g tiyofen dağıtılarak, reaksiyon ortamına damlatılarak eklendi. Reaksiyon bileşenlerinin eklenmesinden sonra, polimerizasyon işlemi azot atmosferi altında 16 saat süreyle gerçekleştirildi.

3.2.7.2 PTh Matrisli Kompozitlerin Üretimi

Kompozitlerin üretimi in-situ ve ex-situ olmak üzere iki farklı teknikle hazırlandı. Kompozitler, kütlece %1, %3, %5, %10, %15, %20, %25, %30, %40 ve % 50 GCN içerecek şekilde üretildi.

3.2.7.2.1 PTh Matrisli Kompozitlerin *in-situ* Yöntemle Üretimi

Her bir kompozit için öncelikle 0,2 g tiyofen 5 mL diklorometan içerisinde çözüldü. Ardından gerekli miktarda GCN çözeltiye ilave edilerek, bileşenlerin karışması için çözelti homojenize edildi. Son olarak, 5 mL asetonitril içerisinde çözülen 2,028 g FeCl_3 çözeltiye yavaşça ilave edilerek polimerizasyon işlemi başlatıldı ve 24 saat boyunca karışmaya bırakıldı. Polimerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen kompozitler aseton ile yıkanarak 24 saat boyunca 40°C sıcaklıkta vakum altında kurutuldu. Kurutulan kompozitler pellet haline getirildi ve TE özellikleri analiz edildi.

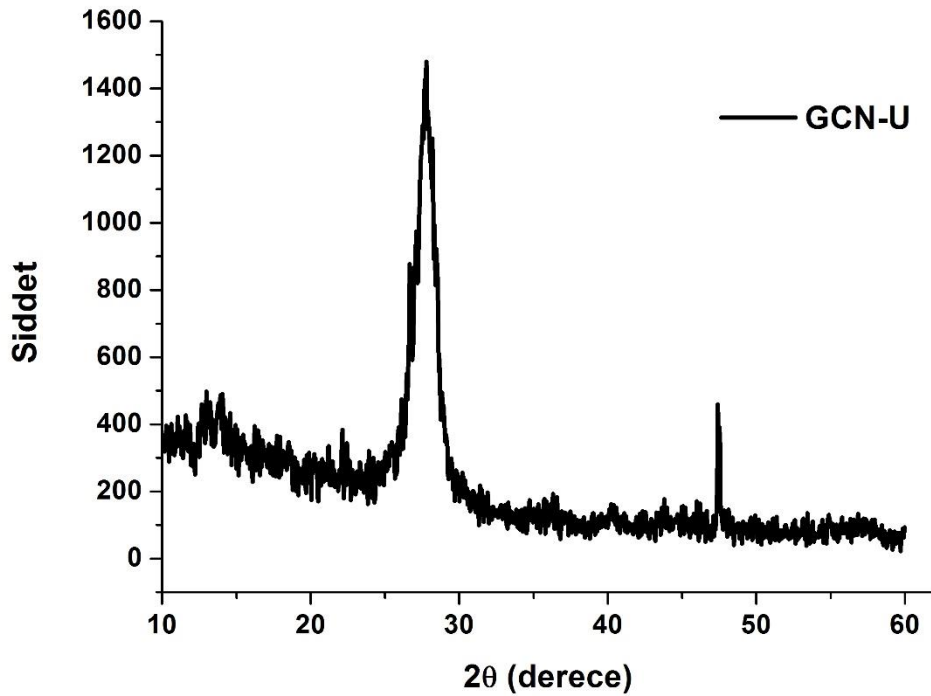
3.2.7.2.2 PTh Matrisli Kompozitlerin *ex-situ* Yöntemle Üretimi

Kompozitler, ayrı ayrı sentezleri gerçekleştirilen PTh-PSS ve GCN' ün ultrasonik homojenizasyon yöntemi ile homojenizasyonu ile üretildi. İlk olarak, sentezlenen PTh-PSS içerisine ilgili oranda GCN eklendi. Karışım 15 dk boyunca ultrasonik homojenizasyon yöntemi ile homojenize edildi ve 4 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı. Üretilen kompozit çözeltiler, sırasıyla piranha çözeltisi, distile su ve aseton ile yıkanmış mikroskop camları üzerine damlatılarak filmler oluşturuldu ve 60°C sıcaklıkta vakum altında kurutuldu. Kurutulan filmler oda sıcaklığına soğutularak, TE özellikleri analiz edildi.

4.1 GCN Numunelerinin Karakterizasyonu

4.1.1 GCN Numunelerine ait XRD Analizi Sonuçları

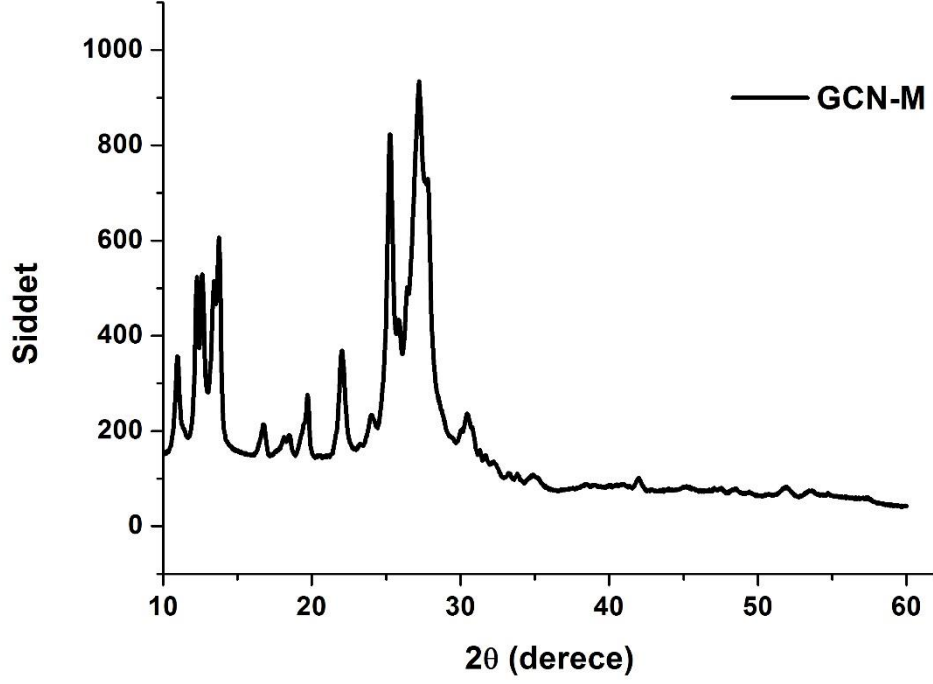
Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3' te farklı başlangıç maddelerinden elde edilen GCN' lere ait XRD spektrumları gösterilmektedir. Üreden elde edilen numunenin diğer numunelere göre daha düşük kristaliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, üreden elde edilen numuneye ait spektrumda $13,08^\circ$ değerinde gözlenen pik düzlem için tekrarlanan birimlere karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, $27,75^\circ$ değerinde gözlenen keskin pik GCN katmanlarının grafit benzeri istiflenmesi sonucu oluşmaktadır (Şekil 4.1) [170, 171].



Şekil 4.1 GCN-U' ya ait XRD spektrumu

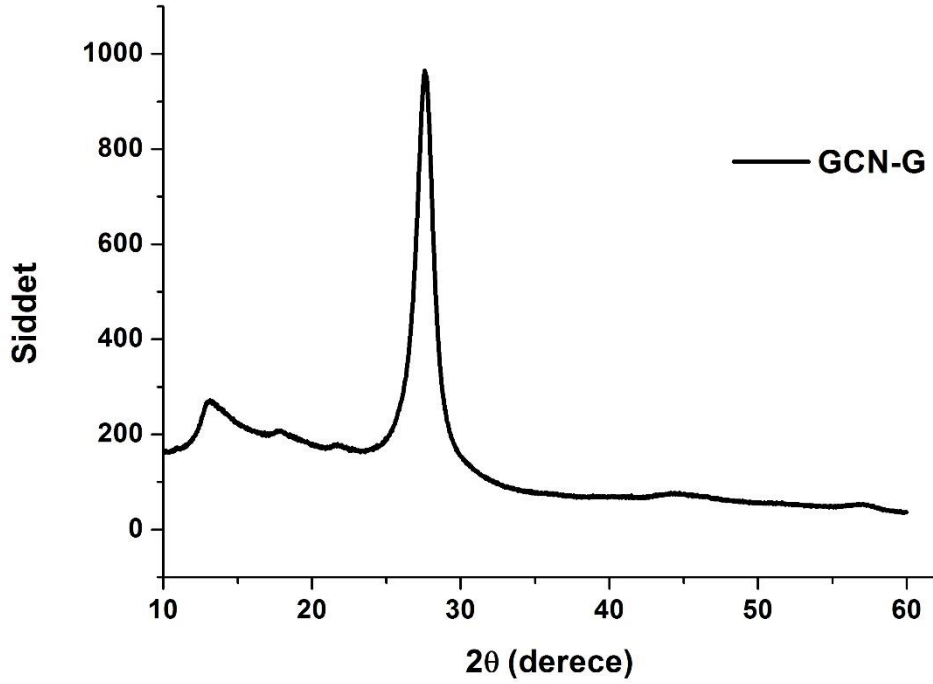
Melaminden elde edilen GCN' ye ait XRD spektrumundan diğer numunelere oranla kristalinitenin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum melaminin, GCN' e dönüşüm

derecesinin bir sonucudur [172]. $13,1^\circ$ ve $27,3^\circ$ değerlerinde gözlenen pikler diğer numunelerde olduğu üzere düzlem içi birimlere ve grafit tarzı düzenlenen GCN tabakalarını göstermektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 GCN-M' ye ait XRD spektrumu

Guanidin hidroklorürden elde edilen numunede diğer numunelere göre oldukça yüksek saflık değeri ve iyi kristalinite özellikleri gözlenmiştir. Diğer numunelerde de gözlemlendiği üzere $13,0^\circ$ ve $27,6^\circ$ değerleri düzlem içi birimlere ve grafit tarzı düzenlenen GCN tabakalarını göstermektedir (Şekil 4.3).

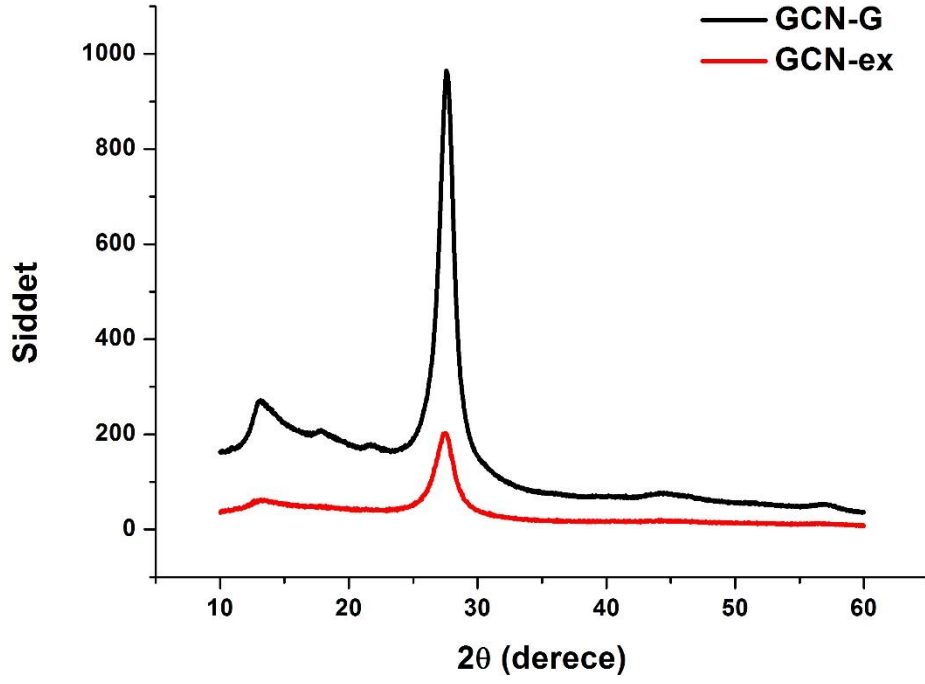


Şekil 4.3 GCN-G' ye ait XRD spektrumu

GCN-G ve GCN-ex' e ait XRD spektrumları Şekil 4.4' te gösterilmektedir. Spektrumlardan, her iki numunenin de sırasıyla grafit malzemeler için karakteristik olan konjuge aromatik sistemlerin düzlemler arası istifleme zirvesi ve düzlem içi yapısal paketleme ile ilişkili olarak 27,5° ve 13,1°'de bir tepe noktasına sahip olduğu gözlenmiştir [173]. Bununla birlikte, GCN-ex' e ait piklerin katmanlarına ayrılma işlemi sonucu daha düşük periyodikliğe sahip olmasından dolayı daha düşük şiddette piklere sahip olduğu belirlenmiştir [174]. Numunelere ait kristalit boyutları Debye-Scherrer eşitliği ile belirlenmiştir.

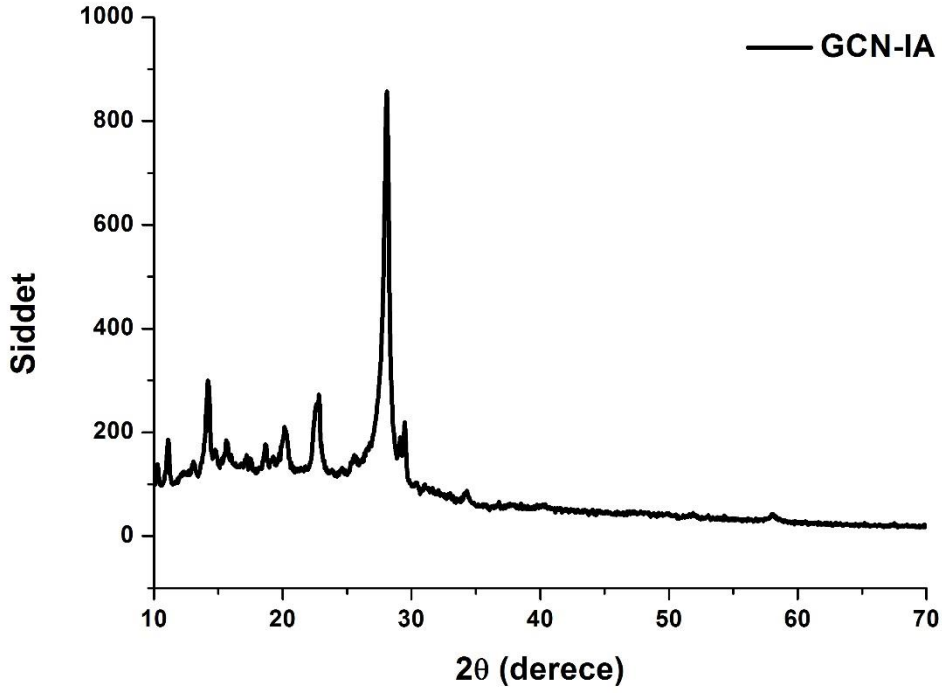
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

Eşitlikte; D, β , K, λ , ve θ sırasıyla ortalama nanokristal yarıçapı (nm), düzeltilmiş bant genişliği (FWHM), kristalit şekil sabiti (0,9), X-ray ışını dalga boyu ve kırınım açısına karşılık gelmektedir [175]. Eşitlikten, GCN-G ve GCN-ex' e ait kristalit boyutları sırasıyla 4,78 ve 3,71 nm olarak hesaplanmıştır. GCN-ex' in daha düşük kristalit boyutuna sahip olması, katmanlarına ayırma işlemi sonucunda daha düşük kristalitler ortaya çıktığını göstermiştir.



Şekil 4.4 GCN-G ve GCN-ex' e ait XRD spektrumları

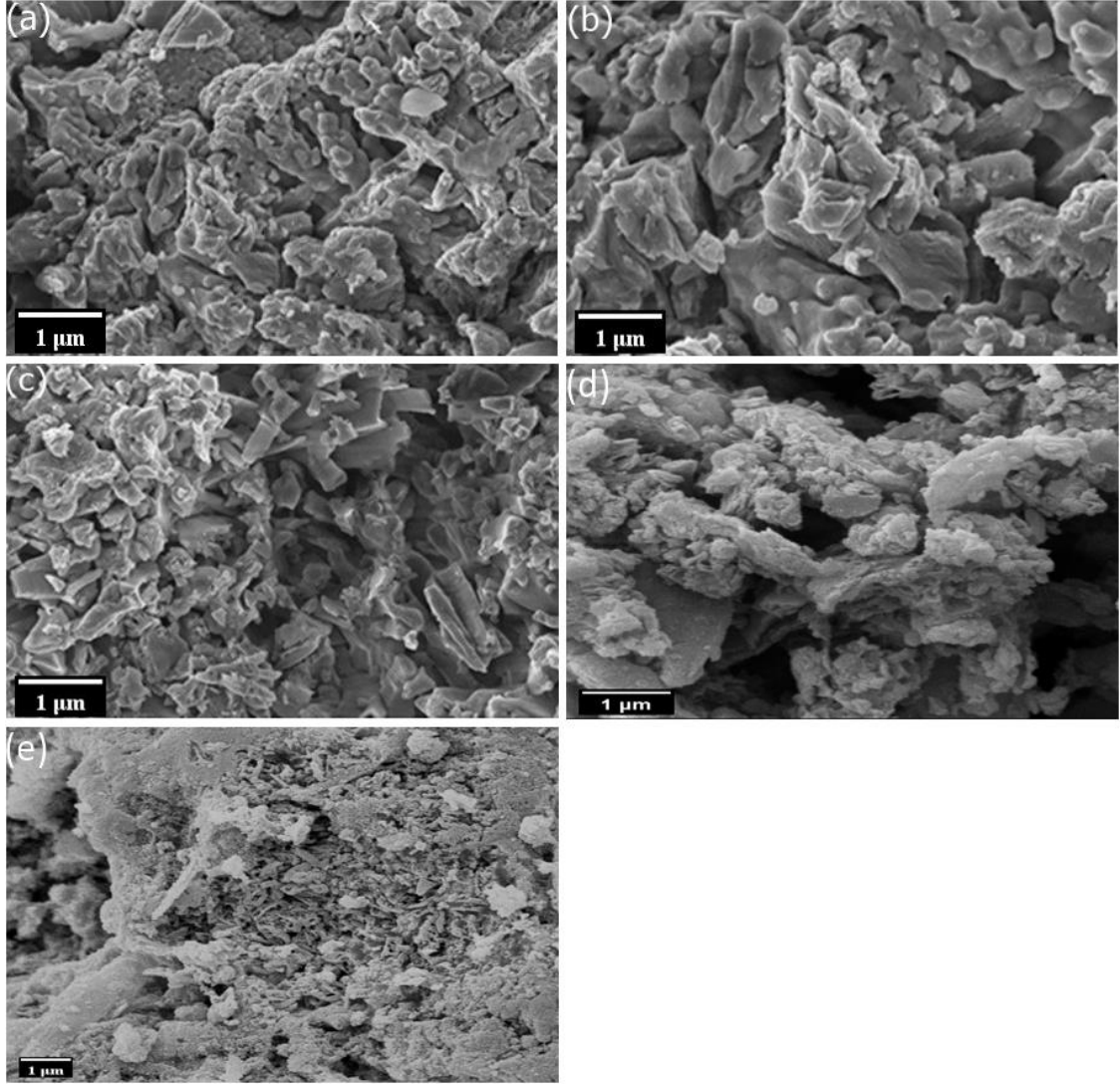
GCN-IA' ya ait XRD spektrumu Şekil 4.5' te gösterilmektedir. İtakonik asit fonksiyonelleştirmesi ile GCN' ye ait 27,5° ve 13,1°'de yer alan karakteristik piklerin 28,1° ve 14,1°'e kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, fonksiyonelleştirme ile birlikte GCN numunesinin kristalin yapısının farklılaştığına işaret etmektedir.



Şekil 4.5 GCN-IA' ya ait XRD spektrumu

4.1.2 GCN Numunelerine ait SEM Analizi Sonuçları

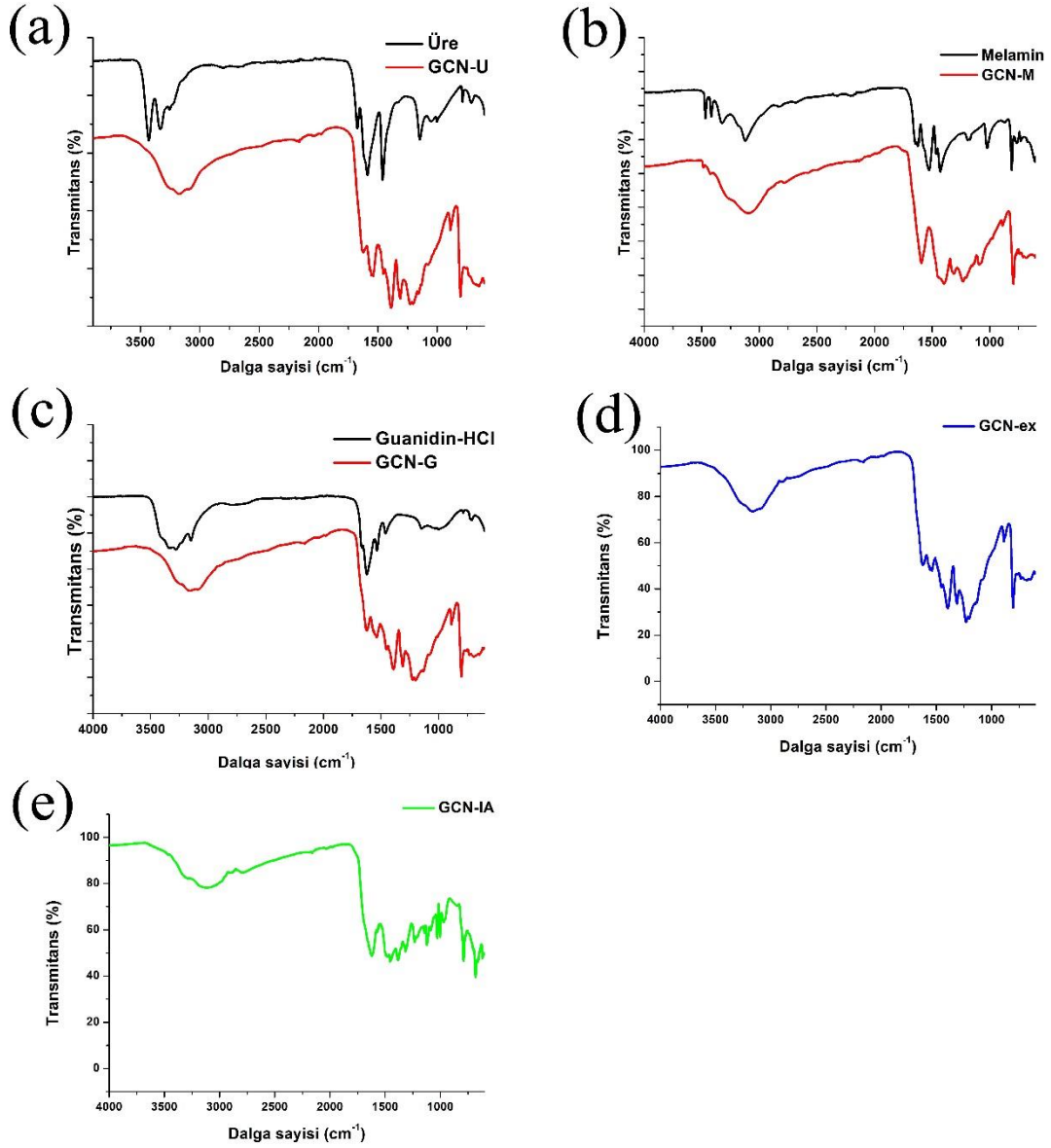
GCN numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.6' da verilmektedir. GCN-U, GCN-M ve GCN-G numunelerine ait SEM görüntülerinde bloklar halinde sıralanmış katmanlar ve düzensiz yapılar halinde kümelenmiş yapılar gözlenmiştir (Şekil 4.6 a, b, c) [176]. Bununla birlikte, katmanlarına ayırma işlemi sonucunda gevşek yapılı aglomeratların meydana geldiği gözlenmiştir (Şekil 4.6d) [175]. Fonksiyonelleştirme işlemi sonucu ise, daha küçük boyutlu partiküllerin ortaya çıktığı gözlenmiştir (Şekil 4.6e). Bu durum, itakonik asit ile fonksiyonelleştirme işleminden önce gerçekleştirilen oksidasyon işlemine bağlanmıştır[177].



Şekil 4.6 GCN numunelerine ait SEM görüntüleri; GCN-U (a), GCN-M (b), GCN-G (c), GCN-ex (d) ve GCN-IA (e)

4.1.3 GCN Numunelerine ait FTIR-ATR Analizi Sonuçları

GCN-U, GCN-M, GCN-G ve GCN-ex' e ait FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.7' de gösterilmektedir. FTIR-ATR spektrumlarında birbirlerine benzer özellikler gözlenmiştir. Yaklaşık olarak 3170 cm^{-1} değerlerinde gözlenen pikler N-H gerilmelerine aittir. 1620 cm^{-1} değerinde gözlenen pikler ise C=N gerilmelerine karşılık gelmektedir. 1230 cm^{-1} değerinde C-N bağları gözlenmektedir. Yaklaşık 800 cm^{-1} değerlerinde gözlenen pikler ise triazin zincirlerindeki C-N eğilmelerini göstermektedir [178, 179].



Şekil 4.7 GCN numunelerine ait FTIR-ATR spektrumları; GCN-U (a), GCN-M (b), GCN-G (c), GCN-ex (d) ve GCN-IA (e)

GCN-ex' e ait spektrumda GCN-G' ye benzer olarak gözlenen pikler, yüzeydeki fonksiyonel grupların eksfoliasyon sürecini takiben stabil kaldığına karşılık gelmektedir [173]. Bununla birlikte, daha dar ve keskin tepe noktaları, eksfoliasyonun ardından hidrojen bağı ile bağlı birimlerinin daha düzenli paketlenmesine atfedilebilir (Şekil 4.7d) [175].

GCN-IA' ya spektrumda ise diğer numunelerden farklı olarak 1625 cm^{-1} ve 1025 cm^{-1} değerlerinde gözlenen pikler sırasıyla C=O ve C-O gerilmelerine karşılık gelmektedir. Bu durum, GCN yüzeyinin itakonik asitle fonksiyonelleştirilmesi sonucunda asidik gruplara sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 4.7e).

4.1.4 GCN Numunelerine ait TE Analizi Verileri

Sentezlenen GCN numunelerinden üretilen pelletlere ait TE verileri Tablo 4.1’ de gösterilmektedir.

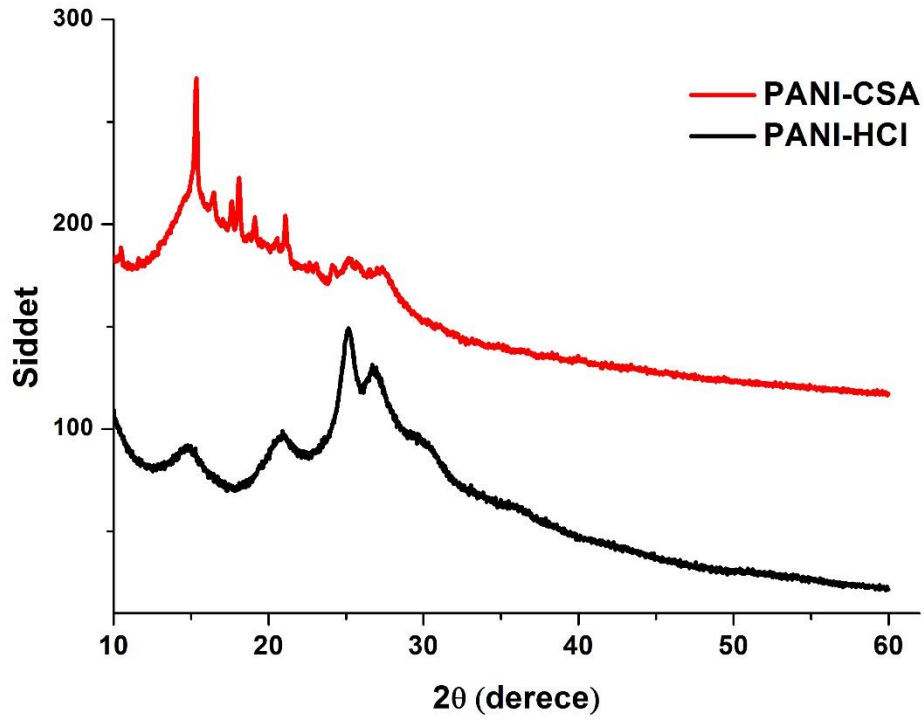
Tablo 4.1 GCN numunelerine ait TE verileri

Numune	İletkenlik (Scm^{-1})	Seebeck Katsayısı (μVK^{-1})	Güç Faktörü ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
GCN-U	0,006	10,2	$6,2 \times 10^{-5}$
GCN-M	0,015	20,2	$6,12 \times 10^{-4}$
GCN-G	0,012	14,2	$2,42 \times 10^{-4}$
GCN-ex	0,045	9,8	$4,32 \times 10^{-4}$
GCN-IA	0,017	12,3	$2,57 \times 10^{-4}$

4.2 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlerin Karakterizasyonu

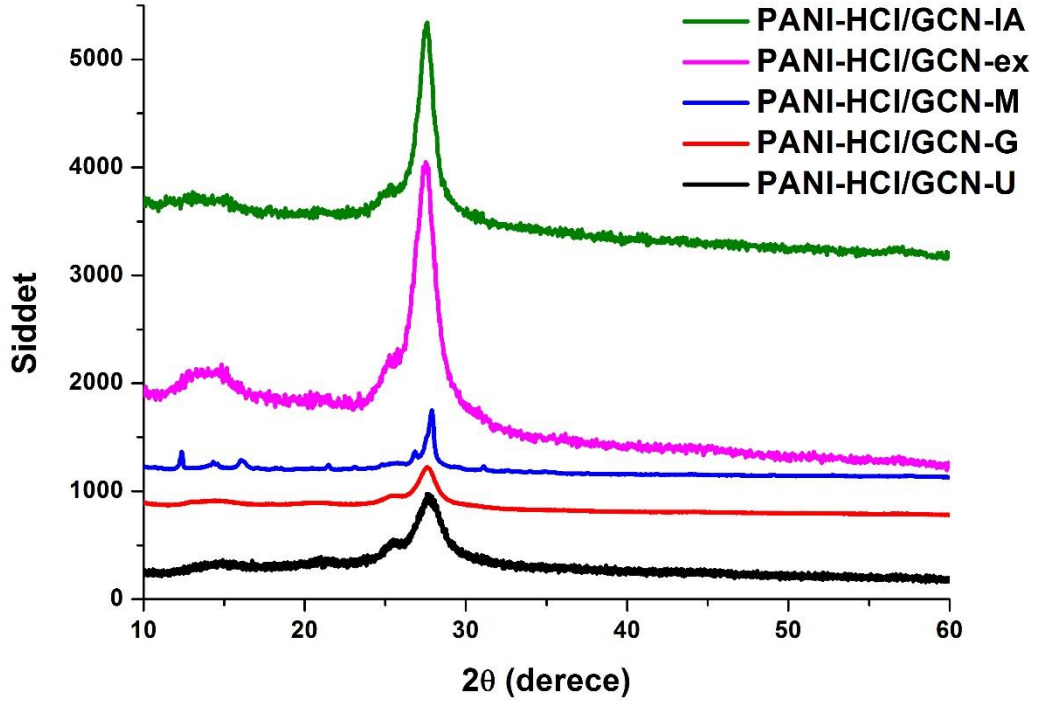
4.2.1 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlere ait XRD Analizi Sonuçları

Şekil 4.8’ de PANI-HCl ve PANI-CSA’ ya ait XRD spektumları gösterilmektedir. PANI numunelerine ait $14,9^\circ$, $20,9^\circ$ ve $25,4^\circ$ değerlerinde gözlenen pikler karakteristik değerler ile uyushmaktadır. Spektrumlardan gözlenen veriler, PANI’ nin yarı kristalin yapısını göstermektedir [180].



