



**GRAFEN KATKILI P-TİPİ VE N-TİPİ TERMOELEKTRİK
NANOKOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Serhat KOÇYİĞİT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2017

Serhat KOÇYİĞİT tarafından hazırlanan “GRAFEN KATKILI P-TİPİ VE N-TİPİ TERMÖELEKTRİK NANOKOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İbrahim USLU

Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

İkinci Danışman: Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Nilgün SEÇKEN

Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Zehra YAZAN

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Adem TATAROĞLU

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 01/12/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Serhat KOÇYİĞİT

01/12/2017

GRAFEN KATKILI P-TİPİ VE N-TİPİ TERMoeLEKTRİK NANOKOMPOZİT
MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Serhat KOÇYİĞİT

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2017

ÖZET

Bu çalışmada kobalt ve mangan oksit tabanlı metal oksit termoelektrik malzemelere grafen katkısıyla, yapısal karakterizasyon ve fiziksel özelliklerinde ne gibi değişim olduğu gözlemlenmek istenmiştir. Üretilen malzemelerin n-tipi ve p-tipi termoelektrik özelliklerine sahip olması amaçlanmıştır. Yapısal karakterizasyon olarak malzemelerin XRD, SEM, EDX, ve FTIR özelliklerine bakılmış; fiziksel özellikleri olarak da sıcaklığa karşı termal iletkenlik ve Seebeck katsayısı özellikleri belirlenmiştir. Numunelerin XRD özelliklerinde kristal yapıda oldukları gözlemlenmiş ve Scherrer eşitliği kullanılarak tabakalar arası mesafe (d), kristal boyutu (D) ve maksimum pik yarı genişliği (FWHM) hesaplanmıştır. SEM görüntülerinde numunelerin kristal yapıda olduğu ve grafen katkısıyla genel olarak homojenizasyon artış göstermiştir. EDX sonuçlarında numunelerde herhangi bir safsızlık olmadığı belirlenmiş ve bileşenlerin hepsi bu sonuçlarda da görülmüştür. FTIR sonuçlarında da XRD sonuçlarındaki bağların yapıları ve özellikleri gösterilmiştir. Numunelerin fiziksel özelliklerinde ise grafen katkısının genel olarak olumlu yönde etki yaptığı görülmüş, grafen katkısının termoelektrik malzemeye önemli destek verdiği ölçüm ve grafiklerle saptanmıştır.

Bilim Kodu : 20112

Anahtar Kelimeler : Grafen, Kobalt oksit, Mangan oksit, Nanomalzeme, Termoelektrik

Sayfa Adedi : 64

Danışman : Prof. Dr. İbrahim USLU

İkinci Danışman : Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE DOPED P-TYPE AND
N-TYPE THERMOELECTRIC NANOCOMPOSITE MATERIAL

(M.Sc. Thesis)

Serhat KOÇYİĞİT

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2017

ABSTRACT

In this study, it was targeted to observe how the structural characterization and physical properties of cobalt and manganese oxide based metal oxide thermoelectric materials change with graphene doping. It was aimed that these materials had n-type and p-type thermoelectric properties. The samples were examined via the appliances of XRD, SEM, EDX and FTIR as structural characterization and they were also examined via Temperature versus Seebeck coefficient and thermal conductivity as physical properties. To XRD properties, it was observed that all samples contained crystal structure and distance between layers (d), crystallite size (D) and full width at half maximum (FWHM) were calculated by using Scherrer equation. To SEM images, it was observed that the samples had crystal structure and homogenization of the samples usually increased with graphene doping. To EDX results, it was determined that the samples did not have any impurities and all of the components were seen in these results. The structures and properties of the bonds in XRD results were shown in FTIR results, too. It was observed that graphene doping usually affected the physical properties of samples positively. Thus, it was determined by measurements and graphs that graphene doping provided significant effect to thermoelectric materials.

Science Code : 20112

Key Words : Graphene, Cobalt oxide, Manganese oxide, Nanomaterials, Thermoelectric

Page Number : 64

Supervisor : Prof. Dr. İbrahim USLU

Co-Supervisor : Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL

TEŞEKKÜR

İlk olarak cumhuriyetten bu yana bizlerin ilimle bu günlere gelmemizi sağlayan ve üniversitemizin ismini unvanından aldığımız başta büyük önder Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e ve tüm devlet büyüklerimize teşekkürlerimi sunuyorum.

Lisans eğitimimden bu yana laboratuvarlarının kapısını aşındırdığımız ben ve tüm öğrencilerde her yönden büyük emekleri olan, bilimsel yolda üst düzeyde gelişmemizi sağlayan çok değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. İbrahim USLU'ya, kendi bildiklerini hiç sakınmadan, tüm açıklığıyla anlatan ve her konuda tez aşamamda destek sağlayan hocam ve ikinci danışmanım Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Proje numarası 18/2014-03 olan Gazi Üniversitesi BAP fonuyla bu çalışmaya ve bana destek olan BAP birimine ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden bu yana kadar beraber yol aldığımız, manevi ve bilimsel anlamda yanımda olan çok değerli kardeşim Arda AYTİMUR ve Gökhan GÖKÇE'ye ve laboratuvarında, okul hayatımda bana fikirleriyle yardımcı olan arkadaşlarım Halime SERİNÇAY, Necla SARIGİL, Yosef BADALİ ve saygıdeğer hocalarım Emre ÇINAR, Hakan ÇAĞLAR ve Şenol DURMUŞOĞLU'na ve tez çalışmamdaki analizlerde emeği geçen hocalarım Özge GÖKMEN, Elif YAMAN ve Sinan TEMEL'e teşekkür ederim.

Gerek işte, gerekse işten sonraki zamanlarda bana destek olan ve çalışmamı bitirmemde önemli katkıları olan başta müdürüm Ahmet ÖZKAN'a ve çok değerli kardeşlerim Onur YAYLA, Esmâ KIRATLI, Muhammed Ali YALÇIN, Seda Durşen TOSUN ve İlker KURTULMUŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Beni bir an olsun yalnız bırakmayan ve bana güvenini her zaman içimde hissettiğim, şu anki ve sonraki yaşantıma ışık tutan en büyük şansım, hayatıma doğan güneş ve mutluluğumun en güzel sebebi Ezgi'ye sonsuz teşekkür ederim.

Hayatımda tüm davranışlarıyla örnek aldığım, yanımda oldukları için hep şükrettiğim, tezime belki de en güzel katkıyı yürekleriyle ve dualarıyla veren Annem, Babam, Kardeşlerim, Teyzelerime ve Akrabalarımın tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
RESİMLERİN LİSTESİ.....	x
HARİTALARIN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Dünyada Enerji Kaynakları ve Tüketimi.....	5
2.2. Termoelektrik Sistemler	6
2.2.1. Seebeck etkisi	8
2.2.2. Peltier etkisi	10
2.2.3. Thompson etkisi.....	10
2.2.4. Metalik termoelektrik malzemeler	11
2.2.5. Termoelektrik malzemelerin kullanım alanları	13
2.2.6. Termoelektrik malzemelerin avantajları	14
2.3. Nanokompozit Seramik Malzemeler	15
2.3.1. Nanokompozit seramik malzemelerin üretim yöntemleri.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Materyal	26

	Sayfa
3.1.1. Deneysel aşamada kullanılan kimyasal malzemeler ve cihazlar	26
3.1.2. Karakterizasyon aşamalarında kullanılan cihazlar	27
3.1.3. Yorumlama aşamasında kullanılan programlar	27
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Sol-jel polimerinin hazırlanması	27
3.2.2. Sol-jel çözeltilerinin ve dispersiyonlarının hazırlanması	28
3.2.3. Çözeltilerin ve dispersiyonların jelleşmesi, kalsinasyonu ve sinterlenmesi	28
3.2.4. Toz ve pelet halindeki termoelektrik malzemelerin karakterizasyon işlemleri	29
4. TARTIŞMA	29
4.1. Termoelektrik Malzemelerin Karakterizasyon İşlemleri	29
4.1.1. TE-1 ve TE-2 serisi	30
4.1.2. TE-3 ve TE-4 serisi	39
4.1.3. TE-5 ve TE-6 serisi	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	57

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Sol-jel yönteminde hazırlanan çözeltilerdeki bileşen miktarları	32
Çizelge 4.1. TE-1 ve TE-2 serisinin ana piklerinde hesaplanan örgü parametre değerleri	38
Çizelge 4.2. TE-1 ve TE-2 serisinin EDX analizi sonucu hesaplanan bileşen yüzdeleri.....	40
Çizelge 4.3. TE-3 ve TE-4 serisinin ana piklerinde hesaplanan örgü parametre değerleri	45
Çizelge 4.4. TE-3 ve TE-4 serisinin EDX analizi sonucu hesaplanan bileşen yüzdeleri.....	48
Çizelge 4.5. TE-5 ve TE-6 serisinin ana piklerinde hesaplanan örgü parametre değerleri	52
Çizelge 4.6. TE-5 ve TE-6 serisinin EDX analizi sonucu hesaplanan bileşen yüzdeleri.....	55

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. TE-1 ve TE-2 serisinde peletlerin FTIR spektrometresi ölçüm grafikleri.....	35
Şekil 4.2. TE-1 ve TE-2 serisinde peletlerin XRD grafikleri	36
Şekil 4.3. Üretilen peletlerin EDX analiz grafikleri: (a) TE-1, (b) TE-2 numuneleri.....	40
Şekil 4.4. TE-1 ve TE-2 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Termal İletkenlik grafikleri	41
Şekil 4.5. TE-1 ve TE-2 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Seebeck Katsayısı grafikleri	42
Şekil 4.6. TE-3 ve TE-4 serisinin FTIR spektrometresi ölçüm grafikleri	43
Şekil 4.7. TE-3 ve TE-4 serisinde peletlerin XRD grafikleri	44
Şekil 4.8. Üretilen peletlerin EDX analiz grafikleri: (a) TE-3, (b) TE-4 numuneleri.....	47
Şekil 4.9. TE-3 ve TE-4 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Termal İletkenlik grafikleri	48
Şekil 4.10. TE-3 ve TE-4 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Seebeck Katsayısı grafikleri.....	49
Şekil 4.11. TE-5 ve TE-6 serisinin FTIR spektrometresi ölçüm grafikleri	50
Şekil 4.12. TE-5 ve TE-6 serisinde peletlerin XRD grafikleri	51
Şekil 4.13. Üretilen peletlerin EDX analiz grafikleri: (a) TE-5, (b) TE-6 numuneleri..	54
Şekil 4.14. TE-5 ve TE-6 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Termal İletkenlik grafikleri.....	55
Şekil 4.15. TE-5 ve TE-6 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Seebeck Katsayısı grafikleri.....	56

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 1.1. Termoelektrik modülün basit gösterimi	6
Resim 1.2. Isı enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm (a) ve elektrik enerjisinden ısı enerjisine dönüşüm (b) şemaları	7
Resim 2.1. 1973 ve 2013 yıllarında Dünya’da enerji tüketim oranları.....	9
Resim 2.2. Başlıca enerji kaynaklarının tahmini bitiş şeması	10
Resim 2.3. Termoelektrik modül ve çalışma prensibi.....	11
Resim 2.4. Nokia’nın tasarladığı termoelektrik malzeme kapaklı telefon.....	11
Resim 2.5. Seebeck’in pusula iğnesi ile yapmış olduğu termoelektrik deneyi	12
Resim 2.6. Seebeck’in termoelektrik devresi	13
Resim 2.7. Peltier etkisinin şematik gösterimi	14
Resim 2.8. Termoelektrik sistemler: (a) Bizmut tellür, (b) Kalay antimon alaşımları ...	16
Resim 2.9. Sodyum katkılı kobalt oksit tabanlı malzemede tabakalı kobalt oksidin görünümü.....	17
Resim 2.10. Bilyeli değirmen öğütme yönteminin basit çalışma şeması	20
Resim 2.11. Elektro-eğirme sisteminin başlıca elemanları ve sistemin çalışma düzeni	21
Resim 2.12. Elektro-eğirme sisteminde jet oluşumu ve metal toplaca aktarımı.....	23
Resim 2.13. Taylor konisinin oluşma aşamaları.....	24
Resim 2.14. Günlük hayatta sol (a) ve jel (b) örnekleri.....	26
Resim 2.15. Sol-jel üretim yöntemi şeması	27
Resim 4.1. TE-1 ve TE-2 serisinin sem görüntüleri: TE-1 (a) ve TE-2 (a) 50 000 büyütme; TE-1 (b) ve TE-2 (b) 100 000 büyütme.....	38
Resim 4.2. TE-3 ve TE-4 serisinin sem görüntüleri: TE-3 (a) ve TE-4 (a) 20 000 büyütme; TE-3 (b) ve TE-4 (b) 50 000 büyütme.....	46
Resim 4.3. TE-5 ve TE-6 serisinin sem görüntüleri: TE-5 (a) ve TE-6 (a) 20 000 büyütme; TE-5 (b) ve TE-6 (b) 40 000 büyütme.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

°	Derece
°C	Derece Celcius
Å	Angström
A	Amper
cm	Santimetre
g	Gram
K	Kelvin
kV	Kilovolt
m	Metre
m ²	Metrekare
mL	Mililitre
nm	Nanometre
sa	Saat
V	Volt
W	Watt
µm	Mikrometre
µV	Mikrovolt

Kısaltmalar

Açıklamalar

CFC	Kloroflorokarbon
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işımları Spektroskopi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
FWHM	Maksimum pik yarı genişliği
ICSD	XRD cihazında örnekteki bileşiği belirleyen PDF dosyası
JCPDS	XRD cihazında örnekteki bileşiği belirleyen PDF dosyası
MA	Molekül ağırlığı

Kısaltmalar**Açıklamalar****PPMS**

Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi

PVA

Polivinil alkol

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

TE

Üretilen serilerin takma adı, termoelektrik malzeme

XRD

X-Işınları Kırınımı Yöntemi

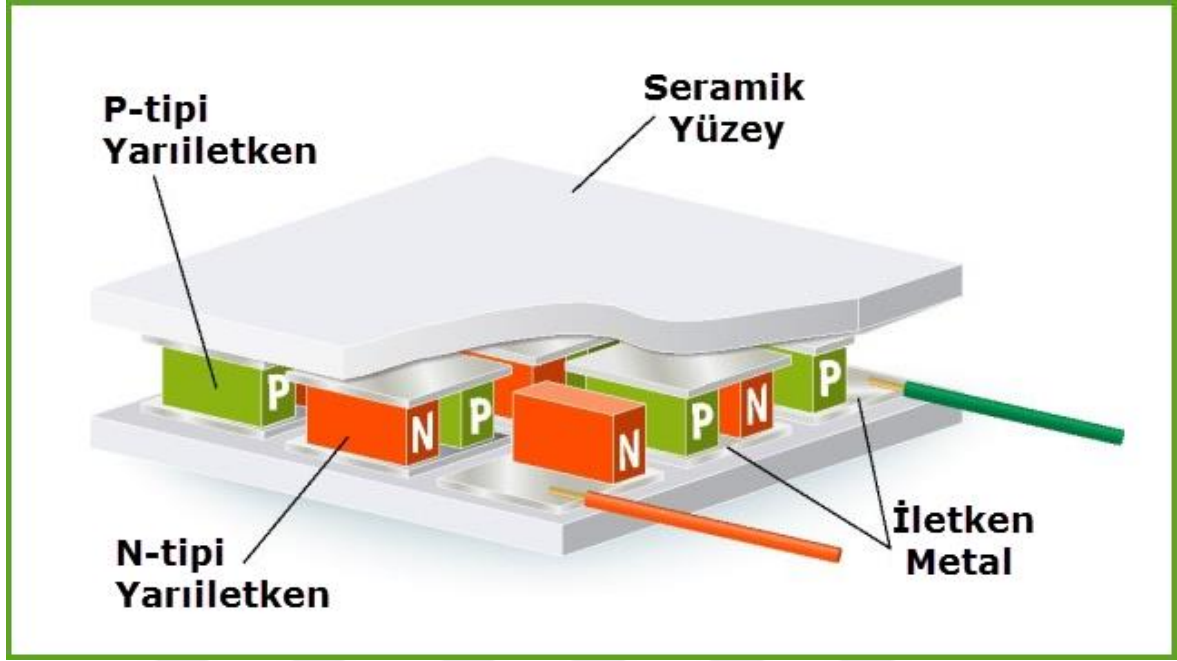


1. GİRİŞ

Dünyada enerji tüketimi gün geçtikçe artmakta ve bu artış sonrasında ise her geçen gün enerji kaynaklarımızda belirli oranlarda azalmalar meydana gelmektedir. Oranlardaki azalmaların neticesinde başka çeşit enerjilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ihtiyaçlar alternatif enerji kaynakları ve elektrik üretim yöntemleri gibi konuların araştırılmasına yol açmış, özellikle yenilenebilir enerji kaynakları ve atık enerji ürünlerinden elde edilebilen bedava enerji sistemlerini etkin hale getirmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları olarak güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, dalga enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji ve hidrojen enerjisi gibi kaynaklar örnek gösterilebilir. Atık enerjinin değerlendirilebilmesini sağlayan sistemlere de piezoelektrik malzemeler, termoelektrik malzemeler, piroelektrik malzemeler ve elektromanyetik malzemeler gibi akıllı malzemeler örnek olarak verilebilir. Son zamanlarda, akıllı malzemeler ile ilgili çalışmalar artmış, diğer enerji kaynaklarının bitmesi ve enerji krizinden önce bu alternatif enerji kaynakları araştırılmaya başlanmıştır. Özellikle son yıllarda ısı enerjisinin elektrik enerjisine yüksek verimle dönüştürülmesi için termoelektrik malzemelerin geliştirilmesi hız kazanmıştır. Bu bağlamda, enerji üretiminde, iletiminde ve kullanımında yer alan atık ısı kayıplarının azaltılması ile enerji ihtiyacının önemli bir kısmının termoelektrik malzemelerle karşılanabileceği düşünülmektedir.

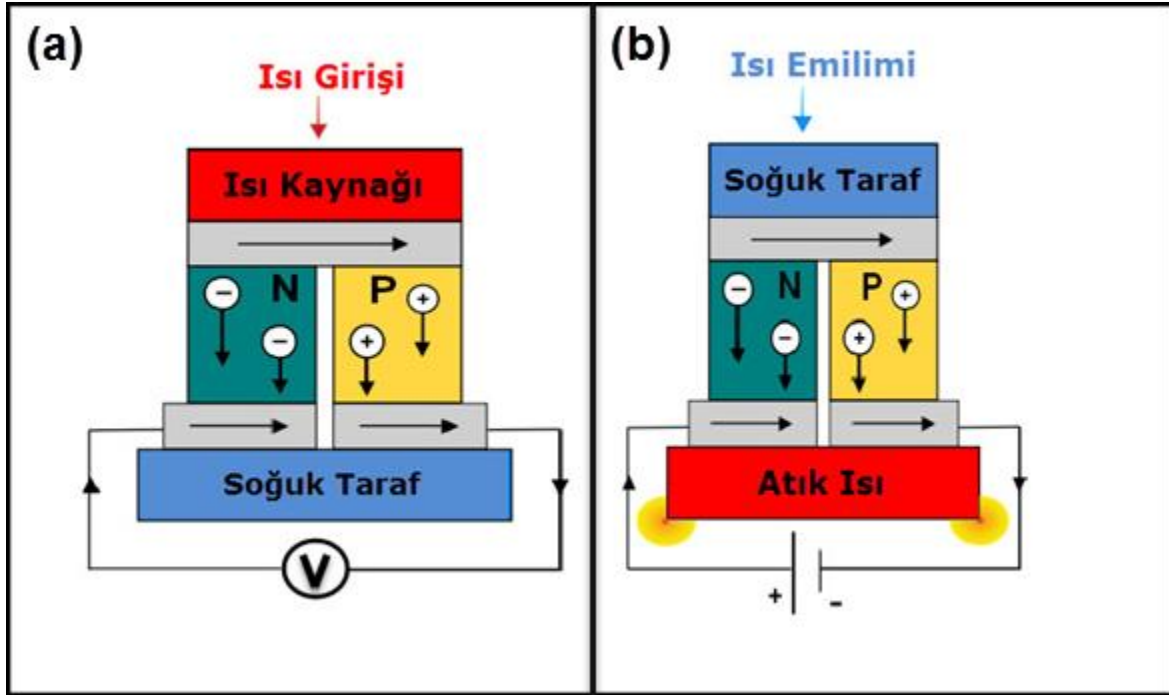
Termoelektrik malzemeler güneş ışını veya başka tür yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanarak atık ısının tekrar elektrik enerjisine dönüştürülmesi durumunda temiz bir enerji elde edilmesini sağlarken; diğer enerji kaynaklarında da enerjinin verimli kullanılabilmesini sağlamaktadır. Böylece verimi daha yüksek sistemlerin kullanılması sağlanacak, bu da atık ısının geri dönüşümünü ortaya çıkaracak ve atık ısı çevreye israf edilmeden kullanılacaktır.

Termoelektrik sistemler, dışarıdan herhangi bir etki olmadan ve herhangi bir hareketli parçası olmadan ısı enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine veya elektrik enerjisini ısı enerjisine dönüştürebilen sistemlerdir (Xu, Funahashi, Shikano, Matsubara ve Zhou, 2002). Bu sistemlerdeki termoelektrik enerji dönüşümü Resim 1.1’de gösterilen sistemdeki gibi termoelektrik modüller ile sağlanmakta olup, bu modüller p-tipi ve n-tipi iki yarı iletken topluluğunun birleşiminden meydana gelmektedir.



Resim 1.1. Termoelektrik modülün basit gösterimi

Bu sistemlerin çalışma prensibine göre, modüle giren ısı, modül içindeki elektronların bir kısmının enerji düzeylerini arttırmakta ve bu enerji fazlalığı ile elektronlar serbest kalarak yarıiletken malzemede deşikler (boşluklar) bırakırlar. Elektronlar n-tipi, deşikler ise p-tipi yarıiletken malzemedden taşınırlar. Bu şekilde bir sirkülasyon sağlanacağından dolayı devre tamamlanır ve Resim 1.2’de görüldüğü gibi ısı enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm sağlanmış olur. Bu devrenin sürekli devam edebilmesi için ısı akışının sürekli sağlanması gerekmekte olup, ısı akışı da modüllerin altında ve üstündeki ısı değıştiricilerinde sıcaklık farkının bulunması ile devam edebilecektir. Böylece sıcaklık farkı bulunduğu sürece elektronlar ve deşikler devamlı yer değıştirecek ve devrenin akışı da bu şekilde sağlanacaktır (Maensiri ve Nuansing, 2006).



Resim 1.2. Isı enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm (a) ve elektrik enerjisinden ısı enerjisine dönüşüm (b) şemaları

Termoelektrik malzemelerin kullanılabilmesi için sadece atık ısının değerlendirilmesi değil, taşınması kolay ve uzun ömürlü olması, titreşim ve gürültü yapmaması, çevreyle dost olmaları ve kontrol edebilme kolaylıkları gibi avantajlara sahip olmaları da önemli etkindir (Riffat, 2003).

Termoelektrik sistemlerin, ne kadar avantajlı olurlarsa olsunlar, kullanılabilmeleri için verimlerinin de yeterli seviyede olması gerekmektedir. Bu sistemlerin veriminin belirlenmesini üretildikleri malzemelerin özellikleri etkilemektedir. Bu verimin belirlenmesinde üretilen malzemelerin sıcaklık artışına göre yüksek elektriksel iletkenliğe ve düşük ısı iletkenliğine sahip olması gerekmektedir.