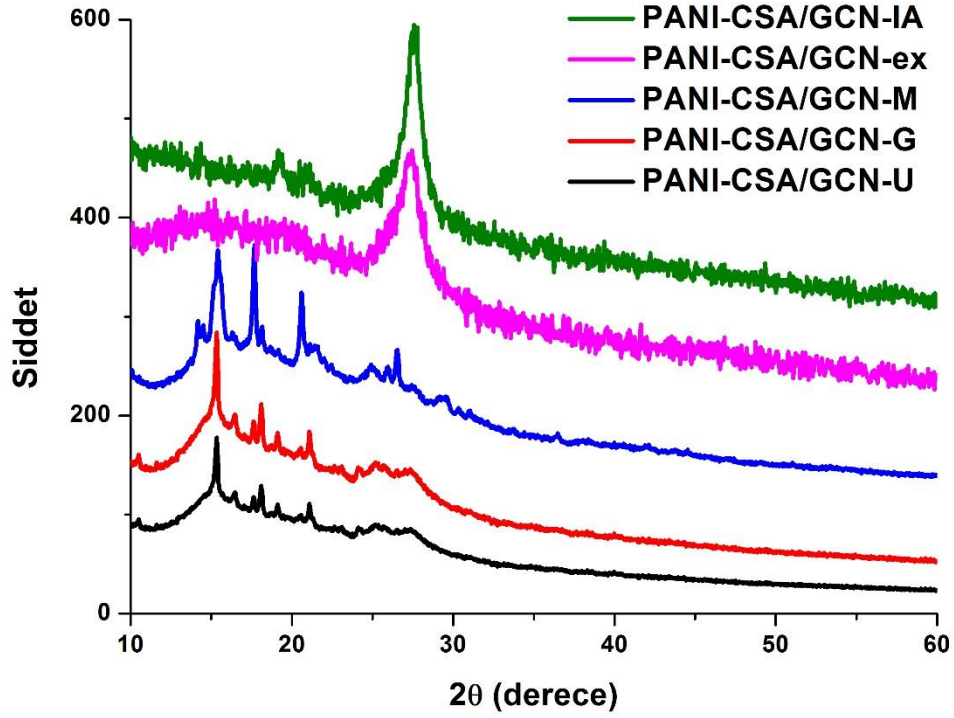
Şekil 4.8 PANI-HCl ve PANI-CSA' ya ait XRD spektrumları

In-situ yöntemle hazırlanan PANI-HCl matrisli kompozitlere ait XRD spektrumları Şekil 4.9' da gösterilmektedir. GCN-U ve GCN-G kullanılarak hazırlanan kompozitlere ait spektrumlar değerlendirildiğinde katkılanılmamış PANI-HCl' e benzer şekilde oldukları görülmektedir. Bunun nedeni, nano boyuttaki GCN taneciklerinin PANI içerisinde homojen şekilde dağılmalarıdır. Bununla birlikte, GCN-M ile katkılanılarak hazırlanan numuneye ait spektrumun katkılanılmamış PANI' ye oranla daha keskin piklere sahip olduğu görülmektedir. Piklerin konumları incelendiğinde GCN-M' nin, kompozitin kristal yapısı üzerinde etkili olduğu ve diğer kompozitlere oranla daha yüksek kristalinite gösterdiği belirlenmiştir. GCN-ex ve GCN-IA ile katkılanılan numunelere ait spektrumlarda ise katkı maddesine benzer spektrumlar elde edilmiş olup, keskin pikler kristalinite artış olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.9 In-situ yöntemle üretilen kompozitlere ait XRD spektrumları

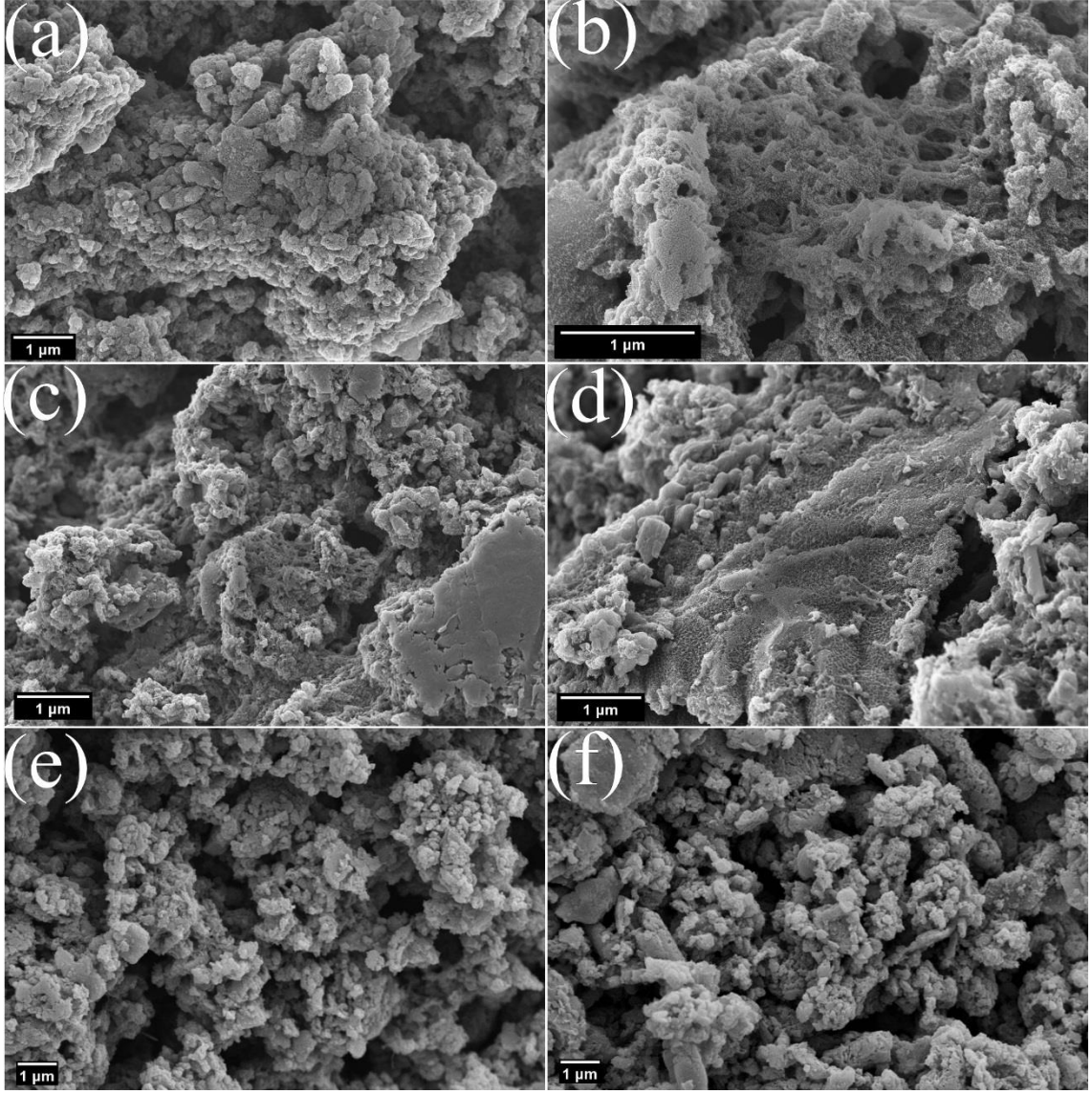
Ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlere ait Şekil 4.10’ da gösterilmektedir. Kompozitlerin XRD spektrumları değerlendirildiğinde in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde gözleendiği gibi, spektrumların katkılandırılmamış polimerin spektrumuna benzer çıktıkları belirlenmiştir. Birbirine benzer şekilde spektrum veren kompozitlerin, GCN katkılandırmasının PANI-CSA’ nın kristalinitesi üzerinde bir etki yaratmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, GCN-ex ve GCN-IA ile katkılandırılan kompozitlerde gözlenen GCN numunelerine benzer spektrumlar ve keskin pikler kristalinitede artış olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.10 Ex-situ yöntemle üretilen kompozitlere ait XRD spektrumları

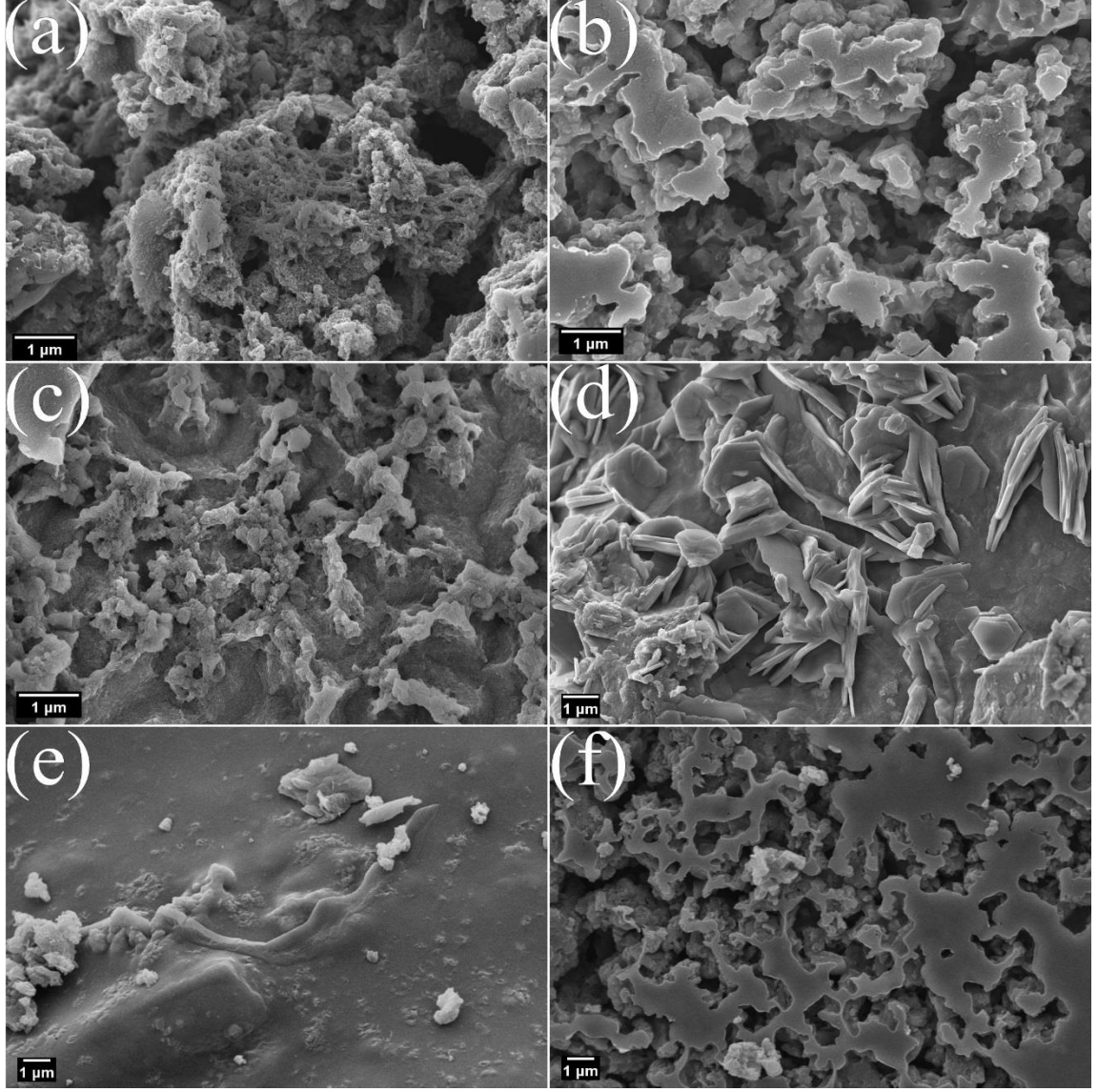
4.2.2 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlere ait SEM Analizi Sonuçları

Katkılandırılmamış PANI-HCl ve *in-situ* yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.11’ de gösterilmektedir. Katkılandırılmamış PANI-HCl’ e ait görüntüde granül benzeri yapılar gözlenmiştir (Şekil 4.11a). Bu durum, polimerizasyon sırasında polimer zincirlerinin birbirlerine dolanmadan oluşmasından kaynaklanmaktadır [181]. Kompozitlere ait görüntülerde ise yüzeyleri PANI-HCl ile kaplanmış GCN tanecikleri gözlenmiştir.



Şekil 4.11 Katkılandırılmamış PANI-HCl ve in-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri; PANI-HCl (a), PANI-HCl/GCN-U (b), PANI-HCl/GCN-M (c), PANI-HCl/GCN-G (d), PANI-HCl/GCN-ex (e), PANI-HCl/GCN-IA (f)

Katkılandırılmamış PANI-CSA ve *ex-situ* yöntemle GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.12’ de gösterilmektedir. Katkılandırılmamış PANI-CSA’ ya ait görüntüde, PANI-HCl’ e benzer granül şeklinde yapılar gözlenmiştir (Şekil 4.12a). Kompozitlere ait görüntüler incelendiğinde, özellikle GCN-G ile katkılandırılarak sentezlenen kompozit yapısında grafit tipi istiflenmiş yapı net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.12d). Bununla birlikte, GCN-ex ile katkılandırılan kompozitte grafit tarzı istiflenmiş yapının bozularak, tek katmanlı yapı haline geldiği belirlenmiştir (Şekil 4.12e).

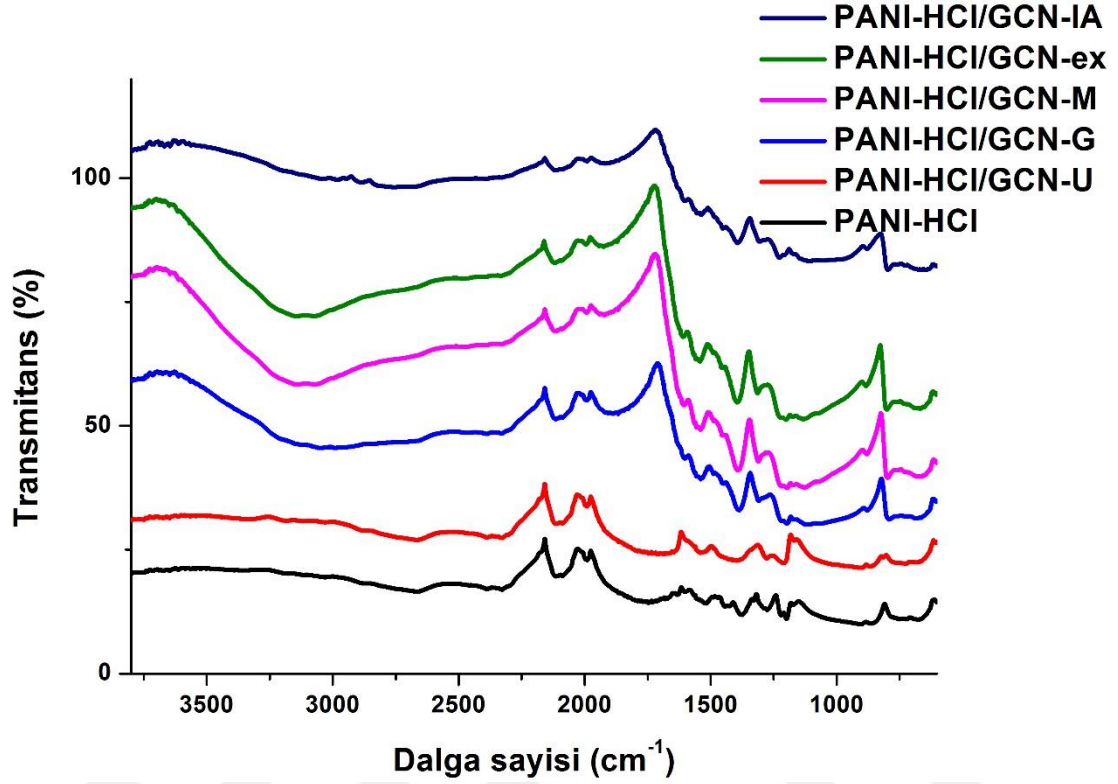


Şekil 4.12 Katkılandırılmamış PANI-CSA ve ex-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri; PANI-CSA (a), PANI-CSA/GCN-U (b), PANI-CSA/GCN-M (c), PANI-CSA/GCN-G (d), PANI-CSA/GCN-ex (e), PANI-CSA/GCN-IA (f)

4.2.3 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlere ait FTIR-ATR Analizi Sonuçları

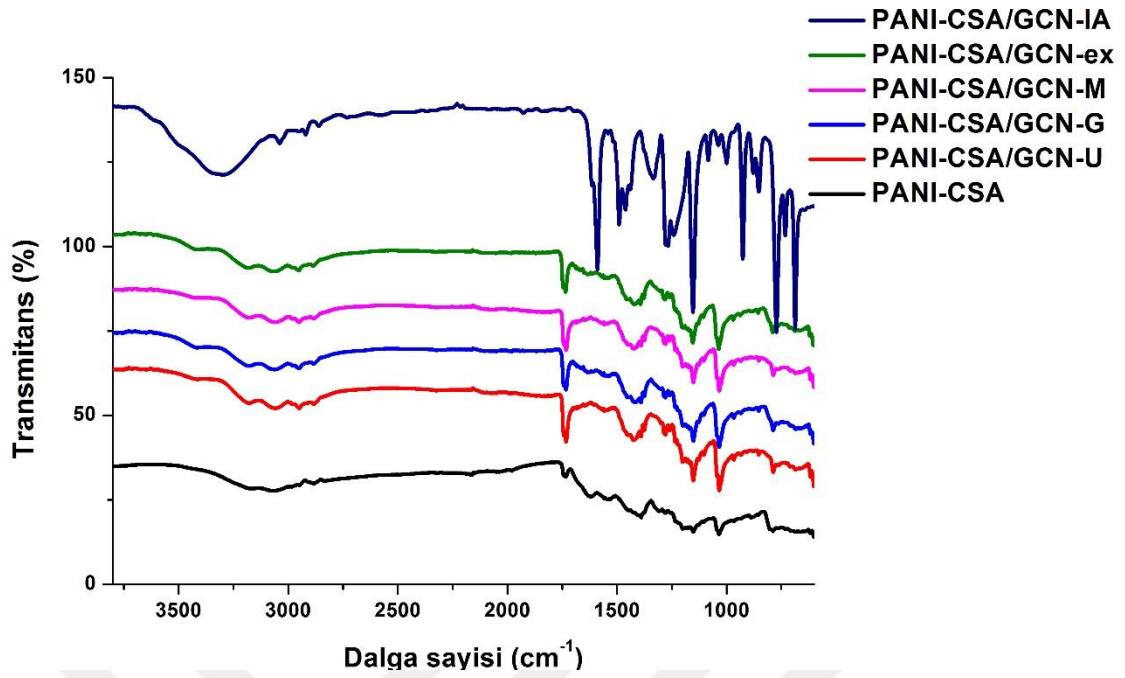
Katkılandırılmamış PANI-HCl ve *in-situ* yöntem ile üretilen kompozitlere ait FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.13' te gösterilmektedir. Katkılandırılmamış PANI-HCl'e ait spektrumda yaklaşık 1550 cm^{-1} 'deki pik benzoid halkasına ve 1400 cm^{-1} civarındaki pik aromatik halkanın polimer zinciri oluşumunu gösteren $\text{C} = \text{C}$ titreşimine karşılık gelmektedir. Yaklaşık 1100 cm^{-1} ve 1225 cm^{-1} civarlarında gözlemlenen pikler, PANI'nin protonasyonundan kaynaklanan karakteristik bantlardır [182]. *In-situ* yöntemle

hazırlanan kompozitlere ait FTIR-ATR spektrumlarına bakıldığında, katkılandırılmamış PANI-HCl' e benzer noktalarda pikler gözlenmektedir. Bu durum, nano boyuttaki GCN taneciklerinin PANI içerisinde homojen dağılması sonucu oluşmuştur.



Şekil 4.13 PANI-HCl ve in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin FTIR-ATR spektrumları

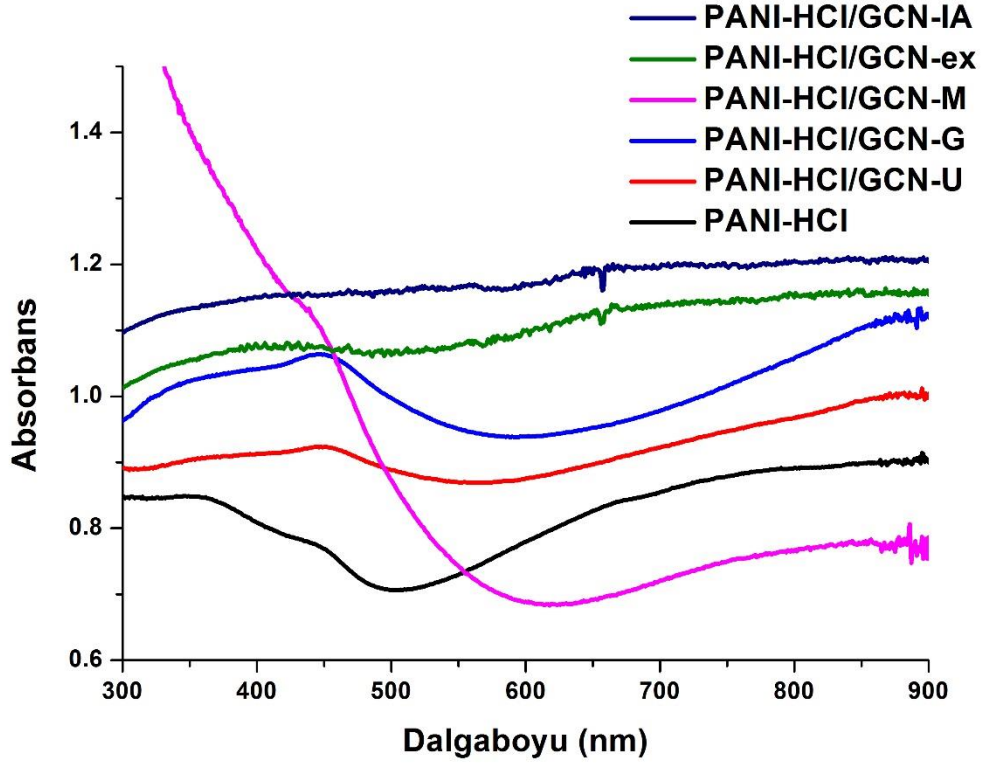
PANI-CSA ve *ex-situ* yöntemi ile hazırlanmış kompozitlerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.14' te gösterilmektedir. Katkılandırılmamış PANI-CSA' ya ait spektrumda, 1550 cm^{-1} ve 1440 cm^{-1} değerlerinde gözlenen pikler emeraldin formda PANI' ye ait quinoid ve benzenoid halkalarına ait C=C gerilmelerini göstermektedir. Bununla birlikte, 1270 cm^{-1} ve 1230 cm^{-1} değerlerinde C-N gerilmeleri gözlenmektedir. 1130 cm^{-1} değerinde gözlenen pik, doplanmış PANI' ye ait karakteristik bir pik olup, yapıdaki güçlü π - π etkileşimleri sonucu meydana gelmektedir. 790 cm^{-1} ve 1040 cm^{-1} değerlerinde gözlenen pikler, sülfonik asit gruplarını göstermektedir [183, 184]. Kompozitlere ait spektrumlarda, *in-situ* yöntemi ile sentezlenenlerde olduğu gibi katkılandırılmamış PANI' ye benzer pikler görülmektedir. Bu durum, GCN partiküllerinin yapı içerisindeki homojen dağılımından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.14 PANI-CSA ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin FTIR-ATR spektrumları

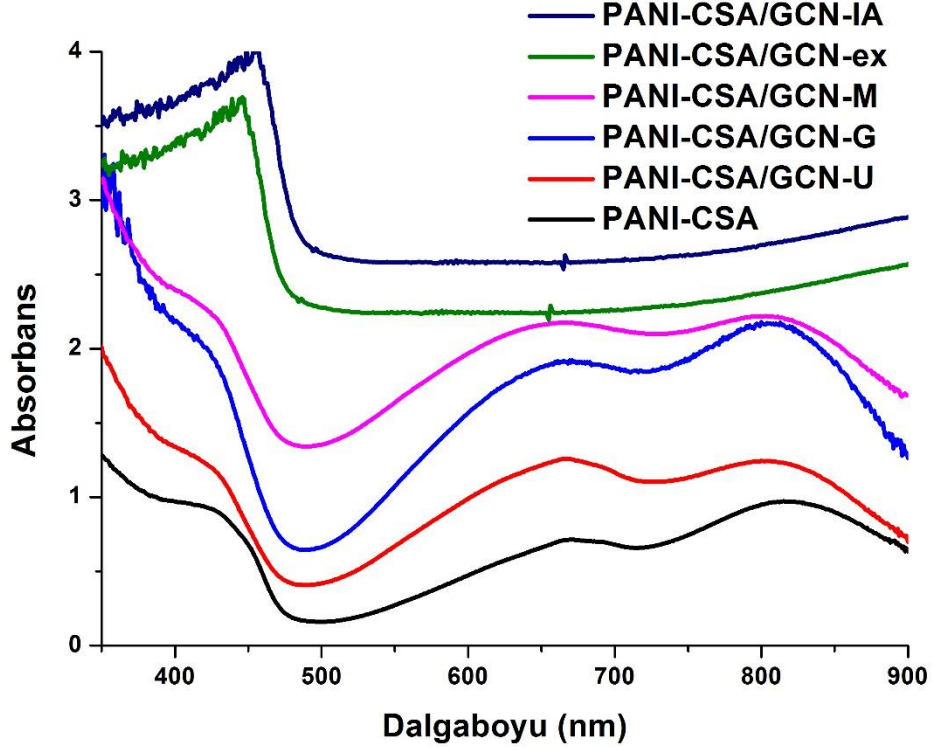
4.2.4 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlere ait UV-vis. Analizi Sonuçları

Ölçüm için hazırlanan tüm numunelerin konsantrasyonları aynı olacak şekilde ayarlanmıştır. Katkılandırılmamış PANI-HCl ve *in-situ* yöntemiyle üretilmiş kompozitlere ait UV-vis. spektrumları Şekil 4.15’ te gösterilmektedir. Spektrumlarda 450 nm civarında gözlenen geniş pikler, polaron-bipolaron geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, IR bölgeye doğru uzanan kuyruklar, polimer yapısındaki yük taşıyıcılara ait olup, metalik iletkenlik gösteren malzemelerin ortak özelliğidir [185]. Kompozitlere ait spektrumlar incelendiğinde, GCN-G ile katkılandırılmış kompozitin kuyruğunun diğerlerine oranla artarak ilerlemesi, bu kompozitin iletkenlik potansiyelinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.15 PANI-HCl ve in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin UV-vis. spektrumları

Katkılandırılmamış PANI-CSA ve ex-situ yöntemiyle üretilmiş kompozitlere ait UV-vis spektrumları Şekil 4.16’ da gösterilmektedir. *In-situ* yöntemi ile PANI-HCl kullanılarak sentezlenen numunelerde gözleendiği üzere 450 nm civarında polaron-bipolaron geçişlerine ait pikler spektrumlarda belirlenmiştir. Bununla birlikte, PANI-HCl’ e oranla CSA ile doplanmış PANI’ ye ait spektrum incelendiğinde 650 nm ve 830 nm civarında gözlenen pikler, meydana gelen delokalize polaronlara karşılık gelmektedir [186].



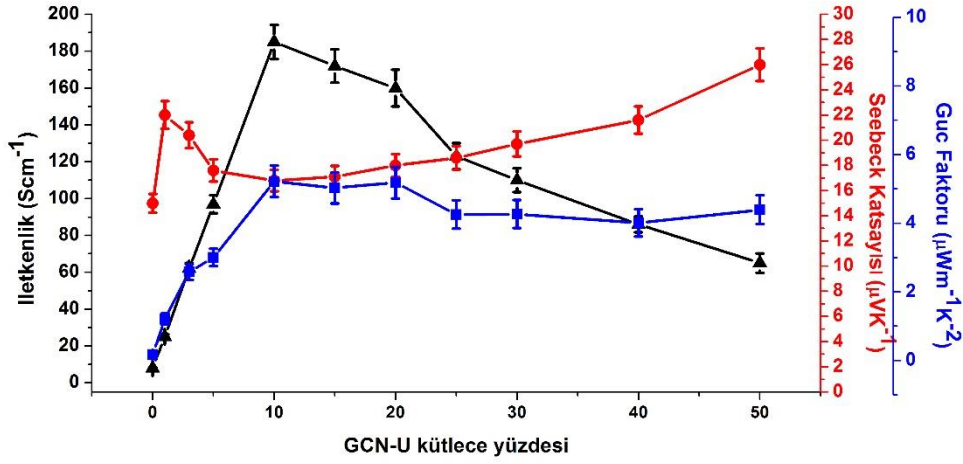
Şekil 4.16 PANI-CSA ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin UV-vis. spektrumları

4.2.5 PANI ve PANI Matrisli Kompozitlere ait Termoelektrik Analiz Verileri

Numunelerin iletkenlik değerleri oda sıcaklığında ölçülürken, Seebeck katsayısı ölçümleri 283 K ile 333 K değerleri arasında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin güç faktörü değerleri, iletkenlik ve Seebeck katsayısı verileri kullanılarak $PF=S^2\sigma$ eşitliği ile hesaplanmıştır.

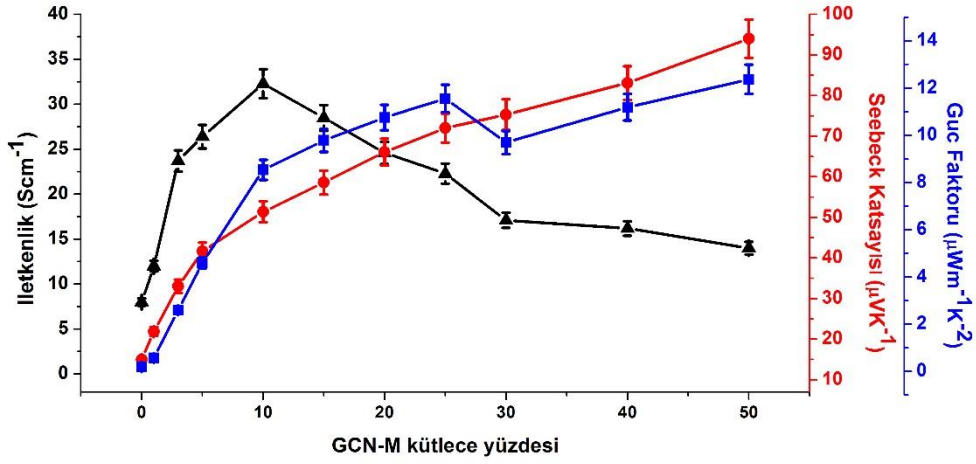
4.2.5.1 In-situ Yöntemi ile Üretilen Kompozitler

PANI-HCl ve *in-situ* yöntemiyle hazırlanan kompozitlerin TE verileri Şekil 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 ve 4.21' de gösterilmektedir.



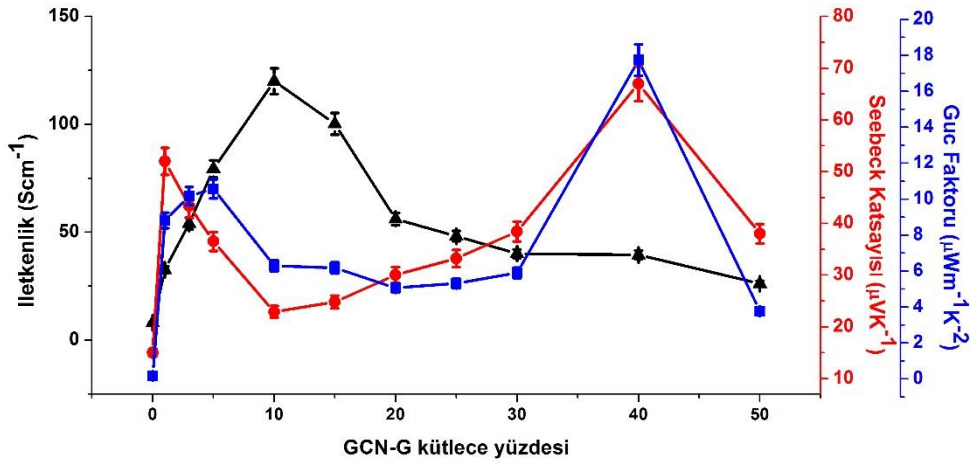
Şekil 4.17 PANI-HCl, GCN-U ve *in-situ* yöntemi ile hazırlanan kompozitlerinin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Şekil 4.17’ de GCN-U ile katkılandırılmış PANI-HCl kompozitlerden üretilen pelletlere ait TE değerleri gösterilmektedir. Katkılandırılmamış PANI-HCl’ in iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri sırasıyla 8 Scm⁻¹, 15 μVK⁻¹ ve 0,18 μWm⁻¹K⁻²’ dir. GCN-U’ ya ait iletkenlik Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri ise sırasıyla 0,006 Scm⁻¹, 10,2 μVK⁻¹, 6,2x 10⁻⁵ μWm⁻¹K⁻²’ dir. Kompozitlere ait iletkenlik değerlerinde en yüksek değer kütlece % 10 GCN-U içeren numunede 185 Scm⁻¹ değeri ile gözlenmiştir. Seebeck katsayısı değerlerinde en yüksek değer, 26 μVK⁻¹ ile % 50 GCN-U içeren numunede gözlenmiştir. GCN-U ile katkılandırılan kompozitler içerisinde en yüksek güç faktörü değeri 5,22 μWm⁻¹K⁻² değeri ile % 10 GCN-U içeren numunede gözlenmiştir.



Şekil 4.18 PANI-HCl, GCN-M ve *in-situ* yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

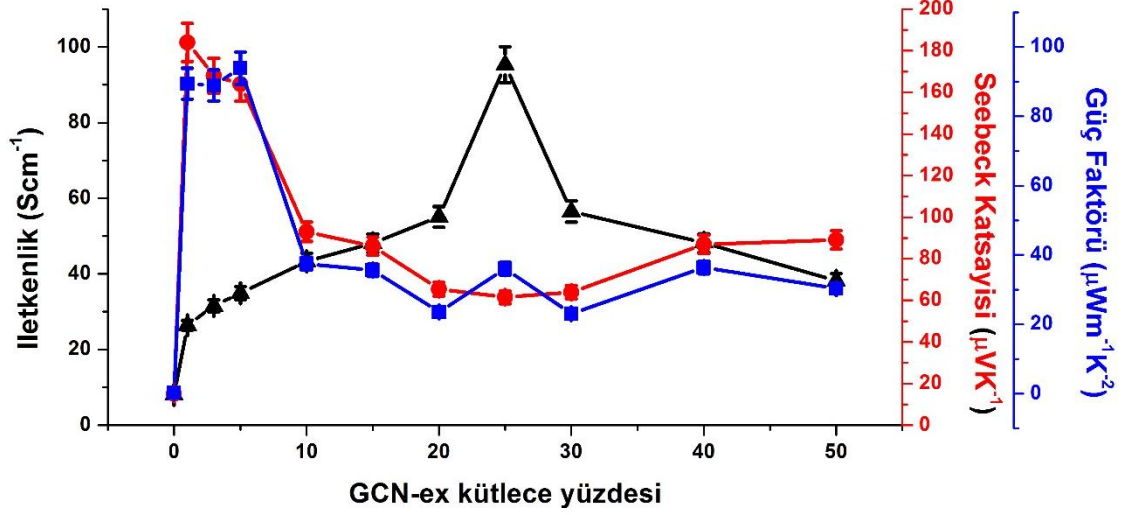
Melaminden üretilen GCN-M ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerde en yüksek iletkenlik değeri 32,3 Scm⁻¹ değeri ile küttele %10 GCN-M içeren numuneye aittir. En yüksek Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri 94 μVK⁻¹ ve 12,4 μWm⁻¹K⁻² ile % 50 GCN-M içeren numuneye aittir (Şekil 4.18).



Şekil 4.19 PANI-HCl, GCN-G ve *in-situ* yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

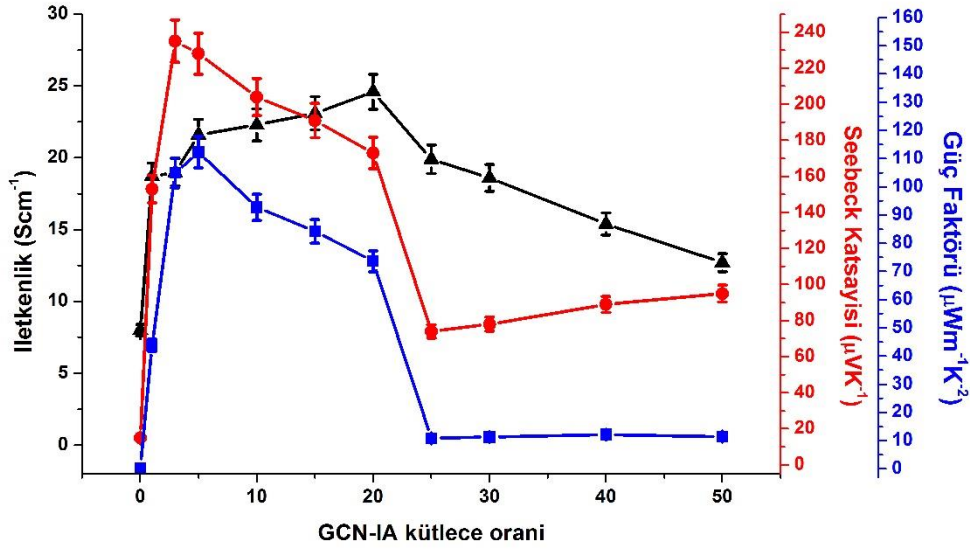
GCN-G ile katkılandırılan kompozitlerde en yüksek iletkenlik değeri 120 Scm⁻¹ ile küttele % 10 GCN-U içeren numunede gözlenmiştir. Seebeck katsayısı ölçümlerinde en

yüksek değer $67 \mu\text{VK}^{-1}$ ile % 40 GCN-G içeren numunede tespit edilmiştir. En yüksek güç faktörü değeri ise $17,74 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile % 40 GCN-G içeren numuneye aittir (Şekil 4.19).



Şekil 4.20 PANI-HCl, GCN-ex ve in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerinin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Şekil 4.20’ de GCN-ex ile katkılanırılan kompozitlere ait TE veriler gösterilmektedir. İletkenlik ölçümlerinde en yüksek değer $95,3 \text{ Scm}^{-1}$ ile kütlece %25 GCN-ex içeren numunede gözlenmiştir. Seebeck katsayısı ölçümlerinde en yüksek değeri $184 \mu\text{VK}^{-1}$ değeri ile kütlece %1 GCN-ex içeren numune gösterirken, en yüksek güç faktörü değeri $93,87 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile kütlece %5 GCN-ex içeren numune göstermiştir.



Şekil 4.21 PANI-HCl, GCN-ex ve in-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-IA ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin TE verileri Şekil 4.21' de verilmektedir. İletkenlik ölçümlerinde en yüksek değer $24,6 \text{ Scm}^{-1}$ ile kütlece %20 GCN-IA içeren numunede gözlenmiştir. Seebeck katsayısı ölçümlerinde en yüksek değeri $235 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ değeri ile kütlece %3 GCN-IA içeren numune gösterirken, en yüksek güç faktörü değeri $112,3 \text{ } \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile kütlece %5 GCN-IA içeren numune göstermiştir.

Katkılandırılmamış PANI-HCl ve in-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri Tablo 4.1' de topluca verilmiştir.

Tablo 4.2 Katkılandırılmamış PANI-HCl ve in-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri

Numune	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Seebeck Katsayısı (µVK ⁻¹)	Güç Faktörü (µWm ⁻¹ K ⁻²)
PANI-HCl	8	15	0,2

Tablo 4.2 Katkılandırılmamış PANI-HCl ve in-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri (devamı)

GCN-U katkılı PANI-HCl kompozitler			
% GCN-U	İletkenlik (Scm^{-1})	Seebeck Katsayısı (μVK^{-1})	Güç Faktörü ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
1	25,00	22,00	1,23
3	62,00	20,40	2,58
5	97,00	17,60	3,00
10	185,00	16,80	5,22
15	172,00	17,10	5,03
20	160,00	18,00	5,18
25	123,00	18,60	4,26
30	110,00	19,70	4,27
40	86,00	21,60	4,01
50	65,00	26,00	4,40
GCN-M katkılı PANI-HCl kompozitler			
% GCN-M	İletkenlik (Scm^{-1})	Seebeck Katsayısı (μVK^{-1})	Güç Faktörü ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
1	12,00	21,90	0,57
3	23,70	33,00	2,58
5	26,40	41,70	4,59
10	32,30	51,40	8,50
15	28,50	58,60	9,79
20	24,60	66,10	10,74
25	22,30	72,00	11,56
30	17,10	75,30	9,70
40	16,20	83,10	11,20
50	14,00	94,00	12,40
GCN-G katkılı PANI-HCl kompozitler			
% GCN-G	İletkenlik (Scm^{-1})	Seebeck Katsayısı (μVK^{-1})	Güç Faktörü ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)

Tablo 4.2 Katkılandırılmamış PANI-HCl ve in-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri (devamı)

1	32,60	52,00	8,82
3	54,00	43,40	10,17
5	79,40	36,50	10,58
10	120,00	22,90	6,30
15	100,30	24,80	6,17
20	56,20	30,01	5,10
25	48,20	33,20	5,31
30	40,01	38,40	5,90
40	39,50	67,00	17,74
50	26,1	38,00	3,77
GCN-ex katkılı PANI-HCl kompozitler			
% GCN-ex	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	26,40	184,00	89,38
3	31,50	168,00	88,90
5	34,90	164,00	93,87
10	43,30	93,00	37,45
15	48,10	86,00	35,57
20	55,10	65,40	23,57
25	95,30	61,50	36,04
30	56,50	63,90	23,10
40	48,20	86,90	36,40
50	38,20	89,10	30,32
GCN-IA katkılı PANI-HCl kompozitler			
% GCN-IA	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	18,70	153,00	43,77

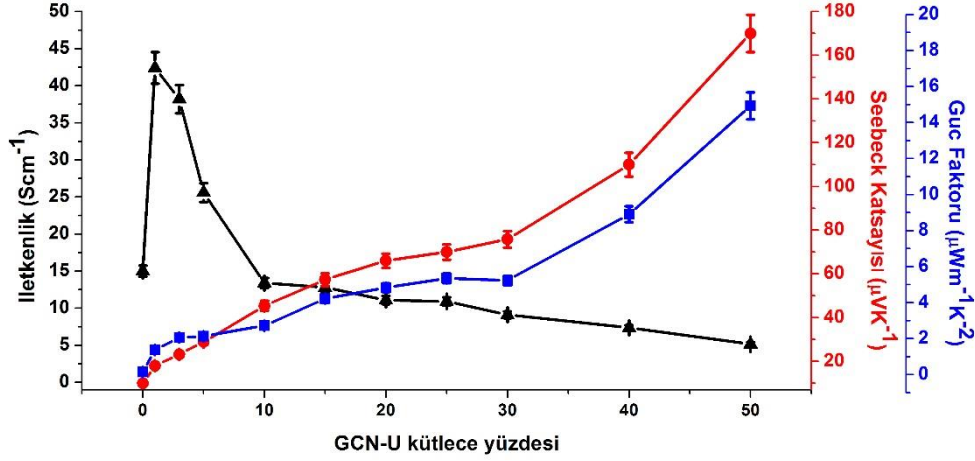
Tablo 4.2 Katkılandırılmamış PANI-HCl ve in-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri (devamı)

3	19,00	235,00	104,93
5	21,60	228,00	112,30
10	22,30	204,00	92,80
15	23,10	191,00	84,27
20	24,6	173,00	73,63
25	19,90	74,00	10,90
30	18,60	78,00	11,32
40	15,40	89,00	12,20
50	12,70	95,00	11,46

In-situ yöntemi ile hazırlanan kompozit numunelere ait TE değerler incelendiğinde özellikle güç faktörü değerlerinde belirgin bir artış elde edilmiştir. İletkenlik değerleri incelendiğinde, GCN numuneleri ile katkılandırılan tüm kompozit numunelerde, katkılandırılmamış PANI' ye oranla daha yüksek elektriksel iletkenlik değerleri elde edilmiştir. En yüksek iletkenlik değeri 185 Scm^{-1} ile kütlece %10 GCN-U içeren numunede gözlenmiştir. İletkenlik değerlerinde gözlenen bu artış, GCN katkılandırması ile UV-vis ölçümlerinde de gözlemlendiği üzere yük taşıyıcı konsantrasyonun artmasına atfedilmiştir. Bununla birlikte, en yüksek Seebeck katsayısı değeri $235 \mu\text{VK}^{-1}$ değeri ile kütlece %3 GCN-IA içeren numunede gözlenirken, en yüksek güç faktörü değerini $112,3 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile kütlece %5 GCN-IA içeren numune göstermiştir. Tüm numuneler p-tipi iletkenlerin karakteristik özelliği olan pozitif değerde Seebeck katsayısına sahiptir. Bu değer katkılandırılmamış PANI-HCl' e ait güç faktörü değerine göre 600 kattan daha fazladır. Elde edilen güç faktörü değeri Tablo 2.2' de gösterilmekte olan literatür verileri ile karşılaştırıldığında, GCN ile katkılandırma sonucu üretilen kompozitlere ait verilerin yüksek elektriksel iletkenliğe sahip karbon nanotüp katkılı PANI kompozitlere yakın değerler gösterdiği belirlenmiştir.

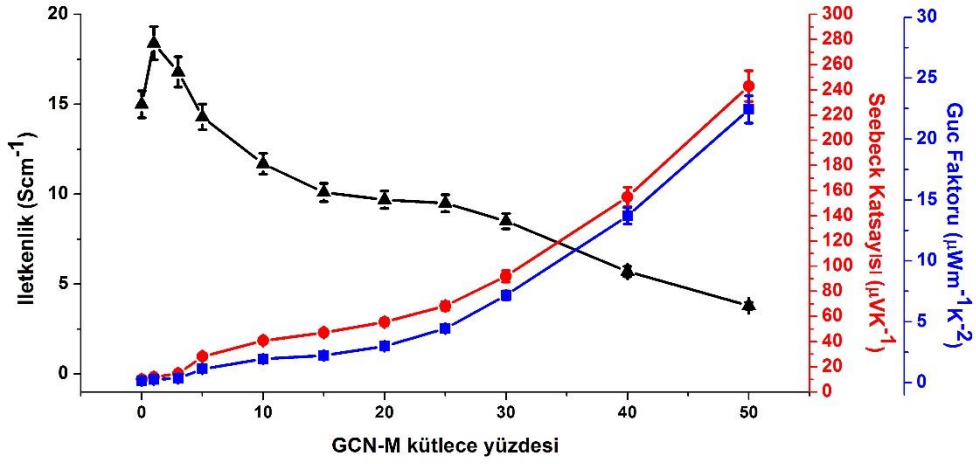
4.2.5.2 Ex-situ Yöntemi ile Üretilen Kompozitler

Katkılandırılmamış PANI-CSA' ya ait iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri sırasıyla 15 Scm^{-1} , $10 \mu\text{VK}^{-1}$, $0,15 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ dir.



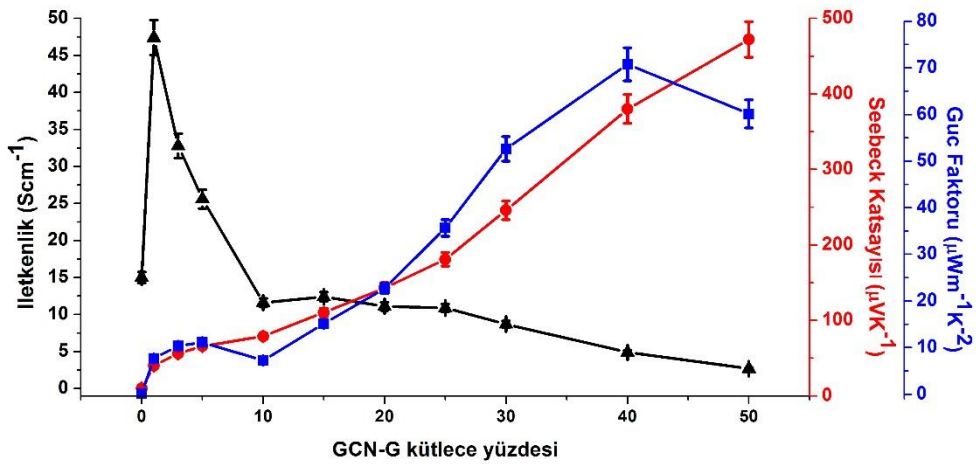
Şekil 4.22 PANI-CSA, GCN-U ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-U ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerde en yüksek iletkenlik $13,24 \text{ Scm}^{-1}$ ile kütlece % 10 GCN-U içeren numuneye aittir. En yüksek Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri $170 \mu\text{VK}^{-1}$ ve $14,93 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile % 50 GCN-U içeren numuneye aittir (Şekil 4.22).



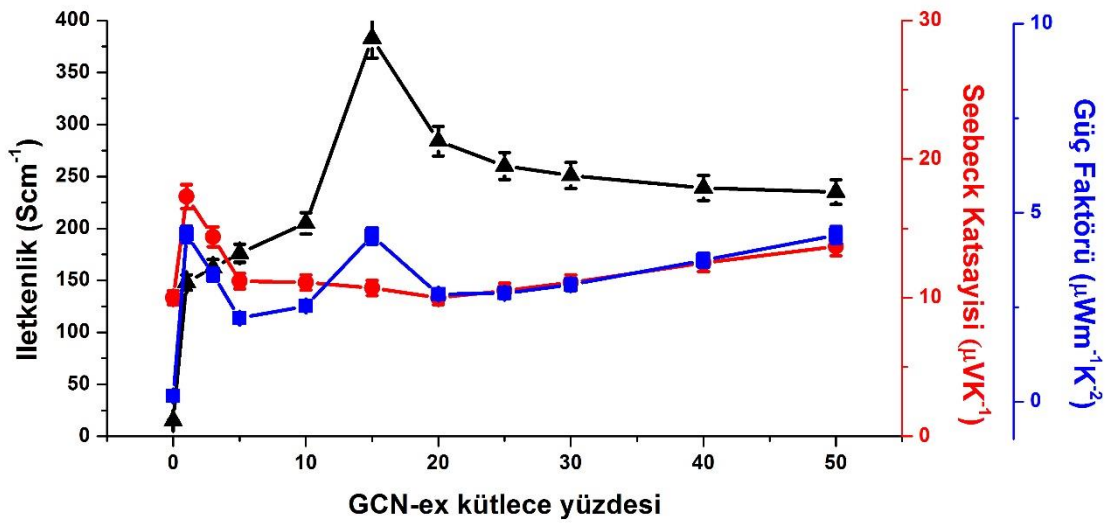
Şekil 4.23 PANI-CSA, GCN-M ve *ex-situ* yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-M ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerde en yüksek iletkenlik değeri $11,7 \text{ Scm}^{-1}$ ile % 10 GCN-M içeren numunede gözlenmiştir. En yüksek Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri $243 \mu\text{VK}^{-1}$ ve $22,44 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile % 50 GCN-M içeren numuneye aittir (Şekil 4.23).



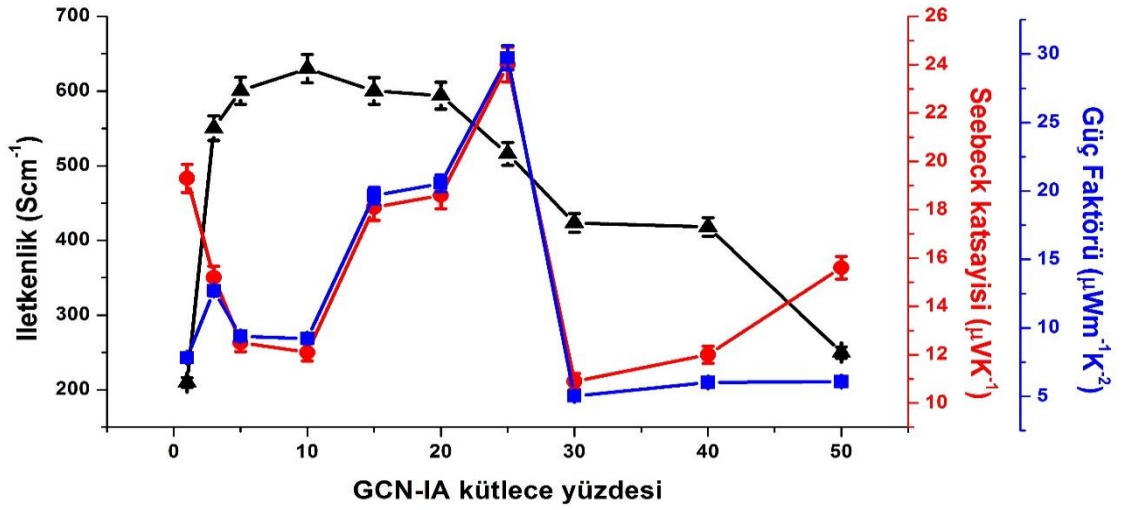
Şekil 4.24 PANI-CSA, GCN-G ve *ex-situ* yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-G ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE veriler Şekil 4.24’ te gösterilmektedir. En yüksek iletkenlik değeri $11,6 \text{ Scm}^{-1}$ ile % 10 GCN-G içeren numunede gözlenmiştir. Seebeck katsayısı ölçümlerinde en yüksek değer $472 \mu\text{VK}^{-1}$ ile % 50 GCN-G içeren numunede tespit edilmiştir. Kütlece % 40 GCN-G içeren numune $70,75 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile en yüksek güç faktörü değerine sahiptir.



Şekil 4.25 PANI-CSA, GCN-ex ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Şekil 4.25’ te GCN-ex ile katkılandırılan kompozitlere ait TE veriler gösterilmektedir. İletkenlik ölçümlerinde en yüksek değer 383 Scm^{-1} ile kütlece % 15 GCN-ex içeren numunede gözlenmiştir. Seebeck katsayısı ölçümlerinde en yüksek değeri $17,3 \mu\text{VK}^{-1}$ değeri ile kütlece % 1 GCN-ex içeren numune gösterirken, en yüksek güç faktörü değeri $4,43 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile kütlece % 1 GCN-ex içeren numune göstermiştir.



Şekil 4.26 PANI-CSA, GCN-IA ve ex-situ yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Şekil 4.26'da GCN-IA ile katkılanmış kompozitlere ait termoelektrik veriler gösterilmektedir. İletkenlik ölçümlerinde en yüksek değer 630 Scm^{-1} ile kütlece % 10 GCN-IA içeren numunede gözlemlenmiştir. Seebeck katsayısı ölçümlerinde en yüksek değeri $24 \mu\text{VK}^{-1}$ değeri ile kütlece %25 GCN-ex içeren numune gösterirken, en yüksek güç faktörü değeri $29,72 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile kütlece % 25 GCN-ex içeren numune göstermiştir.

Katkılandırılmamış PANI-CSA ve ex-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılanarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri Tablo 4.2' de topluca verilmiştir.