Geçmiş yıllarda Bi_2Te_3 ve PbTe gibi malzemeleri içeren metal alaşım türünde termoelektrik sistemler üretilmiştir. Ancak bu malzemelerin pahalı olması, düşük verimli olması, yüksek oranda toksik madde içermesi, ısıya karşı dayanıksızlığı, doğada zor bulunmaları ve özellikle yüksek sıcaklıkta bu malzemelerin bileşenlerinin çabuk bozulmaları sebebiyle termoelektrik sistemler için pek de cazip olmadıkları anlaşılmıştır (Ohta, Sugira, Koumoto, 2008). Bu nedenle son yıllarda araştırmalar bu dezavantajları gideren nano-ölçekli olması şartıyla sodyum, lantan, baryum, stronsiyum, kalsiyum,

bizmut ve kobalt oksit gibi yarı-iletken metal oksit özellikli malzemeler üzerine yoğunlaştırılmış olup, bunun sebebi olarak da, bu tür malzemelerin yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmaları, toksik olmamaları ve düşük maliyetli malzemeler olmaları önem arz etmektedir. Ancak bu tür malzemelerin de verimi metal alaşım karışımları gibi düşük olmaktadır. Bu nedenle verimi artırıcı olarak da metal oksit karışımlarının yanı sıra grafen eklenmesinin avantajlı olacağı düşünülmüştür. Çünkü grafenler iki boyutlu ve tek atom kalınlığında olup olağanüstü özelliklere sahip malzemelerdir. Elektronlar bu tek atom kalınlığındaki grafen karbon tabakası içerisinde sanki hiç kütleleri yokmuş gibi hareket ederek, kompozit malzemenin elektriksel özelliklerinin artmasında olağanüstü bir artış sağlayacaklardır. Grafen ayrıca bilinen en ince malzeme olmasına rağmen, aynı zamanda en güçlü malzemedir. Columbia Üniversitesi'nden mekanik mühendislik profesörü James Hone, grafenin çelik yapısından 200 kere daha güçlü bir malzeme olduğunu yapmış olduğu araştırmalar sonucu belirtmiştir. Böylece grafen sayesinde kompozitimizin yüksek sıcaklıktaki atık ısıya karşı dayanıklılığını da artırması söz konusu olacaktır. Grafenin tercih edilmesindeki en önemli etkenlerden birisi de grafenin dev termoelektriksel etkisindedir. (D. Dragoman ve M. Dragoman, 2007). Bu sebepler doğrultusunda, bu malzemelere grafen katkısı ile termoelektrik verimin ciddi şekilde artması düşünülmüştür.

Bu çalışmada yöntem olarak elektro-eğirme yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemin seçilmesinin en önemli sebepleri elektro-eğirme yöntemiyle üretilen malzemelerin diğer yöntemlerle üretilenlere göre çok daha homojen dağılımları ve hacme karşın oldukça yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayıdır. Bu yöntemde nano boyutlu taneciklerden oluşmuş bir yapı bulunmaktadır. Bu nedenle elektro-eğirme işleminin çeşitli avantajlarının yanı sıra nano boyutlu yapı içermesinden dolayı da çeşitli avantajlar içermektedir. Örneğin, termoelektrik malzemeler ısı iletkenliğinin düşük olmasını istediğinden, termoelektrik kalite faktörünü arttırmak için ısı iletkenliğe etki eden fonon katılımını azaltmak gerekmekte, bunu da çeşitli yöntemler ile oluşturulmuş nanoyapılar mümkün kılmaktadır. Bu nedenden dolayı malzemelerimizin nano yapıda üretilmesi hedeflenmiştir.

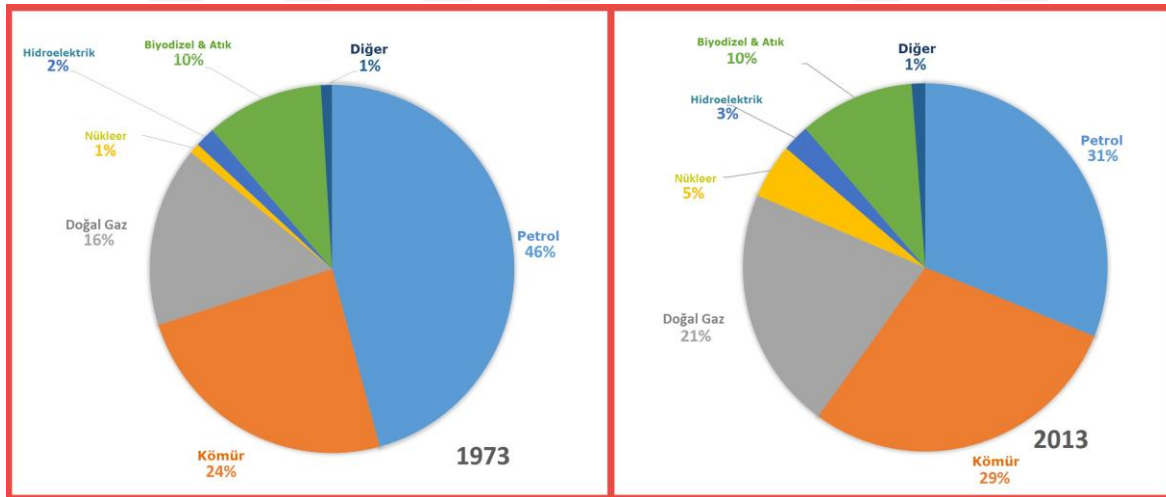
Çalışmanın amacı, grafen katkılı p-tipi ve n-tipi özellikli nano boyutta metal oksitli termoelektrik malzemeler üretmek, üretilen bu malzemelerin karakterize edilerek termoelektriksel özelliklerinin saptanması ve grafenin termoelektrik malzemelerdeki etkisinin tespitidir.

2. GENEL BİLGİLER

Bu çalışma kapsamında, kobalt oksit ve mangan oksit tabanlı olmak üzere nadir toprak elementleri ile stabilizasyonu sağlanmış ve grafen katkısı ile güçlendirilmiş olup, sol-jel tekniği kullanılarak sentezlenmiştir.

2.1. Dünyada Enerji Kaynakları ve Tüketimi

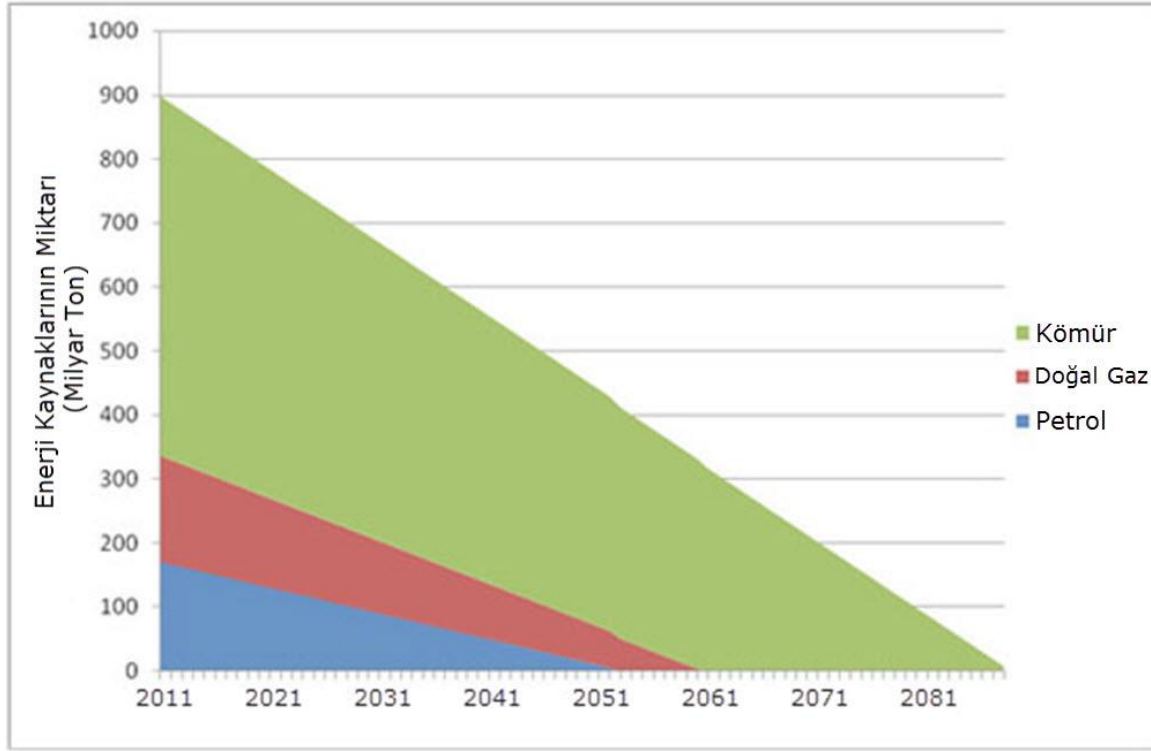
Dünyada başlıca enerji kaynakları olarak kömür, doğalgaz, petrol, biyodizel, hidroelektrik ve nükleer kaynaklar bulunmaktadır. Dünyadaki enerji tüketimi gün geçtikçe artmakta ve başlıca enerji kaynaklarının gitgide azaldığı görülmektedir. Uluslararası Enerji Ajansının (*International Energy Agency*) 2015 (<https://www.e-education.psu.edu/egee102/node/1929>) yılında yaptığı araştırmada, 1973 ve 2013 yıllarında enerji kaynaklarının tüketim oranları verilmiştir. Burada özellikle petrol kullanım oranının büyük oranda azaldığı görülmüştür. Resim 2.1’de bu oranlar verilmiş olup, Dünyanın artık alternatif enerji ve nükleer enerjiye geçme isteğinin artışı gözle görülmektedir.



Resim 2.1. 1973 ve 2013 yıllarında Dünya’da enerji tüketim oranları

Dünyada gerçekleşen tüketimler sonucunda enerji kaynaklarında azalmalar gerçekleşmiş ve bitme noktasına gelen kaynaklar için öncelikli olarak nükleer enerji alternatif çözüm olarak sunulmaktadır. Resim 2.2’de yaklaşık 100 yıl içinde kömür, petrol ve doğal gaz gibi başlıca kaynakların tükeneyeceği Merkez Haberalma Ajansının (Central Intelligence Agency) “The World Factbook” adlı yayınında belirtilmiştir (<https://www.ecotricity.co.uk/>

our-green-energy/energy-independence/the-end-of-fossil-fuels).



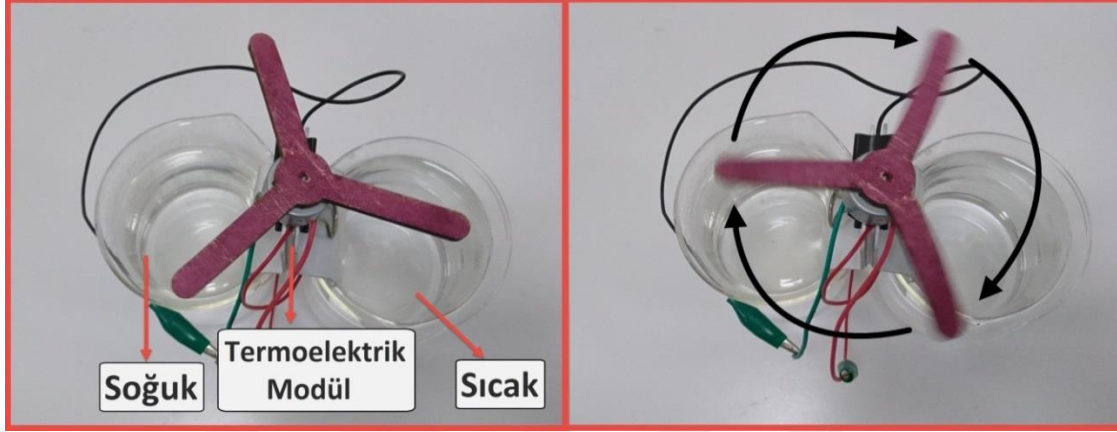
Resim 2.2. Başlıca enerji kaynaklarının tahmini bitiş şeması

100 yıl sonra başlıca enerji kaynaklarının tükenmesi durumu araştırmacıları alternatif enerji kaynaklarına yönlendirmiş ve özellikle nükleer enerji üzerine yapılan yatırımlarda ciddi artışlar olmuştur. Nükleer enerjinin en büyük dezavantajı atık sorunudur. Plütonyum, stronsiyum ve sezyum gibi zehirli ve kanserojen etki gösteren, aynı zamanda doğada çözünmeleri on binlerce yıl süren atıkları sebebiyle nükleer enerjinin fazla olması dünyamız için büyük risk oluşturmaktadır (Kaya, 2012). Bu sebeple son yıllarda yenilenebilir ve atık enerjiden yararlanma üzerine çalışmalarda önem arz etmektedir. Bunlardan en önemlileri güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, piezoelektrik ve piroelektrik sistemler olup en önemli bedava enerji sistemlerinden birisi de termoelektrik sistemlerdir.

2.2. Termoelektrik Sistemler

Termoelektrik, kelime anlamına bakıldığında “termo” yani “ısı” ve elektrik kelimelerinin birleşiminden ortaya çıkmış, buradan ısı-elektrik ilişkisi olduğu anlaşılmaktadır. Adından da anlaşılacağı üzere termoelektrik sistemler, ya ortamdaki ısı enerjisini elektrik enerjisine;

ya da elektrik enerjisini ısı enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Örneğin, iki adet beherden birine soğuk su diğerine sıcak su konulup, termoelektrik sistemin bir yüzeyi soğuk diğer yüzeyi de sıcak suyla temas ettiğinde ısı farkı sebebiyle bir elektrik enerjisi oluşturur. Resim 2.3'te buna yönelik bir örnek gösterilmektedir.



Resim 2.3. Termoelektrik modül ve çalışma prensibi

Termoelektrik sistemler, bedava enerji sağladığı için günlük hayatta kullanımı açısından insanların işlerini kolaylaştırabilecek malzemeler olduğundan avantajlı konumdadırlar. Bu özelliğinden dolayı büyük firmalar ürünlerinde termoelektrik sistemleri kullanmak için çaba sarf etmektedirler. Örneğin, Nokia markalı telefon üretimi ve satışı yapan firma termoelektrik malzemeli telefon tasarlamış, ancak bu telefonu henüz piyasaya çıkaramamıştır. Resim 2.4'te da yer alan fotoğrafını yayınladığı termoelektrik malzeme özellikli dış arka kapağı sayesinde cihaz, insanların cebindeyken dahi vücut sıcaklığı ile ortam sıcaklığı arasındaki ısı farkını kullanarak elektrik enerjisine dönüştürürken telefon ise bu sayede bedava enerji akışı sayesinde şarj olabiliyor.

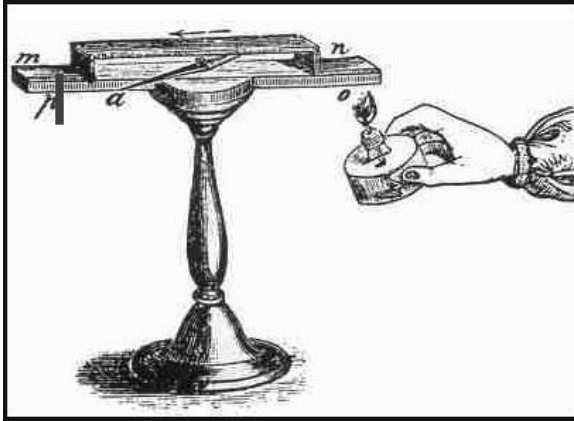


Resim 2.4. Nokia'nın tasarladığı termoelektrik malzeme kapaklı telefon

Termoelektrik sistemlerde enerji dönüşümünün gerçekleşebilmesi çeşitli etkiler sayesinde gerçekleşmektedir. Bu etkiler Seebeck etkisi, Peltier etkisi ve Thompson etkisidir.

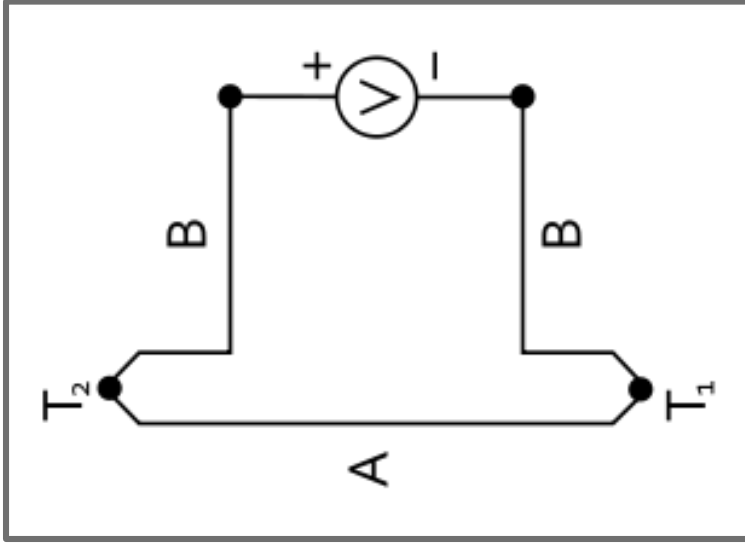
2.2.1. Seebeck etkisi

İki farklı iletken veya yarıiletken arasına uygulanan sıcaklık farkı, yani verilen ısı enerjisi farkı doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Bu etkiye Seebeck etkisi denir. Bu etkiyi Estonya asıllı Alman Fizikçi Thomas Johann Seebeck 1821 yılında bir pusula iğnesiyle keşfetti. Seebeck, Resim 2.5'teki gibi bizmut levha ile bakır şeritten oluşan iki farklı metal arasına ısı vermesiyle üst tarafta bulunan pusula iğnesinin hareket ettiğini fark ediyor ve bu gözlem üzerine bu ısı farktan elektrik enerjisi oluştuğunu yani termoelektrik etkiyi keşfediyor.



Resim 2.5. Seebeck'in pusula iğnesi ile yapmış olduğu termoelektrik deneyi (Seebeck, 1826)

Seebeck'in uyguladığı deneysel işlem aslında Resim 2.6'daki devreyi göstermektedir. Bu devreye göre $T_1 > T_2$ olduğunu varsayarsak, sıcak tarafta soğuk tarafa göre fermi enerji seviyesini geçebilecek daha çok elektron bulunacaktır. Yüksek enerjiye sahip bu elektronlar devre içerisinde yayılım göstereceklerdir. Yani bir sirkülasyon meydana gelecek ve net elektron yayılımı sıcak taraftan soğuk tarafa olacak, bu da malzeme içerisinde sürekli bir voltaj farkına neden olacaktır. Aşağıdaki devrede sıcaklık farkı ile voltaj farkı arasındaki bağ görülmektedir.



Resim 2.6. Seebeck'in termoelektrik devresi (Seebeck, 1826)

Termoelektriksel ölçümlerde önem arz eden Seebeck etkisinin verilerle hesaplanması için Seebeck katsayısı formülize edilmiştir. Seebeck katsayısı sıcaklık farkı ve voltaj farkı arasındaki bir durum olup, bu iki değişkenlerin oranlarıyla belirlenmiştir. Seebeck katsayısının birim sıcaklık veya derece başına oluşturduğu voltaj farkı tanımı da yapılabilir. Eşitliğe göre:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

S: Seebeck Katsayısı,

ΔV : Voltaj Farkı,

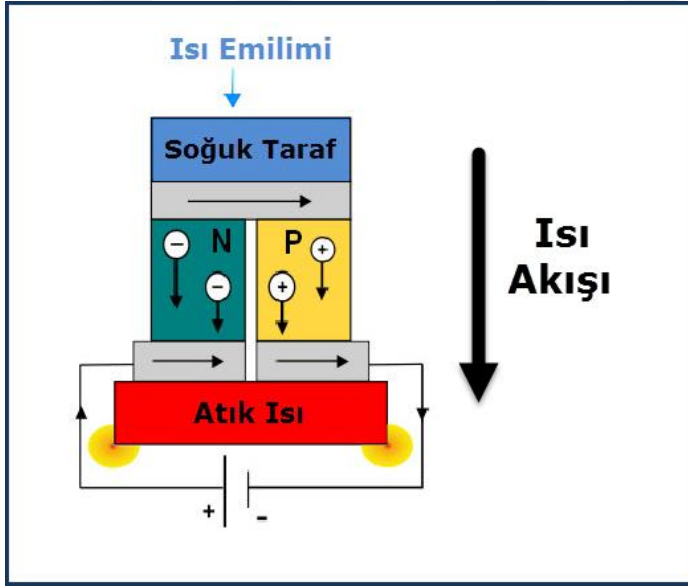
ΔT : Sıcaklık farkı

olarak formülize edilmiştir. Birimi V/K olup genellikle ölçümlerde $\mu V/K$ olarak karşımıza çıkar bu yüzden $\mu V/K$ birimi daha sıklıkla kullanılır. Seebeck katsayısı ayırt edici bir özelliğe sahip olup her malzemede farklı bir değere sahiptir. Bunun sebebi üretilen malzemedeki elektronların fermi enerji seviyesini geçmesi ile enerji yayınlamalarıdır. Seebeck katsayısı pozitif bir değere sahip olduğunda elektron akış yönü sıcaktan soğuğa doğru iken, negatif bir değere sahip olduğunda elektron akış yönü soğuktan sığa doğru olur. Bu bilgiye göre p-tipi yarıiletken özellik gösteren malzemeler pozitif (+) değerli Seebeck katsayısına sahipken, n-tipi yarıiletken malzemeler ise negatif (-) değerli Seebeck katsayısına sahiptir (Özkaymak ve diğerleri, 2014). Kullanılabilir bir termoelektrik sistem

oluşturabilmek için Seebeck katsayısının yeterince büyük bir değere sahip olması gerekir.

2.2.2. Peltier etkisi

Isının elektrik akımı yoluyla belirli bir noktadan başka bir noktaya taşınması olayı Peltier etkisi olarak adlandırılır. Fransız Fizikçi Jean Charles Athanasa Peltier 1834 yılında yaptığı çalışmasında, iki farklı yarıiletken malzeme ile oluşan devreye doğru akım (DC) verdiğinde yarıiletkenler arasında ısı farkı oluştuğunu gözlemliyor (Resim 2.7). Yani yarıiletkenin birisi sıcakken diğeri soğuk olmaktadır. Bu durum Seebeck etkisinin tam tersi bir durum olarak gözlemlenmektedir.



Resim 2.7. Peltier etkisinin şematik gösterimi

2.2.3. Thomson etkisi

İskoçyalı fizikçi William Thomson 1856 yılında Seebeck ve Peltier etkilerinin gerilimleri arasındaki tutarsızlıkları çözmeye çalışmış, termodinamik yasalarına göre tersinir bir sistemde termoelektrik etkiyi açıklamaya çalışmıştır. Thomson etkisine göre, akım taşıyan iletkenlerin uçları arasındaki sıcaklık farkı joule ısısına ilaveten Thomson ısısı da açığa çıkarır. Açığa çıkan Thomson ısısı; zaman, sıcaklık farkı ve akım şiddeti ile doğru orantılı olarak değişir. Eşitliğe göre;

$$Q_T = \beta \times \Delta T \times I \quad (2.2)$$

olarak hesaplanabilir. Eş. 2.2'de;

Q_T : Thomson ısısı (W),

ΔT : İletken uçları arasındaki sıcaklık farkı (°C),

I : Akım Şiddeti (A),

β : Thomson katsayısı (V/°C),

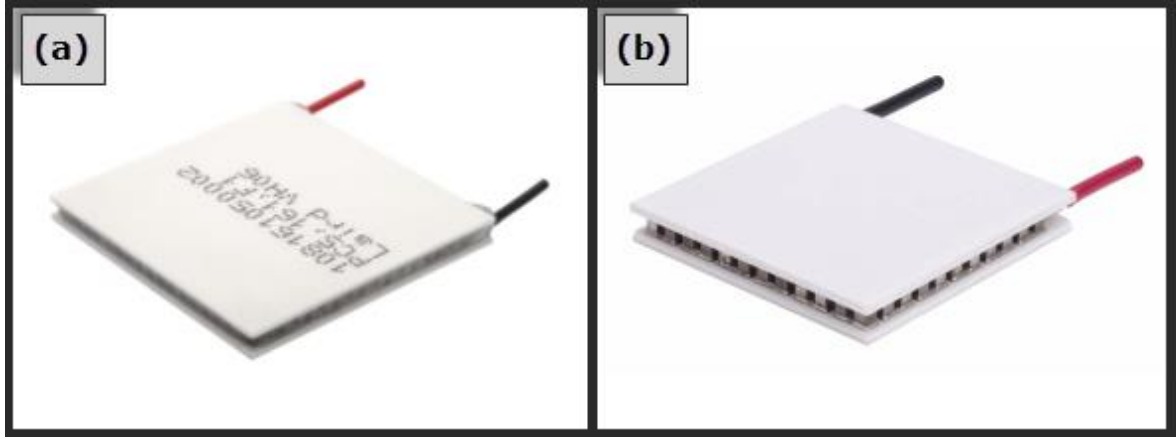
olarak alınır.