Tablo 4.3 Katkılanılmamış PANI-CSA ve ex-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılanarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri

Numune	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Seebeck Katsayısı (µVK ⁻¹)	Güç Faktörü (µWm ⁻¹ K ⁻²)
PANI-CSA	15	10	0,15
GCN-U katkılı PANI-CSA kompozitler			
% GCN-U	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Seebeck Katsayısı (µVK ⁻¹)	Güç Faktörü (µWm ⁻¹ K ⁻²)
1	42,4	18	1,37

Tablo 4.3 Katkılandırılmamış PANI-CSA ve ex-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri (devamı)

3	38,2	23,2	2,06
5	25,6	28,9	2,14
10	13,24	45,4	2,73
15	12,8	57,4	4,22
20	11,1	66	4,84
25	10,92	70	5,35
30	9,12	75,8	5,24
40	7,36	110	8,91
50	5,17	170	14,93
GCN-M katkıli PANI-CSA kompozitler			
% GCN-M	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	18,40	12,00	0,26
3	16,80	14,60	0,36
5	14,30	28,20	1,14
10	11,70	40,80	1,95
15	10,10	47,10	2,24
20	9,70	55,6	2,99
25	9,50	68,40	4,44
30	8,50	91,90	7,18
40	5,70	155,00	13,70
50	3,80	243,00	22,44
GCN-G katkıli PANI-CSA kompozitler			
% GCN-G	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	47,40	40,30	7,70
3	32,80	56,20	10,36
5	25,60	65,90	11,12
10	11,60	79,00	7,24
15	12,40	110,60	15,17

Tablo 4.3 Katkılandırılmamış PANI-CSA ve ex-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri

20	11,10	143,00	22,70
25	10,90	180,90	35,67
30	8,70	246,00	52,65
40	4,90	380,00	70,75
50	2,70	472,00	60,16
GCN-ex katkılı PANI-CSA kompozitler			
% GCN-ex	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	148,00	17,30	4,43
3	162,00	14,40	3,36
5	176,00	11,20	2,21
10	205,00	11,10	2,53
15	383,00	10,70	4,40
20	284,00	10,00	2,84
25	260,00	10,50	2,87
30	251,00	11,10	3,10
40	239,00	12,50	3,73
50	235,00	13,70	4,41
GCN-IA katkılı PANI-CSA kompozitler			
% GCN-IA	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	210,00	19,30	7,82
3	550,5	15,20	12,72
5	600,51	12,50	9,40
10	630,00	12,10	9,22
15	600,20	18,10	19,66
20	594,00	18,60	20,55
25	516,00	24,00	29,72
30	423,51	10,90	5,03
40	418,00	12,00	6,02

Tablo 4.3 Katkılandırılmamış PANI-CSA ve ex-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri (devamı)

50	250,00	15,60	6,10
----	--------	-------	------

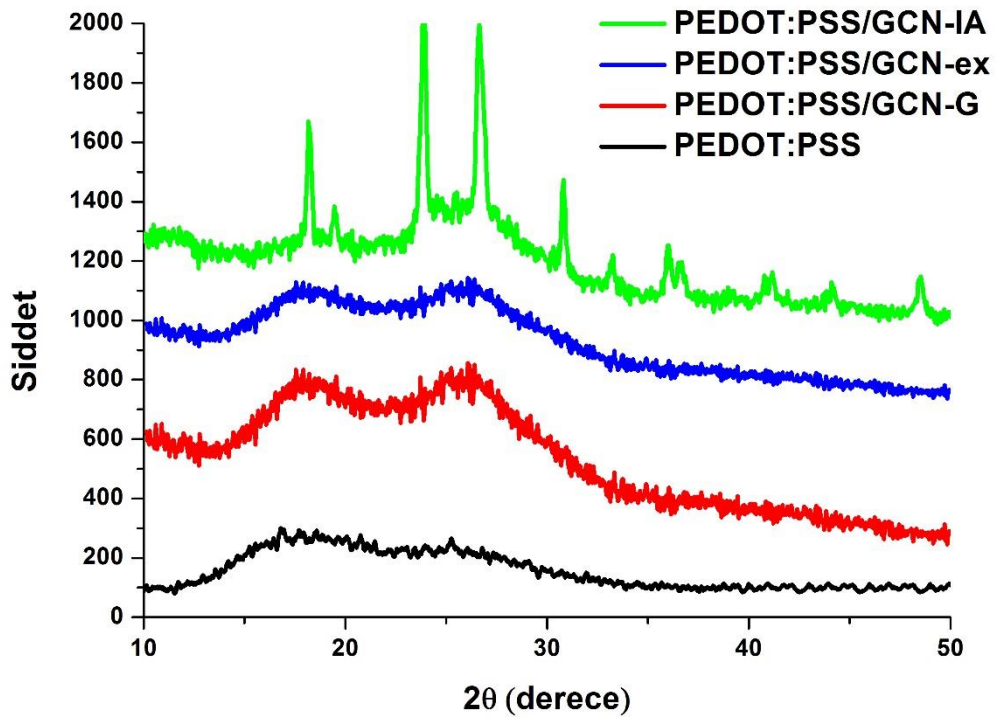
Ex-situ yöntemi ile üretilen kompozitlere ait TE verileri değerlendirildiğinde, en yüksek iletkenlik değeri 630 Scm^{-1} ile kütlece % 10 GCN-IA içeren numunede belirlenmiştir. UV-vis analizlerinde de gözlemlendiği üzere, özellikle GCN-ex ve GCN-IA ile katkılandırılan kompozit numunelere ait spektrumlarda yakın-IR bölgeye doğru artan şiddette yük taşıyıcı kuyruk gözlenmiştir. Bu durum, artan yük taşıyıcı konsantrasyonuna karşılık gelmekte olup, elektriksel iletkenlikteki artışın nedenlerinden biri olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, katmanlarına ayrılmış GCN numunelerinin daha yüksek yüzey alanına sahip olması sayesinde, polimer ile daha etkili bir etkileşime olanak sağlayarak, elektrostatik etkileşimin etkisinin artmasına yol açtığı düşünülmektedir. GCN-IA ile katkılandırılan numunelerde en yüksek iletkenliğin elde edilmesi, GCN yüzeyinde bulunan itakonik asitin PANI-CSA üzerinde ikincil bir dopant özelliği göstermesine atfedilebilir. Seebeck katsayısı değeri $472 \mu\text{VK}^{-1}$ ile % 50 GCN-G içeren numunede ve $70,75 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile % 40 GCN-G içeren numunelerde gözlenmiştir. Elde edilen güç faktörü değerinin katkılandırılmamış PANI-CSA' ya oranla yaklaşık 500 kat daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. CSA ile doplama sonucunda PANI' nin iletkenlik değerinde yaklaşık olarak 2 kata kadar artış gözlenmiştir. Tüm kompozitler *p-tipi* iletkenlere karşılık gelen pozitif Seebeck katsayısı değerlerine sahiptir. *Ex-situ* yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde Seebeck katsayısının artan GCN miktarı ile arttığı gözlenmiştir. Bu durum, GCN katkılandırılması ile kompozit yapısındaki yük taşıyıcı hareketliliğinin artması ile açıklanabilmektedir. Elde edilen veriler Tablo 2.2' de yer alan literatür değerleri ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada sentezlenen kompozit numunelerin iletkenlik değerleri açısından karbon nanotüp katkılı PANI kompozitler ile, güç faktörü değerleri açısından ise grafen katkılı PANI kompozitler ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

4.3 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlerin Karakterizasyonu

4.3.1 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlere ait XRD Analizi

Sonuçları

Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve kompozit numunelere ait XRD spektrumları Şekil 4.27’ de gösterilmektedir. Katkılandırılmamış PEDOT:PSS’ ye ait spektrumda amorf yapıyı gösteren 16.8° ve 25.2°’de karakteristik geniş pikler gözlenmiştir [187].



Şekil 4.27 Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN-G, GCN-ex ve GCN-IA ile katkılandırılan kompozit numunelere ait XRD spektrumları

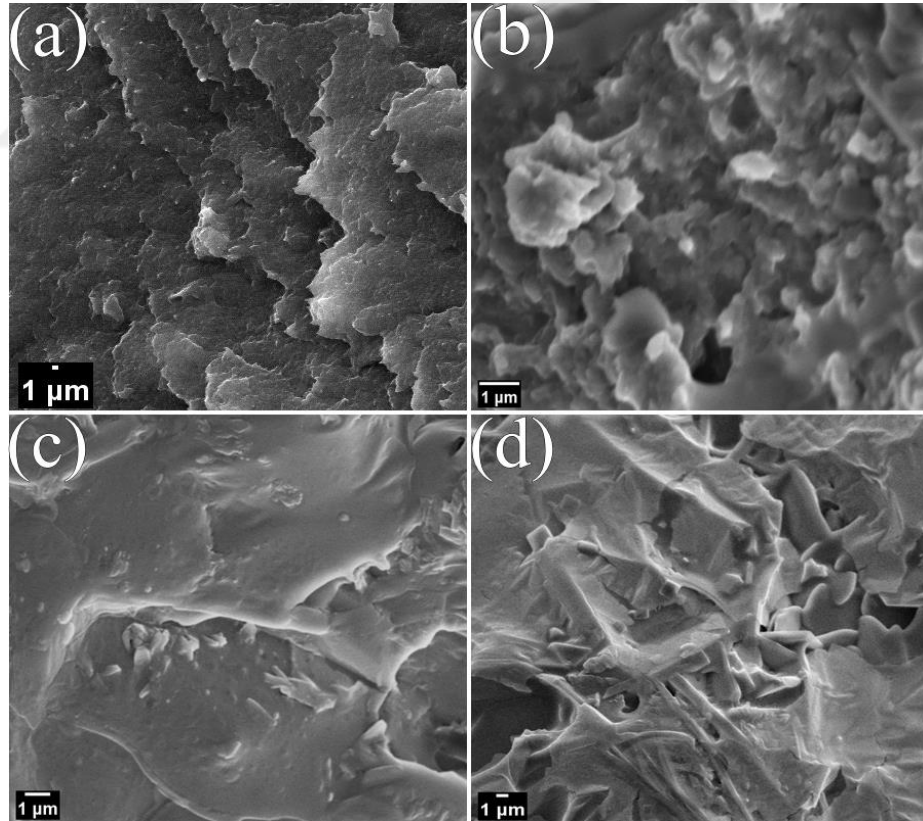
GCN-G ve GCN-ex ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerde katkılandırılmamış PEDOT:PSS’ ye ait spektruma benzer spektrumların gözlenmesi, kompozit yapı içerisinde homojen şekilde dağılmış olan GCN partiküllerinin PEDOT:PSS tarafından tamamen kaplanmış olmasına atfedilmiştir. Bununla birlikte, GCN-IA ile katkılandırılan kompozite ait spektrumda gözlenen keskin pikler, katkılandırma sonucu PEDOT:PSS’ ye ait amorf yapının değişerek kristalin özellik gösterdiğini kanıtlamaktadır. Kompozit

yapısında gözlenen pikler, itakonik asite ait literatür verileri ile uyumluluk göstermektedir ((ICDD: 00-038-1509)) [188].

4.3.2 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlere ait SEM Analizi

Sonuçları

Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.28’ de gösterilmiştir. Katkılandırılmamış PEDOT:PSS’ e ait SEM görüntüsünde pürüzlü bir yüzey gözlenmiştir (Şekil 4.28a). GCN-G ile katkılandırılan kompozite ait görüntüde GCN-G’ ye ait grafit benzeri istiflenmiş yapının yanısıra kompozit içerisinde dağılmış olan tanecikler gözlenmiştir (Şekil 4.28b). GCN-ex ile katkılandırılmış olan kompozite ait SEM görüntüsünde tekli katman halinde kompozit yapısı içerisinde dağılmış olan tanecikler gözlenmiştir (Şekil 4.28c). Bununla birlikte, GCN-IA ile katkılandırılmış kompozitte de GCN-ex ile katkılandırılmış kompozite benzer şekilde tekli katmanlar halinde dağılmış partiküller gözlenmiştir (Şekil 4.28d).

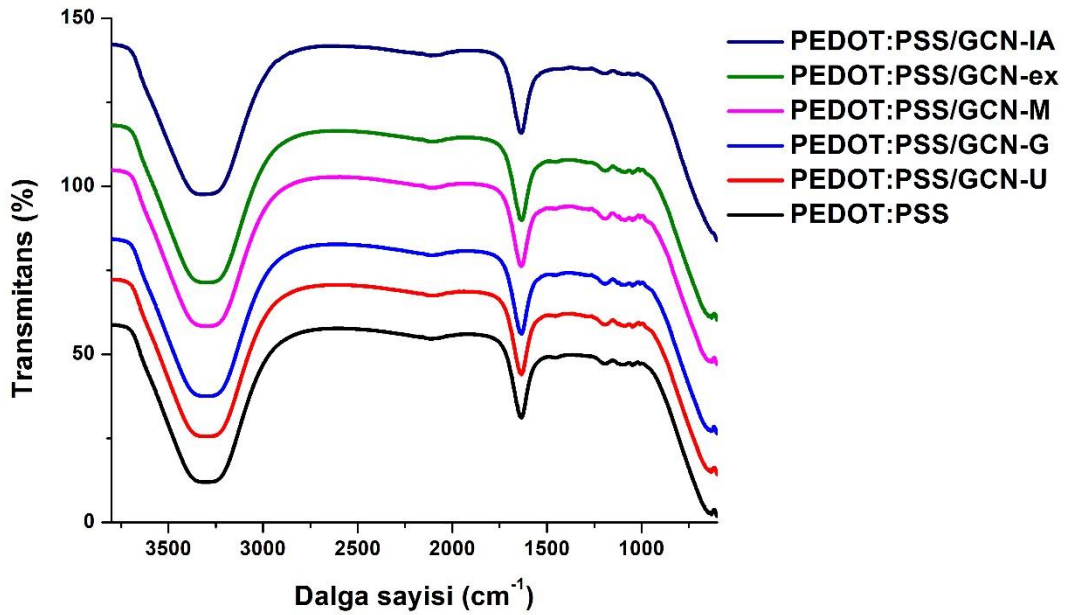


Şekil 4.28 Katkılandırılmamış PEDOT:PSS (a), PEDOT:PSS/GCN-G (b), PEDOT:PSS/GCN-ex (c) ve PEDOT:PSS/GCN-IA (d) numunelerine ait SEM görüntüleri

4.3.3 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlere ait FTIR-ATR Analizi

Sonuçları

Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN numuneleri ile katkılandırılan kompozitlere ait FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.29’ da gösterilmektedir. Katkılandırılmamış PEDOT:PSS’ ye ait spektrumda 1634 cm^{-1} ’deki tepe, fenil yan grubunun C=C gerilmesi ile ilgilidir. Ayrıca, 1455 cm^{-1} , 1195 cm^{-1} , 1101 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} ve 630 cm^{-1} ’deki pikler sırasıyla C=C, C-C, SO_3H , C-O ve C-S gerilmelerine karşılık gelmektedir [189, 190]. Kompozitlere ait spektrumlarda, katkılandırılmamış PEDOT:PSS’ ye benzer piklerin gözlenmesi, GCN partiküllerinin tamamen PEDOT:PSS ile kaplanmasına atfedilmiştir. Ek olarak, bazı tepe noktalarının daha düşük dalga boylarına hafif kayması, elektronik konjugasyondaki artışa bağlanabilir.



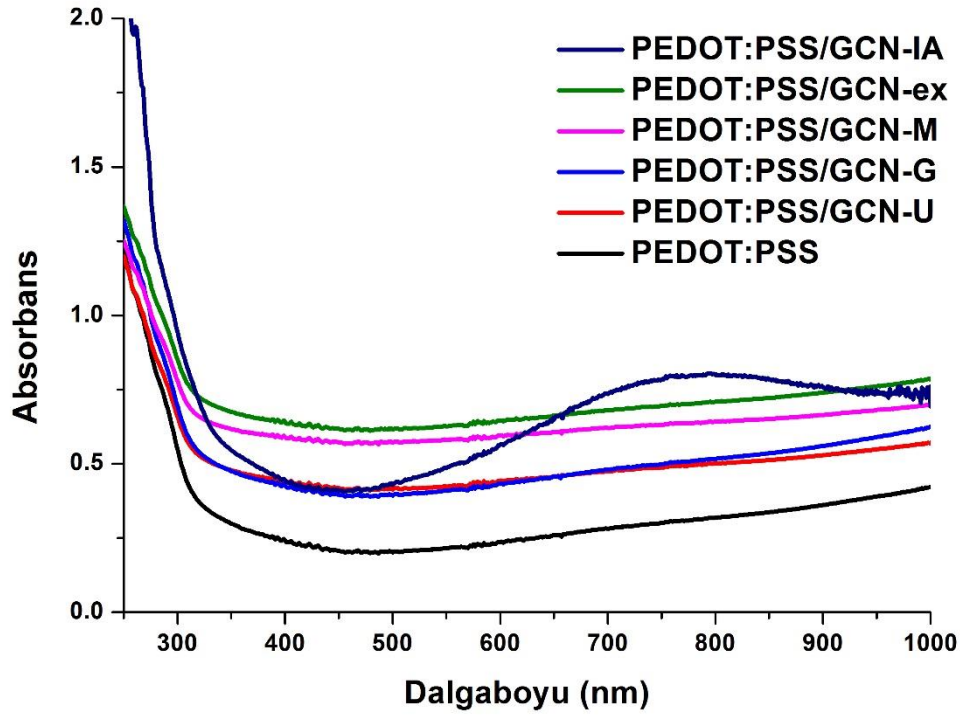
Şekil 4.29 Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN numuneleri ile katkılandırılan kompozitlere ait FTIR-ATR spektrumları

4.3.4 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlere ait UV-vis Analizi

Sonuçları

Ölçüm için hazırlanan tüm numunelerin konsantrasyonları aynı olacak şekilde ayarlanmıştır. Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve kompozitlere ait UV-vis spektrumları Şekil 4.30’ da gösterilmektedir. IR bölgeye doğru uzanan kuyruklar, polimer yapısındaki yük taşıyıcılara ait olup, metalik iletkenlik gösteren malzemelerin ortak özelliğidir [191]. Farklı dalga boylarında, PEDOT'un farklı durumları, yani nötr, polaron ve bipolaron durumları gözlemlenebilir. Nötr durum tipik olarak 400 ve 600 nm arasında gözlenirken,

polaron ve bipolaron durumları sırasıyla 900 ve 1200 nm'de bulunur [192]. Spektrumlarından, GCN-IA ile katkılanırılan kompozite ait numunede polaron geçişine karşılık gelen geniş bir pik gözlenmiştir. Bununla birlikte, diğer kompozit numunelerin 1200 nm civarında bir tepe noktasına sahip olma eğiliminde olduğu gözlemlendi. Ayrıca, GCN-ex ile katkılanırılan kompozitin daha yoğun tepe noktası, katmanlarına ayrılmış GCN partiküllerinin katkısının bipolaron oluşumunu indüklediğini göstermektedir.

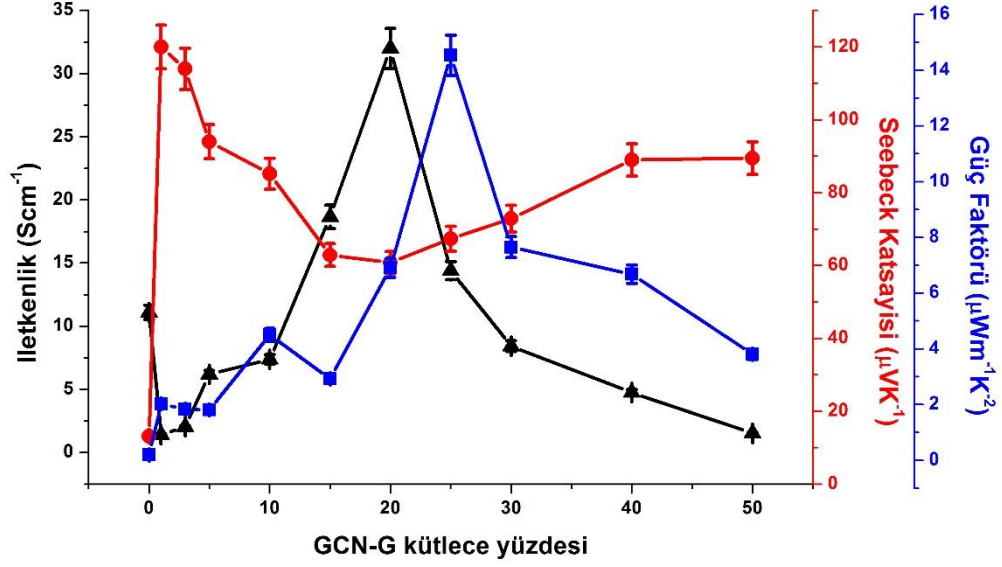


şekil 4.30 Katkılanırılmamış PEDOT:PSS ve GCN numuneleri ile katkılanırılan kompozitlere ait UV-vis spektrumları

4.3.5 PEDOT:PSS ve PEDOT:PSS Matrisli Kompozitlere ait Termoelektrik Analiz Sonuçları

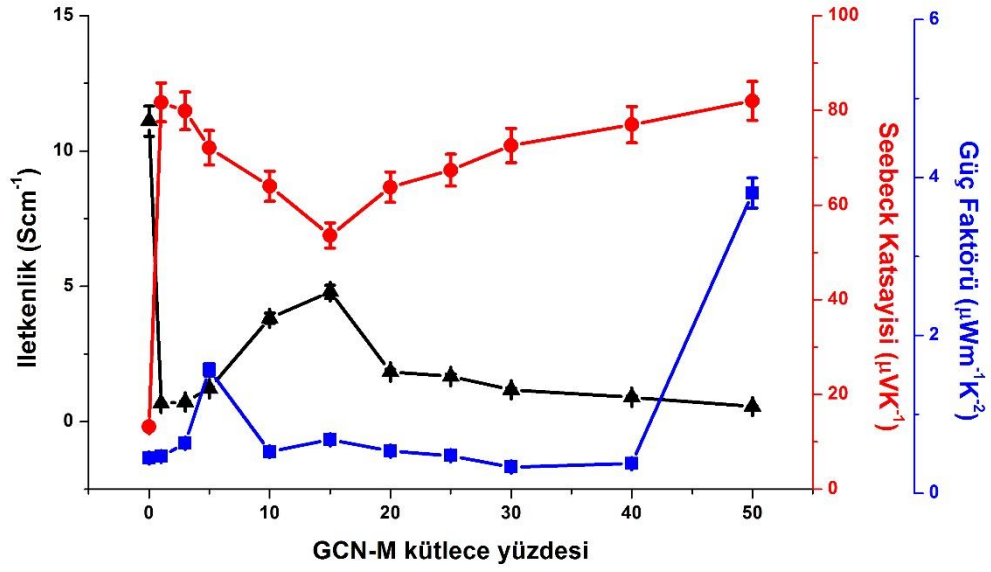
şekil 4.31' de katkılanırılmamış PEDOT:PSS ve GCN-G ile katkılanırılan kompozitlerden üretilen filmlere ait TE değerleri gösterilmektedir. Katkılanırılmamış PEDOT:PSS' ye ait iletkenlik, Seebeck katsayısı ve g faktörü değerleri sırasıyla $11,1 \text{ Scm}^{-1}$, $13,2 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ ve $0,19 \text{ } \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ dir. GCN-G ile katkılanırılan kompozitlere ait iletkenlik değerleri incelendiğinde, en yüksek değer $18,67 \text{ Scm}^{-1}$ ile ktlice % 15 GCN-G içeren numunede tespit edilmiştir. Seebeck katsayısı değerlerinde en yüksek değer 120

μVK^{-1} ile kütlece % 1 GCN-G içeren numunede gözlenirken, en yüksek güç faktörü değeri $14,54 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile % 25 GCN-G içeren numunede tespit edilmiştir.



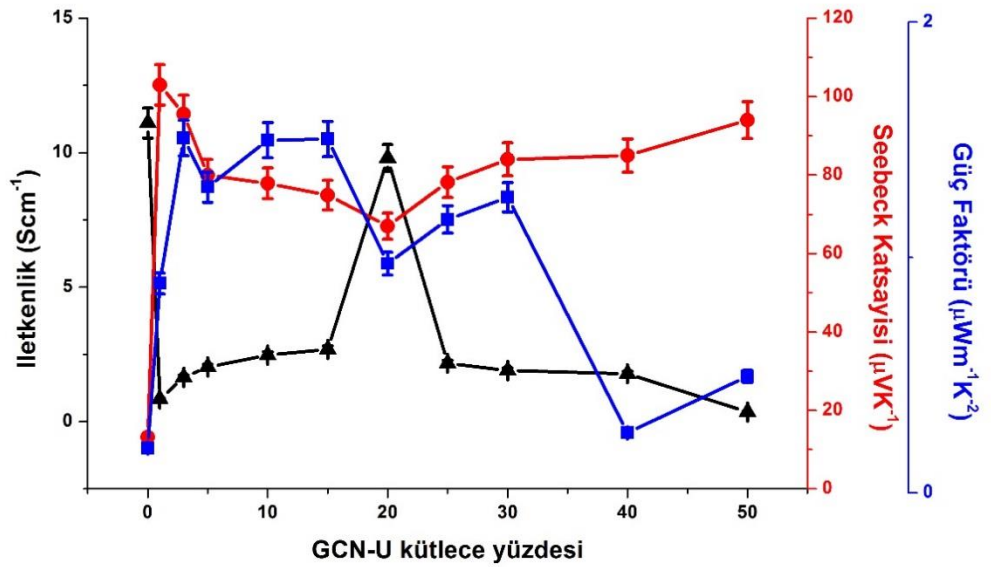
Şekil 4.31 PEDOT:PSS ve GCN-G ile katkılandırılan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-M ile katkılandırılan kompozitlerden üretilen filmlere ait TE değerleri Şekil 4.32’ de gösterilmektedir. En yüksek iletkenlik değeri $4,8 \text{ Scm}^{-1}$ ile kütlece % 15 GCN-M içeren numunede tespit edilmiştir. Seebeck katsayısı değerlerinde en yüksek değer $82 \mu\text{VK}^{-1}$ ile kütlece % 50 GCN-M içeren numunede gözlenirken, en yüksek güç faktörü değeri $3,8 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile % 50 GCN-M içeren numunede tespit edilmiştir.



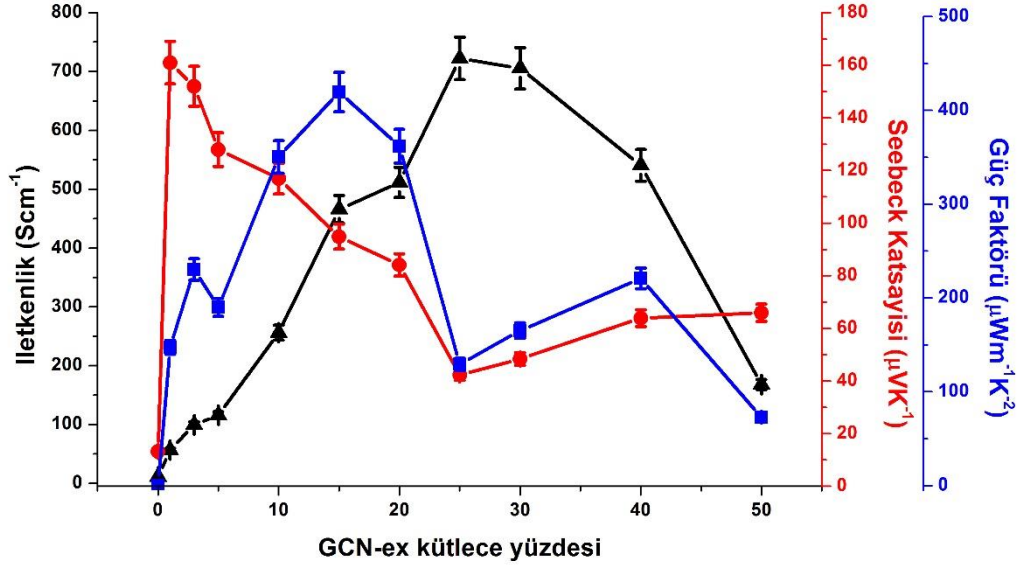
Şekil 4.32 PEDOT:PSS ve GCN-M ile katkılandırılan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-U ile katkılandırılan kompozitlerden üretilen filmlere ait TE değerleri Şekil 4.33’te gösterilmektedir. En yüksek iletkenlik değeri 9,81 Scm⁻¹ ile küttelece % 20 GCN-U içeren numunede tespit edilmiştir. Seebeck katsayısı değerlerinde en yüksek değer 103 μVK⁻¹ ile küttelece % 1 GCN-U içeren numunede gözlenirken, en yüksek güç faktörü değeri 1,51 μWm⁻¹K⁻² ile % 3 GCN-U içeren numunede tespit edilmiştir.



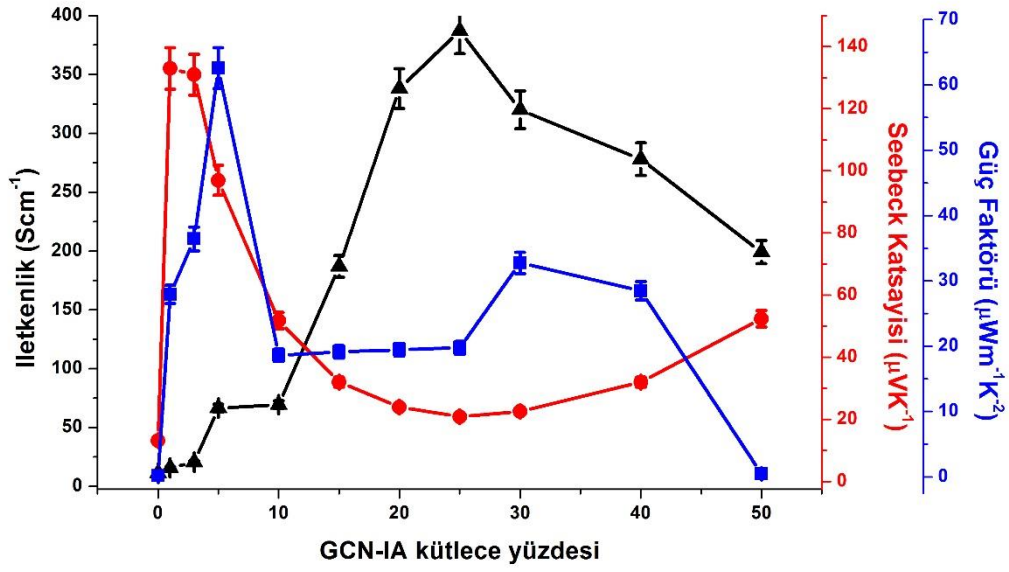
Şekil 4.33 PEDOT:PSS ve GCN-U ile katkılandırılan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-ex ile katkılandırılan kompozitlerden üretilen filmlere ait TE değerleri Şekil 4.34’te gösterilmektedir. En yüksek iletkenlik değeri $722,15 \text{ Scm}^{-1}$ ile kütlece % 25 GCN-ex içeren numunede tespit edilmiştir. Seebeck katsayısı değerlerinde en yüksek değer $161 \mu\text{VK}^{-1}$ ile kütlece % 1 GCN-ex içeren numunede gözlenirken, en yüksek güç faktörü değeri $419,7 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile % 15 GCN-ex içeren numunede tespit edilmiştir.



Şekil 4.34 PEDOT:PSS ve GCN-ex ile katkılandırılan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-IA ile katkılandırılan kompozitlerden üretilen filmlere ait TE değerleri Şekil 4.35’te gösterilmektedir. En yüksek iletkenlik değeri 387 Scm^{-1} ile kütlece % 25 GCN-IA içeren numunede tespit edilmiştir. Seebeck katsayısı değerlerinde en yüksek değer $133 \mu\text{VK}^{-1}$ ile kütlece % 1 GCN-IA içeren numunede gözlenirken, en yüksek güç faktörü değeri $62,57 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile % 5 GCN-IA içeren numunede tespit edilmiştir.



Şekil 4.35 PEDOT:PSS ve GCN-IA ile katkılandırılan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri Tablo 4.4' te topluca verilmiştir.

Tablo 4.4 Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri

Numune	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK ⁻¹)	Güç Faktörü (μWm ⁻¹ K ⁻²)
PEDOT:PSS	11,10	13,20	0,19
GCN-U katkılı PEDOT:PSS kompozitler			
% GCN-U	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK ⁻¹)	Güç Faktörü (μWm ⁻¹ K ⁻²)
1	0,67	81,70	0,45
3	0,73	79,90	0,47
5	1,22	72,10	0,63
10	3,82	64,00	1,56
15	4,80	53,60	0,53
20	1,84	63,80	0,68
25	1,67	67,40	0,54

Tablo 4.4 Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri (devamı)

30	1,18	72,60	0,47
40	0,90	77,00	0,33
50	0,56	82,00	0,38
GCN-M katkı PEDOT:PSS kompozitler			
% GCN-M	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	0,84	103,00	0,89
3	1,65	95,60	1,51
5	2,03	80,00	1,30
10	2,47	77,90	1,49
15	2,68	74,90	1,50
20	9,81	67,00	0,97
25	2,17	78,20	1,16
30	1,90	84,00	1,25
40	1,78	85,00	0,25
50	0,35	94,00	0,49
GCN-G katkı PEDOT:PSS kompozitler			
% GCN-G	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	2,05	120,00	2,03
3	6,20	114,00	1,83
5	7,38	94,00	1,81
10	18,67	85,20	4,50
15	32,00	62,90	2,92
20	14,40	60,80	6,90
25	8,43	67,40	14,53
30	4,75	72,90	7,65
40	1,53	89,00	6,68
50	2,05	89,50	3,80
GCN-ex katkı PEDOT:PSS kompozitler			

Tablo 4.4 Katkılandırılmamış PEDOT:PSS ve GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri (devamı)

% GCN-ex	İletkenlik (Scm^{-1})	Seebeck Katsayısı (μVK^{-1})	Güç Faktörü ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
1	56,80	161,00	147,23
3	99,70	152,00	230,35
5	116,00	128,00	190,10
10	256,00	117,00	350,40
15	466,00	94,9,00	419,70
20	511,70	84,1,00	361,90
25	722,15	42,3,00	129,20
30	705,50	48,4,00	165,30
40	540,56	63,9,00	220,70
50	168,00	65,9,00	72,90
GCN-IA katkılı PEDOT:PSS kompozitler			
% GCN-IA	İletkenlik (Scm^{-1})	Seebeck Katsayısı (μVK^{-1})	Güç Faktörü ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
1	15,80	133,00	27,95
3	20,60	131,00	36,44
5	66,50	97,00	62,57
10	69,40	51,80	18,62
15	187,00	32,00	19,15
20	338,00	24,00	19,47
25	387,00	20,90	19,77
30	320,00	22,60	32,77
40	278,00	32,00	28,48
50	199,00	52,40	0,49

PEDOT:PSS matrisli kompozitlere ait veriler değerlendirildiğinde, en yüksek iletkenlik değeri $722,15 \text{ Scm}^{-1}$ ile kütlege % 25 GCN-ex içeren numunede, Seebeck katsayısı değeri $161 \mu\text{VK}^{-1}$ ile kütlege %1 GCN-ex içeren numunede ve en yüksek güç faktörü değeri $419,7 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile % 3 GCN-ex içeren numunede gözlenmiştir. Elde edilen güç faktörü değerinin katkılandırılmamış PEDOT:PSS' ye oranla yaklaşık 2200 kat daha yüksek

olduğu sonucuna varılmıştır. İletkenlik değerleri incelendiğinde, GCN-ex ile katkılanırılan kompozit numunelerin diğler numunelere oranla oldukça yüksek elektriksel iletkenlik değlerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. GCN-ex ile katkılanırılan kompozit numunelerde kütlece % 20 GCN-ex'e ulaşana kadar iletkenlikteki artış, hidrofilik PSS'nin bir kısmının GCN-ex tarafından adsorpsiyonuna bağlanabilir. Nitekim, yalıtkan PSS'nin bir kısmının ekstraksiyon yoluyla uzaklaştırılmasıyla PEDOT:PSS'nin iletkenliğinin arttığı bilinmektedir [112, 193]. Ancak iletkenliği PEDOT:PSS' ye oranla düşük olan GCN-ex' in daha fazla eklenmesi PEDOT'un iletkenliğini hızla azaltır. Muhtemelen, üst üste binen GCN-ex katmanları, PEDOT:PSS'nin ardışık iletken yapısına zarar verir [194]. Böylece, GCN-ex ile katkılanırılmış kompozitler, diğler numunelere kıyasla üstün iletkenlik göstermiştir. Bu üstünlük, GCN-ex' in yüzey alanının geliştirilmesine bağlanabilir. Nitekim partikül boyutu ne kadar küçük olursa, PSS adsorpsiyonu arttıkça iletkenlik de o kadar artmaktadır.

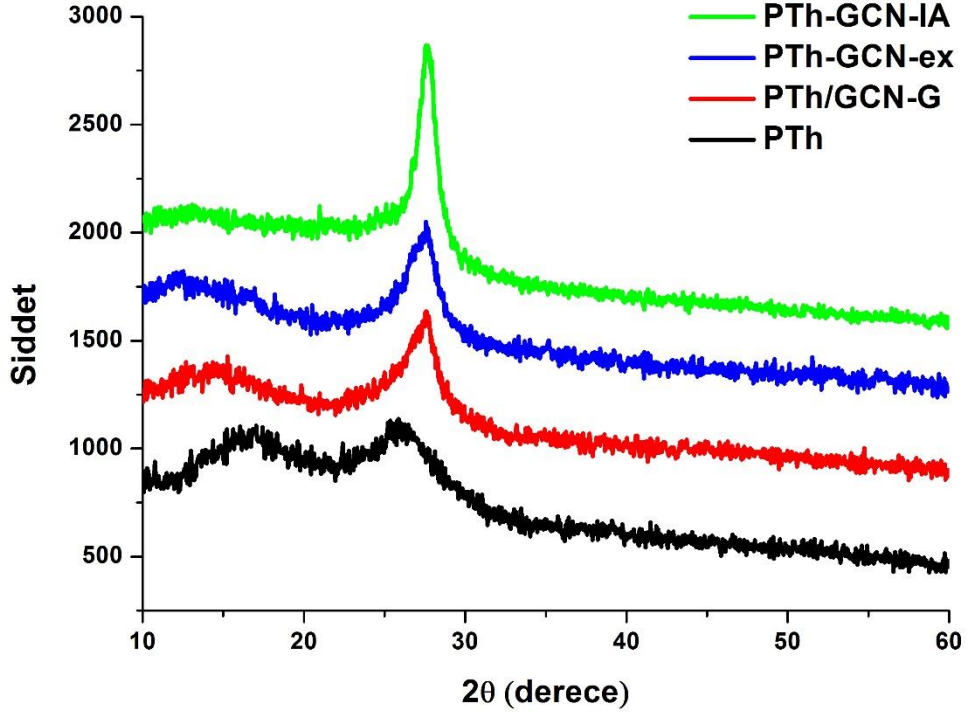
Seebeck katsayısındaki artış ise, PEDOT'un yük taşıyıcıları için bir enerji bariyeri oluşturan GCN-ex nanoparçacıklarına atfedilmiştir. Düşük enerjili yük taşıyıcılar bu enerji bariyeri nedeniyle yollarına devam edemezler yani filtrelenirler [195]. Böylece, enerji filtreleme, düşük enerjili yük taşıyıcılarını bloke ederek ortalama enerjiyi ve Seebeck katsayısını artırır. Nanopartiküllerin artan ilavesiyle, nanopartiküllerin boyutu ve yüzey kalitesi değıştiğinden, adsorbe edilen PSS nedeniyle enerji filtrelemenin verimliliği düşebilir. Spesifik olarak, tanecik boyutunun Seebeck katsayısındaki değışiklikler üzerinde önemli bir etkisi vardır. Tane boyutu küçüldükçe, tane sınırındaki yük taşıyıcıların enerji filtrelemesi güçlenerek Seebeck katsayısında artışa neden olur [196]. Sentezlenen kompozit numunelerin güç faktörü değlerleri Tablo 2.3' teki literatür verileri ile karşılaştırıldığında, literatüde rapor edilen PEDOT:PSS esaslı kompozitlere göre daha yüksek güç faktörü değeri elde edildiğı belirlenmiştir.

4.4 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlerin Karakterizasyonu

4.4.1 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlere ait XRD Analizi Sonuçları

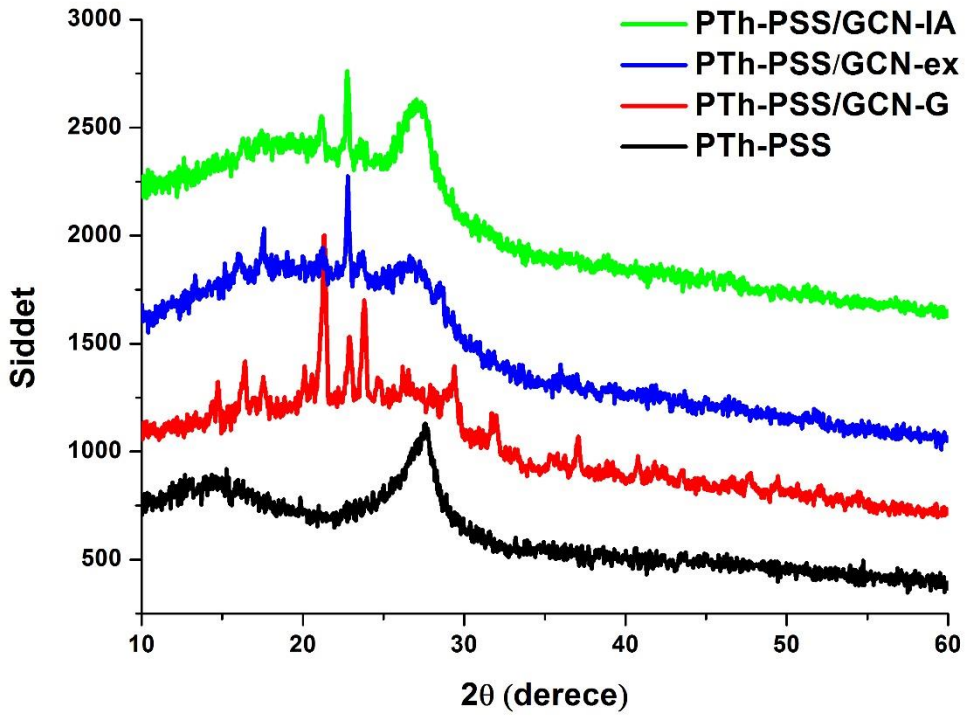
Katkılanırılmamış PTh ve in-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılanırılarak hazırlanan kompozitlere ait XRD spektrumları Şekil 4. 36' da gösterilmektedir. Katkılanırılmamış PTh' e ait spektrumda 16.8° ve 25.9° değlerlerinde gözlenen geniş tepe gözlenmiştir. Bu tepeler, iletken özellik gösteren PTh zincirlerine atfedilmektedir [197]. Kompozitlere ait spektrumlarda ise 27.52° değlerinde gözlenen pikler, GCN

tabakalarına ait grafitik düzenlenmeye karşılık gelmekte olup, kompozit yapısı içerisindeki GCN varlığını ispatlamaktadır.



Şekil 4.36 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait XRD spektrumları

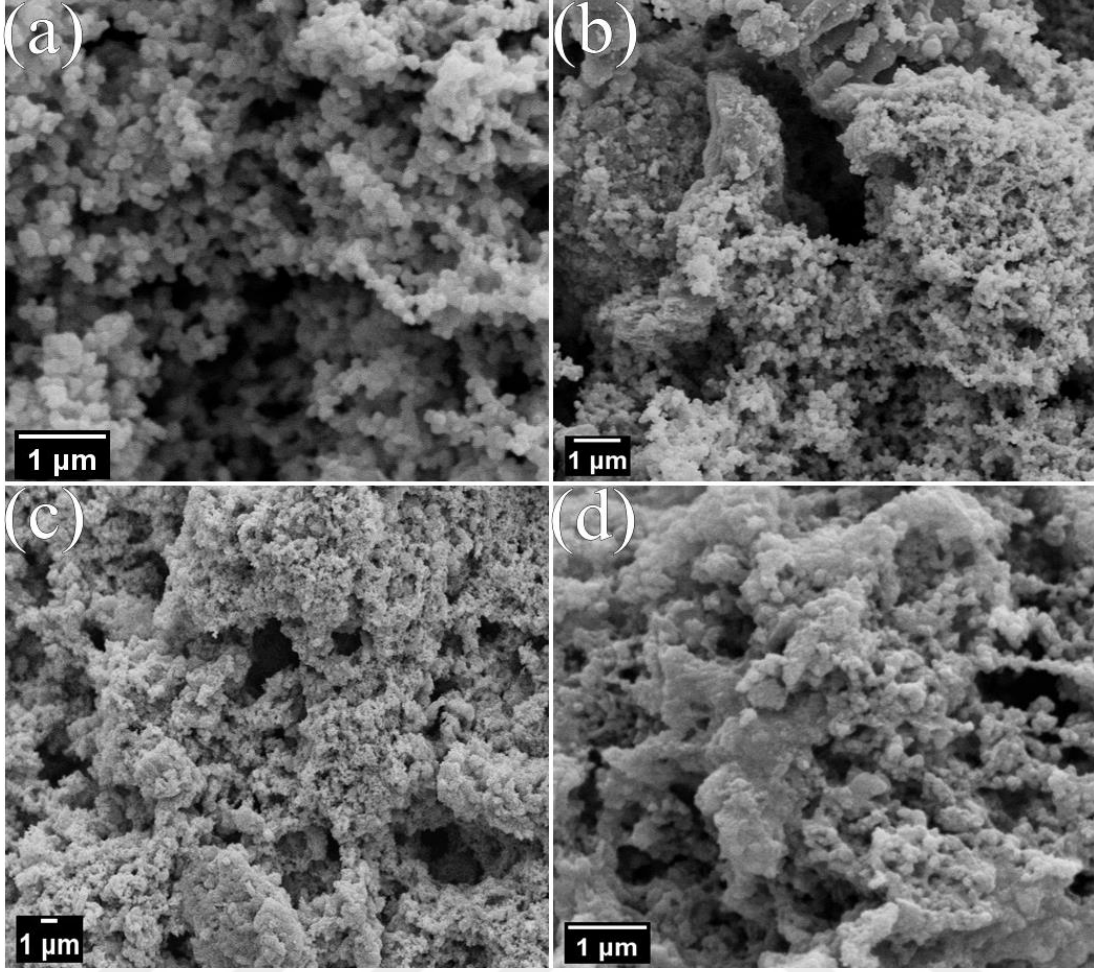
Katkılandırılmamış PTh:PSS ve *ex-situ* yöntemle GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait XRD spektrumları Şekil 4.37' de gösterilmektedir.



Şekil 4.37 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait XRD spektrumları

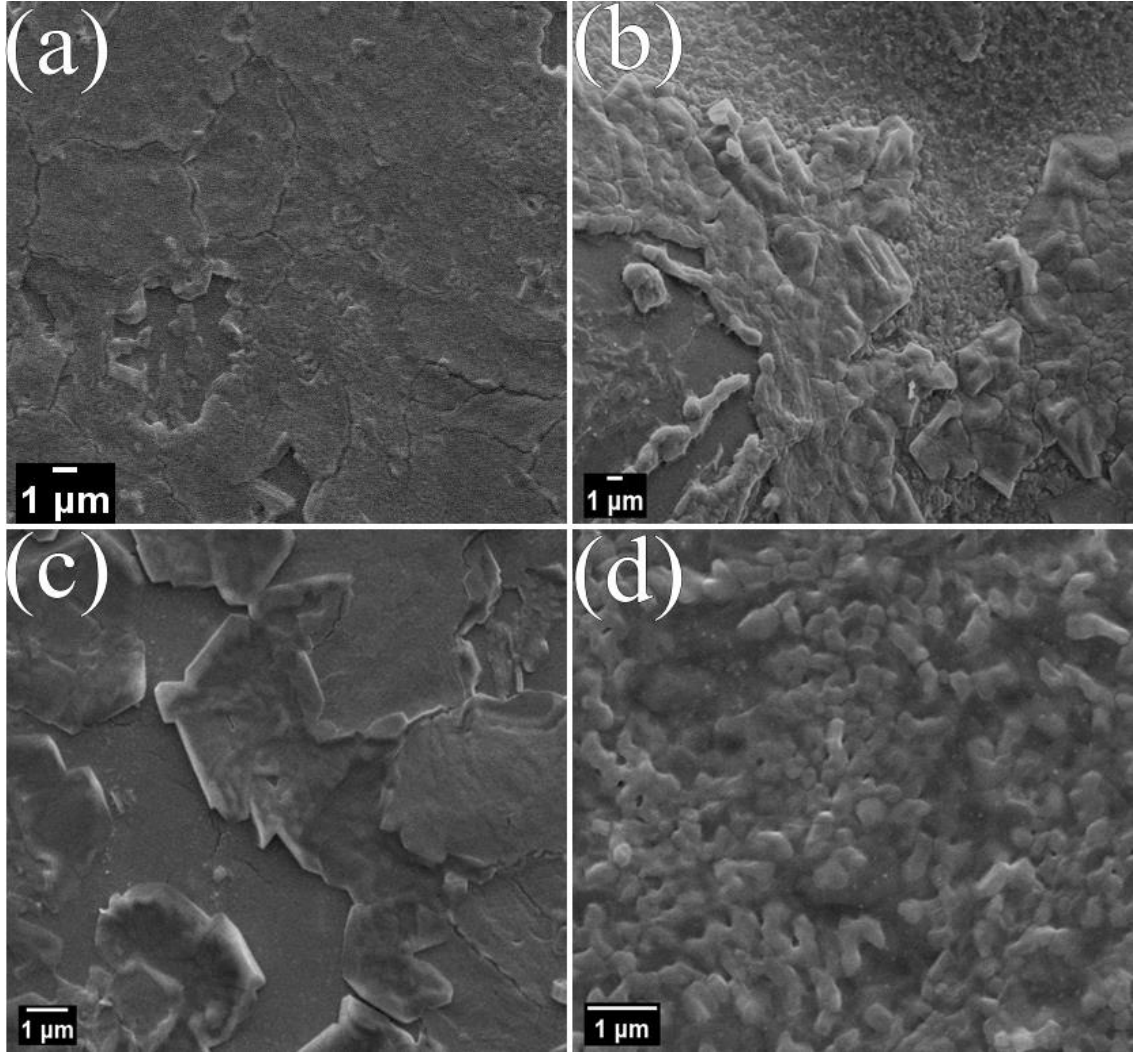
4.4.2 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlere ait SEM Analizi Sonuçları

Katkılandırılmamış PTh ve GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.38’ de gösterilmektedir. Katkılandırılmamış PTh’ e ait görüntüde birbirine benzer büyüklükte küresel parçacıklar gözlenmiştir (Şekil 4.38a) [198]. GCN-G ile katkılandırılan kompozit numunesine ait görüntüde GCN-G parçacıkları net bir şekilde gözlenirken (Şekil 4.38b), GCN-ex ve GCN-IA ile katkılandırılan kompozitlerde, katmanlarına ayırma işlemi sonucunda elde edilen tek tabakalı GCN tanecikleri gözlenmiştir (Şekil 4.38c,d).



Şekil 4.38 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri; PTh (a), PTh/GCN-G (b), PTh/GCN-ex (c), PTh/GCN-IA (d)

Katkılandırılmamış PTh:PSS ve *ex-situ* GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.39’ da gösterilmektedir. Görüntülerden katkılandırılmamış PTh:PSS’ nin düz bir yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.39a). GCN-G ve GCN-ex numuneleri ile katkılandırma sonucu elde edilen filmlere ait görüntülerde ise, yüzeyi polimer ile kaplanmış GCN katmanları gözlenmiştir (Şekil 4.39b,c). GCN-IA ile katkılandırılan numunede fonksiyonlandırılmış partiküllerin dağılımı gözlenmiştir (Şekil 4.39d).

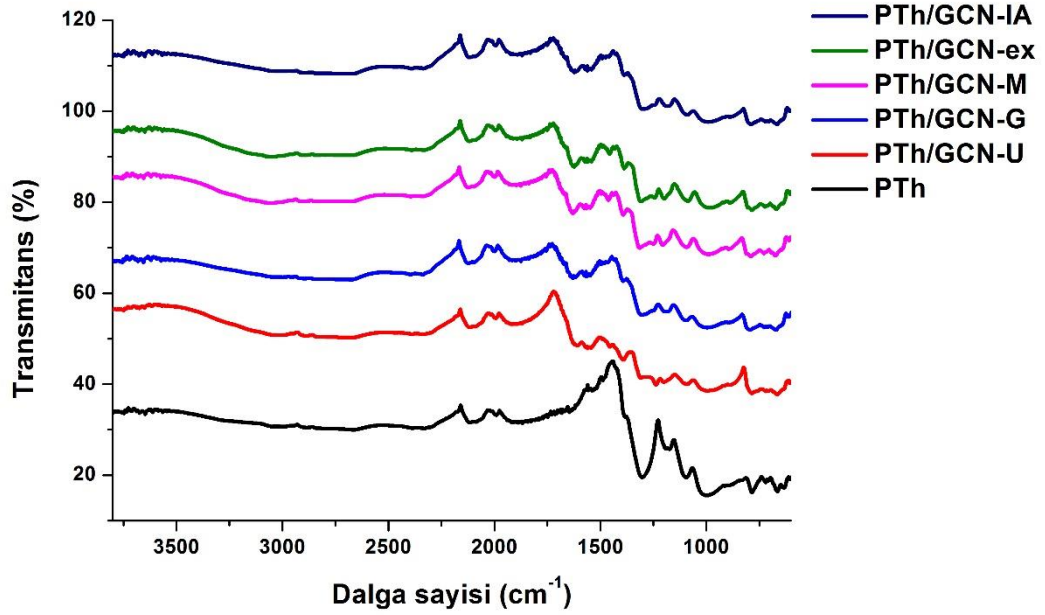


Şekil 4.39 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait SEM görüntüleri; PTh (a), PTh/GCN-G (b), PTh/GCN-ex (c), PTh/GCN-IA (d)

4.4.3 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlere ait FTIR-ATR Analizi Sonuçları

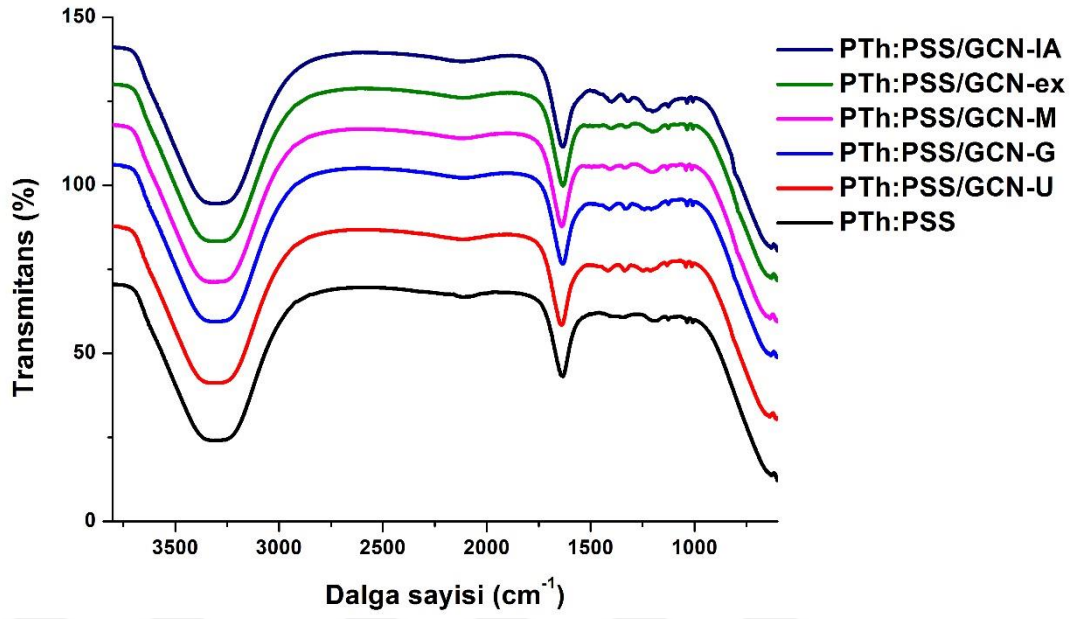
Şekil 4.40’da *in-situ* yöntem ile sentezlenen katkılandırılmamış PTh ve kompozitlere ait FTIR-ATR spektrumları gösterilmektedir. Katkılandırılmamış PTh’ e ait spektrumda C=C gerilmeleri (1646 cm^{-1}), tiyofen zincir titreşimleri (1300 cm^{-1}), C-H gerilmeleri (1093 cm^{-1} , 784 cm^{-1}), C-S eğilme pikleri (664 cm^{-1}) görülmektedir [199-201]. Kompozit numunelere ait spektrumlarda, yaklaşık 1620 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1398 cm^{-1} (aromatik C-N gerilmeleri) ve 1228 cm^{-1} (C-N (–C)–C veya C-NH–C) pikleri) değerlerinde yer alan pikler, kompozit yapısı içindeki GCN varlığını göstermektedir [202]. Bununla birlikte, kompozitlere ait spektrumlarda, piklerin daha düşük dalga sayısına kaydığı (batokromik kayma) gözlenmiştir. Bu durum, kompozit yapıdaki elektron yoğunluğundaki bir artışı

gösteren elektron yoğunluğundaki değişimin bir sonucudur [203, 204]. FTIR-ATR analizleri, PTh ve GCN arasındaki elektrostatik etkileşimi göstermiştir.



Şekil 4.40 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait FTIR-ATR spektrumları

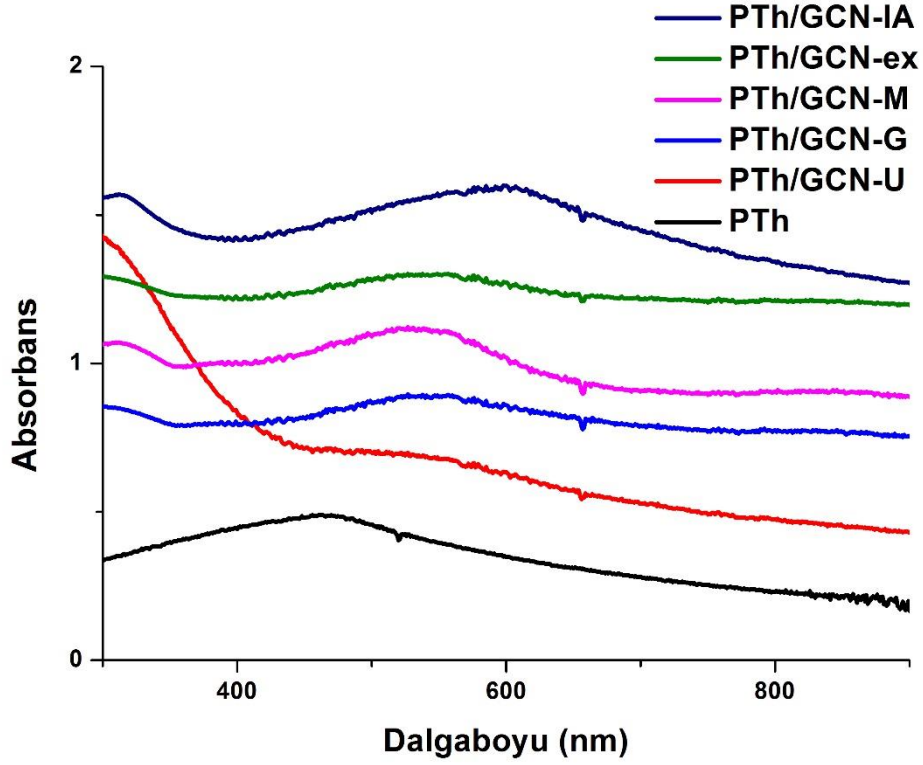
Şekil 4.41’ de katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntemle hazırlanmış kompozitlere ait spektrumlar gösterilmektedir. *In-situ* yöntemle hazırlanan kompozitlere benzer şekilde, C=C gerilmeleri (1646 cm^{-1}), tiyofen zincir titreşimleri (130 cm^{-1}), C-H gerilmeleri (1093 cm^{-1} , 784 cm^{-1}), C-S eğilme pikleri (664 cm^{-1}) görülmektedir [199-201]. Bununla birlikte, kompozitlere ait spektrumlar, katkılandırılmamış PTh:PSS’ e benzer şekilde elde edilmiştir. Bu durum, GCN partiküllerinin polimer tarafından kaplanmasından dolayı meydana gelmektedir.