2.2.4. Metalik termoelektrik malzemeler

Termoelektrik malzemelerin metal etkisi ile kuvvetlendirilmiş iki çeşidi bulunmaktadır.

Metal alaşım özellikli termoelektrik malzemeler

Metal alaşımli olarak çeşitli oranlarda karıştırılmış bizmut tellür (Bi_2Te_3), sezyum bizmut tellür (CsBi_4Te_6), silisyum germanyum (SiGe), seryum demir kobalt antimon ($\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$), çinko antimon (Zn_4Sb_3), bizmut antimon (BiSb), bizmut antimon tellür (BiSbTe), iterbiyum mangan antimon ($\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$) ve Kurşun Tellür (PbTe) gibi malzemeler geleneksel olarak kullanılmıştır. İlk olarak bu malzemeler nano kompozit olmadan kullanılırken, 1990'lardan sonra nano özellikli kompozit malzemelerin kullanımı artmıştır (Dresselhaus ve diğerleri, 2007). Günümüzde halen metal alaşım özellikli nano kompozit malzemeler kullanılmaktadır.

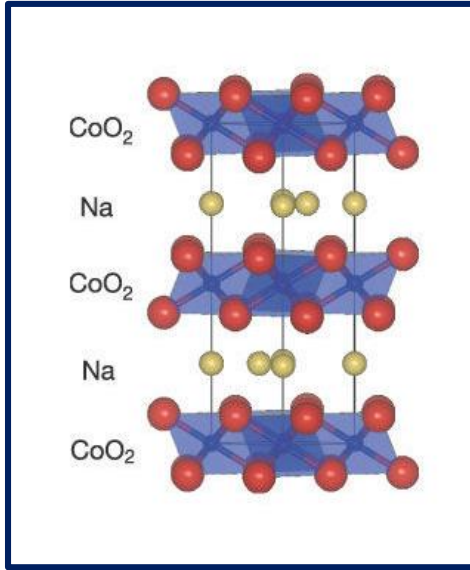


Resim 2.8. Termoelektrik sistemler: (a) Bizmut tellür, (b) Kalay antimon alaşımları

Metal oksit özellikli termoelektrik malzemeler

Termoelektrik malzemelerin yüksek toksisiteleri, oldukça pahalı olmaları ve en önemlisi de özellikle havada yüksek sıcaklıkta korozyona uğrayabilen dayanıksız yapıları olmasından dolayı metal alaşımlı termoelektrik malzemelerin yerini; yüksek sıcaklıklarda yüksek termal ve kimyasal kararlılıklara sahip, oldukça dayanıklı, zehirsiz ve düşük maliyetli olan metal oksitli termoelektrik malzemeler almıştır (Koumoto, Terasaki, Kajitani, Ohtaki ve Funahashi, 2006).

Oksitli termoelektrik malzemelerden tabakalı yapılara sahip kobalt oksit tabanlı malzemeler çok yüksek termoelektrik verime sahiptir (Koumoto ve diğerleri, 2006). Özellikle bu kobalt oksitli yapılara katkılar yapılarak yapılan çalışmaların daha başarılı sonuçlar ortaya çıkardığı fark edilmiştir. İlk olarak tabakalı kobalt oksit yapılarına sodyum katkılanması ile ilgili çalışmalar yapılmış ve $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ yapılı p-tipi özellik gösteren malzemeler üretilmiş, bu malzemelerin termoelektrik özelliklerinin uygun olduğu gözlemlenmiştir (Li, Chen, Zhou ve Huang, 2011). Daha sonra yapılan çalışmalarda, tabakalı kobalt oksit yapılarına toprak alkali metal (Mg, Ca, Sr, Ba) katkısı yapıldığında ise elektrik iletkenliğinde yüksek artış görülmüştür (Tarascon ve diğerleri, 1989). Özellikle p-tipi özelliğe sahip stronsiyum kobalt oksit ve kalsiyum kobalt oksit yapılı malzemeler üzerine çalışmalar mevcut olup; stronsiyum kobalt oksit yapıları yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve verimi yüksek özellikler gösterirken, kalsiyum kobalt oksitli yapılar ise düşük termal iletkenlik ve yüksek termoelektrik özellik gösterir (Maignan ve diğerleri, 2003).



Resim 2.9. Sodyum katkılı kobalt oksit tabanlı malzemede tabakalı kobalt oksidin görünümü (Takada ve diğerleri, 2003)

Başka bir çalışmada da kalsiyum mangan tabanlı malzemeye nadir toprak elementleri katkısı yapılmış ve bu malzemelerin de termoelektrik performansı artırdığı saptanmış olup, bu tür malzemelerde n-tipi özelliklere rastlanmıştır (Wang, Sui ve Su, 2008). Aynı çalışmada malzemeye nadir toprak elementlerinden mol kütleleri daha fazla olanlarının katkısı (Er, Tm, Yb gibi) termal iletkenlik özelliklerinin daha az olduğu saptanmış, bunun da termoelektrik sistemler için avantajlı bir durum olduğu açıklanmıştır (Wang ve diğerleri, 2008).

2.2.5. Termoelektrik malzemelerin kullanım alanları

Termoelektrik malzemeler soğutma-ısıtma ve elektrik üretimi gibi özelliklere sahip olduklarından, öncelikle enerji sektöründe kullanımları önem arz etmektedir. Termoelektrik malzemelerin verim konusunda yetersiz kalmalarından dolayı enerji sektöründe yeterli seviyeye ulaşmaları mümkün olmamıştır. Son yıllarda özellikle askeri alanlarda, elektro-optikte, sağlık sektörü, endüstri ve bilimsel alanlarda ve iletişim teknolojisinde kullanılmaktadır.

Mini buzdolapları, araç soğutucuları, lazer diyotları, DNA ve kan tahlil cihazları, CCD kameralar, tıbbi tanı cihazları, vidikon tüpleri, kalorimetre, siyah cisim referansı, mikro işlemci ve sensör soğutmaları, ısı bataryası, elektroforez hücresi, kızılötesi dedektörler,

elektronik cihaz parçalarının farklı sıcaklık testleri için soğutma odası, osmometreler, yarı iletken endüstrisi için su soğutucular, medikal aletler için seyyar ve kompakt soğutucular, silah dürbünleri, kısa dalga amplikatörler, biyomalzeme ve ilaç taşımada kullanılan taşıma kapları gibi sistemlerde termoelektrik malzemeler yer almaktadır ve sistemin ana parçasıdır (Bulut, 2005; Derun, 2005).

2.2.6. Termoelektrik malzemelerin avantajları

Termoelektrik malzemelerin avantajları aşağıdaki gibi verilmiştir (Bulut, 2005; Derun, 2005):

- Termoelektrik malzemeler, sabit parçalardan oluşmuş olup hareketli parçaları bulunmamaktadır. Bu sebeple termoelektrik malzemeler sessiz olarak çalışırlar.
- Benzer mekanik sistemlerine göre termoelektrik malzemeler çok daha küçük ve hafiftirler. Bu avantajından dolayı termoelektrik malzemeler, hemen hemen her ağıta yerleştirilebilmektedir.
- Termoelektrik malzemeler uzun ömürlüdür. Yaklaşık 100 000 saat çalışabildikleri gözlemlenmiştir.
- Termoelektrik malzemelerin sıcaklık kontrolü $\pm 0,1$ °C gibi çok hassas sıcaklıklarda sağlanabilir.
- Termoelektrik malzemeler dikey veya yatay tüm pozisyonlarda çalışabilir, pozisyona göre değil, ısı farkına göre çalışır.
- Termoelektrik modüllerde aynı modülde hem ısıtma hem de soğutma yapılabildiği için kullanım ve kontrol edebilme kolaylığı sağlamaktadır.
- Konvansiyonel ısı tabakası sıcaklığı çevre sıcaklığının üstüne yükseltmek gerekirken termoelektrik soğutucular çevre sıcaklığı değerlerinin altında sıcaklık üretmek için aynı tabakaya bağlanır
- Özellikle termoelektrik soğutucularda hedefli olarak soğutma mümkündür. Yani malzeme üzerindeki bir nokta veya alan soğutulabilir.
- Termoelektrik malzemeler temiz enerjili özelliğe sahiptir. Herhangi bir kirli gaz, radyoaktif madde gibi salınımlar söz konusu değildir.
- Termoelektrik soğutucular çevre dostu olmayan ve ozon tabakasına zarar veren CFC (Kloroflorokarbon) gibi soğutucu akışkanlara sahip değildir.

2.3. Nanokompozit Seramik Malzemeler

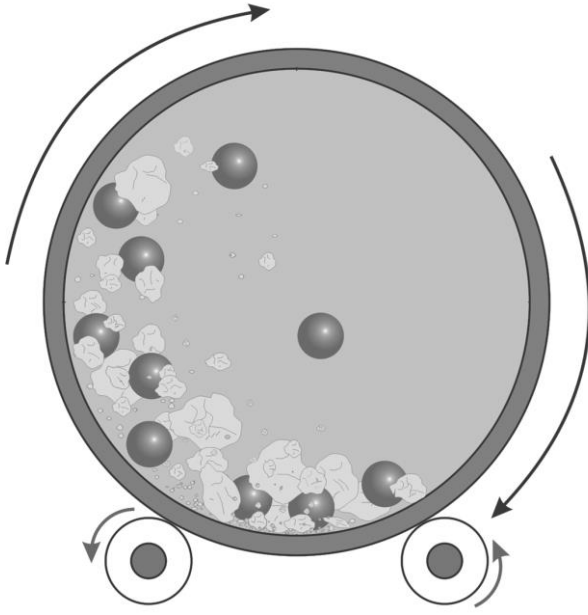
Kompozit kelime anlamınca “karma” veya “farklı özellikleri bir arada taşıyan” demektir. Birbirinden farklı en az iki veya daha çok malzemenin bir araya gelerek malzemeye fiziksel, termal, elektriksel, kimyasal vb. güçlendirici özellikler katan yeni özellikli oluşan malzemelere kompozit malzemeler denmektedir. Kompozit malzemeleri oluşturan bileşenlerden en az bir tanesi nano boyutlarda ise bu kompozitler nanokompozit malzemeler olarak adlandırılır. Nanokompozit malzemeler nano tanecik fazında elementlerin bileşimindeki stokiometrik oranın kontrolüne ilişkin hazırlamada güçlük oluştururken mikrokompozitlerin sınırlamalarını gidermek için uyumlu alternatifler olabilirler. Nanokompozitler hem tasarım açısından, hem de geleneksel kompozitlerde bulunmayan özellik birleşimlerine sahip olması açısından 21. yüzyılın malzemeleri olarak rapor edilir (Camargo, Satyanarayana ve Wypych, 2009). Son zamanlarda nanokompozitler çevreye dost olmasının yanı sıra endüstrinin tüm sektörleri için yeni teknoloji ve iş imkanları sunmaktadır.

Seramikler ise inorganik yapılara sahip olup, metal özellik gösteren malzemeler ile metal özellik göstermeyen malzemenin bir araya gelerek sinterlenme sonucu oluşan malzemelerdir. Seramik malzemeler metal oksitler başta olmak üzere metal nitrit, silikat, sülfür, karbit ve boritlerden oluşmaktadır.

2.3.1. Nanokompozit seramik malzemelerin üretim yöntemleri

Bilyeli değirmen öğütme yöntemi

Hareketli merdaneler yardımıyla hazne içerisine yerleştirilen malzemeler bilyeler desteğiyle dört önemli mekanizmalar göz önünde bulundurularak malzeme boyutlarında küçülme sağlanır (Resim 2.10) ve bu mekanizmalar sayesinde oluşan karışımın parçacık boyutu nanoboyutlara kadar düşer ve malzemenin daha etkin özellik göstermesi sağlanır. Ancak bu yöntemden oluşan karışımlarda homojenizasyon oranı oldukça düşüktür. Bu sebeple malzemenin karakterizasyonunda etkin sonuçlar alınma ihtimali çok düşüktür.



Resim 2.10. Bilyeli değirmen öğütme yönteminin basit çalışma şeması

Bu değirmenler volfram karbür veya çelikten oluşan öğütme cisimleriyle donatılmıştır. Bilyeli değirmende öğütme nanomalzemelerin bir üretim metodudur.

Bilyeli değirmen öğütme yönteminin avantajları ve dezavantajları

Bilyeli Değirmen Öğütme Yönteminin Avantajları:

1. Yüksek üretim kapasitesi ve kırma oranı
2. Düşük güç tüketimi, düzenli tanecik biçimi
3. Basit yapı, işlemesi kolay
4. Düşük yatırım masrafı

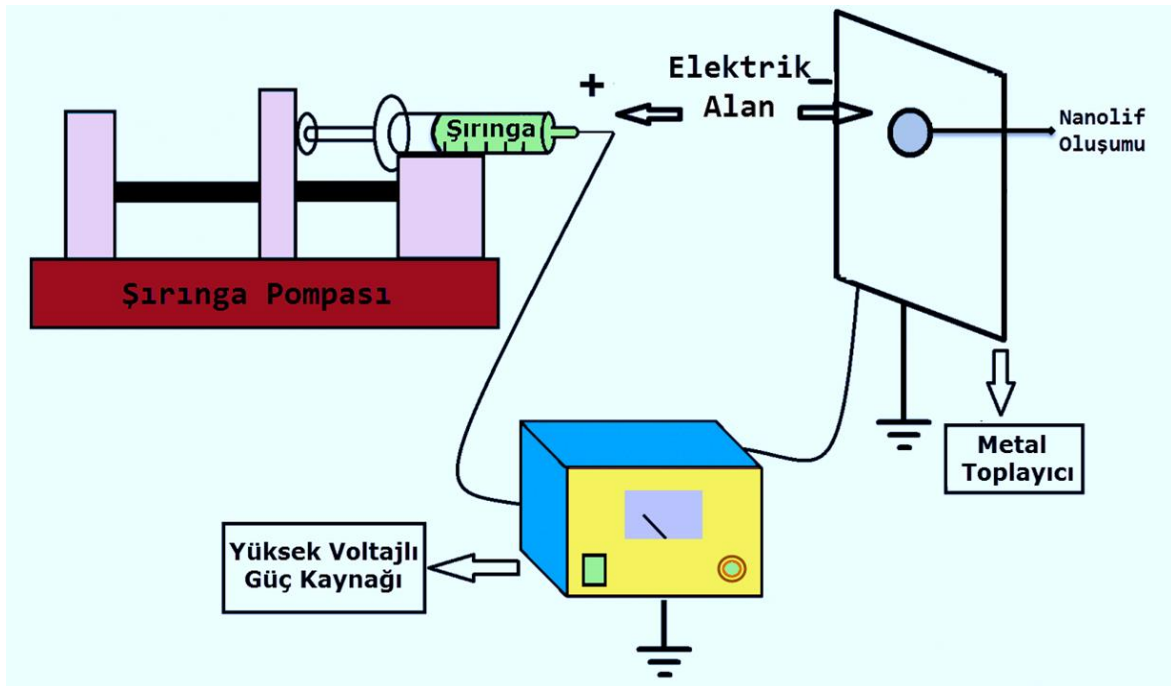
Bilyeli Değirmen Öğütme Yönteminin Dezavantajları:

1. Homojenlik oranının çok düşük olması ve bu sebeple malzeme özelliklerinde oluşan olumsuz sonuçlar,
2. Steril olmayan ortam sebebiyle safsızlıkların oluşumu,
3. Gürültülü mekanizma

Elektro-eğirme yöntemi

Elektro-eğirme yöntemi, polimer esaslı jellerin elektrik alan etkisiyle nanoboyutta elyaf veya lif üretim tekniğidir. Bu teknikteki sistem temel olarak üç ana modülden oluşmaktadır (Resim 2.11).

- (i) yüksek voltaj güç kaynağı,
- (ii) dozaj pompasına bağlı kapiler tüp (şırınga),
- (iii) metal malzemeden yapılmış bir toplaç.



Resim 2.11. Elektro-eğirme sisteminin başlıca elemanları ve sistemin çalışma düzeni

Bu modülde yer alan parametreler sistem parametreleri olarak geçmektedir. Sistem parametreleri;

- a. Güç Kaynağındaki Voltaj Değeri,
- b. Saatte aktarılan çözelti miktarı, debi (ml/sa),
- c. Şırınga Ucundaki Hidrostatik Basınç,
- d. Metal Toplaç ile Şırınga Ucu Arasındaki Mesafe,
- e. Metal Toplacın Sabit Halde veya Hareket Halinde Olması,

olarak açıklanabilir. Sistem parametrelerin uygunluğu nanolif oluşumu açısından önem arz etmektedir. Sistem parametrelerinin yanı sıra çözeltilerin belli özelliklere sahip olması gerektiğini belirleyen materyal parametreleri de devreye girmektedir. Çünkü üretilen nanolif veya elyafın uygunluğu, sıçratmalar ihtiva etmeyen lif oluşumları, çözeltinin katılaştırmasının engellenmesi gibi durumlara bağlı olup, kaliteli nanoliflerin oluşması elektro-eğirme yönteminin en hassas ve en önemli noktasıdır. Kaliteli nanoliflerin oluşmasını sağlayan materyal parametreleri ise;

a. Çözeltinin;

a₁. Molekül Ağırlığı,

a₂. Akışkanlığa karşı direnci (Viskozite),

a₃ İletkenlik Değeri,

a₄. Yüzey gerilimi

a₅. pH değeri

b. Çözelti Polimerinin;

b₁. Türü

b₂. Yapısı

b₃. Derişimi

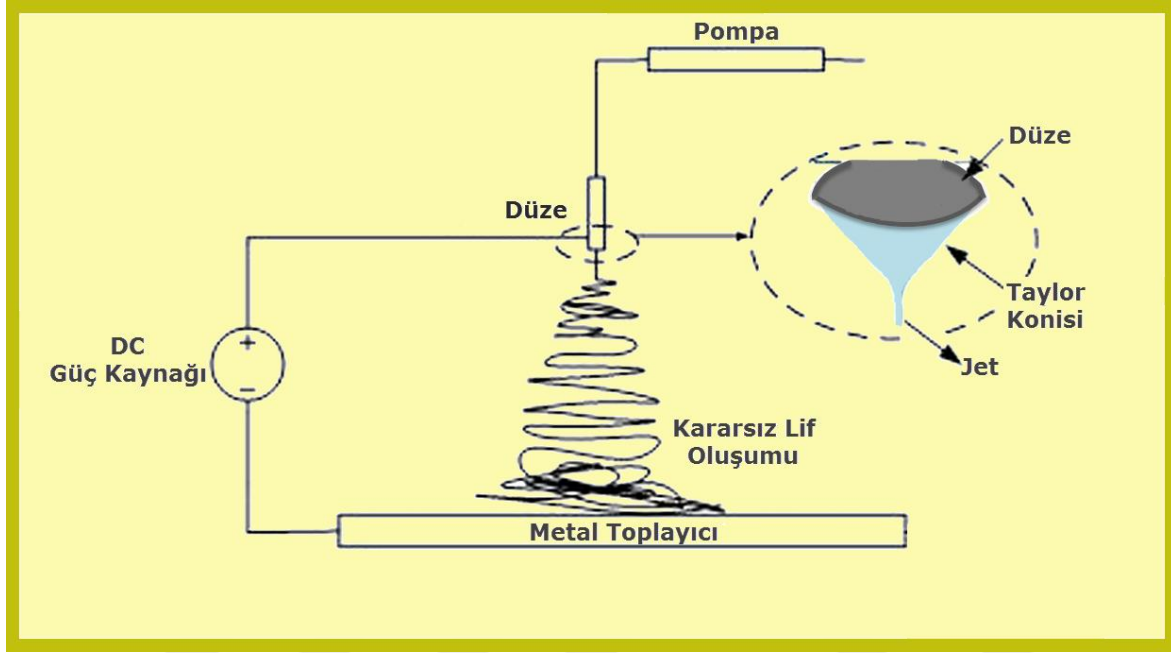
c. Çevresel Etkiler (Ortam sıcaklık değeri, nem vs.)

gibi etkenler nanoliflerin uygunluğunu ve kalitesini belirleyen faktörlerdir.

Elektro-eğirme yönteminin çalışma prensibi

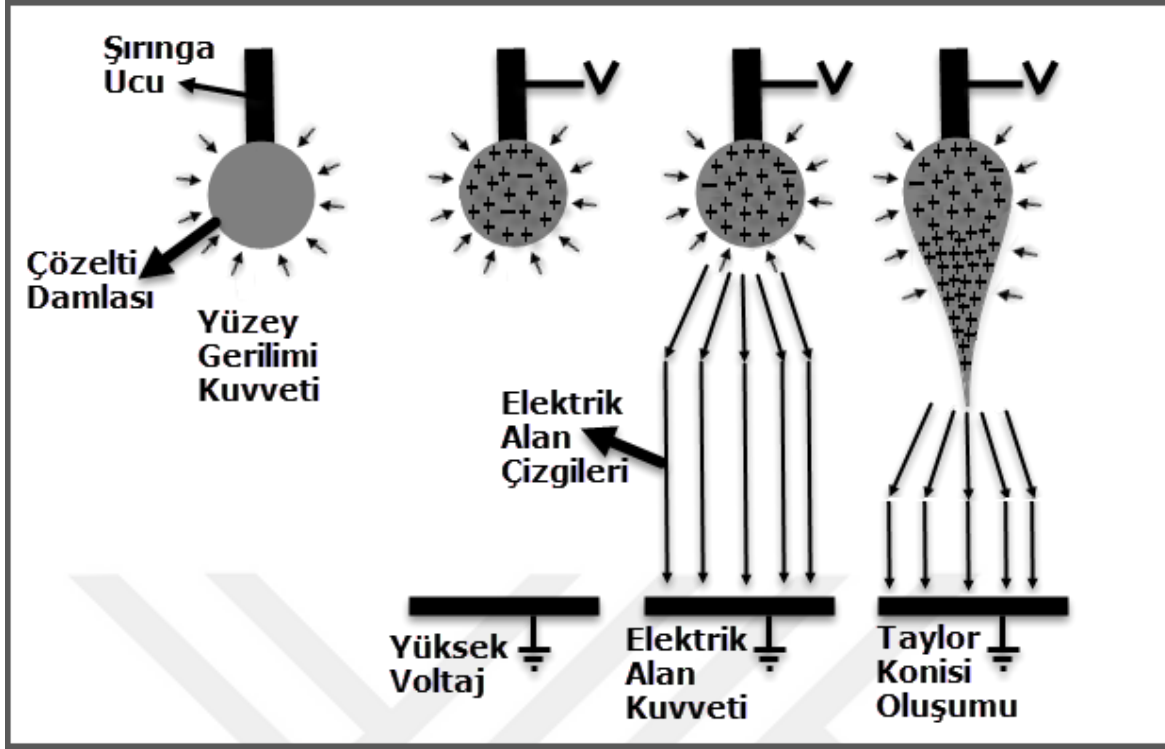
Elektro-eğirme yöntemine göre, ilk olarak elektro-eğrilecek polimer çözeltisi hazırlanır. Şırıngaya çekilen çözelti şırınga pompasına yerleştirilir (bu işlem kapiler tüpler kullanılarak da yapılabilir). Şırınga ucu ile metal toplayıcı arasına, güç kaynağı yardımıyla belirlenmiş bir potansiyel farkı gönderilerek şırınga ucundaki çözeltinin nanolifler halinde metal toplayıcı üzerine birikmesi sağlanır. Şırınga pompası yardımıyla ittirilen çözelti saatte belirli bir hacimde akacak şekilde ayarlanır. Şırınga ucu ile metal kolektör arasında ise belirli bir uzaklık olması gerekir. Böylece elektro-eğirme işlemi Resim 2.12’de görüldüğü üzere şırınga ucunda asılı bir damla gibi duran çözeltinin “Elektrik Alan” sayesinde sıvının yüzey gerilimini yenmesiyle jet gibi metal toplaca aktarımı sağlanır ve nanoliflerin oluşumu sağlanır. Burada karşı tarafa aktarım çizgisel olarak gerçekleşmez,

dairesel olarak gerçekleşir. Bu aktarımın çizgisel değil de dairesel olmasının sebebi jette oluşan elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayıdır. Şırınga ucunda asılı damlacığı bir ip yumağı olarak düşünürsek sanki ip yumağındaki ipler metal toplaca nanolifler halinde aktarılıyormuş gibi olur.