Şekil 4.41 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait FTIR-ATR spektrumları

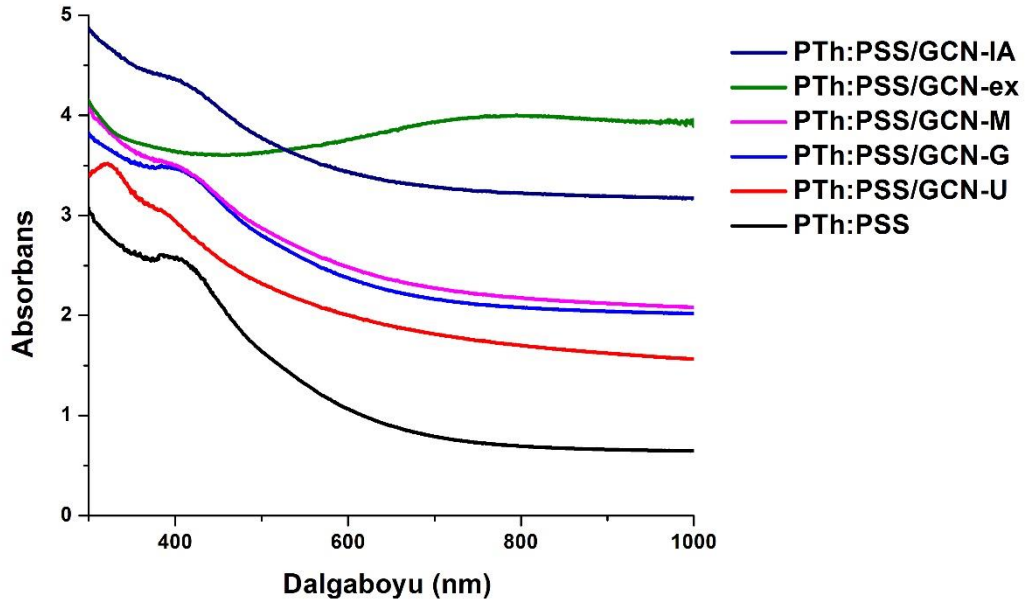
4.4.4 PTh, PTh:PSS ve PTh Matrisli Kompozitlere ait UV-vis. Analizi Sonuçları

Ölçüm için hazırlanan tüm numunelerin konsantrasyonları aynı olacak şekilde ayarlanmıştır. Katkılandırılmamış PTh ve *in-situ* yöntemiyle üretilmiş kompozitlere ait UV-vis spektrumları Şekil 4.43’ te gösterilmektedir. Katkılandırılmamış PTh’ a ait UV-Vis spektrumu, konjuge polimer zincirinin $\pi-\pi^*$ geçişini gösteren 450 nm civarında güçlü bir absorbans gösterir [205]. Ek olarak, GCN katkılandırması ile PTh’ nin λ_{max} değerinde bir kayma olduğu gözlenmiştir. Bu, PTh ve GCN partikülleri arasında elektrostatik etkileşim ve dolayısıyla yük transferi olduğu anlamına gelir [206].



Şekil 4.42 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait UV-vis spektrumları

Katkılandırılmamış PTh:PSS ve *ex-situ* yöntemiyle üretilmiş kompozitlere ait UV-vis spektrumları Şekil 4.43’ te gösterilmektedir. Spektrumlarda 450 nm civarında gözlenen geniş pikler, polaron-bipolaron geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, IR bölgeye doğru uzanan kuyruklar, polimer yapısındaki yük taşıyıcılara ait olup, metalik iletkenlik gösteren malzemelerin ortak özelliğidir [185]. Kompozitlere ait spektrumlar incelendiğinde, GCN-ex ile katkılandırılmış kompozitin kuyruğunun diğerlerine oranla artarak ilerlemesi, bu kompozitin iletkenlik potansiyelinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

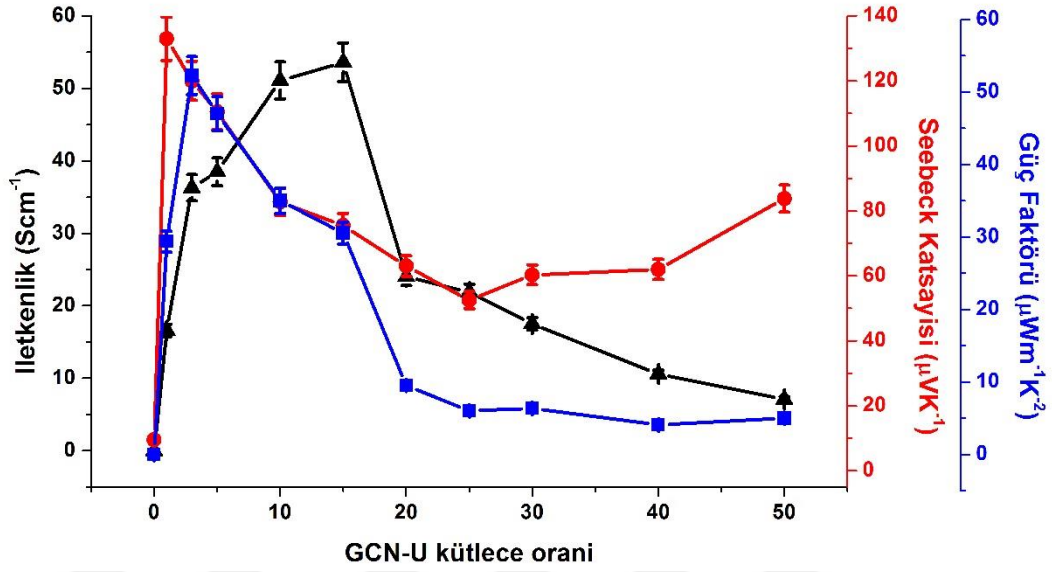


Şekil 4.43 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntemi ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait UV-vis spektrumları

4.4.5 PTh ve PTh Matrisli Kompozitlere ait Termoelektrik Analiz Verileri

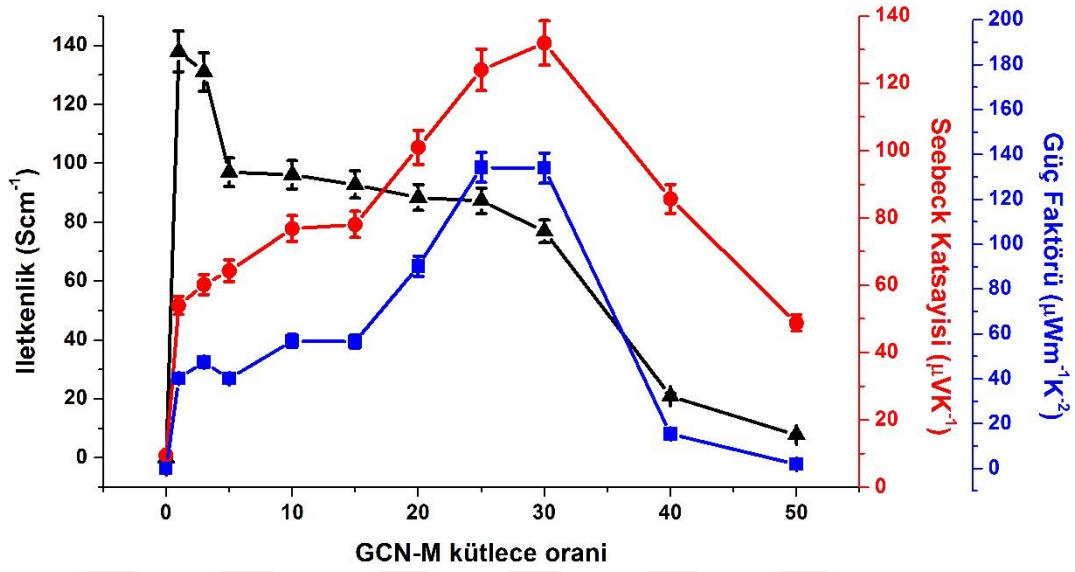
4.4.5.1 In-situ Yöntemi ile Üretilen Kompozitler

Şekil 4.44' te GCN-U ile katkılandırılmış PTh kompozitlerden üretilen pelletlere ait TE değerleri gösterilmektedir. Katkılandırılmamış PTh' e ait iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri sırasıyla $0,0013 \text{ Scm}^{-1}$, $9,5 \mu\text{VK}^{-1}$ ve $1,28 \times 10^{-5} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ dir. GCN-U' ya ait iletkenlik Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri ise sırasıyla $0,006 \text{ Scm}^{-1}$, $10,2 \mu\text{VK}^{-1}$, $6,2 \times 10^{-5} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ dir. Kompozitlere ait iletkenlik değerlerinde en yüksek değerin kütlece % 15 GCN-U içeren numunede $53,6 \text{ Scm}^{-1}$ değeri ile gözlenmiştir. Seebeck katsayısı değerlerinde en yüksek değer, $133 \mu\text{VK}^{-1}$ ile % 1 GCN-U içeren numunede gözlenmiştir. GCN-U ile katkılandırılan kompozitler içerisinde en yüksek güç faktörü değeri $52,27 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değeri ile % 3 GCN-U içeren numunede gözlenmiştir.



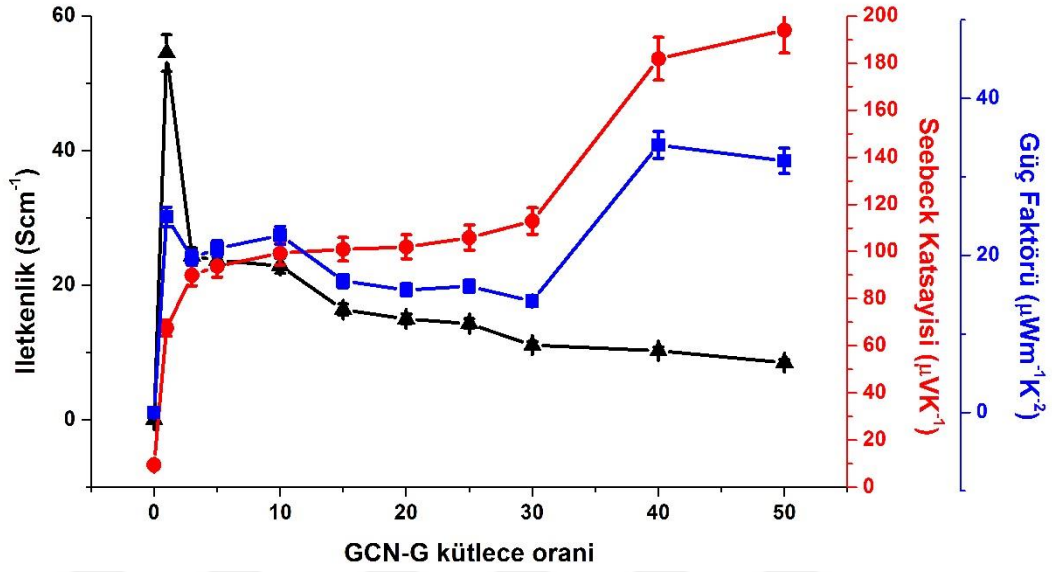
Şekil 4.44 PTh ve in-situ yöntemi ile GCN-U ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-M ile katkılandırılan kompozitlerde en yüksek iletkenlik değeri 138 Scm^{-1} ile kütlece % 1 GCN-M içeren numunede gözlenmiştir. Seebeck katsayısı ölçümlerinde en yüksek değer $132 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ ile % 30 GCN-M içeren numunede tespit edilmiştir. En yüksek güç faktörü değeri ise $134,2 \text{ } \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile % 25 GCN-M içeren numuneye aittir (Şekil 4.45).



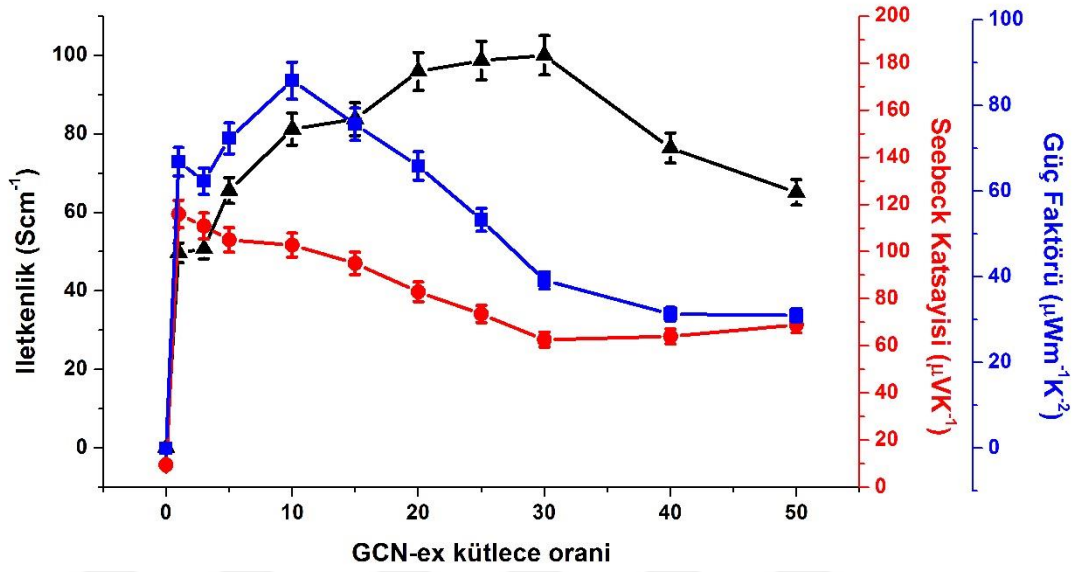
Şekil 4.45 PTh ve in-situ yöntemi ile GCN-M ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-G ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerde en yüksek iletkenlik değeri 54,5 Scm⁻¹ değeri ile kütlece % 1 GCN-G içeren numuneye aittir. En yüksek Seebeck katsayısı 194 μVK⁻¹ % 50 GCN-G içeren numuneye aittir. Bununla birlikte, en yüksek güç faktörü değeri ise 34,08 μWm⁻¹K⁻² ile % 40 GCN-G içeren numuneye aittir (Şekil 4.46).



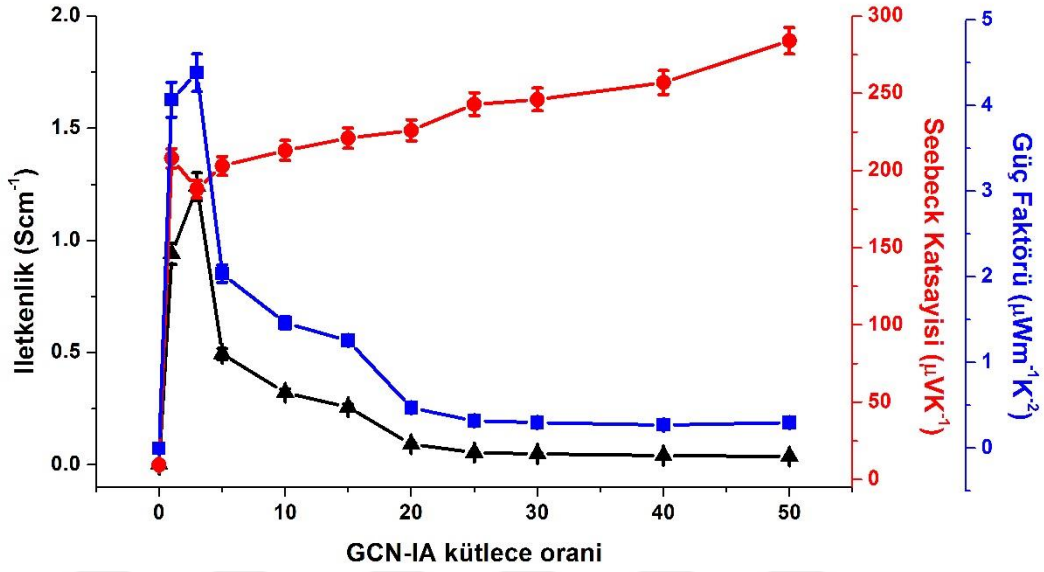
Şekil 4.46 PTh ve in-situ yöntemi ile GCN-G ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-ex ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerde en yüksek iletkenlik değeri 100 Scm⁻¹ değeri ile kütlece % 30 GCN-ex içeren numuneye aittir. En yüksek Seebeck katsayısı 116 µVK⁻¹ değeri ile % 1 GCN-ex içeren numuneye aittir. Bununla birlikte, en yüksek güç faktörü değeri ise 85,81 µWm⁻¹K⁻² ile % 10 GCN-ex içeren numuneye aittir (Şekil 4.47).



Şekil 4.47 PTh ve in-situ yöntemi ile GCN-ex ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-IA ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerde en yüksek iletkenlik değeri 1,24 Scm⁻¹ değeri ile kütlece % 3 GCN-IA içeren numuneye aittir. En yüksek Seebeck katsayısı 284 μVK⁻¹ % 50 GCN-IA içeren numuneye aittir. Bununla birlikte, en yüksek güç faktörü değeri ise 4,1 μWm⁻¹K⁻² ile % 1 GCN-IA içeren numuneye aittir (Şekil 4.48).



Şekil 4.48 PTh ve in-situ yöntemi ile GCN-IA ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerinin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Katkılandırılmamış PTh ve *in-situ* yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri Tablo 4.5’ te topluca verilmiştir.

Tablo 4.5 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Numune	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK ⁻¹)	Güç Faktörü (μWm ⁻¹ K ⁻²)
PTh	0,001	9,50	1,28x10 ⁻⁵
GCN-U katkı PTh kompozitler			
% GCN-U	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK ⁻¹)	Güç Faktörü (μWm ⁻¹ K ⁻²)
1	16,60	133,00	29,36
3	36,30	120,00	52,27
5	38,50	110,50	47,01
10	51,10	82,80	35,03

Tablo 4.5 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri (devamı)

15	53,60	75,50	30,55
20	24,00	63,00	9,53
25	21,90	52,50	6,04
30	17,50	60,30	6,36
40	10,60	62,00	4,07
50	7,12	83,80	4,99
GCN-M katkılı PTh kompozitler			
% GCN-M	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	138,00	54,00	40,24
3	131,00	60,20	47,47
5	97,00	64,30	40,10
10	96,10	76,90	56,83
15	92,80	78,10	56,60
20	88,40	101,00	90,18
25	87,30	124,00	134,23
30	76,90	132,00	133,99
40	20,90	85,70	15,35
50	7,76	48,80	1,85
GCN-G katkılı PTh kompozitler			
% GCN-G	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	54,50	67,60	24,91
3	24,30	90,00	19,68
5	23,70	93,80	20,85
10	22,90	99,30	22,58
15	16,40	101,00	16,73
20	15,00	102,00	15,61
25	14,30	106,00	16,07
30	11,10	113,00	14,17

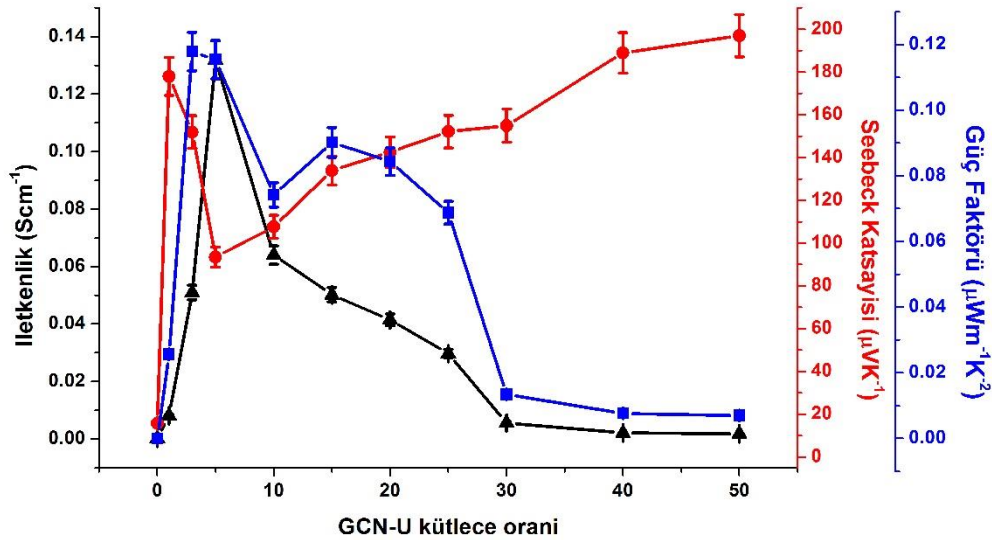
Tablo 4.5 Katkılandırılmamış PTh ve in-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri (devamı)

40	10,30	181,90	34,08
50	8,52	194,00	32,07
GCN-ex katkı PTh kompozitler			
% GCN-ex	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	49,70	116,00	66,88
3	50,70	110,90	62,36
5	65,60	105,00	72,32
10	81,20	102,80	85,81
15	83,80	95,00	75,63
20	95,90	82,90	65,91
25	98,70	73,50	53,32
30	100,10	62,60	39,19
40	76,40	64,00	31,29
50	65,10	69,00	30,99
GCN-IA katkı PTh kompozitler			
% GCN-IA	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	0,94	208,00	4,07
3	1,24	188,00	4,38
5	0,49	203,00	2,03
10	0,32	213,00	1,46
15	0,26	221,00	1,25
20	0,09	226,00	0,47
25	0,05	243,00	0,32
30	0,05	246,00	0,29
40	0,04	257,00	0,27
50	0,04	284,00	0,298

In-situ yöntemi ile hazırlanan numuneler ile yapılan ölçümler sonucunda tüm kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerlerinin katkılандırılmamış PTh' e oranla yüksek olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, tüm numuneler p-tipi iletkenlerin karakteristik özelliği olan pozitif değerde Seebeck katsayısına sahiptir. Kompozitler arasında en yüksek güç faktörü değeri $134,23 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile kütlece % 25 oranında GCN-M içeren numuneden gözlenmiştir. Bu değer katkılандırılmamış PTh' e ait güç faktörü değerine göre yaklaşık 107 kat daha fazladır.

4.4.5.2 *Ex-situ* Yöntemi ile Üretilen Kompozitler

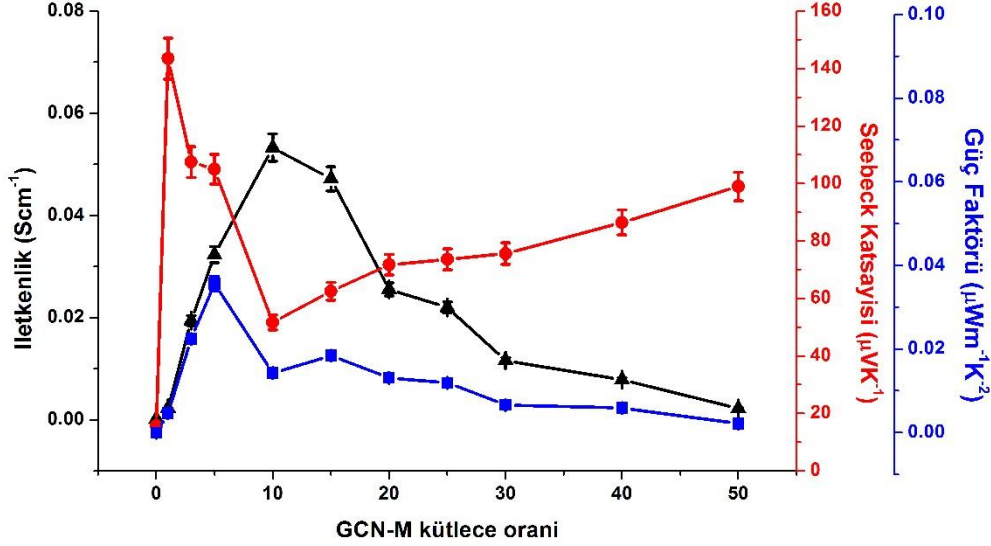
Katkılандırılmamış PTh:PSS' e ait iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri sırasıyla $0,000174 \text{ Scm}^{-1}$, $15,7 \mu\text{VK}^{-1}$ ve $4,29 \times 10^{-6} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ dir. GCN-U ile katkılандırılarak hazırlanan kompozitlerde en yüksek iletkenlik $0,132 \text{ Scm}^{-1}$ ile kütlece % 5 GCN-U içeren numuneye aittir. En yüksek Seebeck katsayısı $197 \mu\text{VK}^{-1}$ ile % 50 GCN-U içeren numuneye aittir. Bununla birlikte, $0,11783 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değeri ile en yüksek güç faktörü değeri kütlece % 3 GCN-U içeren kompozitte gözlenmiştir (Şekil 4.49).



Şekil 4.49 PTh:PSS ve *ex-situ* yöntemi ile GCN-U ile katkılандırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

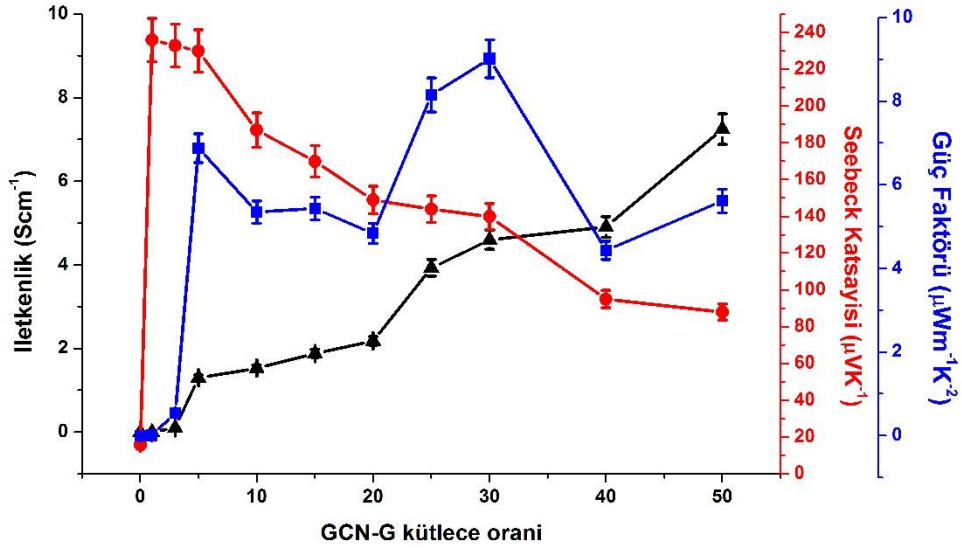
GCN-M ile katkılандırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE veriler Şekil 4.50' de gösterilmektedir. En yüksek iletkenlik değeri $0,0533 \text{ Scm}^{-1}$ ile %10 GCN-M içeren numunede gözlenmiştir. Seebeck katsayısı ölçümlerinde en yüksek değer $143,5 \mu\text{VK}^{-1}$ ile

% 1 GCN-M içeren numunede tespit edilmiştir. Kütlece % 5 GCN-M içeren numune $0,036 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile en yüksek güç faktörü değerine sahiptir.



Şekil 4.50 PTh:PSS ve *ex-situ* yöntemi ile GCN-M ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerinin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

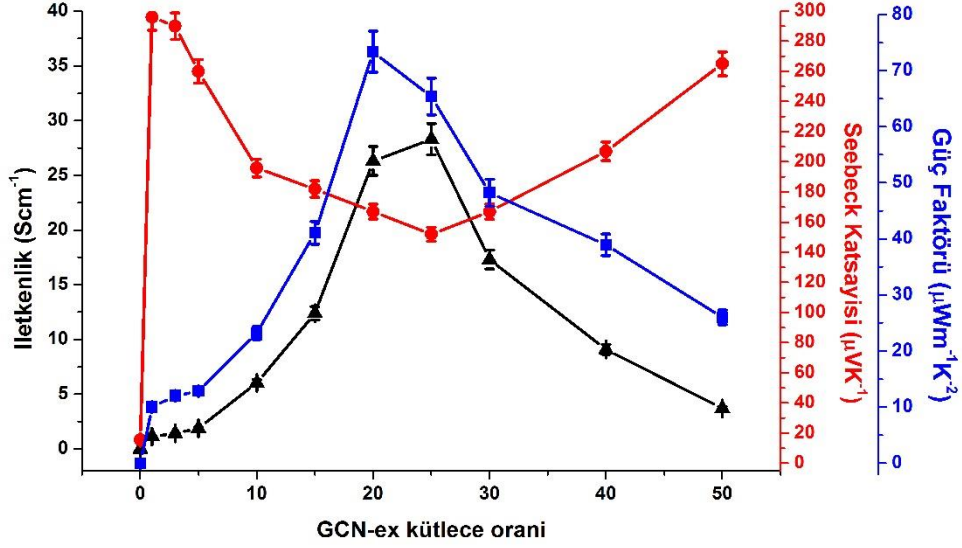
GCN-G ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerde en yüksek iletkenlik değeri $7,25 \text{ Scm}^{-1}$ ile % 50 GCN-G içeren numunede gözlenmiştir. En yüksek Seebeck katsayısı $236 \mu\text{VK}^{-1}$ ile % 1 GCN-G içeren numuneye aittir. Bununla birlikte, $9,02 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değeri ile en yüksek güç faktörü değeri kütlece % 30 GCN-G içeren kompozitte gözlenmiştir (Şekil 4.51).