Resim 2.12. Elektro-eğirme sisteminde jet oluşumu ve metal toplaca aktarımı

Elektro-eğirme sisteminde, şırınga ucunda oluşan damlacığın jet haline geldiği sınır noktadaki voltaj değerine kritik voltaj değeri denir ve bu voltaj değerine gelmeden hemen önce koni benzeri bir şekil oluşur. Bu şekle Taylor konisi adı verilir. Resim 2.13'te Taylor konisinin öncesi ve sonrası verilmiştir.



Resim 2.13. Taylor konisinin oluşma aşamaları

Elektro-eğirme yönteminin avantajları ve dezavantajları

❖ Avantajları;

- Elektro-eğirme yöntemi diğer yöntemlere göre daha ucuzdur.
- Düzenegi karmaşık değil, basittir.
- Uygun olmadığı görülen parametrelerin değişimi kolaylıkla ve anlık olarak yapılabilir.
- Elektro-eğirme yöntemiyle üretilen malzemeler diğer yöntemlerle üretilen örneklerle göre çok daha homojendirler.
- Ayrıca elektro eğirme yöntemiyle neredeyse 100-200 nm çapındaki nanoliflerden oluşmuş yapılardan sentezlenen malzemeler hacme göre oldukça yüksek yüzey alanına sahip olacaklardır.

❖ Dezavantajları;

- Düşük mukavemet ve mekanik özellikler,
- Fazla sürede az miktarda üretim,
- Parametrelerin ayarlanma süresi ve hassasiyeti,
- Şırınga ucunun tıkanması, gibi açıklanabilir.

Elektro-eğirme yönteminin kullanım alanları

Elektro-eğirme yöntemiyle elde edilen nanolifler, güneş panelleri, gıda ambalaj malzemeleri, hava, kan, gaz gibi filtrasyon işlemleri, suni deri uygulamaları, yara sargı malzemeleri, savunma sanayisinde koruyucu özellikli giysiler, yanmama özelliği gösteren giysiler, zirai mücadelede bitki koruma, kontrollü salınımlı ilaçlar, malzemeyi güçlendirici etki sağlayan nanokompozitler, optik ve elektrik uygulamaları, su ve leke geçirmeyen kumaşlar, renk değiştiren kumaşlar, atık petlerden giysi üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır (Erdal, 2013).

Sol-jel yöntemi

Metal asetat, metal alkoksit, metal nitrat gibi metal tuzlarının veya karışımının polimerleşme işlemi ile jelleşme ve daha sonrasında da kurutma, yakma gibi işlemlerle metal oksit toz karışımlarına dönüşmesini sağlayan yöntem Sol-Jel yöntemi adı verilir. Metal oksitlerin yanı sıra alümino fosfatlar, vanadyum fosfatlar, hibrit organosilikler üretimi de bu yöntemle mümkündür. Sol-jel yönteminde özellikle metal tuzlarının oksitlere dönüşümünde işlem basamaklarında değişim, gözenek düzenlemeleri, yapı fazları gibi müdahalelerde bulunulabilir (Erkuş, 2002).

Sol-jel çözeltisinin akmaya karşı gösterdiği direnci, yani viskozite değeri sonsuz değere yaklaştığında akabilirliği durur ve kabın şeklini alma özelliği, sıvı özelliği kaybolur. Bu süreçten sonra çözeltinin jele geçişine jelleşme denir. Çözeltinin taneciklerinin hareketsizleşmesine neden olan jele geçiş anına jelleşme noktası, jelin oluşması için geçen süreye de jelleşme süresi denir.

Sol

Makro moleküller, mikro moleküller ve hem makro hem mikro moleküllerin sıvı içerisinde disperse olmuş durumuna veya çözelti haline sol denir. Sol içerisinde yer alan taneciklerin boyutları 1 nm ile 1 µm arasındadır. Eğer disperse edilmiş karışım, yani koloit santrifüj cihazına konulup belirli bir hızda santrifüj edildikten sonra tanecikler tüpün altına birikir (siyah mürekkep gibi) ancak bu durum çözeltilerde mümkün değildir (tuzlu su gibi).

Jel

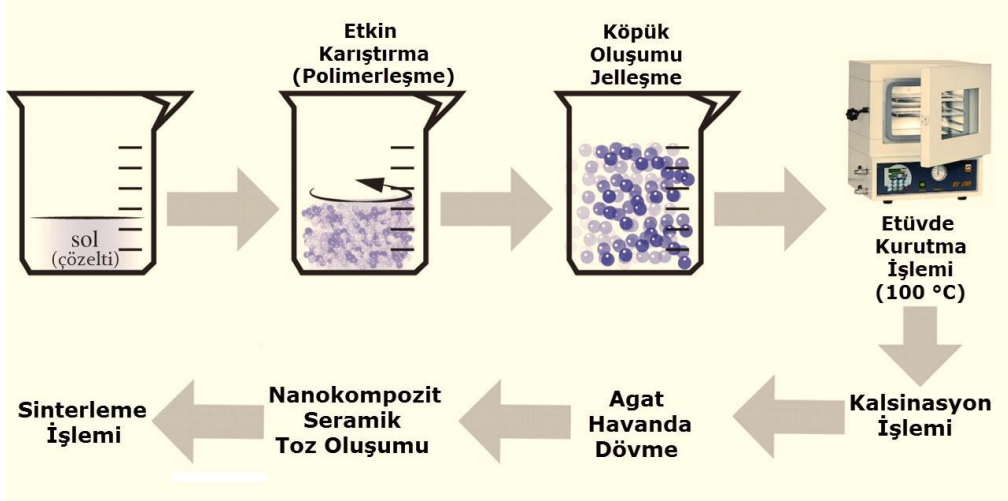
Jel, görünüş olarak katı, davranış olarak sıvı durumundadır. Sıvı durumunda olmasına karşın akmaya karşı gösterdiği direnci yani viskozitesi sonsuz değerinde bulunmaktadır. Jele örnek olarak meyve jöleleri verilebilir.



Resim 2.14. Günlük hayatta sol (a) ve jel (b) örnekleri

Sol-jel yönteminin çalışma prensibi

Sol-jel yönteminde katı nanotaneçikler çözelti içerisinde dağılır, polimer takviyesiyle nanotaneçiklerin polimerlerle çapraz bağlanması sağlanır ve böylece nanotaneçikler polimer içerisinde disperse olur. Böylece jelleşme başlar ve etüvde kurutma işlemi ile çözücü ve nemin jelden ayrılması sağlanır. Böylece 1000-1200 °C'ye kadar çıkabilen tübüler fırın, porselen fırın, zirkon fırın gibi fırınlarda numune özelliğine göre ve dakikada belirli sıcaklık artışı planlanarak yakılması ile kalsinasyon işlemi yapılır Kalsinasyon sonucu elde edilen katı malzemeler polimerin yapısında bulunan organik malzemelerden uzaklaşır ve metal oksit karışımları haline gelir. Bu katı malzeme agat havan yardımıyla dövülür ve toz haline getirilir. Toz haline gelen bu malzeme metal oksit karışımı nanokompozit seramik malzemelerdir. Kalsinasyon işlemi sonrasında yine aynı fırınlar kullanılarak numunenin belirli karakterizasyon işlemlerine bakıldıktan sonra belirlenen sıcaklık değerine çıkılarak sinterleme işlemi yapılarak malzemenin arasındaki boşlukların giderilmesi ve birbiri içinde kaynaşması sağlanır (Resim 2.15).



Resim 2.15. Sol-jel üretim yöntemi şeması

Sol-jel yönteminde malzeme üretimini etkileyen faktörler

- *pH*: Jelleşme olayında ağ yapısının etkilenmemesi için pH değeri kontrol edilmelidir.
 - *Çözücü Türü*: Malzemenin polimer yardımıyla jelleşmesine katkıda bulunan bir diğer özellik de çözücü türüdür.
 - *Sıcaklık*: Sıcaklık değerinin uygun bir değerde tutulması gerekmektedir. Sıcaklığın düşük olması da yüksek olması da malzemeye zarar verebilir.
 - *Reaksiyon Isısı*: Sol-jel işleminin tamamlanması için jelleşme ve nanotaneçiklerin oluşumu sırasında ısı açığa çıkar ve bu ısı sonraki reaksiyonları etkiler.
 - *Zaman*: Malzeme üretimi sırasında her işlemin belirli zaman aralığında gerçekleşmesi gerekmektedir. Zamana dikkat edilmezse malzemede aglomerasyon gibi olumsuz sonuçlar oluşabilir.
 - *Katalizör*: Reaksiyon hızlarına etki ederek reaksiyonları hızlandıran katalizörler, bu etkilerinden dolayı sol-jel oluşum aşamalarında da büyük etkileri olacaktır.
 - *Karıştırma*: Fazla veya az karıştırma jelleşme süresinde olumsuz bir durum oluşturabilir. Sürenin uzaması da jelleşme anında çeşitli sorunlar ortaya koyabilir.
- Bu sebeple Sol-jel üretim yönteminde bu özelliklere çok dikkat etmek gerekmektedir.

Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları

Sol-Jel Yönteminin Avantajları:

1. Yüksek kimyasal homojenlik,

2. Düşük işleme sıcaklığı,
3. Taneciklerin yapı ve boyutunu kontrol etme olasılığı,
4. Basit ve sessiz işlem,
5. Kısa sürede yeterli malzeme üretimi

✚ Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları:

1. Sıcaklık kontrolünün hassas olması ve yapıda bozulma
2. Çok az miktarda eklenen koloit özellikli malzemenin yapıda kaybolabilmesi
3. Yapıda az da olsa hidroksit ve karbon kalıntılarının bulunması

gibi durumlara dikkat edilmelidir.

Nanokompozit malzemelerde kalsinasyon ve sinterleme işlemleri

Kalsinasyon işlemi, üretilen malzemenin karbon-nitrat-sülfat gibi safsızlıkları, nemi ve engellemek için belli sıcaklıklarda yakma işlemine denir. Bu işlemde kompozit malzeme üretiminde özellikle kullanılması gereken bir tekniktir. Polimer esaslı nanokompozit malzemelerin hazırlanmasında hidroksit, nitrat ve nemlerin ortadan kaldırılması gerekmektedir. Çünkü hidroksit, nitrat ve nemler malzemenin özelliğini göstermede olumsuz olarak davranırlar ve malzemenin homojenliğine negatif yönde etki ederler. Bu sebeple bunların ortadan kaldırılarak malzemenin saflığının artırılması beklenmektedir.

Kalsinasyon işlemi ister inert bir gaz yardımıyla ister hava ortamındaki kalsinasyon fırınları, tübüler fırınlar gibi fırınlarda dakikada belirli bir derece artacak ve son işlemde azalacak şekilde yakılarak gerçekleşir. Buradan da anlaşılacağı üzere yakılma işlemi bulunduğu için tüm kalsinasyon işlemleri endotermik yani ısı alan tepkimedir.

Sinterleme işleminde ise sistem olarak kalsinasyon işlemine benzer bir durum söz konusudur. Ancak sinterleme işlemindeki amaç uzaklaştırma değil, kaynaştırma. Kaynaştırma işlemi difüzyon etkisi kullanılarak yapılır. Genellikle kompozit malzeme üretiminde tozların pelet haline getirilerek sinterleme işlemi söz konusudur. Peletler arasında bulunan boşlukların kaynaşma etkisi ile azalması sonucu malzemede sinterlenmesi sağlanır ve boşlukların azalması malzemenin az da olsa büzülmesini sağlar. Böylece oldukça kuvvetlendirilmiş peletlerin oluşumu sağlanır. Sinterleme işleminde kristal özellikli nanokompozit malzemelerde camsı yapının oluşmamasına dikkat edilmelidir. Bu sebeple sinterleme sıcaklığının iyi belirlenmesi gerekmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneysel aşamada kullanılan kimyasal malzemeler ve cihazlar

Deneyde hazırlanan sol-jel çözeltilerde polimer olarak PVA (MA: 85 000-124 000) kullanılmış olup Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çözeltilerde kullanılan deiyonize su Gazi Üniversitesi FOTONİK Araştırma Merkezinden alınarak, laboratuvarımızda bulunan Millipore Simplicity 185 markalı cihaz yardımıyla ultra saf hale getirilmiştir. Çözeltilerde çözünmeyi kolaylaştırmak amacıyla, ultra saf su ile birlikte kullanılan asetik asit Merck firmasından temin edilmiştir. Çözeltilerdeki polimer ve çözücülerden sonra asıl önem arz eden malzemeler metal tuzları ve grafen özel olarak araştırılmıştır. Metal asetatlar olarak Kalsiyum Asetat Monohidrat, Praseodim (III) Nitrat Heksahidrat, Erbiyum (III) Asetat Hidrat ve Galyum Nitrat Hidrat kimyasalları Sigma-Aldrich firmasından; Kobalt (II) Asetat Tetrahidrat ve Mangan (II) Asetat kimyasalları Merck firmasından temin edilmiştir. Grafen ise Ankara'da faaliyetlerini sürdüren Grafen Chemical Industries Co. firmasından temin edilmiş olup, grafen 5-8 nm boyutlara ve 120-150 m²/g yüzey alanı özelliklerine sahiptir.

Çözeltilerin hazırlanmasında, metal asetatların tartımı için çok hassas terazi olarak Sartorius BP210S marka terazi, çok hassasiyet içermeyen tartımlarda ise KERN ENB 600-2 marka terazi kullanılmıştır. Heidolph MR Hei-Standard markalı cihazda çözeltilerin karıştırılması ve ısınması gereken yerlerde ısınması sağlanmış olup, sıcaklığın sabit kalması gereken yerlerde bu cihaza Heidolph EKT HeiCON markalı sıcaklık sabitleyicisi aparat olarak kullanılmıştır. Grafen nanopartiküllerinin suda disperse olmasını sağlamak için ise Bandelin Sonorex RK100H markalı ultrasonik cihazı kullanılmıştır.

Numunelerin çözelti halinden jel haline dönüşmesi için ise JIPO marka krozeler ile NÜVE EV018 markalı etüv kullanılmıştır. Jellerin kalsinasyonu ve sinterlenmesi için ise Protherm PTF 14/75/450 markalı tübüler fırın kullanılmıştır.

3.1.2. Karakterizasyon aşamalarında kullanılan cihazlar

Numunelerin üretimi sonrasında karakterizasyonu için XRD, FTIR-ATR, SEM-EDX ve PPMS ölçümleri alınmıştır. Numunelerin kristal örgü yapısı, kristal boyutları ve yönelimlerin belirlenmesinde kullanılan X-Işınları Kırınımı (XRD) için PANALYTICAL EMPYREAN markalı cihazı yardımıyla 2 Teta açısı olarak 15-60 derece aralığında tespit edilmiştir. Numunelerin morfolojik yapısının ve hangi bileşenden ne kadar bulunduğu tespit için JEOL JSM 6060 markalı Taramalı Elektron Mikroskopundan (SEM) yüksek çözünürlüklü görüntüler alınmıştır. Numunelerin fonksiyonel grupları ve bağ yapılarının özelliklerinin tespitinde PERKIN ELMER SPECTRUM 100 markalı cihaz kullanılmıştır. Numunelerin Termal İletkenlikleri ve Seebeck Katsayıları ise Quantum Design PPMS cihazı ile ölçülmüştür.

3.1.3. Yorumlama aşamasında kullanılan programlar

Üretilen numunelerin XRD, FTIR ve PPMS ölçümleri Origin Pro 8.1 programı yardımıyla grafik çizimleri yapılmıştır. SEM görüntülerinin çözünürlüklerinin bozulmadan düzenlenmesi ise ImageJ (Image Pro-Express, Version 5.0.1.26, Media Cybernetics Inc.) programı ile sağlanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Sol-jel polimerinin hazırlanması

Sol-jel polimeri olarak PVA polimeri seçilmiştir. Katı toz halinde PVA'nın ultra saf sulu çözeltisi hazırlanmış olup kütlece %10luk bir çözelti haline getirilmiştir. Ancak PVA oda koşullarında suda çok az çözünmektedir. Sıcaklık artışı ile PVA polimerinin suda çözünürlüğü artmaktadır. Bu sebeple karıştırıcı aparatında 80 °C'ye sıcaklık sabitlenmiş ve iki saat boyunca bu sıcaklık değerinde tutularak sabit hızda karıştırılması sağlanmıştır. İki saat sonrasında homojen olarak suda çözülmüş % 10'luk PVA çözeltisi hazır hale gelmiş olur.

3.2.2. Sol-jel çözeltilerinin ve dispersiyonlarının hazırlanması

Sol-jel çözeltilerinin hazırlanmasında ilk olarak metal tuzlarının tartılma işlemi yapılmıştır. Oranlama işlemlerine göre grafen katkısız çözeltiler ve % 3 grafen katkılı dispersiyonlar üretilmiştir. Üretilen çözeltiler ve dispersiyonlar TE-1'den TE-6'ya kadar sıralanmıştır. TE-1 $\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_x$ iken TE-2 aynı malzemenin grafen katkılısı, TE-3 $\text{Ca}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_y$ iken TE-4 aynı malzemenin grafen katkılısı ve TE-5 $\text{Ca}_{2.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_z$ iken TE-6 aynı malzemenin grafen katkılısıdır. Bu numunelerin metal tuzlarının gram cinsinden kütleleri Çizelge 3.1'de verilmiştir:

Çizelge 3.1. Sol-jel yönteminde hazırlanan çözeltilerdeki bileşen miktarları

Çözelti	Bileşen Miktarları									
	Kalsiyum Asetat(g)	Erbiyum Asetat(g)	Praseodim Nitrat(g)	Galyum Nitrat(g)	Mangan Asetat(g)	Kobalt Asetat(g)	Grafen (g)	PVA (ml)	Su (ml)	Asetik Asit (ml)
TE-1	1.9781	0.1030	-	-	2.3623	-	-	30	20	15
TE-2	1.9781	0.1030	-	-	2.3623	-	0.0225	30	20	15
TE-3	2.7841	-	0.1029	-	-	5.6353	-	30	20	15
TE-4	2.7841	-	0.1029	-	-	5.6353	0.0400	30	20	15
TE-5	3.1869	-	-	0.0917	-	4.2265	-	30	20	15
TE-6	3.1869	-	-	0.0917	-	4.2265	0.0300	30	20	15

3.2.3. Çözeltilerin ve dispersiyonların jelleşmesi, kalsinasyonu ve sinterlenmesi

Grafen katkısız çözeltiler ile grafen katkılı dispersiyonlardan çözücünün uzaklaştırılarak jelleşmenin etüv yardımıyla 100 °C'de iki gün boyunca vakum altında tutulması sağlanmıştır. Etüvden çıkarılan numuneler sırayla tübüler fırına yerleştirilmiş ve dakikada 8 °C artacak şekilde ayarlandıktan sonra 850 °C'de 8 saat boyunca sabit kalmış ve yine 850 °C'den oda sıcaklığına kadar dakikada 8 °C incek şekilde ayarlanmıştır. Böylece kalsinasyon işlemi sonucu numuneler alınmış ve agat havan ile toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen numunelerin sıkıştırılması, tablet haline getirilmesi gerekmekte olduğu için, toz numuneler pelet basma makineleri yardımıyla 18 tonluk ağırlık uygulanmış ve tozların peletler haline dönüştürülmesi sağlanır. Peletlerin sağlamlaştırılması ve

kaynaştırılmasının sağlanması için 1000 °C’de sinterleme işlemi yapılmıştır.

3.2.4. Toz ve pelet halindeki termoelektrik malzemelerin karakterizasyon işlemleri

- a) *SEM ile:* Seramik malzemenin yüzey görüntüsü taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmiştir. SEM ile alınan görüntülerde yüzeyde bulunan şekiller baz alınarak ilgili yapılar hakkında yorumları yapılmıştır.
- b) *EDX ile:* Üretilen malzemelerin SEM görüntülerine bakılarak herhangi bir bölge seçilmiş ve bu bölgede yer alan elementlerin kütlece ve atomca yüzdeleri verilmiştir. Böylece numunenin hangi elementlerden oluştuğu, safsızlıkların olup olmadığı gibi durumlar açığa çıkmıştır.
- c) *XRD ile:* X-ışınları kırınımı ile yapılan karakterizasyon sistemlerinde 2 θ açı değerlerine literatürdeki araştırmalara bağlı olarak, malzemenin kübik, tetragonal, heksagonal, ortorombik gibi yapılardan veya yapı karışımlarından oluşup oluşmadığı desteklenerek açıklanmıştır.
- d) *FTIR ile:* Seramik malzemelerin titreşim özellikleri olan gerilme (simetrik ve asimetrik) ve eğilme (düzlem içi yana sallanma, düzlem içi makaslama, düzlem dışı sallanma, düzlem dışı bükülme) özelliklerine bakılmıştır. Ayrıca seramik malzememizde tekli bağ, ikili bağ, üçlü bağ gibi özelliklere de rastlanılmıştır.
- e) *PPMS ile:* Malzemelerin Sıcaklığa karşı Seeback katsayıları ve termal iletkenlikleri ölçülmüştür. Ölçülen bu değerler literatürde yapılan araştırmalar sonucu karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

4. TARTIŞMA

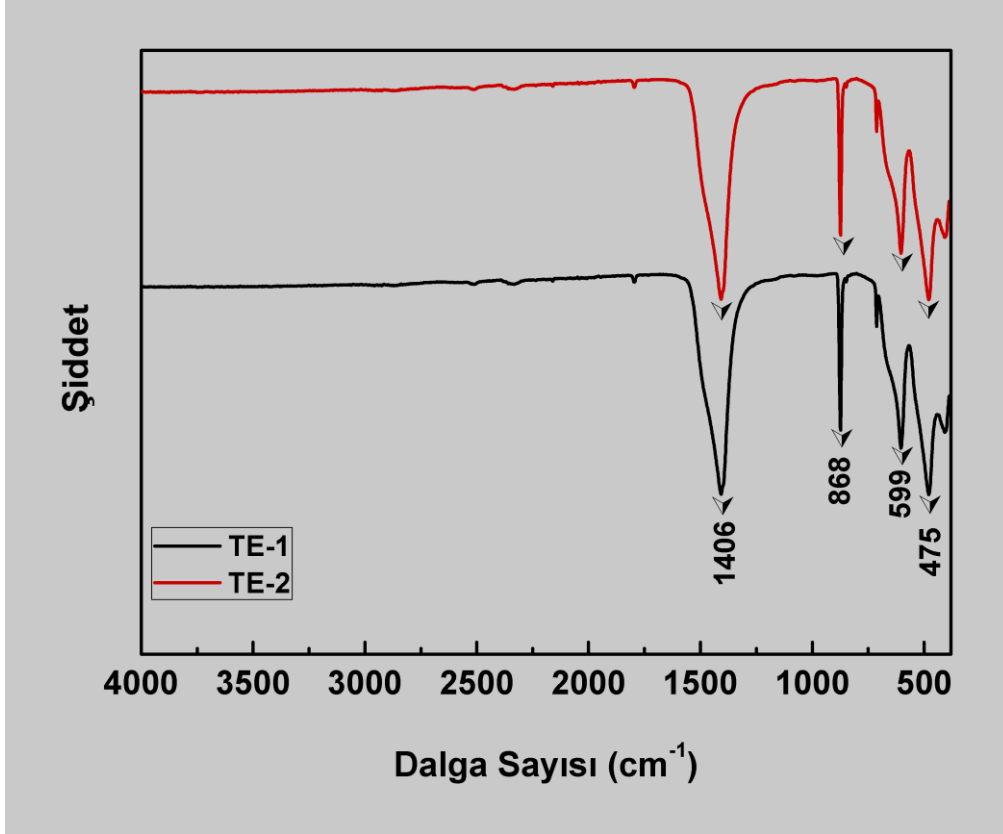
4.1. Termoelektrik Malzemelerin Karakterizasyon İşlemleri

Bu üretim aşamasında 6 adet 3 seriden oluşan malzeme üretimi yapılmıştır. Malzemelere TE-1'den TE-6'ya kadar değerler verilmiştir. TE-1 ve TE-2 serisinde kullanılan ana malzeme $\text{Ca}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_\alpha$ oksit bileşiği olup TE-1 numunesi grafen katkısız $\text{Ca}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_\alpha$ ve TE-2 numunesi ise %1 grafen katkılı $\text{Ca}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_\alpha$ nanomalzemelerinden oluşmaktadırlar. TE-3 ve TE-4 serisinde ise kullanılan ana malzeme $\text{Ca}_{1,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_\beta$ oksit bileşiği olup TE-3 numunesi grafen katkısız $\text{Ca}_{1,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_\beta$ ve TE-4 numunesi ise %1 grafen katkılı $\text{Ca}_{1,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_\beta$ nanomalzemelerinden oluşmaktadırlar. TE-5 ve TE-6 serisinde kullanılan ana malzeme $\text{Ca}_3\text{Ga}_{0,1}\text{Co}_{3,9}\text{O}_\delta$ oksit bileşiği olup TE-5 numunesi grafen katkısız $\text{Ca}_3\text{Ga}_{0,1}\text{Co}_{3,9}\text{O}_\delta$ ve TE-6 numunesi ise %1 grafen katkılı $\text{Ca}_3\text{Ga}_{0,1}\text{Co}_{3,9}\text{O}_\delta$ nanomalzemelerinden oluşmaktadırlar.

Üretilen malzemelerin üretim aşamalarının ardından kalsinasyon işlemine tabi tutularak toz haline getirilmesi sağlanmış ve 18 tonluk ağırlık uygulanarak tozlar sıkıştırılmış ve peletler haline getirilmiştir. Oluşan peletlerin sinterleme işlemi yardımıyla kaynaştırılmasının ardından, X- Işınları Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağıtıcı X- Işını Spektroskopisi (EDX) ile yapısal karakterizasyonları; Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS) cihazı yardımıyla ise nanomalzemelerin Sıcaklığa karşı Termal iletkenlik ve Seebeck Katsayıları ölçülmüştür. Grafiklerde grafen katkısız nanomalzemeler siyah renkle, grafen katkılı nanomalzemeler ise kırmızı renkle gösterilmiştir. Özellikle üretilen malzemenin p-tipi veya n-tipi olup olmadığı Seebeck katsayısı değerinin işaretine bağlı olup, eğer Seebeck katsayısı negatif değerlere sahipse n-tipi, pozitif değerlere sahipse de p-tipi özelliğine sahiptir.

4.1.1. TE-1 ve TE-2 serisi

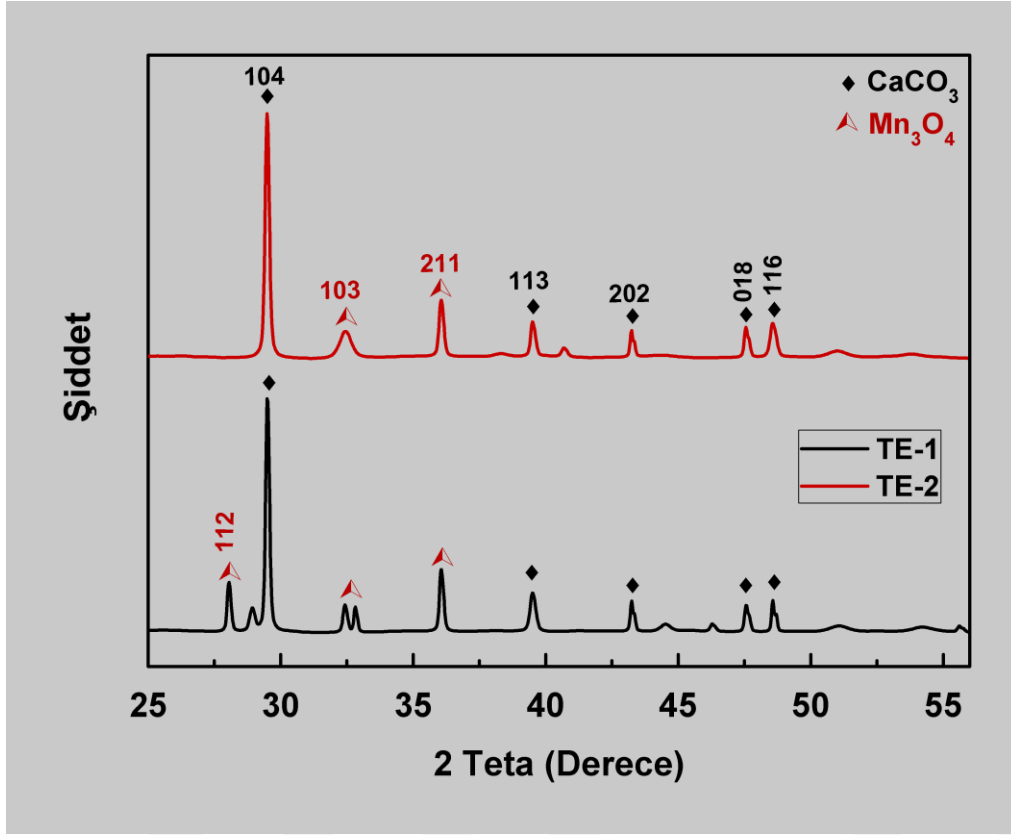
FTIR ölçümleri



Şekil 4.1. TE-1 ve TE-2 serisinde peletlerin FTIR spektrometresi ölçüm grafikleri

TE-1 ve 2 numunelerinin FT-IR grafikleri verilmiştir. Bu grafikte TE-1-2'deki 599 cm^{-1} piki Mn-O bağına ait dalgalanma titreşimi özelliği gösterir (Nyquist ve Kagel, 1971). 1406 cm^{-1} pikleri C-O bağına ait gerilme özelliği gösterirken; TE-1-2'deki 868 cm^{-1} pikleri C-O bağına ait deformasyon özelliği gösterir (Lee ve diğerleri, 2015). 475 cm^{-1} pikleri kalsiyum oksit (Ca=O) bağlarının titreşim özelliğine sahiptir (Galván-Ruiz, Hernández, Baños, Noriega-Montes, Rodríguez-García, 2009). Bu serinin de grafen katkılı ve katkısız numunelerinde aynı piklere rastlanmıştır. Yani bu serinin bağ yapısında da herhangi bir değişim olmamıştır.

XRD ölçümleri



Şekil 4.2. TE-1 ve TE-2 serisinde peletlerin XRD grafikleri

TE-1 ve TE-2 malzemelerinin XRD sonuçlarına bakıldığında heksagonal yapılı CaCO₃ (Kalsit) pikleri (ICSD 98-015-8257) ile birlikte tetragonal yapılı Mn₃O₄ (Mangan oksit) pikleri (JCPDS 80-0382) görülmektedir. Bu seride her iki numunede ana pik olarak 2Teta değeri 29.47 derece olup (104) yönelimine sahiptir. 2Teta değeri 28.04 derece olan TE-1 numunesindeki pik grafen katkılı olan TE-2 numunesinde kaybolmuştur. Bu numunelerde Mangan oksit kaynaklı olarak süngerimsi yapı oluşumu mevcut olup JCPDS 80-0382 numarasına ait özellik göstermektedir (Yan ve diğerleri, 2009). SEM görüntüleri kıyaslandığında aynı yapıların var olduğu açıkça görülmektedir.

Serinin XRD sonuçlarına göre örgü parametreleri olarak hem CaCO₃ hem de Mn₃O₄ bileşiğindeki en uzun pik olan ana pikin tabakalar arası mesafe (d), kristal boyutu (D) ve maksimum pik yarı genişliği (FWHM) hesaplanmıştır. Tabakalar arası mesafenin hesaplanmasında;

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

eşitliğinden faydalanılmıştır (Suryanarayana ve Norton, 1998). Eş. 4.1'deki λ dalga boyunu, d tabakalar arası mesafeyi ve θ ise pikin bulunduğu açı değerini gösterir. Örgü parametrelerinde CaCO_3 bileşiğine ait ana pikin bulunduğu örgü, heksagonal yapıda olduğundan bu örgü yapısında kenarlardan $a=b \neq c$ olarak bilinmektedir. Yine Mn_3O_4 bileşiği de tetragonal yapıda olduğundan bu örgü yapısında da tıpkı heksagonal yapıdaki gibi kenarlar $a=b \neq c$ biçimindedir. Böylece kübik yapıdaki gibi tüm kenarlar birbirine eşit olmayıp, tabandaki kenarlar birbirine eşitken, yükseklik farklıdır. Her iki bileşiğin ana pikinde a ve c olmak üzere iki farklı kenar uzunluğunun hesaplanabilmesi için;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

eşitliği göz önüne alınmıştır (Klug ve Alexander, 1974). Eş. 4.2 ve 4.3'te d tabakalar arası mesafeyi, a ve c yapının kenar uzunluklarını ve (hkl) ise pikin yönelimlerini ((110) piki gibi) gösterir. Eş. 4.2 heksagonal yapı için kullanılırken, Eş. 4.3 tetragonal yapı için kullanılır. Ancak Eş. 4.2 ve Eş. 4.3'teki a ve c değerlerinin hesaplanabilmesi için (hkl) yönelimlerinden ya " h ve k " sıfır olmalı yani $(00l)$ olmalı, ya da " l " sıfır olması yani $(hk0)$ olmalıdır. Çünkü aksi takdirde iki bilinmeyenli bir denklem oluşacak ve bu değerler hesaplanamayacaktır. XRD grafiğine bakıldığında $(00l)$ veya $(hk0)$ yönelimleri bulunmamaktadır. Bu sebeple bu değerler hesaplanamamıştır.

Maksimum pik yarı genişliği (FWHM), Origin Pro 8.1 programı yardımıyla hassas bir biçimde hesaplanmış ve oradaki değerler baz alınarak kristal boyutu (D) hesaplaması yapılmıştır (Klug ve Alexander, 1974):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (4.4)$$

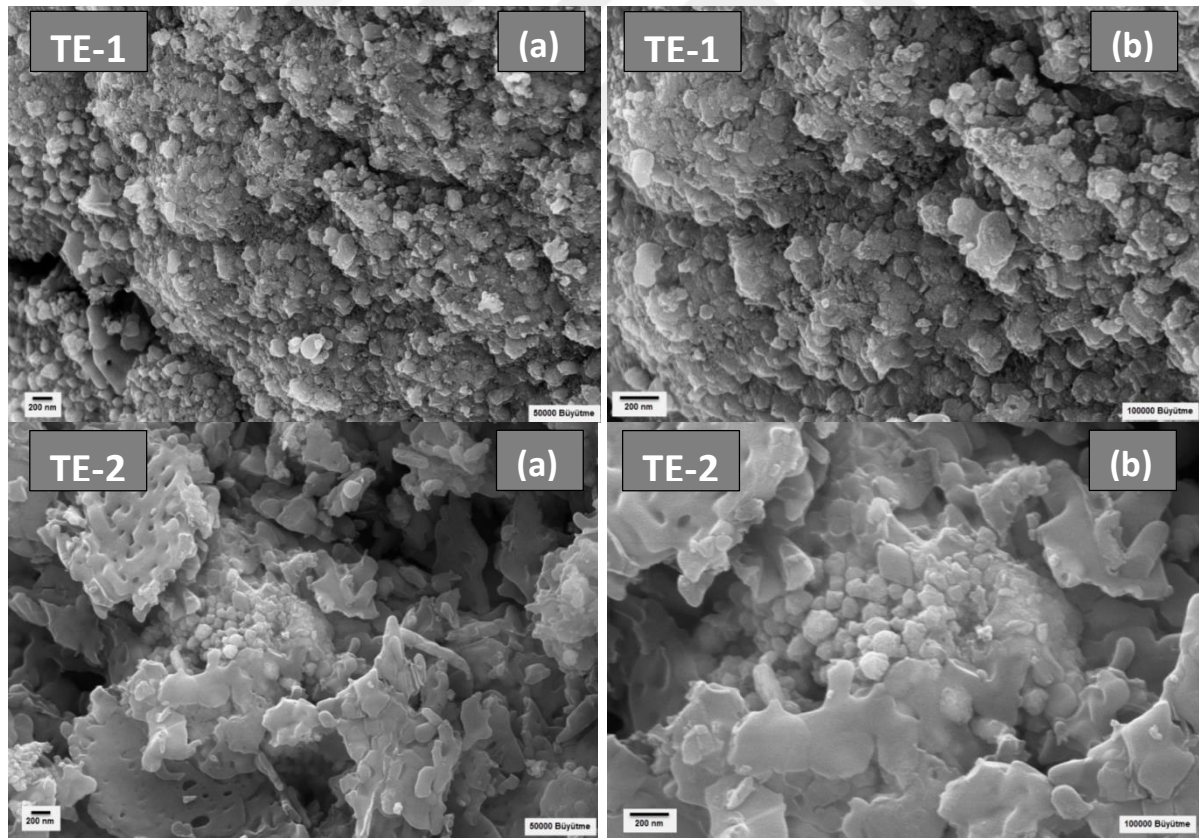
Eş. 4.4'te D_{hkl} belirli bir (hkl) yönelimine ait kristal boyutunu, β_{hkl} belirli bir (hkl) yönelimine ait maksimum pik yarı genişliğini, θ Bragg açısını, λ dalga boyunu ve k Bragg

sabitini gösterir. Burada $k=0,9$; $\lambda=0,15405$ nm alınmıştır. Böylece Çizelge 4.1'deki tablo oluşmuştur. Bu çizelgeye göre grafen katkısıyla kristal boyutunun belirli bir biçimde azaldığı gözlemlenmiştir. Grafenin küçük boyutlu olması sebebiyle aralara girerek kristal boyutu azalttığı düşünülmüştür.

Çizelge 4.1. TE-1 ve TE-2 serisinin ana piklerinde hesaplanan örgü parametre değerleri

Örnek	(hkl)	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)	D (nm)
TE-1	(104)	29,49	0,2112	3,0265	49,7429
	(211)	36,05	0,1776	2,4894	47,0400
TE-2	(104)	29,49	0,2133	3,0265	43,6850
	(211)	36,05	0,1955	2,4894	42,7330

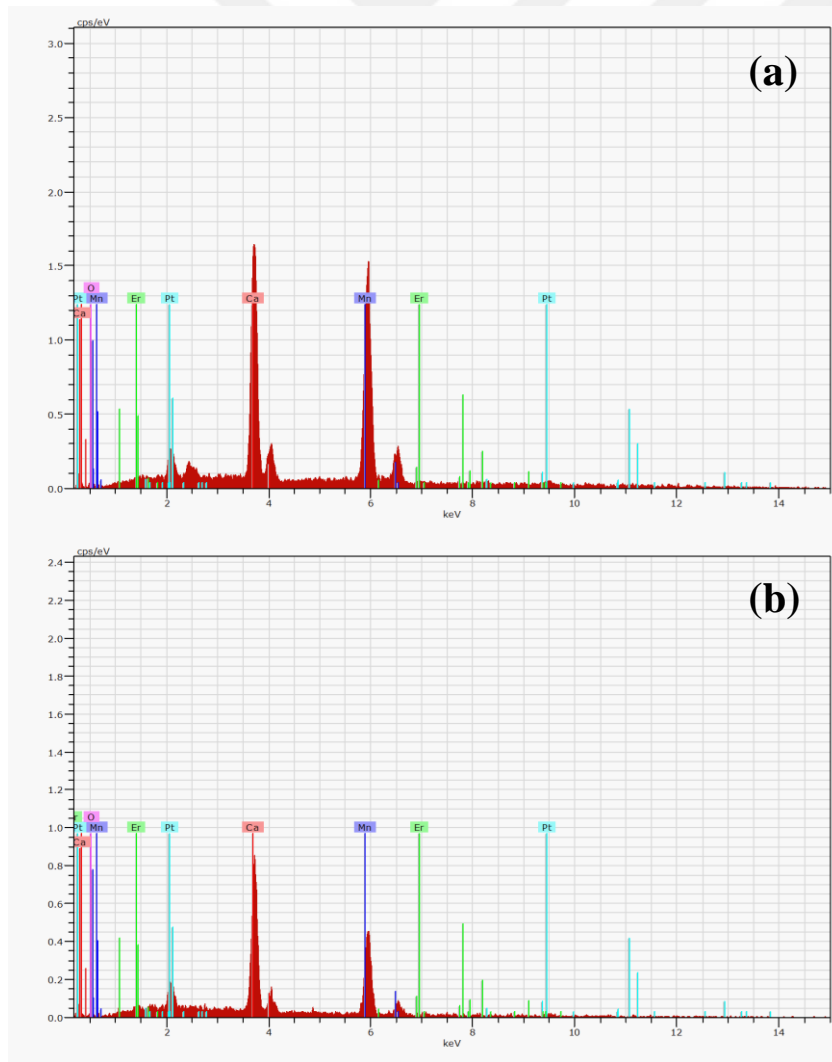
SEM görüntüleri



Resim 4.1. TE-1 ve TE-2 serisinin SEM görüntüleri: TE-1 (a) ve TE-2 (a) 50 000 büyütme; TE-1 (b) ve TE-2 (b) 100 000 büyütme

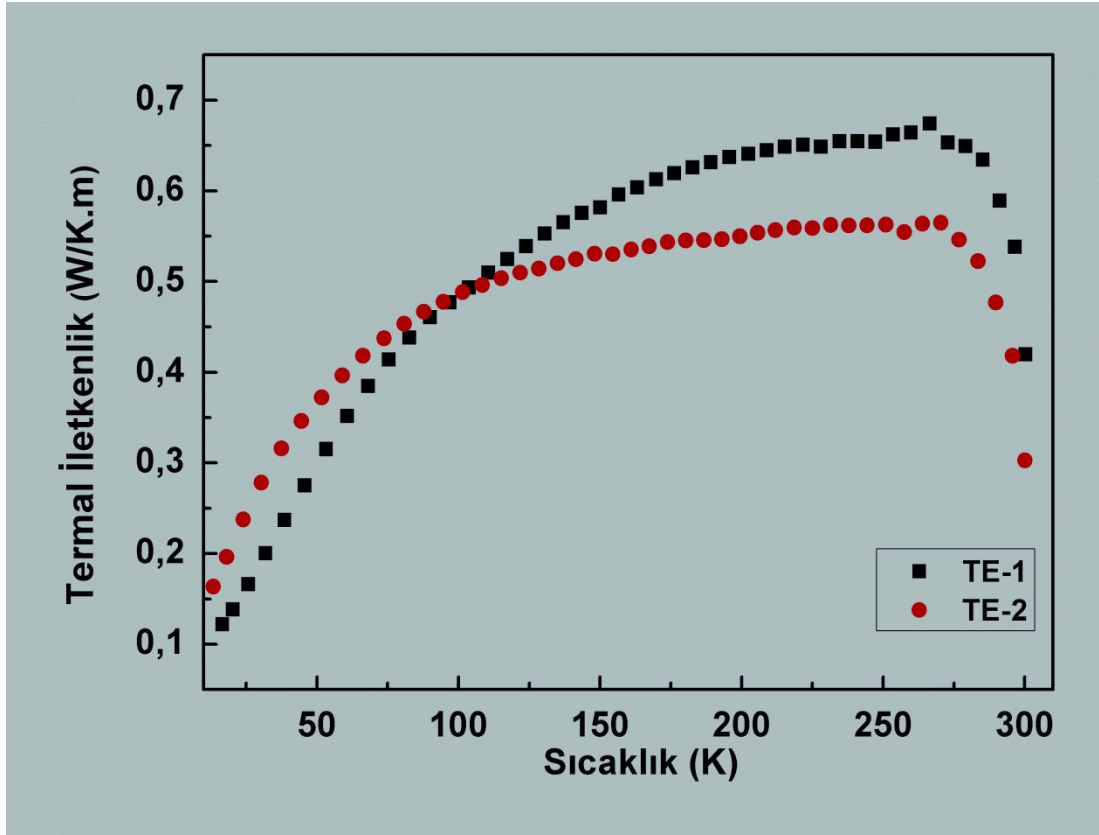
TE-1 ve TE-2 numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. TE-1(a) ve TE-2(a) 50 000 büyütmeye sahipken, TE-1(b) ve TE-2(b) 100 000 büyütmeye sahiptir. Aslında TE-1 numunesi SEM görüntülerine göre daha fazla kristal yapı bulundururken, TE-2 numunesinde yer yer amorflikler görülmektedir. Ancak kristal özelliğini de kaybetmemiştir ki bu da XRD grafiğinde net görülmektedir. Aynı zamanda TE-2 numunesinin bu bağlamda daha iyi kaynaştığı da açıkça belli olmaktadır ki, zaten Termal iletkenlik ve Seebeck katsayısı grafiklerinde de daha iyi sonuçların TE-2'ten alınmış olması bunun için delil niteliği taşımaktadır. TE-1 ve TE-2 numunelerine bakıldığında katmanlı yapılar ve yaklaşık 80-90nm çaplarında nanokristal yapıları tanecikler görülmektedir.