Şekil 4.51 PTh:PSS ve *ex-situ* yöntemi ile GCN-G ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-ex ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerde en yüksek iletkenlik değeri 28,3 Scm⁻¹ ile % 25 GCN-ex içeren numunede gözlenmiştir. En yüksek Seebeck katsayısı 296 μVK⁻¹ ile % 1 GCN-ex içeren numuneye aittir. Bununla birlikte, 73,35 μWm⁻¹K⁻²

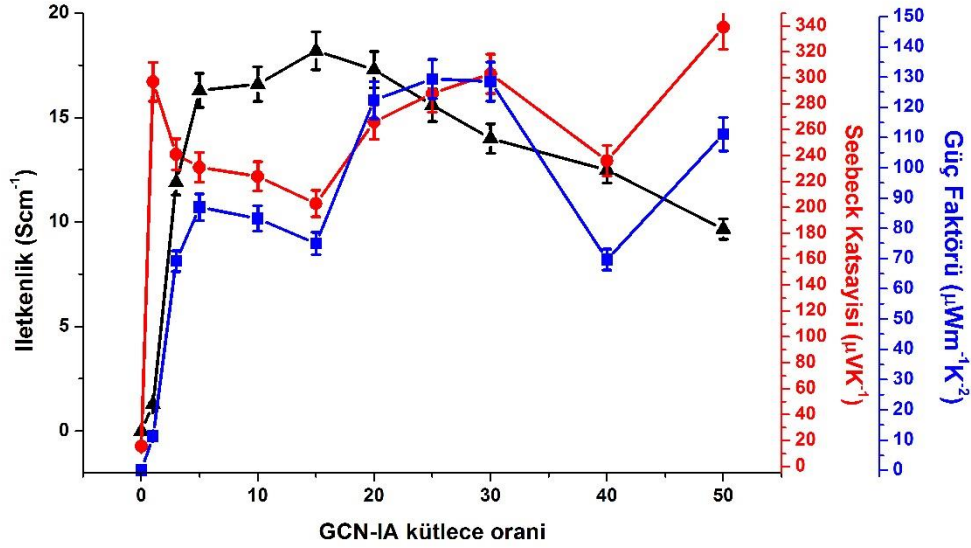
değeri ile en yüksek güç faktörü değeri kütlece % 20 GCN-ex içeren kompozitte gözlenmiştir (Şekil 4.52).



Şekil 4.52 PTh:PSS ve ex-situ yöntemi ile GCN-ex ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerinin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

GCN-IA ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerde en yüksek iletkenlik değeri 18,2 Scm⁻¹ ile % 15 GCN-IA içeren numunede gözlenmiştir. En yüksek Seebeck katsayısı 339 µVK⁻¹ ile % 50 GCN-IA içeren numuneye aittir. Bununla birlikte, 129,4 µWm⁻¹K⁻² değeri

ile en yüksek güç faktörü değeri kütlece % 25 GCN-IA içeren kompozitte gözlenmiştir (Şekil 4.53).



Şekil 4.53 PTh:PSS ve *ex-situ* yöntemi ile GCN-ex ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Katkılandırılmamış PTh:PSS ve *ex-situ* yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri Tablo 4.6' da topluca verilmiştir.

Tablo 4.6 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve *ex-situ* yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri

Numune	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Seebeck Katsayısı (µVK ⁻¹)	Güç Faktörü (µWm ⁻¹ K ⁻²)
PTh:PSS	0,0002	15,70	4,29 x 10 ⁻⁶
GCN-U katkılı PTh:PSS kompozitler			
% GCN-U	İletkenlik (Scm ⁻¹)	Seebeck Katsayısı (µVK ⁻¹)	Güç Faktörü (µWm ⁻¹ K ⁻²)
1	0,01	178,00	0,03
3	0,05	152,00	0,12
5	0,13	93,50	0,11
10	0,06	107,70	0,07

Tablo 4.6 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri (devamı)

15	0,05	134,00	0,09
20	0,04	142,60	0,08
25	0,03	152,20	0,07
30	0,01	155,00	0,01
40	0,002	189,00	0,01
50	0,002	197,00	0,01
GCN-M katkıli PTh:PSS kompozitler			
% GCN-M	İletkenlik (Scm^{-1})	Seebeck Katsayısı (μVK^{-1})	Güç Faktörü ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
1	0,002	143,50	0,004
3	0,02	107,50	0,022
5	0,03	105,00	0,04
10	0,05	51,70	0,014
15	0,05	62,50	0,02
20	0,03	71,70	0,013
25	0,02	73,60	0,012
30	0,01	75,60	0,01
40	0,01	86,50	0,01
50	0,002	99,00	0,002
GCN-G katkıli PTh:PSS kompozitler			
% GCN-G	İletkenlik (Scm^{-1})	Seebeck Katsayısı (μVK^{-1})	Güç Faktörü ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
1	0,001	236,00	0,01
3	0,1	233,00	0,54
5	1,3	230,00	6,88
10	1,53	187,00	5,35
15	1,90	170,00	5,43
20	2,20	149,00	4,84
25	3,90	144,00	8,15
30	4,60	140,00	9,01

Tablo 4.6 Katkılandırılmamış PTh:PSS ve ex-situ yöntem ile GCN numuneleri ile katkılandırılarak hazırlanan kompozitlere ait TE değerleri

40	4,91	95,00	4,43
50	7,25	88,00	5,61
GCN-ex katkılı PTh:PSS kompozitler			
% GCN-ex	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	1,14	296,00	9,99
3	1,43	290,00	12,03
5	1,90	260,00	12,84
10	6,04	196,00	23,20
15	12,40	182,00	41,07
20	26,30	167,00	73,35
25	28,30	152,00	65,38
30	17,30	167,00	48,25
40	9,10	207,00	38,95
50	3,70	265,00	25,98
GCN-IA katkılı PTh:PSS kompozitler			
% GCN-IA	İletkenlik (Scm⁻¹)	Seebeck Katsayısı (μVK⁻¹)	Güç Faktörü (μWm⁻¹K⁻²)
1	1,28	297,00	11,29
3	11,90	241,00	69,12
5	16,30	231,00	86,98
10	16,60	224,00	83,29
15	18,20	203,00	75,00
20	17,30	266,00	122,41
25	15,60	288,00	129,39
30	14,00	303,00	128,53
40	12,50	236,00	69,62
50	9,67	339,00	111,13

Ex-situ yöntemi ile üretilen kompozitlere ait veriler değerlendirildiğinde, $129,4 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ile % 25 GCN-IA içeren kompozitte gözlenen güç faktörü değerinin katkılandırılmamış PTh-PSS' e oranla yaklaşık 10^8 kat daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, tüm kompozitler *p-tipi* iletkenlere karşılık gelen pozitif Seebeck katsayısı değerlerine sahiptir.

Tez çalışması kapsamında hazırlanmış kompozit numunelerden en yüksek elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerlerine sahip olanlar Tablo 4.7' de derlenmiştir.

Tablo 4. 7 Tez çalışması kapsamında hazırlanmış kompozit numunelerden en yüksek elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerlerine sahip olan numuneler

Kompozit numune	İletkenlik (Scm^{-1})	Seebeck Katsayısı (μVK^{-1})	Güç Faktörü ($\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
PANI-HCl/GCN-U (%10 GCN-U)	185,00	16,80	5,22
PANI-HCl/GCN-IA (%3 GCN-IA)	19,00	235,00	104,93
PANI-HCl/GCN-IA (%5 GCN-IA)	5,00	21,60	228,00
PANI-CSA/ GCN-IA (%10 GCN-IA)	630,00	12,10	9,22
PANI-CSA/GCN-G (%50 GCN-G)	2,70	472,00	60,16
PANI-CSA/GCN-G (%40 GCN-G)	4,90	380,00	70,75
PEDOT:PSS/GCN-ex (%25 GCN-ex)	722,15	42,30	129,20
PEDOT:PSS/GCN-ex (%1 GCN-ex)	56,80	161,00	147,23
PEDOT:PSS/GCN-ex (%15 GCN-ex)	466,00	94,90	419,70
PTh/ GCN-M (%1 GCN-M)	138,00	54,00	40,24
PTh/ GCN-IA (%50 GCN-IA)	0,04	284,00	0,30
PTh/GCN-M (%25 GCN-M)	87,30	124,00	134,23
PTh:PSS/ GCN-ex (%25 GCN-ex)	28,30	152,00	65,38

Tablo 4. 8 Tez çalışması kapsamında hazırlanmış kompozit numunelerden en yüksek elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerlerine sahip olan numuneler (devamı)

PTh:PSS/ GCN-IA (%50 GCN-IA)	9,67	339,00	111,13
PTh:PSS/ GCN-IA (%25 GCN-IA)	15,60	288,00	129,40

4.5 Genel Değerlendirme

- GCN numuneleri farklı kaynaklardan sentezi ve katmanlarına ayırma işlemi başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bununla birlikte, Şimdiye kadar gerçekleştirilmemiş olan GCN' in fonksiyonlandırma işlemi bu tez kapsamında ilk kez başarı ile gerçekleştirilmiştir.
- GCN numuneleri ile katkılandırma işlemi sonucunda iletken polimer esaslı kompozitlerin p-tipi iletken oldukları ve TE özelliklerinde belirgin bir artış meydana geldiği ilk kez ortaya konulmuştur.
- PANI-HCl' in elektriksel iletkenliği kütlece %10 GCN-U içeren numunede 8 Scm^{-1} değerinden 185 Scm^{-1} değerine, Seebeck katsayısı değeri kütlece %3 GCN-IA içeren numunede $15 \mu\text{VK}^{-1}$ den $235 \mu\text{VK}^{-1}$ değerine, güç faktörü ise kütlece %5 GCN-IA içeren numunede $0,18 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ den $112,3 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değerine artmıştır.
- PANI-CSA' nın elektriksel iletkenliği kütlece %10 GCN-IA içeren numunede 15 Scm^{-1} den 630 Scm^{-1} değerine, Seebeck katsayısı kütlece %50 GCN-G içeren numunede $10 \mu\text{VK}^{-1}$ den $472 \mu\text{VK}^{-1}$ değerine, güç faktörü değeri kütlece %40 GCN-G içeren numunede $0,15 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ den $70,75 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değerine artmıştır.
- PEDOT:PSS' nin elektriksel iletkenliği kütlece %25 GCN-ex içeren numunede $11,1 \text{ Scm}^{-1}$ den $722,15 \text{ Scm}^{-1}$ değerine, Seebeck katsayısı kütlece %1 GCN-ex içeren numunede $13,2 \mu\text{VK}^{-1}$ den $161 \mu\text{VK}^{-1}$ değerine, güç faktörü değeri ise kütlece %15 GCN-ex içeren numunede $0,19 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ den $419,7 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değerine artmıştır.
- PTh' in elektriksel iletkenliği kütlece %1 GCN-M içeren numunede $0,0013 \text{ Scm}^{-1}$ den 138 Scm^{-1} değerine, Seebeck katsayısı kütlece %50 GCN-IA içeren numunede $9,5 \mu\text{VK}^{-1}$ den $284 \mu\text{VK}^{-1}$ değerine, güç faktörü değeri kütlece %25 GCN-M içeren numunede $1,28 \times 10^{-5} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ den $134,23 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değerine artmıştır.
- PTh:PSS esaslı kompozitlerde ise GCN numuneleri ile katkılandırma sonucunda elektriksel iletkenlik değeri kütlece %25 GCN-ex içeren numunede $0,000174 \text{ Scm}^{-1}$

den $28,3 \text{ Scm}^{-1}$ değerine, Seebeck katsayısı değeri kütlece %50 GCN-IA içeren numunede $15,7 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ den $339 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ değerine, g faktörü değeri ise kütlece %25 GCN-IA içeren numunede $4,29 \times 10^{-6} \text{ } \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ den $129,4 \text{ } \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ değerine artmıştır.

Elde edilen veriler, GCN numunelerinin, iletken polimerlerden TE malzeme üretmek için katkı malzemesi olarak umut verici malzemeler olduklarını göstermiştir.



- [1] M. Bharti, A. Singh, S. Samanta, and D. Aswal, "Conductive polymers for thermoelectric power generation," *Progress in Materials Science*, vol. 93, pp. 270-310, 2018.
- [2] L. Chen, F. Meng, and F. Sun, "Thermodynamic analyses and optimization for thermoelectric devices: The state of the arts," *Science China Technological Sciences*, vol. 59, no. 3, pp. 442-455, 2016.
- [3] E. Macia, *Thermoelectric Materials: Advances and Applications*. CRC Press, 2015.
- [4] R. Ahiska, H. Mamur, and U. Metin, "Termoelektrik Modülün Jeneratör Olarak Modellenmesi Ve Deneysel Çalışması," *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 26, no. 4, 2011.
- [5] O. Bubnova, "Thermoelectric properties of conducting polymers," *Linköping University Electronic Press*, 2013.
- [6] B. Zhang, J. Sun, H. Katz, F. Fang, and R. Opila, "Promising thermoelectric properties of commercial PEDOT: PSS materials and their Bi₂Te₃ powder composites," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3170-3178, 2010.
- [7] W. B. Chang, H. Fang, J. Liu, C. M. Evans, B. Russ, B. C. Poperre, S. N. Patel, M. C. Chabiny, and R. A. Segalman, "Electrochemical effects in thermoelectric polymers," *ACS Macro Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 455-459, 2016.
- [8] H. Yao, Z. Fan, H. Cheng, X. Guan, C. Wang, K. Sun, and J. Ouyang, "Recent development of thermoelectric polymers and composites," *Macromolecular rapid communications*, vol. 39, no. 6, p. 1700727, 2018.
- [9] B. T. McGrail, A. Sehirlioglu, and E. Pentzer, "Polymer composites for thermoelectric applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 6, pp. 1710-1723, 2015.
- [10] A. Sobha and S. Narayanankutty, "Electrical and thermoelectric properties of functionalized multiwalled carbon nanotube/polyaniline composites prepared by different methods," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 13, no. 4, pp. 835-841, 2014.
- [11] O. Bubnova, M. Berggren, and X. Crispin, "Tuning the thermoelectric properties of conducting polymers in an electrochemical transistor," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 40, pp. 16456-16459, 2012.
- [12] Q. H. Zhang, X. Y. Huang, S. Q. Bai, X. Shi, C. Uher, and L. D. Chen, "Thermoelectric devices for power generation: recent progress and future challenges," *Advanced Engineering Materials*, vol. 18, no. 2, pp. 194-213, 2016.
- [13] X. Chen, W. Dai, T. Wu, W. Luo, J. Yang, W. Jiang, and L. Wang, "Thin film thermoelectric materials: Classification, characterization, and potential for wearable applications," *Coatings*, vol. 8, no. 7, p. 244, 2018.

- [14] J.-j. Feng, W. Zhu, and Y. Deng, "An overview of thermoelectric films: Fabrication techniques, classification, and regulation methods," *Chinese Physics B*, vol. 27, no. 4, p. 047210, 2018.
- [15] Y. Wang, L. Yang, X.-L. Shi, L. Chen, M. S. Dargusch, J. Zou, and Z.-G. Chen, "Flexible thermoelectric materials and generators: challenges and innovations," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 29, p. 1807916, 2019.
- [16] B. W. Boudouris and S. Yee, "Structure, properties and applications of thermoelectric polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 3, 2017.
- [17] R. Kroon, D. A. Mengistie, D. Kiefer, J. Hynynen, J. D. Ryan, L. Yu, and C. Müller, "Thermoelectric plastics: from design to synthesis, processing and structure–property relationships," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 22, pp. 6147-6164, 2016.
- [18] A. Abtahi, S. Johnson, S. M. Park, X. Luo, Z. Liang, J. Mei, and K. R. Graham, "Designing π -conjugated polymer blends with improved thermoelectric power factors," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 34, pp. 19774-19785, 2019.
- [19] N. Nandihalli, C.-J. Liu, and T. Mori, "Polymer based thermoelectric nanocomposite materials and devices: Fabrication and characteristics," *Nano Energy*, p. 105186, 2020.
- [20] D. Li, Y. Gong, Y. Chen, J. Lin, Q. Khan, Y. Zhang, and H. Xie, "Recent progress of two-dimensional thermoelectric materials," *Nano-Micro Letters*, vol. 12, no. 1, pp. 1-40, 2020.
- [21] J. Wang, Z. Xie, and J. Yeow, "Two-dimensional materials applied for room-temperature thermoelectric photodetectors," *Materials Research Express*, vol. 7, no. 11, p. 112001, 2020.
- [22] T. A. Amollo, G. T. Mola, M. Kirui, and V. O. Nyamori, "Graphene for thermoelectric applications: prospects and challenges," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 43, no. 2, pp. 133-157, 2018.
- [23] F.-P. Du, N. N. Cao, Y. F. Zhang, P. Fu, Y. G. Wu, Z. D. Lin, and C. Cheng, "PEDOT: PSS/graphene quantum dots films with enhanced thermoelectric properties via strong interfacial interaction and phase separation," *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1-12, 2018.
- [24] X. Liu, Y. Du, Q. Meng, S. Z. Shen, and J. Xu, "Flexible thermoelectric power generators fabricated using graphene/PEDOT: PSS nanocomposite films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 23, pp. 20369-20375, 2019.
- [25] A. Dey, A. Maity, M. A. S. Khan, A. K. Sikder, and S. Chattopadhyay, "PVAc/PEDOT: PSS/graphene–iron oxide nanocomposite (GINC): an efficient thermoelectric material," *RSC Advances*, vol. 6, no. 27, pp. 22453-22460, 2016.
- [26] C. Park, D. Yoo, S. Im, S. Kim, W. Cho, J. Ryu, and H. J. Kim, "Large-scalable RTCVD Graphene/PEDOT: PSS hybrid conductive film for application in transparent and flexible thermoelectric nanogenerators," *RSC Advances*, vol. 7, no. 41, pp. 25237-25243, 2017.
- [27] Y.-Y. Hsieh, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, S. N. Kanakaraaj, J. H. Bahk, V. Shanov, "High thermoelectric power-factor composites based on flexible three-

- dimensional graphene and polyaniline," *Nanoscale*, vol. 11, no. 14, pp. 6552-6560, 2019.
- [28] L. Wang, Q. Yao, H. Bi, F. Huang, Q. Wang, and L. Chen, "PANI/graphene nanocomposite films with high thermoelectric properties by enhanced molecular ordering," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 13, pp. 7086-7092, 2015.
 - [29] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J. O. Müller, R. Schlögl, and J. M. Carlsson, "Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 41, pp. 4893-4908, 2008.
 - [30] J. Liu, H. Wang, and M. Antonietti, "Graphitic carbon nitride "reloaded": emerging applications beyond (photo) catalysis," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 8, pp. 2308-2326, 2016.
 - [31] W. Iqbal, B. Yang, X. Zhao, M. Rauf, M. Waqas, Y. Gong, and Y. Mao, "Controllable synthesis of graphitic carbon nitride nanomaterials for solar energy conversion and environmental remediation: the road travelled and the way forward," *Catalysis Science & Technology*, 2018.
 - [32] Z. Zhao, Y. Ma, J. Fan, Y. Xue, H. Chang, Y. Masubuchi, and S. Yin, "Synthesis of graphitic carbon nitride from different precursors by fractional thermal polymerization method and their visible light induced photocatalytic activities," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 735, pp. 1297-1305, 2018.
 - [33] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J. O. Müller, R. Schlögl, and J. M. Carlsson, "Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 41, pp. 4893-4908, 2008.
 - [34] H.-B. Fang, Y. Luo, Y.-Z. Zheng, W. Ma, and X. Tao, "Facile large-scale synthesis of urea-derived porous graphitic carbon nitride with extraordinary visible-light spectrum photodegradation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, no. 16, pp. 4506-4514, 2016.
 - [35] Y. Ma, Y. Yang, C. Lu, K. Lu, S. Wu, X. Liu, and X. Wen, "Comparison of graphene oxide and graphitic carbon nitride filled carbon-phenolic composites: Thermomechanical properties and role of the strong electronegativity of nanofillers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 25, p. 46242, 2018.
 - [36] G. Mamba and A. Mishra, "Graphitic carbon nitride (GCN) nanocomposites: a new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 198, pp. 347-377, 2016.
 - [37] R. Hu, X. Wang, S. Dai, D. Shao, T. Hayat, and A. Alsaedi, "Application of graphitic carbon nitride for the removal of Pb (II) and aniline from aqueous solutions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 260, pp. 469-477, 2015.
 - [38] H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, G. Zeng, X. Chen, L. Leng, and H. Li, "Synthesis and applications of novel graphitic carbon nitride/metal-organic frameworks mesoporous photocatalyst for dyes removal," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 174, pp. 445-454, 2015.

- [39] Y. Zheng, L. Lin, B. Wang, and X. Wang, "Graphitic carbon nitride polymers toward sustainable photoredox catalysis," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 44, pp. 12868-12884, 2015.
- [40] Y. Gong, M. Li, H. Li, and Y. Wang, "Graphitic carbon nitride polymers: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous oxidation and hydrogenation," *Green Chemistry*, vol. 17, no. 2, pp. 715-736, 2015.
- [41] G. Xin, Y. Xia, Y. Lv, L. Liu, and B. Yu, "Investigation of mesoporous graphitic carbon nitride as the adsorbent to remove Ni (II) ions," *Water Environment Research*, vol. 88, no. 4, pp. 318-324, 2016.
- [42] S. U. Lee, Y. S. Jun, E. Z. Lee, N. S. Heo, W. H. Hong, Y. S. Huh, and Y. K. Chang, "Selective silver ion adsorption onto mesoporous graphitic carbon nitride," *Carbon*, vol. 95, pp. 58-64, 2015.
- [43] M. Rong, L. Lin, X. Song, Y. Wang, Y. Zhong, J. Yan, and X. Chen, "Fluorescence sensing of chromium (VI) and ascorbic acid using graphitic carbon nitride nanosheets as a fluorescent "switch"," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 68, pp. 210-217, 2015.
- [44] H. L. Lee, Z. Sofer, V. Mazánek, J. Luxa, C. K. Chua, and M. Pumera, "Graphitic carbon nitride: effects of various precursors on the structural, morphological and electrochemical sensing properties," *Applied Materials Today*, vol. 8, pp. 150-162, 2017.
- [45] Y. Dong, Q. Wang, H. Wu, Y. Chen, C. H. Lu, Y. Chi, and H. H. Yang, "Graphitic carbon nitride materials: sensing, imaging and therapy," *Small*, vol. 12, no. 39, pp. 5376-5393, 2016.
- [46] P. Xia, B. Zhu, J. Yu, S. Cao, and M. Jaroniec, "Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO₂ reduction," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 7, pp. 3230-3238, 2017.
- [47] J. Qin, S. Wang, H. Ren, Y. Hou, and X. Wang, "Photocatalytic reduction of CO₂ by graphitic carbon nitride polymers derived from urea and barbituric acid," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 179, pp. 1-8, 2015.
- [48] S. Cao, J. Low, J. Yu, and M. Jaroniec, "Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 13, pp. 2150-2176, 2015.
- [49] S. Cao, J. Low, J. Yu, and M. Jaroniec, "Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 13, pp. 2150-2176, 2015.
- [50] T. Miller, A. B. Jorge, T. Suter, A. Sella, F. Corà, and P. McMillan, "Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 24, pp. 15613-15638, 2017.
- [51] P. Shyni, P. Pradyumn, P. Rajasekar, A. M. Narayanan, and A. M. Umarji, "Graphitic carbon nitride-bismuth antimony telluride nanocomposites: A potential material for thermoelectric applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 853, p. 156872, 2021.
- [52] T. Mori and S. Priya, "Materials for energy harvesting: at the forefront of a new wave," *MRS Bulletin*, vol. 43, no. 3, pp. 176-180, 2018.

- [53] I. Petsagkourakis, K. Tybrandt, X. Crispin, I. Ohkubo, N. Satoh, and T. Mori, "Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 19, no. 1, pp. 836-862, 2018.
- [54] S. Twaha, J. Zhu, Y. Yan, and B. Li, "A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 65, pp. 698-726, 2016.
- [55] J. Zheng, "Recent advances on thermoelectric materials," *Frontiers of Physics in China*, vol. 3, no. 3, pp. 269-279, 2008.
- [56] M. K. M. Chaturvedi, "Synthesis and Investigation of Thermo-Electric properties of Skutterudites CoSb₃/Graphene particles nanocomposite," National Physical Laboratory, New Delhi.
- [57] L. E. Bell, "Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems," *Science*, vol. 321, no. 5895, pp. 1457-1461, 2008.
- [58] M. H. Elsheikh, D. A. Shnawah, M. F. M. Sabri, S. B.M. Said, M. H. Hassan, M. B. A. Bashir, and M. Mohamad, "A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp. 337-355, 2014.
- [59] D. Enescu and E. O. Virjoghe, "A review on thermoelectric cooling parameters and performance," *Renewable and Sustainable Energy Review*, vol. 38, pp. 903-916, 2014.
- [60] W. B. Chang, H. Fang, J. Liu, C. M. Evans, B. Russ, B. C. Popere, and R. A. Segalman, "Electrochemical effects in thermoelectric polymers," *ACS Macro Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 455-459, 2016.
- [61] H. Yao, Z. Fan, H. Cheng, X. Guan, C. Wang, K. Sun, and J. Ouyang, "Recent development of thermoelectric polymers and composites," *Macromolecular rapid communications*, vol. 39, no. 6, p. 1700727, 2018.
- [62] B. Zhang, J. Sun, H. Katz, F. Fang, and R. Opila, "Promising thermoelectric properties of commercial PEDOT: PSS materials and their Bi₂Te₃ powder composites," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3170-3178, 2010.
- [63] J. He and T. Tritt, "Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward," *Science*, vol. 357, no. 6358, 2017.
- [64] T. Mori, "Novel principles and nanostructuring methods for enhanced thermoelectrics," *Small*, vol. 13, no. 45, p. 1702013, 2017.
- [65] W. Liu, J. Hu, S. Zhang, M. Deng, C.-G. Han, and Y. Liu, "New trends, strategies and opportunities in thermoelectric materials: a perspective," *Materials Today Physics*, vol. 1, pp. 50-60, 2017.
- [66] E. Skoug, C. Zhou, Y. Pei, and D. Morelli, "High thermoelectric power factor in alloys based on CoSi," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 2, p. 022115, 2009.
- [67] V. Ugraskan and F. Karaman, "Polyaniline/Graphitic Carbon Nitride Nanocomposites with Improved Thermoelectric Properties," *Journal of Electronic Materials*, 50(6), pp. 3455-3461, 2021.

- [68] D. Narducci, "Do we really need high thermoelectric figures of merit? A critical appraisal to the power conversion efficiency of thermoelectric materials," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 10, p. 102104, 2011.
- [69] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, and W. Su, "Comparison of the high temperature thermoelectric properties for Ag-doped and Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 477, no. 1-2, pp. 817-821, 2009.
- [70] Z. Ma, J. Wei, P. Song, M. Zhang, L. Yang, J. Ma, and X. Wang, "Review of experimental approaches for improving zT of thermoelectric materials," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 121, p. 105303, 2021.
- [71] C. Han, Z. Li, and S. Dou, "Recent progress in thermoelectric materials," *Chinese Science Bulletin*, vol. 59, no. 18, pp. 2073-2091, 2014.
- [72] *Organic Thermoelectric Materials*. The Royal Society of Chemistry, 2019.
- [73] S. B. Riffat and X. Ma, "Thermoelectrics: a review of present and potential applications," *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, no. 8, pp. 913-935, 2003.
- [74] S. Kasap, "Thermoelectric effects in metals: thermocouples," *Canada: Department of Electrical Engineering University of Saskatchewan*, 2001.
- [75] Y. Mishima, Y. Kimura, and S. W. Kim, Enhancement of thermoelectric figure of merit through nanostructural control on intermetallic semiconductors toward high-temperature applications. *Oxford: Elsevier Science Ltd*, 2006.
- [76] C. Kang, H. Wang, J.-H. Bahk, H. Kim, and W. Kim, "Thermoelectric Materials and Devices," *Hierarchical Nanostructures for Energy Devices*, vol. 35, p. 107, 2014.
- [77] T. M. Tritt, "Thermoelectric materials: Principles, structure, properties, and applications," 2002.
- [78] N. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, and A. Maske, "Thermoelectric Parameters and Their Optimization," in *Thermoelectrics*: Springer, 2019, pp. 7-20.
- [79] M. A. Zoui, S. Bentouba, J. G. Stocholm, and M. Bourouis, "A review on Thermoelectric Generators: progress and applications," *Energies*, vol. 13, no. 14, p. 3606, 2020.
- [80] L. Tzounis, "Organic Thermoelectrics and Thermoelectric Generators (TEGs)," *Advanced thermoelectric materials for energy harvesting applications*, p. 7, 2019.
- [81] C.-J. Yao, H.-L. Zhang, and Q. J. P. Zhang, "Recent progress in thermoelectric materials based on conjugated polymers," *Polymers*, vol. 11, no. 1, p. 107, 2019.
- [82] L. Zhang, S. Lin, T. Hua, B. Huang, S. Liu, and X. Tao, "Fiber-based thermoelectric generators: materials, device structures, fabrication, characterization, and applications," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 5, p. 1700524, 2018.
- [83] N. Jaziri, A. Boughamoura, J. Müller, B. Mezghani, F. Tounsi, and M. Ismail, "A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications," *Energy Reports*, vol. 6, pp. 264-287 2019.
- [84] D. Zhao and G. Tan, "A review of thermoelectric cooling: materials, modeling and applications," *Applied Thermal Engineering*, vol. 66, no. 1-2, pp. 15-24, 2014.