EDX ölçümleri



Şekil 4.3. Üretilen peletlerin EDX analiz grafikleri: (a) TE-1, (b) TE-2 numuneleri

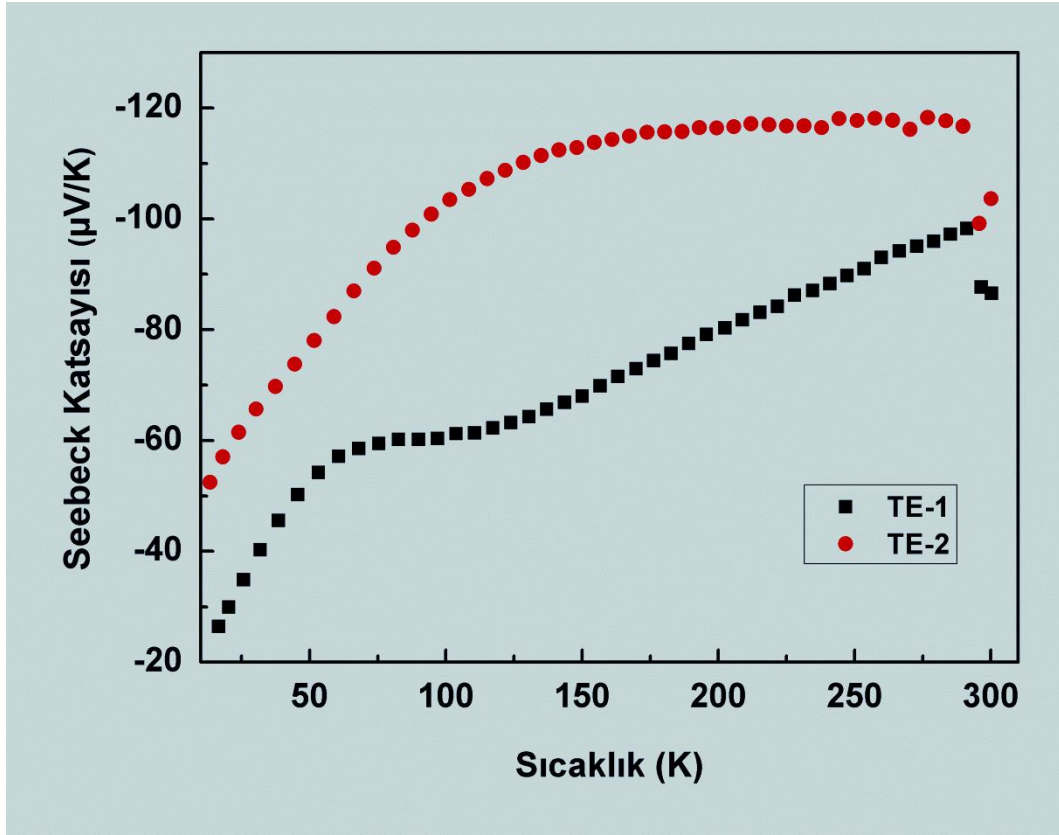
Termal iletkenlik ölçümleri



Şekil 4.4. TE-1 ve TE-2 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Termal İletkenlik grafikleri

TE-1 ve TE-2 numunelerinin Sıcaklığa karşı Termal İletkenliklerine bakıldığında yaklaşık 100 K sıcaklık değerine kadar grafen katkılı termoelektrik malzemenin termal iletkenliğinin yüksek olduğu, ancak 100 K değerinden sonra grafen katkısız termoelektrik malzemenin daha yüksek termal iletkenlik değerlerine sahip oldukları görülmektedir. 100 K değerinden sonraki durum TE-1 ve 2 serisi açısından önemli olup, termoelektrik sistemler için grafenin pozitif etki yaptığını gösterir. Çünkü düşük termal iletkenlik değeri termoelektrik sistemler için istenen bir özelliktir. Yani termal iletkenlikle termoelektrik malzemenin kalitesi ters orantılı olduğundan 100 K sonrasındaki değerler bu malzeme için önem arz etmektedir. Özellikle TE-1 ve TE-2 numunelerinin 0 °C'deki termal iletkenlik değerleri sırasıyla 0,65 ve 0,56 W/K.m iken; oda sıcaklığındaki (25 °C) termal iletkenlik değerleri sırasıyla 0,42 ve 0,30 W/K.m olarak ölçülmüş olup, bu değerlerin literatür değerlerine yakın değerler olduğu gözlemlenmiştir (Wang ve diğerleri, 2008). Bu sıcaklıklardaki termal iletkenlik değerlerinde grafen katkısının termal iletkenliği düşürmesi TE-1 ve 2 serisine pozitif katkı sağlamıştır.

Seebeck katsayısı ölçümleri

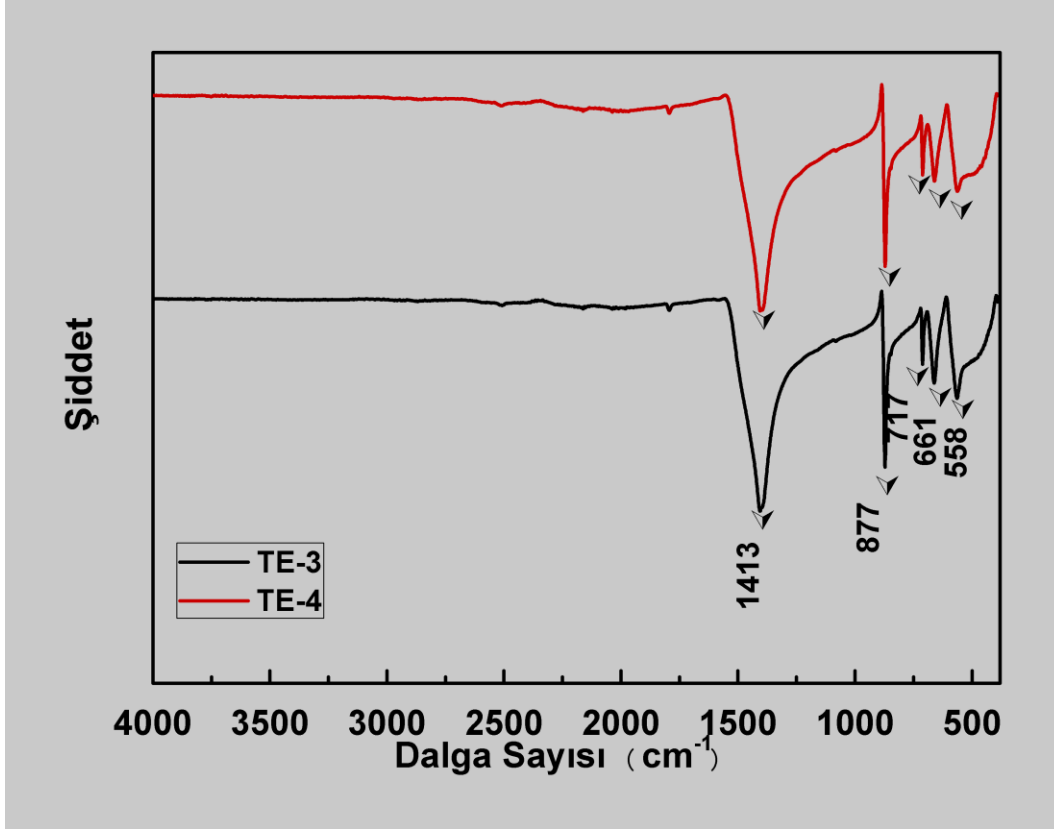


Şekil 4.5. TE-1 ve TE-2 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Seebeck Katsayısı grafikleri

TE-1 ve TE-2 numunelerinin Sıcaklığa karşın Seebeck katsayılarına bakıldığında ise grafen katkılı malzemenin her sıcaklıkta grafen katkısızına göre daha yüksek Seebeck katsayısı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum da gösteriyor ki, Seebeck katsayısı termoelektrik malzemenin kalitesiyle doğru orantılı olduğundan her sıcaklıkta grafen katkılı malzemenin daha üstün Seebeck katsayısına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Seebeck katsayısı negatif değerlere sahip olduğu için malzemelerin her ikisi de n-tipi termoelektrik özelliklere sahiptir. Seebeck katsayısı değerlerine bakıldığında, TE-1 ve TE-2 numunelerinin 0 °C'deki Seebeck katsayısı değerleri sırasıyla -94,87 ve -115,93 $\mu\text{V/K}$ iken; oda sıcaklığındaki (25 °C) Seebeck katsayısı değerleri sırasıyla -86,60 ve -103,67 $\mu\text{V/K}$ olarak ölçülmüş olup, bu değerlerin literatür değerlerine çok yakın değerler olduğu açıkça görülmüştür (Wang ve diğerleri, 2008). Hem termal iletkenlik değerleri, hem de Seebeck katsayısı değerlerinde grafenin katkısı ile malzemenin termoelektrik gücünde pozitif artış olması tahmin edilmektedir.

4.1.2. TE-3 ve TE-4 serisi

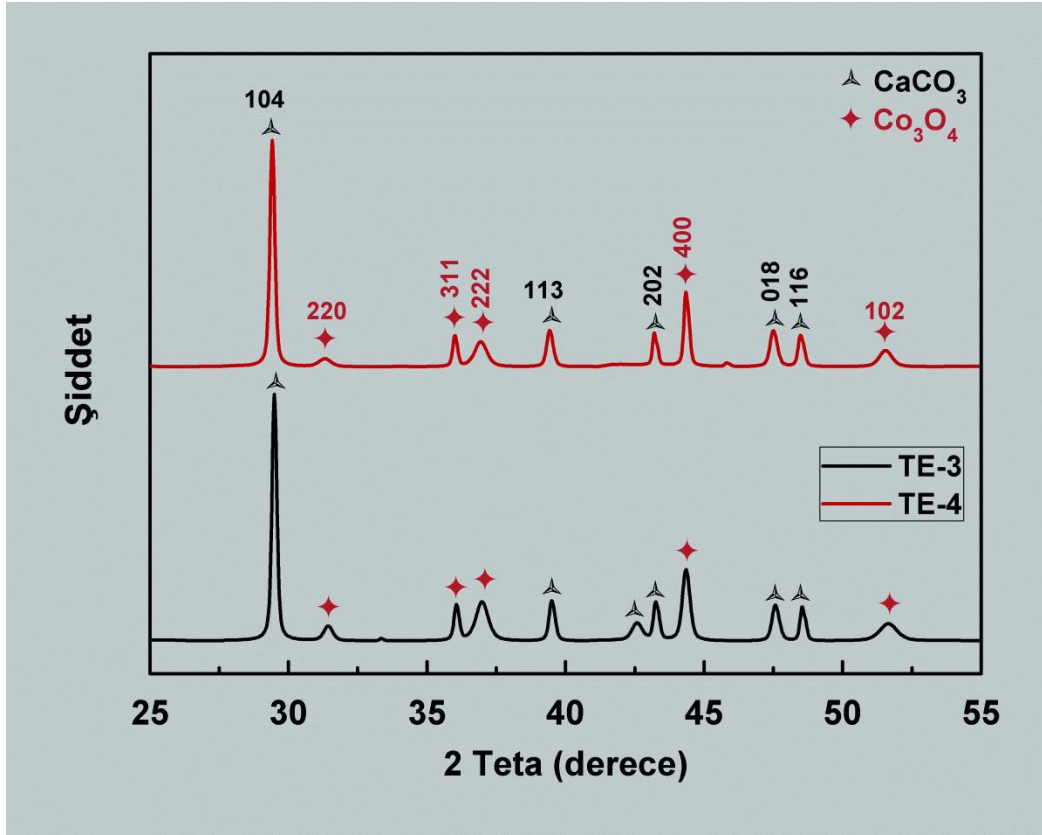
FTIR ölçümleri



Şekil 4.6. TE-3 ve TE-4 serisinin FTIR spektrometresi ölçüm grafikleri

TE-3 ve 4 numunelerinin FT-IR grafiklerine göre; 661 cm^{-1} piki ile 558 cm^{-1} piki Co-O bağına ait titreşim (V_{Co-O}) özelliği gösterir (Guan ve diğerleri, 2003). 1413 cm^{-1} pikleri C-O bağına ait gerilme özelliği gösterirken; 877 cm^{-1} pikleri C-O bağına ait deformasyon özelliği gösterir (Lee ve diğerleri, 2015). 717 cm^{-1} pikii kalsiyum oksit (Ca=O) bağlarının titreşim özelliğine sahiptir (Galván-Ruiz ve diğerleri, 2009). Genel olarak bakıldığında, bu üç serinin grafen katkılı ve katkısız numunelerinde de aynı pikler yer almış, farklı piklere rastlanılmamış olup; her seride bağ yapılarında herhangi bir farklılık görülmemektedir.

XRD ölçümleri



Şekil 4.7. TE-3 ve TE-4 serisinde peletlerin XRD grafikleri

TE-3 ve TE-4 malzemelerinin XRD sonuçlarına bakıldığında heksagonal yapılı CaCO_3 (Kalsit) pikleri (ICSD 98-015-8257) ile birlikte kübik yapılı Co_3O_4 (Kobalt oksit) pikleri (JCPDS 42-1467) görülmektedir. Bu JCPDS numarasıyla saptanmış olan Co_3O_4 taneciklerinin nanoçubuklar halinde bulunduğu literatürde aynı JCPDS numarasıyla belirtilmiştir (Cui, Li ve Zhang, 2009). Bu nanoçubuklu yapılar SEM görüntülerinde de net olarak görülmektedir. Piklerdeki şiddetlere bakıldığında her iki numunenin de hemen hemen aynı şiddetteki piklere sahip olduğu, grafen katkısıyla kristal yapının çok az değiştiği yorumu bu grafikçe yapılabilir.

Serinin örgü parametrelerinin hesaplanabilmesi için XRD sonuçlarına göre, heksagonal ve kübik yapılara ait en uzun pik olan ana pikler kullanılmış, bu piklerdeki tabakalar arası mesafe (d), kristal boyutu (D) ve maksimum pik yarı genişliği (FWHM) hesaplanmıştır. Ana pikin yapısı heksagonal olduğu için ve (hkl) yönelimlerinden ya " h ve k " değerinin sıfır olduğu veya " l " değerinin sıfır olduğu bir yönelim bulunmadığı için Eş. 4.2'deki a ve

c değerleri hesaplanamamıştır. Ancak bu yapılardaki Co_3O_4 yapısı kübik yapı olduğu için;

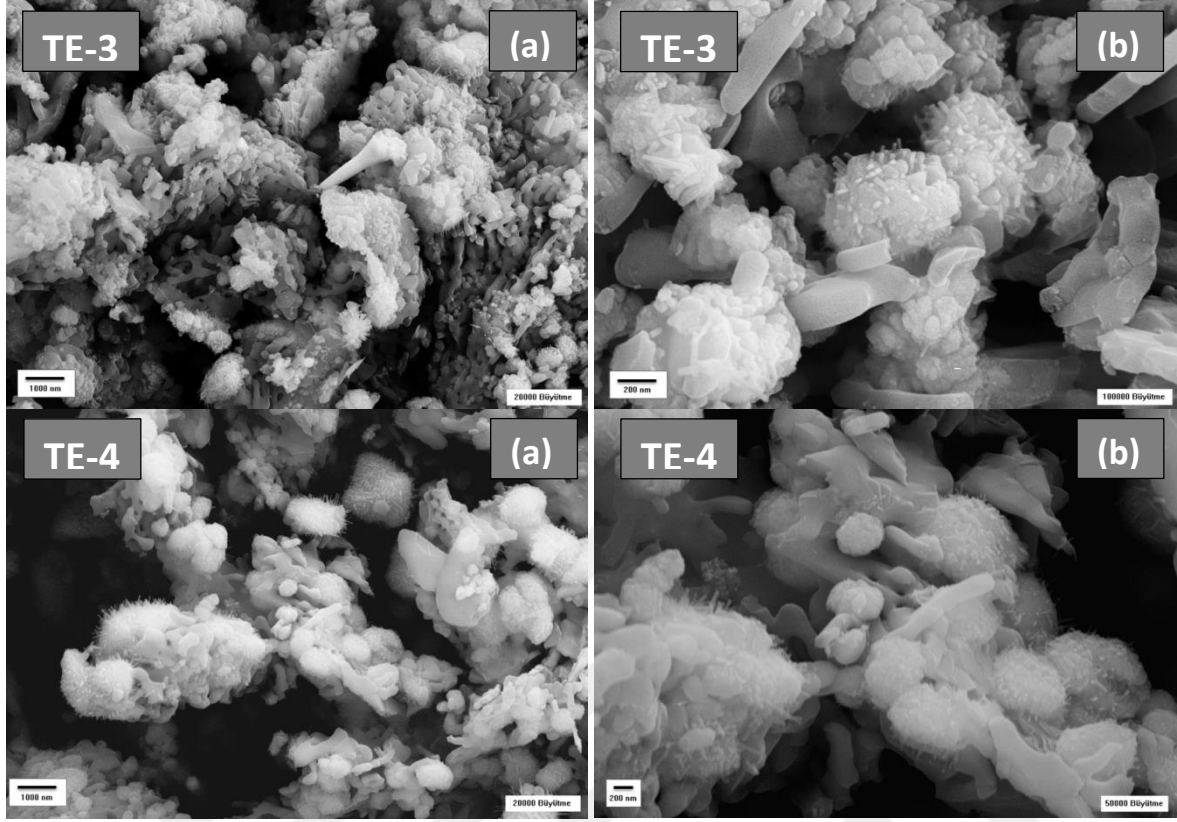
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (4.5)$$

eşitliğinden faydalanılarak kübik yapının bir kenar uzunluğu olan a değerinin hesaplanması mümkün olmuş ve bu değer hesaplanmıştır. Tabakalar arası mesafe (d) Eş. 4.1'deki eşitlikle, kristal boyutu (D) Eş. 4.4'teki eşitlikle ve kübik yapının bir kenar uzunluğu (a) Eş. 4.5'teki eşitlikle hesaplanmış ve değerlerin hepsi Çizelge 4.2'ye eklenmiştir. Çizelge 4.2'de grafen katkısıyla kristal yapının değiştiği yorumu bu bölümde de desteklenmiş olup, heksagonal yapıda grafen katkısı pikte bir kayma ve kristal boyutunda çok az bir düşüş göstermiştir. Kübik yapıda grafen katkısıyla kristal boyutunun arttığı gözlenmiş olup, kübik yapının zaten kendi içinde çok küçük olması sebebiyle bu yapının kristal boyutunu azaltmasının zor olduğu düşünülmüştür. Bu sebeple bağ yapısı güçlü olan kübik yapının içerisine giremeyen grafen tanecikleri yeni boşluklar oluşturarak kübik yapıda kristal boyutunun armasına sebep olmuştur. TE-4 numunesine bakıldığında grafen taneciklerinin faydasıyla birlikte kristal boyutlarının çok yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Bu sebeple kristal yapısının yakın değerlerde olması grafen katkısıyla homojenizasyonun daha düzgün sağlanması hususunda yardımcı olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.2. TE-3 ve TE-4 serisinin ana piklerinde hesaplanan örgü parametre değerleri

Örnek	(hkl)	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)	a (Å)	$D(nm)$
TE-3	(104)	29,50	0,2112	3,0255	-	39,4043
	(004)	44,35	0,3184	2,0408	8,1633	26,9428
TE-4	(104)	29,40	0,2133	3,0356	-	39,0074
	(004)	44,35	0,2219	2,0408	8,1633	38,6597

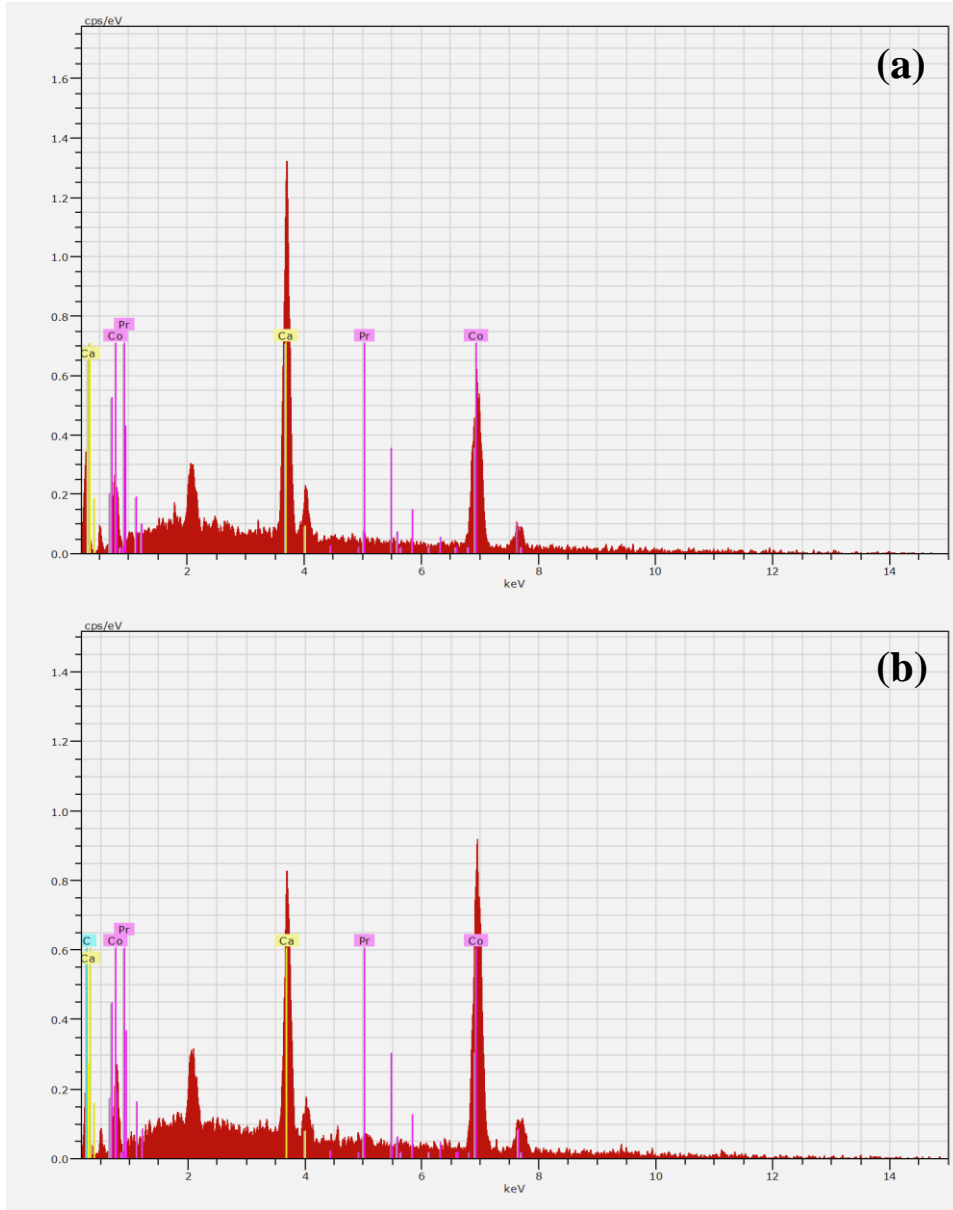
SEM görüntüleri



Resim 4.2. TE-3 ve TE-4 serisinin SEM görüntüleri: TE-3 (a) ve TE-4 (a) 20 000 büyütme; TE-3 (b) ve TE-4 (b) 50 000 büyütme

TE-3 ve TE-4 numunelerinin SEM görüntüleri bu başlık altında verilmiştir. TE-3(a) ve TE-4(a) 20 000 büyütmeye sahipken, TE-3(b) ve TE-4(b) 50 000 büyütmeye sahiptir. SEM görüntülerine göre TE-3 numunesinin kristal yapılarında bir düzen olmayıp dağınık dağınık yerleştiği görülmektedir, TE-4 numunesinde ise kristal yapı dağılımı daha çok orantılıdır ki bu durum homojenitenin daha yüksek olduğunu belirtir. Homojenitenin yüksek olması da Termal iletkenlik ve Seebeck katsayısı grafiklerine de yansımış olup TE-4'ün TE-3'ten daha iyi sonuçlara sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir. TE-3 ve TE-4 numunelerine bakıldığında nanoiğnemsî yapılar, nanoçubuğumsu yapılar ve nanokürecikli yapılar görülmektedir.

EDX ölçümleri



Şekil 4.8. Üretilen peletlerin EDX analiz grafikleri: (a) TE-3, (b) TE-4 numuneleri

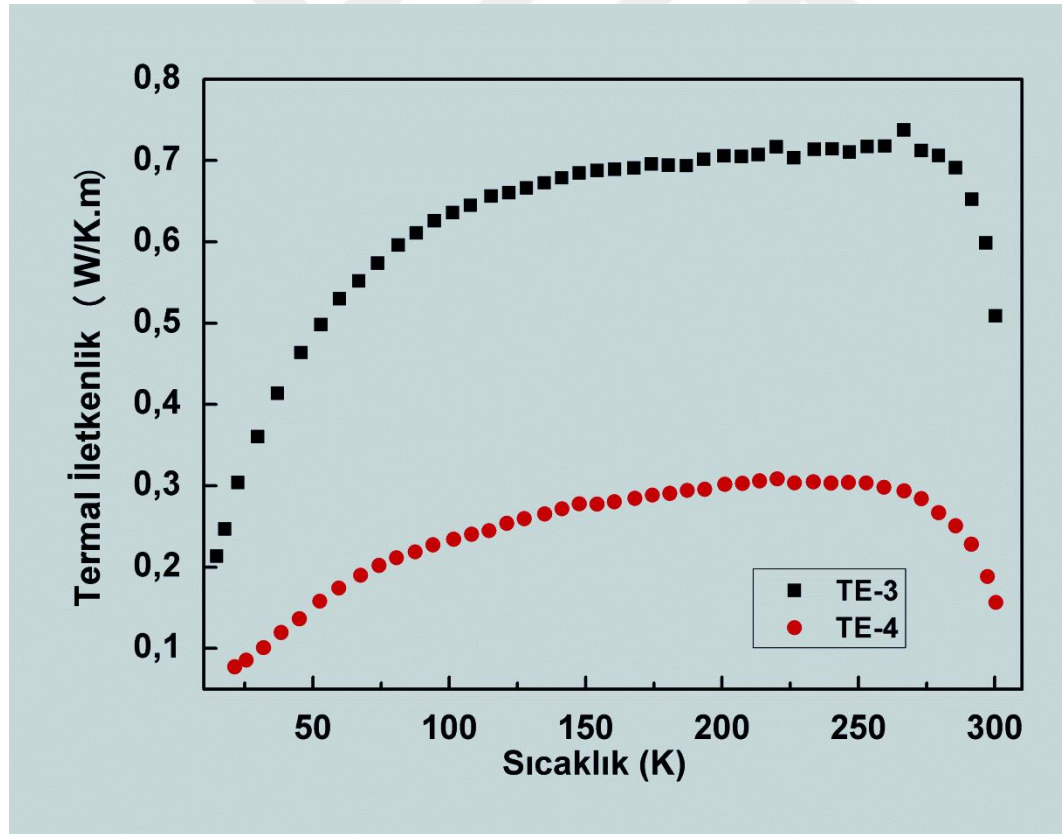
TE-3 ve 4 serisinin elemental analizi ile birlikte numune yüzeyindeki elementlerin yüzde tahminini gösteren EDX analizine göre, bu serideki çizelge ve grafikten görüldüğü üzere herhangi bir safsızlık görülmemiştir. Bu numunelerden TE-3 numunesinde karbon pikine rastlanılmamış olup, TE-4 numunesinde karbon piki görülmüştür. Bu karbon pikinin grafenden geldiği düşünülmüştür. TE-3 numunesinde de karbon pikinin olduğu kısımda kobalt piki de bulunduğundan karbon pikini etkilemiş ve normalde TE-3 numunesinde de karbon pikinin varlığı düşünülmektedir. Ancak TE-4 numunesinde karbon pikinin daha

çok baskın olduğu tespit edilmiştir. Kristal yapıda herhangi bir bozulma olmadığı sadece grafen katkısıyla kalsiyum yüzdesi azalmışken, kobalt ve praseodim element yüzdelерinin arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2. TE-3 ve TE-4 serisinin EDX analizi sonucu hesaplanan bileşen yüzdeleri

Bulunan Element	Serisi	TE-3 Numunesi			Serisi	TE-4 Numunesi		
		Kütlece Yüzdesi (% wt)	Atom Yüzdesi (% at)	Hata (% wt)		Kütlece Yüzdesi (% wt)	Atom Yüzdesi (% at)	Hata (% wt)
Kalsiyum	K	34,44	43,69	0,79	K	14,18	14,78	0,45
Kobalt	K	65,05	56,12	1,61	K	74,06	52,47	2,09
Praseodim	L	0,51	0,19	0,09	L	2,55	0,76	0,21
Karbon	-	-	-	-	K	9,21	31,99	2,31

Termal iletkenlik ölçümleri

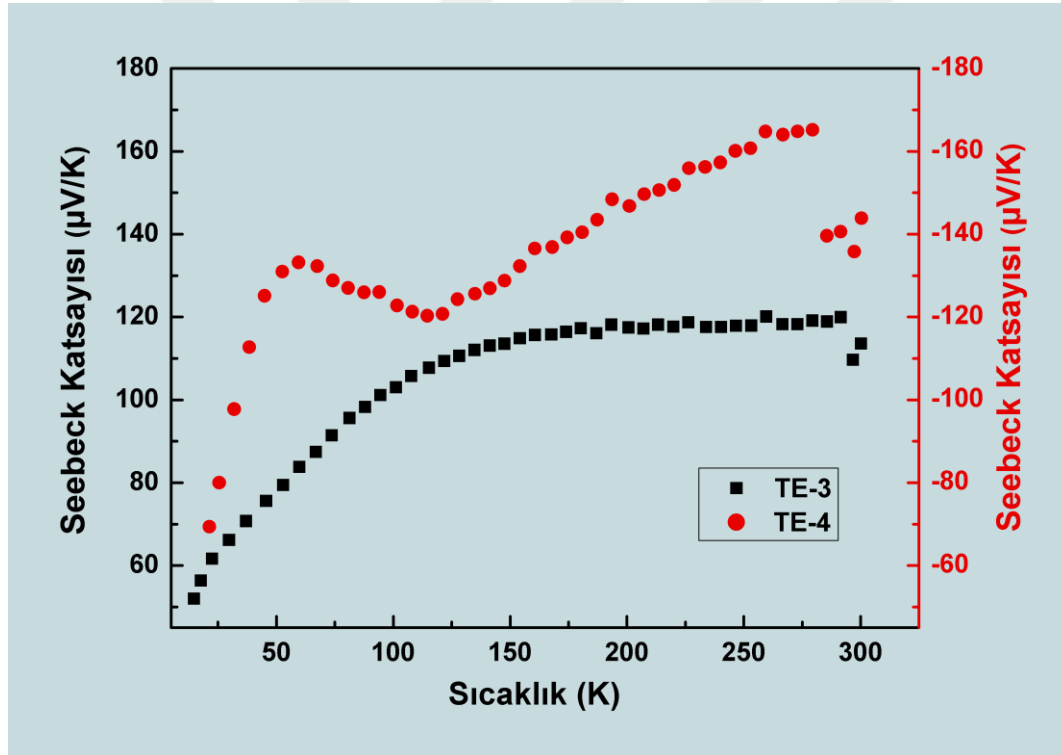


Şekil 4.9. TE-3 ve TE-4 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Termal İletkenlik grafikleri

TE-3 ve TE-4 numunelerinin Sıcaklığa karşın Termal İletkenliklerine bakıldığında yaklaşık her sıcaklık değerinde grafen katkısız termoelektrik malzemenin daha yüksek

termal iletkenlik değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Aynı zamanda grafen katkılı termoelektrik malzemenin termal iletkenlik değerlerinin oldukça düşük değerlerde olduğu da görülmektedir. TE-3 ve TE-4 numunelerinin 0 °C'deki termal iletkenlik değerleri sırasıyla 0,71 ve 0,28 W/K.m iken; oda sıcaklığındaki (25 °C) termal iletkenlik değerleri sırasıyla 0,50 ve 0,16 W/K.m olarak ölçülmüş olup, bu değerlerin literatür değerlerine çok yakın değerler olduğu ve hatta grafen katkılı numunenin daha üstün özellik gösterdiği gözlemlenmiştir (Fergus, 2012). Düşük termal iletkenlik değeri termoelektrik sistemler için istenen bir özellik olduğundan TE-3 ve 4 serisinde grafen katkılı malzemenin daha üstün özellikte termal iletkenlik değerlerinde olduğu yorumu yapılabilir.

Seebeck katsayısı ölçümleri



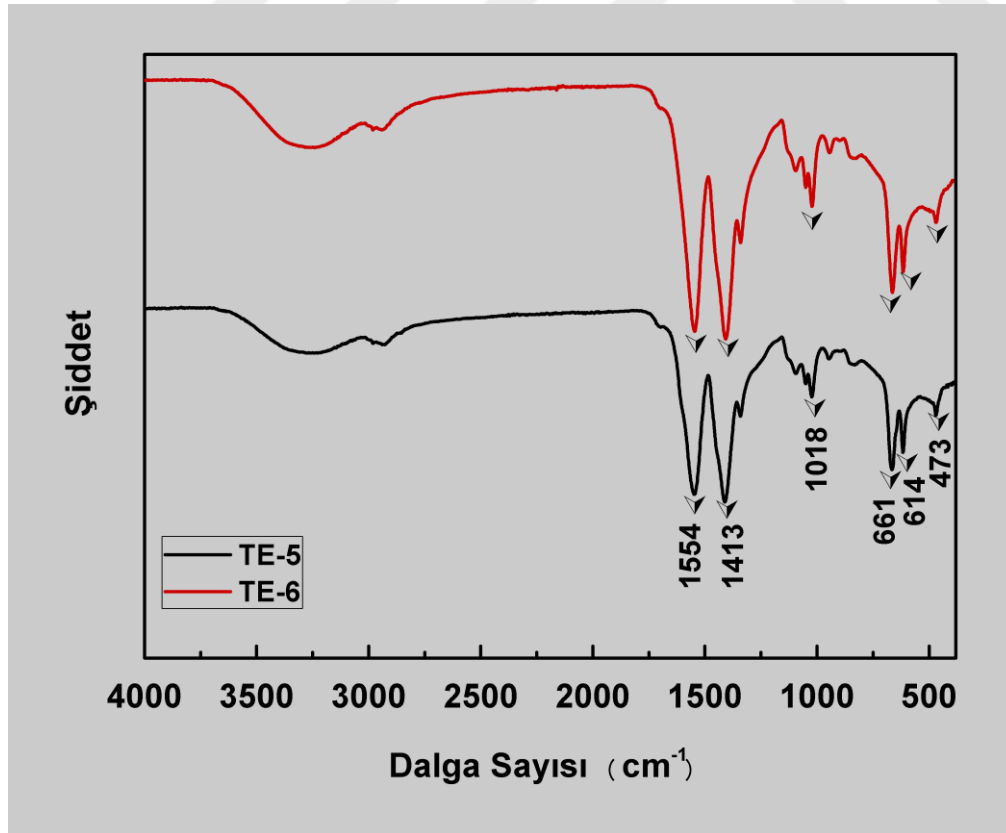
Şekil 4.10. TE-3 ve TE-4 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Seebeck Katsayısı grafikleri

TE-3 ve TE-4 numunelerinin Sıcaklığa karşın Seebeck katsayıları garfiği yukarıda verilmiş olup soldaki siyah Y eksenini TE-3 numunesine, sağdaki kırmızı renkli Y eksenini TE-4 numunesine aittir. Bu grafiğe bakıldığında ilginç bir durum görülmektedir. Grafen katkısız malzemenin pozitif Seebeck değerlerine, grafen katkılı malzemenin ise negatif Seebeck değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Yani grafen katkısız termoelektrik malzeme p-tipi

özelliik gösterirken, grafen katkıli termoelektrik malzeme ise n-tipi özelliik göstermektedir. Hemen hemen her sıcaklıkta grafen katkıli nanomalzemenin grafen katkısızına göre daha yüksek Seebeck katsayısı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Özellikle TE-3 ve TE-4 numunelerinin 0 °C'deki Seebeck katsayısı değerleri sırasıyla 117,28 ve -165,00 $\mu\text{V}/\text{K}$ iken; oda sıcaklığındaki (25 °C) Seebeck katsayısı değerleri sırasıyla 113,42 ve -143,98 $\mu\text{V}/\text{K}$ olarak ölçülmüş olup, bu değerlerin literatür değerlerine yakın değerler olduğu gözlemlenmiştir (Fergus, 2012). Termoelektrik malzemenin kalitesiyle doğru orantıya sahip Seebeck katsayısı değerleri, grafen katkıli malzemenin daha üstün Seebeck katsayısına sahip olduğunu gösterir ve termal iletkenlik değerlerine de bakılarak grafen katkıli termoelektrik malzemenin kalitesinin TE-3 ve 4 serisinde daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

4.1.3. TE-5 ve TE-6 serisi

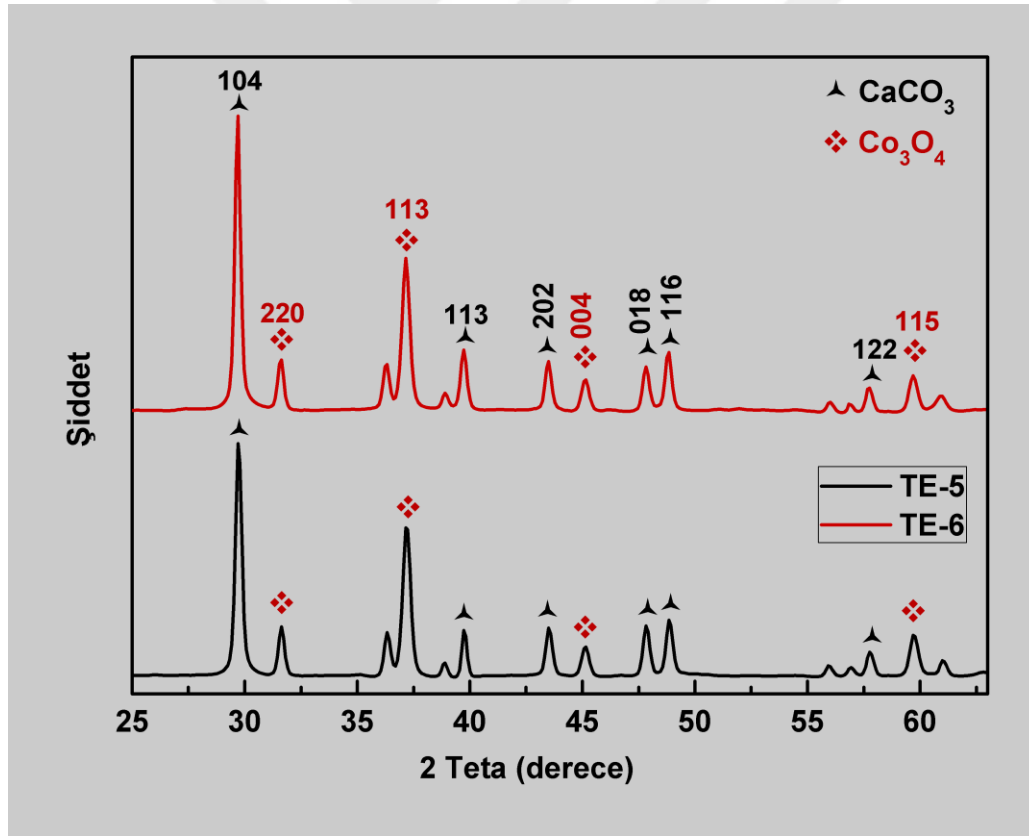
FTIR ölçümleri



Şekil 4.11. TE-5 ve TE-6 serisinin FTIR spektrometresi ölçüm grafikleri

TE-5 ve 6 numunelerinin FT-IR grafikleri Şekil 4.11’de verilmiştir. Bu grafikte piklerin durumlarına göre yorumlamalar yapılmış olup; TE-5-6 serisindeki 661 cm^{-1} pikleri Co-O bağına ait titreşim (V_{Co-O}) özelliği gösterir (Guan ve diğerleri, 2003). Serideki 614 cm^{-1} piki Co-O bağına ait dalgalanma titreşimi ve 1554 cm^{-1} piki de CO_3^{2-} bağına ait gerilme özelliği gösterir (Nyquist ve Kagel, 1971). 1413 cm^{-1} pikleri C-O bağına ait gerilme özelliği gösterir (Lee ve diğerleri, 2015). TE-5-6 serisindeki 473 cm^{-1} pikleri kalsiyum oksit (Ca=O) bağlarının titreşim özelliğine sahiptir (Galván-Ruiz ve diğerleri, 2009). Bu serinin grafen katkı ve katkısız numunelerinde de aynı pikler yer almış, farklı piklere rastlanılmamıştır. Yani bu serinin bağ titreşim hareketlerinde herhangi bir farklılık saptanmamıştır.

XRD ölçümleri



Şekil 4.12. TE-5 ve TE-6 serisinde peletlerin XRD grafikleri

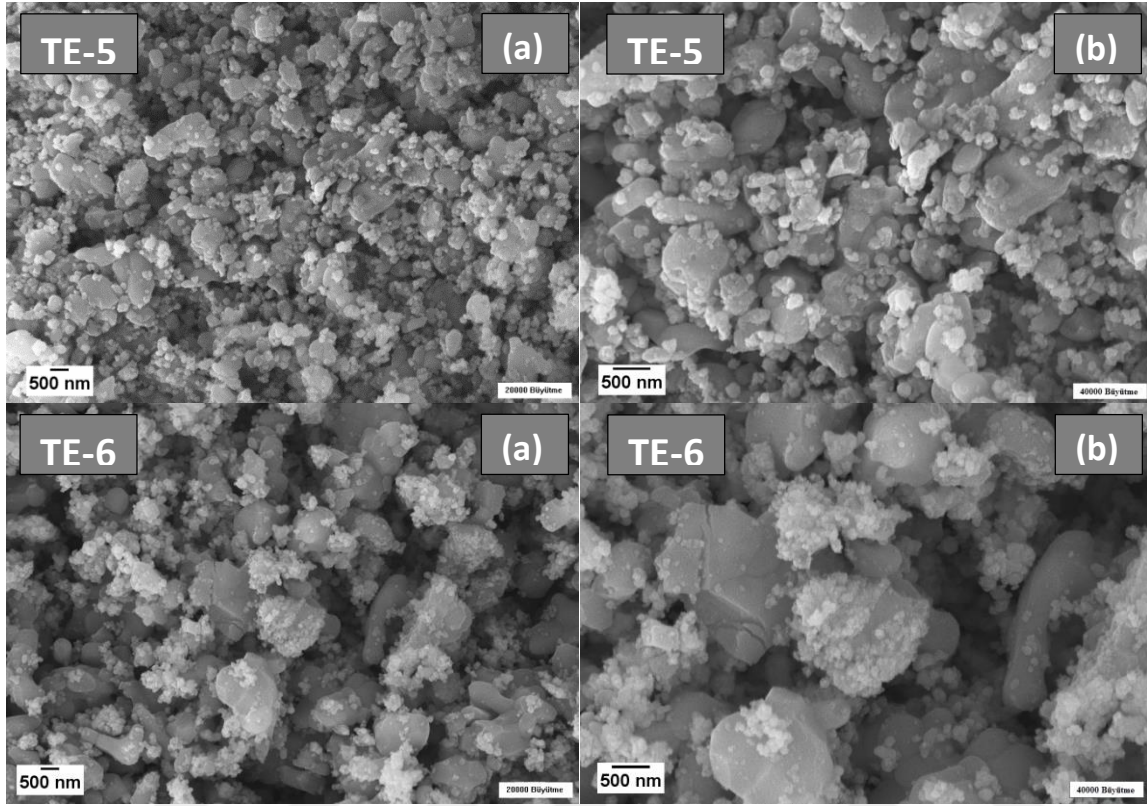
TE-5 ve TE-6 malzemelerinin XRD sonuçlarına bakıldığında heksagonal yapılu CaCO_3 (Kalsit) pikleri (ICSD 98-015-8257) ile birlikte kübik yapılu Co_3O_4 (Kobalt-III-oksit) pikleri (ICSD 98-002-4210) görülmektedir. Her iki malzeme de iki farklı faz

(heksagonal ve kübik yapılı) saptanmış olup SEM görüntülerinde iki adet faz olduğu belirlenmiştir. Piklerdeki şiddetlere bakıldığında her iki numunenin de hemen hemen aynı şiddetteki piklere sahip olduğu, grafen katkısıyla kristal yapının çok az değiştiği yorumu bu grafikçe yapılabilir. Ancak bu değişim net olmadığından dolayı diğer yapısal karakterizasyonlarla desteklenmesi gerekmektedir.

Örgü parametrelerinin hesaplanabilmesi için serinin XRD sonuçlarına bakılarak, heksagonal ve kübik yapılardaki en uzun pik olan ana pik kullanılmış, bu piklerdeki tabakalar arası mesafe (d), kristal boyutu (D) ve maksimum pik yarı genişliği (FWHM) hesaplanmıştır. Heksagonal yapısındaki ana pikte (hkl) yönelimlerinden ya “ h ve k ” değerinin sıfır olduğu veya “ l ” değerinin sıfır olduğu bir yönelim bulunmadığı için Eş. 4.2’deki a ve c değerleri bu seride de hesaplanamamıştır. TE-3 ve 4 serisindeki gibi bu numunede de Co_3O_4 bileşiği kübik yapıda olduğundan Eş. 4.5’teki eşitlikten yararlanılarak kübik yapının bir kenar uzunluğu a değeri hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra tabakalar arası mesafe (d) Eş. 4.1’deki eşitlikle, kristal boyutu (D) ise Eş. 4.3’teki eşitlikle hesaplanmış ve Çizelge 4.3’e eklenmiştir. Bu çizelgede grafen katkısının neredeyse hiç etkisinin olmadığı gözlemlenmiş, bu durum da termal iletkenlik ve Seebeck katsayısı değerlerine bakıldığında görülmüştür. Bu grafikte de grafenin etkisini gösterememesi sonucu, XRD sonuçlarıyla Seebeck katsayısı ve termal iletkenlik grafikleri uyumludur.

Çizelge 4.3. TE-5 ve TE-6 serisinin ana piklerinde hesaplanan örgü parametre değerleri

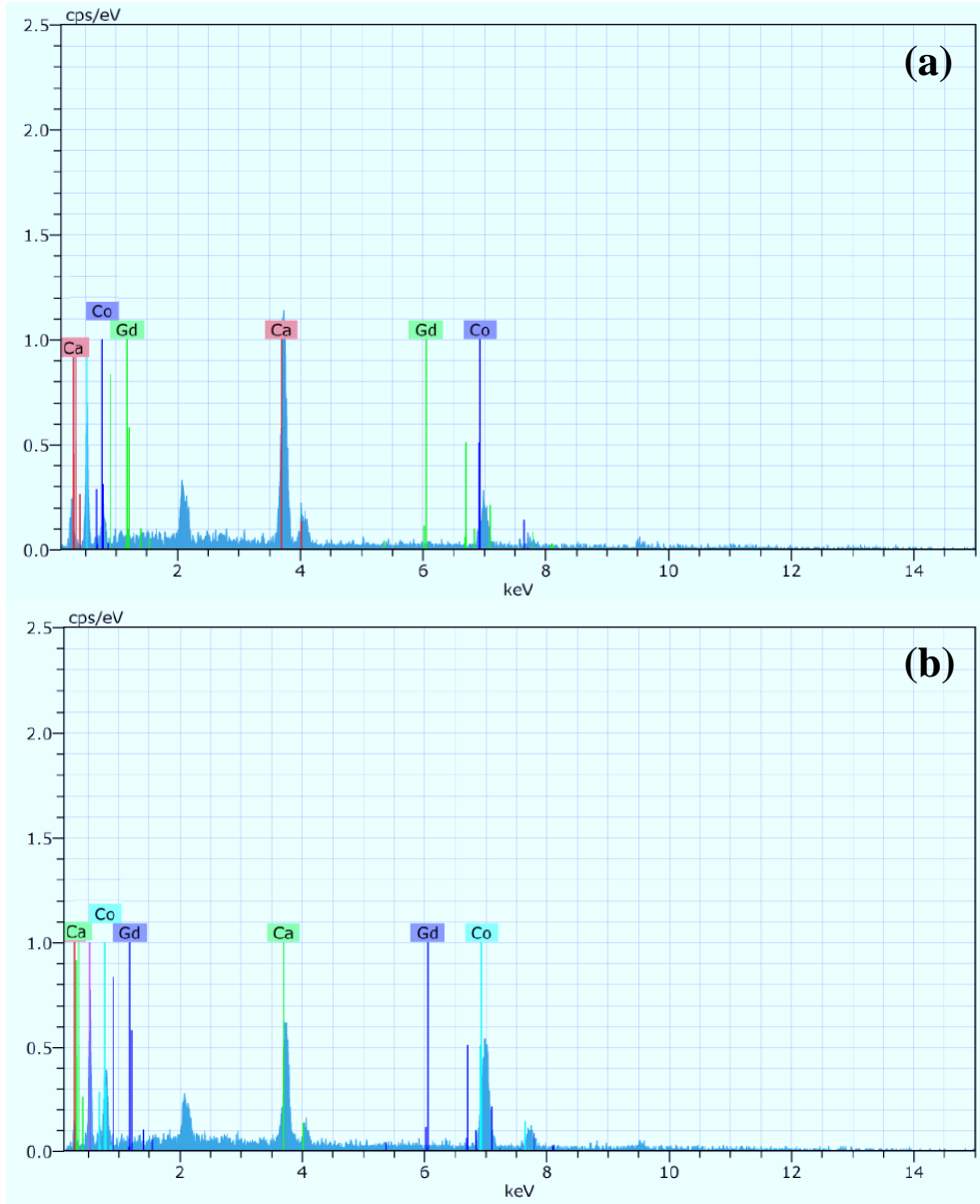
Örnek	(hkl)	2θ (°)	FWHM (°)	d (Å)	a (Å)	D (nm)
TE-5	(104)	29,71	0,3257	3,0046	-	25,5641
	(113)	37,18	0,3774	2,4162	8,0137	22,2082
TE-6	(104)	29,66	0,3005	3,0095	-	27,7047
	(113)	37,12	0,3814	2,4200	8,0262	21,9715

SEM görüntüleri

Resim 4.3. TE-5 ve TE-6 serisinin SEM görüntüleri: TE-5 (a) ve TE-6 (a) 20 000 büyütme; TE-5 (b) ve TE-6 (b) 40 000 büyütme

TE-5 ve TE-6 numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. TE-5(a) ve TE-6(a) 20 000 büyütmeye sahipken, TE-5(b) ve TE-6(b) 40 000 büyütmeye sahiptir. Her iki numunenin kristal yapılar bulundurduğu açıkça görülmekte olup, bu durum XRD grafiği ile de kanıtlanmıştır. Grafen katkılı numunenin katkısız olanına göre kristalliğinin kıyaslanması oldukça zordur ve hemen hemen eşit kristal durumlarının olduğu düşünülmektedir. SEM görüntülerine göre, her iki numunenin de aynı kristal yapıya sahip olduğu anlaşılmakta ve bu durum XRD grafiğinde de aynı piklere sahip olmalarından kaynaklı tespit edilmiştir. Ortalama 70-80 nm boyutlarında kürecik şeklinde yapılar görülmektedir ve bu yapılar da kristal biçimli yapılardır.