- [85] Y. Du, S. Z. Shen, K. Cai, and P. Casey, "Research progress on polymer–inorganic thermoelectric nanocomposite materials," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 6, pp. 820-841, 2012.
- [86] Y.-Y. Hsieh, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, S. N. Kanakaraaj, J. H. Bahk, and V. Shanov, "High thermoelectric power-factor composites based on flexible three-dimensional graphene and polyaniline," *Nanoscale*, vol. 11, no. 14, pp. 6552-6560, 2019.
- [87] K. Namsheer and C. Rout, "Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications," *RSC Advances*, vol. 11, no. 10, pp. 5659-5697, 2021.
- [88] M. E. Abdelhamid, A. P. O'Mullane, and G. Snook, "Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage," *RSC Advances*, vol. 5, no. 15, pp. 11611-11626, 2015.
- [89] T. Pal, S. Banerjee, P. Manna, and K. Kar, "Characteristics of conducting polymers," *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I*, pp. 247-268, 2020.
- [90] T. K. Das, and S. Prusty, "Review on conducting polymers and their applications," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 51, no. 14, pp. 1487-1500, 2012.
- [91] T. Nezakati, A. Seifalian, A. Tan, and A. M. Seifalian, "Conductive polymers: opportunities and challenges in biomedical applications," *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 14, pp. 6766-6843, 2018.
- [92] R. Balint, N. J. Cassidy, and S. H. Cartmell, "Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering," *Acta Biomaterialia*, vol. 10, no. 6, pp. 2341-2353, 2014.
- [93] A. Zoshki, M. B. Rahmani, F. Masdarolomoor, S. H. Pilehrood, "Room temperature gas sensing properties of polyaniline/ZnO nanocomposite thin films," *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, vol. 12, no. 5, pp. 465-471, 2017.
- [94] G. Liao, Q. Li, and Z. Xu, "The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review," *Progress in Organic Coatings*, vol. 126, pp. 35-43, 2019.
- [95] C. Nath, A. Kumar, Y.-K. Kuo, and G. S. Okram, "High thermoelectric figure of merit in nanocrystalline polyaniline at low temperatures," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 13, p. 133108, 2014.
- [96] Y. Park, Y. Lee, C. Park, L. Shacklette, and R. Baughman, "Thermopower and conductivity of metallic polyaniline," *Solid State Communications*, vol. 63, no. 11, pp. 1063-1066, 1987.
- [97] Y. Park, J. Moon, M. Bak, and J.-I. Jin, "Electrical properties of polyaniline and substituted polyaniline derivatives," *Synthetic Metals*, vol. 29, no. 1, pp. 389-394, 1989.
- [98] L. Wang, Q. Yao, H. Bi, F. Huang, Q. Wang, and L. Chen, "Large thermoelectric power factor in polyaniline/graphene nanocomposite films prepared by solution-assistant dispersing method," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 29, pp. 11107-11113, 2014.

- [99] Y. Harima, S. Fukumoto, L. Zhang, X. Jiang, J. Yano, K. Inumaru, and I. Imae, "Thermoelectric performances of graphene/polyaniline composites prepared by one-step electrosynthesis," *RSC Advances*, vol. 5, no. 106, pp. 86855-86860, 2015.
- [100] L. Wang, Q. Yao, H. Bi, F. Huang, Q. Wang, and L. Chen, "PANI/graphene nanocomposite films with high thermoelectric properties by enhanced molecular ordering," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 13, pp. 7086-7092, 2015.
- [101] Y. Wang, J. Yang, L. Wang, K. Du, Q. Yin, and Q. Yin, "Polypyrrole/graphene/polyaniline ternary nanocomposite with high thermoelectric power factor," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 23, pp. 20124-20131, 2017.
- [102] Y. Du, S. Z. Shen, W. Yang, R. Donelson, K. Cai, and P. S. Casey, "Simultaneous increase in conductivity and Seebeck coefficient in a polyaniline/graphene nanosheets thermoelectric nanocomposite," *Synthetic Metals*, vol. 161, no. 23-24, pp. 2688-2692, 2012.
- [103] Y. Wang, S. Zhang, and Y. Deng, "Flexible low-grade energy utilization devices based on high-performance thermoelectric polyaniline/tellurium nanorod hybrid films," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 9, pp. 3554-3559, 2016.
- [104] K. Chatterjee, M. Mitra, K. Kargupta, S. Ganguly, and D. Banerjee, "Synthesis, characterization and enhanced thermoelectric performance of structurally ordered cable-like novel polyaniline–bismuth telluride nanocomposite," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 21, p. 215703, 2013.
- [105] Q. Yao, Q. Wang, L. Wang, and L. Chen, "Abnormally enhanced thermoelectric transport properties of SWNT/PANI hybrid films by the strengthened PANI molecular ordering," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 11, pp. 3801-3807, 2014.
- [106] H. Wang, S.-I. Yi, X. Pu, C. Yu, and interfaces, "Simultaneously improving electrical conductivity and thermopower of polyaniline composites by utilizing carbon nanotubes as high mobility conduits," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 18, pp. 9589-9597, 2015.
- [107] Y. Wang, K. Cai, J. Yin, Y. Du, and X. Yao, "One-pot fabrication and thermoelectric properties of Ag₂Te–polyaniline core–shell nanostructures," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 133, no. 2-3, pp. 808-812, 2012.
- [108] Y. Wang, K. Cai, J. Yin, B. An, Y. Du, and X. Yao, "In situ fabrication and thermoelectric properties of PbTe–polyaniline composite nanostructures," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, no. 2, pp. 533-539, 2011.
- [109] L. M. Cowen, J. Atoyo, M. J. Carnie, D. Baran, and B. Schroeder, "Organic materials for thermoelectric energy generation," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 6, no. 3, p. N3080, 2017.
- [110] H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, and J. Xu, "Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT: PSS: a review," *Advanced Electronic Materials*, vol. 1, no. 4, p. 1500017, 2015.
- [111] N. Kim, S. Kee, S. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kahng, Y. R. Jo, and K. Lee, "Highly conductive PEDOT: PSS nanofibrils induced by solution-processed crystallization," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 14, pp. 2268-2272, 2014.

- [112] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. Pipe, "Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency," *Nature Materials*, vol. 12, no. 8, pp. 719-723, 2013.
- [113] D. A. Mengistie, C. H. Chen, K. M. Boopathi, W. F. Pranoto, L. J. Li, C. W. Chu, "Enhanced thermoelectric performance of PEDOT: PSS flexible bulky papers by treatment with secondary dopants," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 94-100, 2015.
- [114] K. Zhang, Y. Zhang, and S. Wang, "Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures," *Scientific reports*, vol. 3, no. 1, pp. 1-7, 2013.
- [115] F. Li, K. Cai, S. Shen, and S. Chen, "Preparation and thermoelectric properties of reduced graphene oxide/PEDOT: PSS composite films," *Synthetic metals*, vol. 197, pp. 58-61, 2014.
- [116] K. Xu, G. Chen, and D. Qiu, "In situ chemical oxidative polymerization preparation of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/graphene nanocomposites with enhanced thermoelectric performance," *Chemistry—An Asian Journal*, vol. 10, no. 5, pp. 1225-1231, 2015.
- [117] Y. Du, H. Li, X. Jia, Y. Dou, J. Xu, and P. Eklund, "Preparation and thermoelectric properties of graphite/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanocomposites," *Energies*, vol. 11, no. 10, p. 2849, 2018.
- [118] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park, and W. R. Lee, "A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 11-25, 2015.
- [119] E. J. Bae, Y. H. Kang, K.-S. Jang, and S. Yun Cho, "Enhancement of thermoelectric properties of PEDOT: PSS and tellurium-PEDOT: PSS hybrid composites by simple chemical treatment," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1-10, 2016.
- [120] F. Jiang, J. Xiong, W. Zhou, C. Liu, L. Wang, F. Zhao, and J. Xu, "Use of organic solvent-assisted exfoliated MoS₂ for optimizing the thermoelectric performance of flexible PEDOT: PSS thin films," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 14, pp. 5265-5273, 2016.
- [121] H. Ju and J. Kim, "Chemically exfoliated SnSe nanosheets and their SnSe/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) composite films for polymer based thermoelectric applications," *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 5730-5739, 2016.
- [122] Z. Golsanamlou, M. B. Tagani, and H. R. Soleimani, "Large thermoelectric efficiency of doped polythiophene junction: A density functional study," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 100, pp. 31-39, 2018.
- [123] Y. Hu, F. Jiang, B. Lu, C. Liu, J. Hou, and J. Xu, "Free-standing oligo (oxyethylene)-functionalized polythiophene with the 3, 4-ethylenedioxythiophene building block: electrosynthesis, electrochromic and thermoelectric properties," *Electrochimica Acta*, vol. 228, pp. 361-370, 2017.
- [124] T. P. Kaloni, P. K. Giesbrecht, G. Schreckenbach, and M. Freund, "Polythiophene: from fundamental perspectives to applications," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 24, pp. 10248-10283, 2017.

- [125] P. Pascariu, D. Vernardou, M. P. Suchea, A. Airinei, L. Ursu, S. Bucur, and E. Koudoumas, "Tuning electrical properties of polythiophene/nickel nanocomposites via fabrication," *Materials & Design*, vol. 182, p. 108027, 2019.
- [126] J. Zhang, G. Song, L. Qiu, Y. Feng, J. Chen, J. Yan, and D. Zhu, "Highly conducting polythiophene thin films with less ordered microstructure displaying excellent thermoelectric performance," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 39, no. 16, p. 1800283, 2018.
- [127] K. Huner and F. Karaman, "The effect of external magnetic field on the thermoelectric properties of polythiophene," *Materials Research Express*, vol. 6, no. 1, p. 015302, 2018.
- [128] H. Kang, L. Xu, Y. Cai, F. Jiang, J. Xu, and W. Zhou, "Using boronic acid functionalization to simultaneously enhance electrical conductivity and thermoelectric performance of free-standing polythiophene film," *European Polymer Journal*, vol. 144, p. 110208, 2021.
- [129] Y. Hu, H. Shi, H. Song, C. Liu, J. Xu, L. Zhang, and Q. Jiang, "Effects of a proton scavenger on the thermoelectric performance of free-standing polythiophene and its derivative films," *Synthetic metals*, vol. 181, pp. 23-26, 2013.
- [130] K. Hiraishi, A. Masuhara, H. Nakanishi, H. Oikawa, and Y. Shinohara, "Evaluation of thermoelectric properties of polythiophene films synthesized by electrolytic polymerization," *Japanese journal of applied physics*, vol. 48, no. 7R, p. 071501, 2009.
- [131] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu, "Thermoelectric energy from flexible P3HT films doped with a ferric salt of triflimide anions," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 11, pp. 9639-9644, 2012.
- [132] C. Bounioux, P. Díaz-Chao, M. Campoy-Quiles, M. S. Martín-González, A. R. Goni, R. Yerushalmi-Rozen, and C. Müller, "Thermoelectric composites of poly (3-hexylthiophene) and carbon nanotubes with a large power factor," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 3, pp. 918-925, 2013.
- [133] W. Lee, C. T. Hong, O. H. Kwon, Y. Yoo, Y. H. Kang, J. Y. Lee, and K. S. Jang, "Enhanced thermoelectric performance of bar-coated SWCNT/P3HT thin films," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 12, pp. 6550-6556, 2015.
- [134] P. He, S. Shimano, K. Salikolimi, T. Isoshima, Kakefuda, T. Mori, and M. Kawamoto, "Noncovalent modification of single-walled carbon nanotubes using thermally cleavable polythiophenes for solution-processed thermoelectric films," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 11, no. 4, pp. 4211-4218, 2018.
- [135] X. Y. Jiang, Q. K. Zhang, S. P. Deng, B. Zhou, B. Wang, Z. Q. Chen, and X. F. Tang, "Enhanced Thermoelectric Performance of Polythiophene/Carbon Nanotube-Based Composites," *Journal of Electronic Materials*, vol. 49, no. 4, pp. 2371-2380, 2020.
- [136] Y. Du, K. F. Cai, S. Z. Shen, B. An, Z. Qin, and P. S. Casey, "Influence of sintering temperature on thermoelectric properties of Bi₂Te₃/Polythiophene composite materials," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 23, no. 4, pp. 870-876, 2012.

- [137] J. J. Tan and F. L. Gu, "Tuning the nonlinear optical response of graphitic carbon nitride by doping Li atoms," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 46, pp. 26635-26641, 2018.
- [138] W. Wei and T. Jacob, "Strong excitonic effects in the optical properties of graphitic carbon nitride g-C₃N₄ from first principles," *Physical Review B*, vol. 87, no. 8, p. 085202, 2013.
- [139] Y. Luo, Y. Yan, S. Zheng, H. Xue, and H. Pang, "Graphitic carbon nitride based materials for electrochemical energy storage," *Journal of materials chemistry A*, vol. 7, no. 3, pp. 901-924, 2019.
- [140] Y. Zhang, J. Liu, G. Wu, and W. Chen, "Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production," *Nanoscale*, vol. 4, no. 17, pp. 5300-5303, 2012.
- [141] L. Shi, L. Liang, F. Wang, J. Ma, and J. Sun, "Polycondensation of guanidine hydrochloride into a graphitic carbon nitride semiconductor with a large surface area as a visible light photocatalyst," *Catalysis Science & Technology*, vol. 4, no. 9, pp. 3235-3243, 2014.
- [142] S. Hwang, S. Lee, and J.-S. Yu, "Template-directed synthesis of highly ordered nanoporous graphitic carbon nitride through polymerization of cyanamide," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 13, pp. 5656-5659, 2007.
- [143] F. Dong, Y. Sun, L. Wu, M. Fu, and Z. Wu, "Facile transformation of low cost thiourea into nitrogen-rich graphitic carbon nitride nanocatalyst with high visible light photocatalytic performance," *Catalysis Science & Technology*, vol. 2, no. 7, pp. 1332-1335, 2012.
- [144] Q. Yu, X. Li, and M. Zhang, "One-step fabrication and high photocatalytic activity of porous graphitic carbon nitride synthesised via direct polymerisation of dicyandiamide without templates," *Micro & Nano Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 1-5, 2014.
- [145] X. Li, J. Zhang, L. Shen, Y. Ma, W. Lei, Q. Cui, and G. Zou, "Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine," *Applied Physics A*, vol. 94, no. 2, pp. 387-392, 2009.
- [146] A. O. Idris, E. O. Oseghe, T. A. Msagati, A. T. Kuvarega, U. Feleni, and B. Mamba, "Graphitic carbon nitride: a highly electroactive nanomaterial for environmental and clinical sensing," *Sensors*, vol. 20, no. 20, p. 5743, 2020.
- [147] G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, and J. Qiu, "A fantastic graphitic carbon nitride (GCN) material: electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 20, pp. 33-50, 2014.
- [148] Q. Hao, G. Jia, W. Wei, A. Vinu, Y. Wang, H. Arandiyani, and B. J. Ni, "Graphitic carbon nitride with different dimensionalities for energy and environmental applications," *Nano Research*, vol. 13, no. 1, pp. 18-37, 2020.
- [149] W. Zhao, Z. Yan, and L. Qian, "Graphitic carbon nitride: preparation, properties and applications in energy storage," *Eng Sci*, vol. 10, pp. 24-34, 2020.

- [150] N. Rono, J. K. Kibet, B. S. Martincigh, and V. Nyamori, "A review of the current status of graphitic carbon nitride," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 46, no. 3, pp. 189-217, 2021.
- [151] S. Yang, Y. Gong, J. Zhang, L. Zhan, L. Ma, Z. Fang, and P. M. Ajayan, "Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light," *Advanced materials*, vol. 25, no. 17, pp. 2452-2456, 2013.
- [152] P. Niu, L. Zhang, G. Liu, and H. M. Cheng, "Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 22, pp. 4763-4770, 2012.
- [153] T. Fidan, M. Torabfam, Q. Saleem, C. Wang, H. Kurt, M. Yüce, and M. K. Bayazit, "Functionalized Graphitic Carbon Nitrides for Environmental and Sensing Applications," *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 2, no. 3, p. 2000073, 2021.
- [154] S. S. Shahabi, N. Azizi, V. Vatanpour, and N. Yousefimehr, "Novel functionalized graphitic carbon nitride incorporated thin film nanocomposite membranes for high-performance reverse osmosis desalination," *Separation and Purification Technology*, vol. 235, p. 116134, 2020.
- [155] H.-X. Cao, L. Wang, C.-G. Pan, Y.-S. He, and G.-X. Liang, "Aptamer based electrochemiluminescent determination of bisphenol A by using carboxylated graphitic carbon nitride," *Microchimica Acta*, vol. 185, no. 10, pp. 1-8, 2018.
- [156] A. Sudhaik, P. Raizada, P. Shandilya, D. Y. Jeong, J. H. Kim, and P. Singh, Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photodegradation of aqueous phase organic pollutants," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 67, pp. 28-51, 2018.
- [157] W. Shi, H. Ren, X. Huang, M. Li, Y. Tang, and F. Guo, "Low cost red mud modified graphitic carbon nitride for the removal of organic pollutants in wastewater by the synergistic effect of adsorption and photocatalysis," *Separation and Purification Technology*, vol. 237, p. 116477, 2020.
- [158] R. Malik, and V. K. Tomer, "State-of-the-art review of morphological advancements in graphitic carbon nitride (g-CN) for sustainable hydrogen production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 135, p. 110235, 2021.
- [159] G. Liu, G. Zhao, W. Zhou, Y. Liu, H. Pang, H. Zhang, and J. Ye, "In situ bond modulation of graphitic carbon nitride to construct p-n homojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen production," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 37, pp. 6822-6829, 2016.
- [160] K. R. Reddy, C. V. Reddy, M. N. Nadagouda, N. P. Shetti, S. Jaesool, and T. M. Aminabhavi, "Polymeric graphitic carbon nitride (GCN)-based semiconducting nanostructured materials: synthesis methods, properties and photocatalytic applications," *Journal of Environmental Management*, vol. 238, pp. 25-40, 2019.
- [161] Y. Yang, X. Li, C. Zhou, W. Xiong, G. Zeng, D. Huang, and H. Guo, "Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: A critical review," *Water research*, vol. 184, p. 116200, 2020.

- [162] W. Meng, S. Wu, X. Wang, and D. Zhang, "High-sensitivity resistive humidity sensor based on graphitic carbon nitride nanosheets and its application," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 315, p. 128058, 2020.
- [163] S. Bao, J. Gao, T. Xu, N. Li, W. Chen, and W. Lu, "Anti-freezing and antibacterial conductive organohydrogel co-reinforced by 1D silk nanofibers and 2D graphitic carbon nitride nanosheets as flexible sensor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 411, p. 128470, 2021.
- [164] C. Bie, B. Cheng, J. Fan, W. Ho, and J. Yu, "Enhanced solar-to-chemical energy conversion of graphitic carbon nitride by two-dimensional cocatalysts," *EnergyChem*, vol. 3, no. 2, p. 100051, 2021.
- [165] Y. Wang, L. Liu, T. Ma, Y. Zhang, and H. Huang, "2D graphitic carbon nitride for energy conversion and storage," *Advanced Functional Materials*, vol. 31, no. 34, p. 2102540, 2021.
- [166] P. Shyni, P. Pradyumnan, P. Rajasekar, A. M. Narayanan, A. Umarji, "Graphitic carbon nitride-bismuth antimony telluride nanocomposites: A potential material for thermoelectric applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 853, p. 156872, 2021.
- [167] M. Chebanenko, N. Zakharova, A. Lobinsky, and V. Popkov, "Ultrasonic-assisted exfoliation of graphitic carbon nitride and its electrocatalytic performance in process of ethanol reforming," *Semiconductors*, vol. 53, no. 16, pp. 2072-2077, 2019.
- [168] P. Choudhary, A. Bahuguna, A. Kumar, S. S. Dhankhar, C. Nagaraja, and V. Krishnan, "Oxidized graphitic carbon nitride as a sustainable metal-free catalyst for hydrogen transfer reactions under mild conditions," *Green Chemistry*, vol. 22, no. 15, pp. 5084-5095, 2020.
- [169] A. Neira-Carrillo, P. Vásquez-Quitral, M. Sánchez, M. Farhadi-Khouzani, H. Aguilar-Bolados, M. Yazdani-Pedram, and H. Cölfen. "Functionalized multiwalled CNTs in classical and nonclassical CaCO_3 crystallization," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 8, p. 1169, 2019.
- [170] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, and W. Chen, "Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 38, pp. 14398-14401, 2011.
- [171] M. Wang, F. Ma, Z. Wang, D. Hu, X. Xu, and X. Hao, "Graphitic carbon nitride, a saturable absorber material for the visible waveband," *Photonics Research*, vol. 6, no. 4, pp. 307-313, 2018.
- [172] G. M. Veith, L. Baggetto, L. A. Adamczyk, B. Guo, S. S. Brown, X. G. Sun, and N. J. Dudney, "Electrochemical and solid-state lithiation of graphitic C_3N_4 ," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 3, pp. 503-508, 2013.
- [173] P. Qiu, H. Chen, C. Xu, N. Zhou, F. Jiang, X. Wang, and Y. Fu, "Fabrication of an exfoliated graphitic carbon nitride as a highly active visible light photocatalyst," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 48, pp. 24237-24244, 2015.
- [174] C. Fan, J. Miao, G. Xu, J. Liu, J. Lv, and Y. Wu, "Graphitic carbon nitride nanosheets obtained by liquid stripping as efficient photocatalysts under visible light," *RSC advances*, vol. 7, no. 59, pp. 37185-37193, 2017.

- [175] L. Svoboda, P. Praus, M. J. Lima, M. J. Sampaio, D. Matýsek, M. Ritz, and C. G. Silva, "Graphitic carbon nitride nanosheets as highly efficient photocatalysts for phenol degradation under high-power visible LED irradiation," *Materials Research Bulletin*, vol. 100, pp. 322-332, 2018.
- [176] X. Rong, F. Qiu, H. Zhao, J. Yan, X. Zhu, and D. Yang, "Fabrication of Single-Layer Graphitic Carbon Nitride and Coupled Systems for the Photocatalytic Degradation of Dyes under Visible-Light Irradiation," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2015, no. 8, pp. 1359-1367, 2015.
- [177] M. Yousefi, S. Villar-Rodil, J. I. Paredes, A. Moshfegh, "Oxidized graphitic carbon nitride nanosheets as an effective adsorbent for organic dyes and tetracycline for water remediation," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 809, p. 151783, 2019.
- [178] M. Kim, S. Hwang, and J.-S. Yu, "Novel ordered nanoporous graphitic C₃N₄ as a support for Pt–Ru anode catalyst in direct methanol fuel cell," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 17, pp. 1656-1659, 2007.
- [179] K. Ramesh, M. Prashantha, N. K. Reddy, and E. S. R. Gopal, "Synthesis of nano structured carbon nitride by pyrolysis assisted chemical vapour deposition," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 117, no. 1, pp. 40-48, 2010.
- [180] B. S. Singu, P. Srinivasan, and S. Pabba, "Benzoyl peroxide oxidation route to nano form polyaniline salt containing dual dopants for pseudocapacitor," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 1, p. A6, 2011.
- [181] H. S. Hassan, M. Elkady, M. Abd El Kawi, and M. Alian, "Preparation and Characterization of Polyaniline Nanotubes," *American Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, no. 3-1, pp. 54-59, 2015.
- [182] U. Chougale, J. Thombare, V. Fulari, and A. Kadam, "Synthesis of polyaniline nanofibres by SILAR method for supercapacitor application," in *2013 International conference on energy efficient technologies for sustainability*, 2013, pp. 1078-1083: IEEE.
- [183] S. Saravanan, C. J. Mathai, M. Anantharaman, S. Venkatachalam, and P. V. Prabhakaran, "Investigations on the electrical and structural properties of polyaniline doped with camphor sulphonic acid," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, no. 7, pp. 1496-1501, 2006.
- [184] R. R. Mohan, S. J. Varma, M. Faisal, and S. Jayalekshmi, "Polyaniline/graphene hybrid film as an effective broadband electromagnetic shield," *RSC Advances*, vol. 5, no. 8, pp. 5917-5923, 2015.
- [185] J. E. Osorio-Fuente, C. Gómez-Yáñez, M. d. l. Á. Hernández-Pérez, and F. Pérez-Moreno, "Camphor sulfonic acid-hydrochloric acid codoped polyaniline/polyvinyl alcohol composite: Synthesis and characterization," *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 58, no. 1, pp. 52-58, 2014.
- [186] N. Ucar, N. Kizildag, A. Onen, I. Karacan, O. Eren, "Polyacrylonitrile-polyaniline composite nanofiber webs: Effects of solvents, redoping process and dispersion technique," *Fibers and Polymers*, vol. 16, no. 10, pp. 2223-2236, 2015.
- [187] D. Yoo, J. Kim, and J. H. Kim, "Direct synthesis of highly conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (4-styrenesulfonate)(PEDOT: PSS)/graphene

- composites and their applications in energy harvesting systems," *Nano Research*, vol. 7, no. 5, pp. 717-730, 2014.
- [188] A. Ortiz-de-Lira, H. E. Reynel-Ávila, L. L. Díaz-Muñoz, D. I. Mendoza-Castillo, T. M. Aminabhavi, M. Badavi, and A. Bonilla-Petriciolet "Sustainable Downstream Separation of Itaconic Acid Using Carbon-Based Adsorbents," *Adsorption Science & Technology*, vol. 2022, 2022.
 - [189] S. Xu *et al.*, "Cooperative effect of carbon black and dimethyl sulfoxide on PEDOT: PSS hole transport layer for inverted planar perovskite solar cells," *Solar Energy*, vol. 157, pp. 125-132, 2017.
 - [190] Y. Xie, C. Liu, X. Xiao, W. Zhong, Y. Luo, H. Ou, and J. Wiezorek, "Properties of carbon black-PEDOT composite prepared via in-situ chemical oxidative polymerization," *e-Polymers*, vol. 19, no. 1, pp. 61-69, 2019.
 - [191] J. E. Osorio-Fuente, C. Gómez-Yáñez, M. d. l. Á. Hernández-Pérez, and F. Pérez-Moreno, "Camphor sulfonic acid-hydrochloric acid codoped polyaniline/polyvinyl alcohol composite: Synthesis and characterization," *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 58, no. 1, pp. 52-58, 2014.
 - [192] V. Ugraskan, E. Tari, and O. Yazici, "Poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene): Poly (Styrene Sulfonate)/Boron Carbide Hybrid Composites with Improved Thermoelectric Performance," *Journal of Electronic Materials*, vol. 50, no. 10, pp. 5618-5624, 2021.
 - [193] E. Jin Bae, Y. Hun Kang, K.-S. Jang, and S. Yun Cho, "Enhancement of thermoelectric properties of PEDOT: PSS and tellurium-PEDOT: PSS hybrid composites by simple chemical treatment," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1-10, 2016.
 - [194] X. Wang, F. Meng, H. Tang, Z. Gao, S. Li, F. Jiang, and J. Xu, "An effective dual-solvent treatment for improving the thermoelectric property of PEDOT: PSS with white graphene," *Journal of Materials Science*, vol. 52, no. 16, pp. 9806-9818, 2017.
 - [195] X. Guan and J. Ouyang, "Enhancement of the Seebeck Coefficient of Organic Thermoelectric Materials via Energy Filtering of Charge Carriers," *CCS Chemistry*, vol. 3, no. 10, pp. 2415-2427, 2021.
 - [196] Y. Gao, Y. He, and L. L. Zhu, "Impact of grain size on the Seebeck coefficient of bulk polycrystalline thermoelectric materials," *Chinese Science Bulletin*, vol. 55, no. 1, pp. 16-21, 2010.
 - [197] M. Günay, M. K. Erdoğan, M. Karakışla, and M. Saçak, "Hydrophobic modification of kaolinite by coating with the conductive polythiophene and investigation of the usability as the environmental-based sensors," *Chemical Papers*, vol. 75, no. 1, pp. 123-137, 2021.
 - [198] X. G. Li, J. Li, and M. R. Huang, "Facile optimal synthesis of inherently electroconductive polythiophene nanoparticles," *Chemistry—A European Journal*, vol. 15, no. 26, pp. 6446-6455, 2009.
 - [199] B. Massoumi, F. Abbasi, and M. Jaymand, "Chemical and electrochemical grafting of polythiophene onto polystyrene synthesized via 'living' anionic polymerization," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, no. 3, pp. 2233-2242, 2016.

- [200] S. Murugavel and M. Malathi, "Structural, photoconductivity, and dielectric studies of polythiophene-tin oxide nanocomposites," *Materials Research Bulletin*, vol. 81, pp. 93-100, 2016.
- [201] R. Liu and Z. Liu, "Polythiophene: Synthesis in aqueous medium and controllable morphology," *Chinese Science Bulletin*, vol. 54, no. 12, pp. 2028-2032, 2009.
- [202] S. Sunasee, K. H. Leong, K. T. Wong, G. Lee, S. Pichiah, I. Nah, and M. Jang, "Sonophotocatalytic degradation of bisphenol A and its intermediates with graphitic carbon nitride," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 2, pp. 1082-1093, 2019.
- [203] H. Zhang, X. Zhong, J.-J. Xu, and H.-Y. Chen, "Fe₃O₄/polypyrrole/Au nanocomposites with core/shell/shell structure: synthesis, characterization, and their electrochemical properties," *Langmuir*, vol. 24, no. 23, pp. 13748-13752, 2008.
- [204] F. Zhang, Y. Shi, Z. Zhao, W. Song, and Y. Cheng, "Influence of semiconductor/insulator/semiconductor structure on the photo-catalytic activity of Fe₃O₄/SiO₂/polythiophene core/shell submicron composite," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 150, pp. 472-478, 2014.
- [205] L. Zhai and R. D. McCullough, "Regioregular polythiophene/gold nanoparticle hybrid materials," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 2, pp. 141-143, 2004.
- [206] S. P. Davtyan, A. Berlin, V. Agabekov, and N. Lekishvili, "Synthesis, properties, and applications of polymeric nanocomposites," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, ed: Hindawi, 2012.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. V. Uğraşkan ve F. Karaman, Organik Katkılı PEDOT:PSS Kompozitlerin Termoelektrik İncelemesi, 31. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, Türkiye, 10 - 13 Eylül 2019

Makaleler

1. V. Ugraskan and F. Karaman, “Polyaniline/graphitic carbon nitride nanocomposites with improved thermoelectric properties,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 50 no. 6, pp. 3455-3461, 2021.
2. V. Ugraskan and F. Karaman, “Enhanced thermoelectric properties of highly conductive poly (3, 4-ethylenedioxy thiophene)/exfoliated graphitic carbon nitride composites,” *Synthetic Metals*, vol. 287, pp. 117070, 2022.

Projeler

1. Organik Materyal Katkılı Polianilin Nanokompozitlerin Sentezi Ve Termoelektrik Özellikleri, TÜBİTAK 1002 Projesi (119M213), 2019 – 2020, Yürütücü: Prof. Dr. Ferdane KARAMAN; Bursiyer: Volkan UĞRAŞKAN