EDX ölçümleri



Şekil 4.13. Üretilen peletlerin EDX analiz grafikleri: (a) TE-5, (b) TE-6 numuneleri

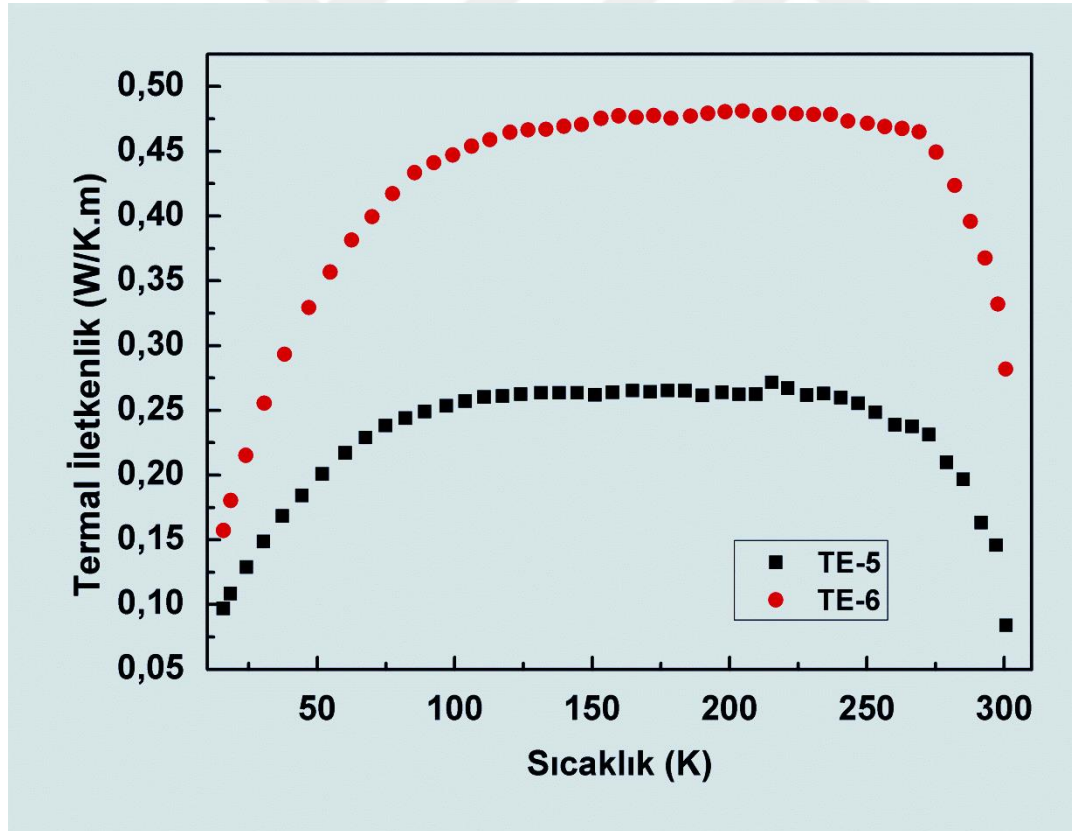
TE-5 ve 6 serisinin EDX analizine göre elementel analizi ile birlikte numune yüzeyindeki elementlerin yüzde tahmini Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Bu seride yer alan çizelge ve grafiklerde herhangi bir safsızlığa rastlanılmamıştır. TE-5 numunesinde karbon piki görülmemişken, TE-6 numunesinde karbon piki görülmüştür. Bu karbon pikinin TE-3-4 serisindeki gibi grafenden geldiği tahmin edilmektedir. Yine TE-3-4 serisindeki gibi karbon pikinin olduğu kısımda kobalt piki de bulunduğundan karbon pikini etkilemiş ve normalde TE-5 numunesinde de karbon pikinin varlığı tahmin edilmektedir. TE-6

numunesindeki karbon pikinin daha çok belirgin olduğu da buradan anlaşılmaktadır. Numunenin kristal yapısında herhangi bir bozulma olmadığı ve grafen katkısıyla kalsiyum yüzdesi azalmışken, kobalt ve gadolinyum yüzdelерinin arttığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. TE-5 ve TE-6 serisinin EDX analizi sonucu hesaplanan bileşen yüzdeleri

Bulunan Element	Serisi	TE-5 Numunesi			Serisi	TE-6 Numunesi		
		Kütlece Yüzdesi (% wt)	Atom Yüzdesi (% at)	Hata (% wt)		Kütlece Yüzdesi (% wt)	Atom Yüzdesi (% at)	Hata (% wt)
Kalsiyum	K	32,27	22,20	0,81	K	12,95	10,55	0,49
Kobalt	K	27,21	12,73	1,07	K	54,66	30,30	1,97
Gadolinyum	L	3,05	0,53	0,31	L	5,39	1,12	0,46
Karbon	-	-	-	-	K	4,25	11,56	1,80

Termal iletkenlik ölçümleri

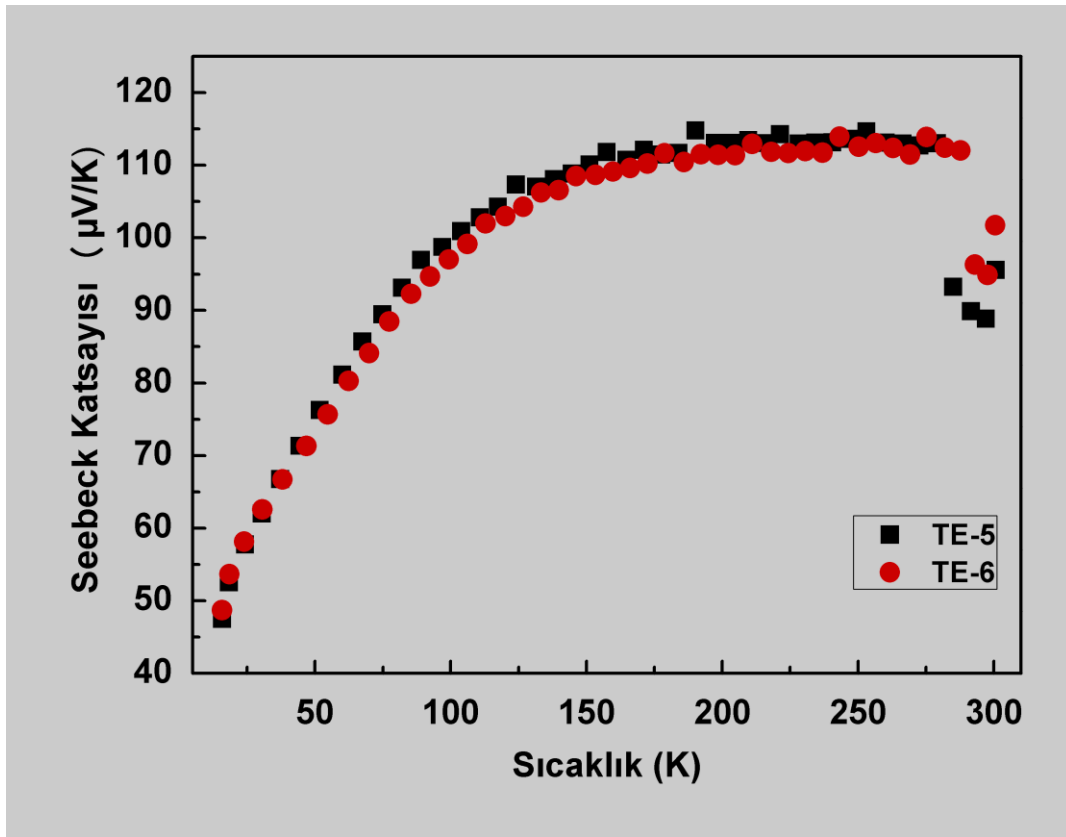


Şekil 4.14. TE-5 ve TE-6 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Termal İletkenlik grafikleri

TE-5 ve TE-6 numunelerinin Sıcaklığa karşın Termal İletkenliklerine bakıldığında grafen katkısı yapıldığı zaman termal iletkenliğin her sıcaklık değerinde yüksek olduğu

görülmektedir. Yani bu grafiğe göre grafen katkısı termal iletkenliği artırmıştır. Burada termal iletkenlik değeri olarak yüksek değildir. Tabii grafen katkısız numunenin termal iletkenlik değerleri çok uygun değerlerdedir. TE-5 ve TE-6 numunelerinin 0 °C'deki Termal iletkenlik değerleri sırasıyla 0,13 ve 0,30 W/K.m iken; oda sıcaklığındaki (25 °C) Termal iletkenlik değerleri sırasıyla 0,23 ve 0,46 W/K.m olarak ölçülmüş olup, bu değerlerin literatür değerlerine yakın değerler olduğu gözlemlenmiştir (Fergus, 2012).

Seebeck katsayısı ölçümleri



Şekil 4.15. TE-5 ve TE-6 serisinde üretilen peletlerin Sıcaklık- Seebeck Katsayısı grafikleri

TE-5 ve TE-6 numunelerinin Sıcaklığa karşın Seebeck katsayılarına bakıldığında hemen hemen her sıcaklıkta eşit olduğu görülmekte olup, grafen katkılı termoelektrik malzemenin Seebeck katsayısı az da olsa grafen katkısız olanından yüksektir. Seebeck katsayısı pozitif değerlere sahip olduğu için malzemelerin her ikisi de p-tipi termoelektrik özelliklere sahiptir. Grafen bu seride çok etkisini göstermemiştir ve termoelektrik güç olarak katkı sağlayamamıştır. Bu da grafen katkısının etkin olamaması ve aktif olarak malzemeye etki edememesine sebep olmuştur. TE-5 ve TE-6 numunelerinin 0 °C'deki Seebeck katsayısı

değerleri sırasıyla 112,57 ve 113,68 $\mu\text{V}/\text{K}$ iken; oda sıcaklığındaki (25 $^{\circ}\text{C}$) Seebeck katsayısı değerleri sırasıyla 95,40 ve 101,89 $\mu\text{V}/\text{K}$ olarak ölçülmüş olup, bu değerlerin literatür değerlerine yakın değerler olduğu gözlemlenmiştir (Fergus, 2012).



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada grafen katkısının termoelektrik malzemeler sistemi üzerine etkisi araştırılırken, aynı zamanda bu malzemelerde n tipi veya p tipi özelliğinde termoelektrik malzeme üretme hedefinde bulunulmuştur. Nitekim grafenin malzemeler üzerinde genel olarak olumlu bir etki yaptığı ortaya çıkmış, hatta özellikle TE-3 ve 4 serisinde görüldüğü üzere grafenin p tipi özelliği gösteren termoelektrik malzemedeki bağ yapılarında değişiklik oluşturduğundan ve küçük bir çapa sahip olduğundan araya girerek aynı malzemeyi n tipi özellik gösteren hale dönüştürmüştür. Grafenin bu çalışmalarda önemli bir faydasının olduğu açıkça görülmüş ve kayıtlara değer bir biçimde kaydedilmiştir. Grafen sadece termoelektrik malzemenin yapısını değiştirme görevi üstlenmemiştir. Aynı zamanda malzemelerin termoelektrik özelliğini, gücünü artırarak daha kaliteli termoelektrik malzeme oluşumunu sağlamıştır. Tabii bu oluşan malzemelerde grafenin yanı sıra kobalt, kalsiyum, mangan ve nadir toprak elementleri (erbiyum, galyum, praseodim) gibi malzemelerin etkisi de büyüktür (Li, Lin, Zhou, 2009; Conga, Tsuji, Thao, Thanh, Yamamura, 2004). Bu malzemeler oksitli olduklarından dolayı çok avantajlı olmuşlar, çünkü oksitli malzemeler toksisitesi düşük, maliyetleri düşük, korozyona uğramayan ve dayanıklı yapıya sahip malzemelerdir (Koçyiğit, Aytimur, Çınar, Uslu, Akdemir, 2014). Grafen katkısı ile de bunlara ek olarak dayanımlarında ve verimlerinde gelişme söz konusu olmuştur.

Malzemelerin üretim aşamasında 6 adet 3 seriden oluşan malzeme üretimi yapılmış olup, malzemelere TE-1'den TE-6'ya kadar değerler verilmiştir. TE-1 ve TE-2 serisinde kullanılan TE-1 numunesi grafen katkısız $Ca_{0.9}Er_{0.1}Mn_{1.5}O_{\alpha}$ oksit bileşiği iken TE-2 numunesi ise bu malzemenin %1 grafen katkılı halidir. TE-3 ve TE-4 serisinde kullanılan TE-3 numunesi grafen katkısız $Ca_{1.9}Pr_{0.1}Co_4O_{\beta}$ oksit bileşiği iken TE-4 numunesi ise bu malzemenin %1 grafen katkılı halidir. TE-5 ve TE-6 serisinde kullanılan TE-5 numunesi grafen katkısız $Ca_3Ga_{0.1}Co_{3.9}O_{\delta}$ oksit bileşiği iken TE-6 numunesi ise bu malzemenin %1 grafen katkılı halidir.

Malzemelerin üretim aşamalarının ardından peletler haline getirilmiş, oluşan peletlerin XRD, FTIR, SEM ve EDX ile yapısal karakterizasyonları sonrası, PPMS cihazı ile Sıcaklığa karşı Termal iletkenlik ve Seebeck Katsayıları ölçülmüştür. Malzemelerin

yapısal karakterizasyonlarına bakıldığında her serinin bağ yapılarında ve kristal örgü yapılarında bir değişim olmadığı tespit edilmiş, sadece pik şiddetlerinde değişim olduğu saptanmıştır. Ancak bu saptamalardan malzemenin kristal yapısının çok az etkilendiği anlaşılabilmektedir. Malzemelerin morfolojik yapıları tespit edildiğinde ise grafen katkılı örneklerin genellikle malzemeleri küçülterek homojeniteyi arttırdığı keşfedilmiş olup, bu durumun da termoelektriksel ölçümlere daha fazla katkısının olacağı saptanmıştır. Çünkü malzeme nano boyutta olduğunda nanoyapıların özelliği sebebiyle daha düşük termal iletkenlik değerleri buldurmuş, grafenin etkisi ile daha da küçülen yapılar bu etkiye yardımcı olmuştur. Termal iletkenlik özelliklerine bakıldığında da bu durum doğrulanmış ve grafen katkısı ile oda sıcaklığındaki termal iletkenlik değerleri genellikle daha düşük olmuştur. Malzemelerin p-tipi veya n-tipi olup olmadığı Seebeck katsayısı değerinin işaretine bağlı olup, Seebeck katsayısı negatif ise n-tipi, pozitif ise de p-tipi özelliğine sahiptir (Auparay, 2013). Üretilen nanomalzemelerde TE-1, 2 ve 4 negatif değerlere sahip yani n tipi; TE-3, 5 ve 6 ise pozitif değerlere sahip olduğundan p tipi özellik gösterir. Termal iletkenlik değerlerine bakıldığında, oda sıcaklığında TE-1>TE-2, TE-3>TE-4 ve TE-6>TE-5 olup; TE-1-2 ve TE-3-4 serilerinde bu durum grafenin termoelektrik sistemlere termal iletkenlik açısından pozitif bir katkı yaparken, TE-5-6 serisinde negatif etki yapmıştır. Çünkü termal iletkenlik değerinin düşük olması malzememiz için avantaj olmaktadır. Ancak TE-5-6 serisinin değerleri diğer serilere baktığımızda ortalama değerlerde olup, sadece seride negatif katkısı olduğu açıkça tespit edilmiştir.

Ülkemizde termoelektrik sistemlerin ölçülmesinde yeterli düzeyde sistem olmamakla beraber sadece 300 K'e kadar ölçüm yapılabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ölçüm yapılamamakla beraber termoelektrik sistemlerin en etkin olabileceği sıcaklık değerlerine çıkılamamakta ve bu sıcaklık değerlerinde nasıl bir sonuç çıktığı görülememektedir. Bu sebeple ülkemizde ilk olarak PPMS sisteminin geliştirilmesi ve özellikle yüksek sıcaklıklarda ölçüm alınabilecek yeni sistemlerin ülkemize kazandırılması fazlasıyla önem arz etmektedir. Yine laboratuvar imkanlarımız ölçüsünde yapılan bu çalışmalarda sinterleme işleminin homojenizasyonu çok önemli olup, bu homojenizasyon için Spark Plazma Sinterleme Yöntemi gibi yöntemlerin tercih edilmesinin malzemeye pozitif katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Aynı zamanda presleme işleminde özellikle grafenin pelet haline getirilmesi çok zor olduğundan, bunun için de sıcak presleme yapılması malzemeye dayanıklılık açısından fayda sağlayacaktır. Sıcak presleme de yine fazla kullanılan bir yöntem olmadığı için ülkemizde çok sınırlıdır. Termoelektrik malzemelerin üretilmesinde

elektro-eğirme yönteminin kullanılması da yine sol-jel yönteminden homojenizasyon açısından faydalı olabileceği gibi, zaman kullanımı açısından dezavantajlı olmaktadır. Bu çalışmada kullanılan grafen miktarı %1 olarak seçilmiş olup bu miktardan daha az veya daha çok yüzdeli grafen kullanımı da bu çalışma için önem arz etmektedir. Ayrıca grafen gib tabakalı yapılara sahip ferrosen, nikelosen, kobaltosen vb. malzeme katkılarıyla, bu malzemelerin metal tabanlı olmaları sebebiyle güzel sonuçlar elde edilebilir. Zaten nano boyutlarda bu malzemelerin üretimi de nitekim homojenizasyon, sağlamlık vb. açılardan malzemenin kalitesine yardımcı olacaktır. Genel olarak bakıldığında, termoelektrik sistemlerin ülkemiz için oldukça faydalı sistemler olacağı ve gelecekte bu sistemleri çok yerde görmemiz gerektiği, enerji kaynaklarımızın tüketiminde çok fazla zamanımız kalmadığından açıkça görülmektedir. Bu sebeple termoelektrik sistemlerin verim olarak da güzel yerlere gelmesi grafen gibi üstün özellik gösteren malzemeler yardımıyla kolaylıkla sağlanabileceği bu çalışmada tüm açıklığıyla tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Auparay, N. (2013). *Room Temperature Seebeck Coefficient Measurement of Metals and Semiconductors*, As part of requirement for the degree of Bachelor Science in Physics, Oregon State University, Oregon.
- Bulut, H. (2005). Termoelektrik Soğutma Sistemleri. *Soğutma Dünyası*, 31, 9-16.
- Camargo, P. C., Satyanarayana, K. G., and Wypych, F. (2009). Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. *Materials Research*, 12(1),1-39.
- Conga, B. T., Tsuji, T., Thao, P. X., Thanh, P. Q., and Yamamura, Y. (2004). High temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}(1-x)\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x < 1$). *Physica B*, 352, 18-23.
- Cui, L., Li, J., and Zhang, X. (2009). Preparation and Properties of Co_3O_4 Nanorods as Supercapacitor Material. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 1871-1876.
- Derun, E. (2005). *Sb₂Te₃ ve Bi₂Te₃ İçerikli Bileşiklerin Termoelektrik, Yapısal ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dragoman, D. and Dragoman, M. (2007). Giant Thermoelectric Effect in Graphene. *Applied Physics Letter*, 91, 203116.
- Dresselhaus, M. S., Chen, G., Tang, M. Y., Yang, R., Lee, H., Wang, D., Ren, Z., Fleurial, J. P., and Gogna, P. (2007). New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, 19, 1043–1053.
- Erdal, M. O. (2013). *Elektrospin Yöntemiyle Termoelektrik Nano Yapılar Üretimi ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Erkuş, B. (2002). *Üç Boyutlu Düzenlenmiş Makrogözenekli Malzemeler*. Lisans Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Fergus, J. W. (2012). Oxide Materials for High Temperature Thermoelectric Energy Conversion. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 525–540.
- Galván-Ruiz, M., Hernández, J., Baños, L., Noriega-Montes, J., and Rodríguez-García, M. E. (2009). Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21(11), 694-698.
- Guan, H., Shao, C., Wen, S., Chen, B., Gong, J., and Yang, X. (2003). A Novel Method for Preparing Co_3O_4 Nanofibers by Using Electrospun PVA/Cobalt Acetate Composite Fibers as Precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 82, 1002-1006.

- İnternet: Current and Future Energy Sources of the World. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.e-education.psu.edu%2Fegee102%2Fnode%2F1929&date=2017-11-02> Son Erişim Tarihi: 02.11.2017.
- İnternet2: The End of Fossil Fuels. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.ecotricity.co.uk%2Four-green-energy%2Fenergyindependence%2Fthe-end-of-fossil-fuels&date=2017-11-02> Son Erişim Tarihi: 02.11.2017.
- Kaya, İ. S. (2012). Nükleer Enerji Dünyasında Çevre ve İnsan. *Abant İzzet Baysal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi – Journal of Social Sciences*, 1(24), 71-90.
- Klug, P. H. and Alexander, L. E. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline And Amorphous Materials*. New York: John Wiley & Sons.
- Koçyiğit, S., Aytimur, A., Çınar, E., Uslu, İ., and Akdemir, A. (2014). Boron-Doped Strontium-Stabilized Bismuth Cobalt Oxide Thermoelectric Nanocrystalline Ceramic Powders Synthesized via Electrospinning. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 66, 30-36.
- Koumoto, K., Terasaki, I., Kajitani, T., Ohtaki, M., and Funahashi, R. (2006). *Oxide Thermoelectrics*. D. M. Rowe, Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano (s. 35-1). USA: Taylor & Francis Group.
- Lee, J. A., Kim, M. K., Kim, H. M., Lee, J. K., Jeong, J., Kim, Y. R., Oh, J. M., and Choi, S. J. (2015). The Fate of Calcium Carbonate Nanoparticles Administered by Oral Route: Absorption and Their Interaction with Biological Matrices. *International Journal of Nanomedicine*, 10(1), 2273-2293.
- Li, L., Chen, Z., Zhou, M., and Huang, R. (2011). Developments in Semiconductor Thermoelectric Materials. *Frontiers in Energy*, 5(2), 125-136.
- Li, Q., Lin, Z., and Zhou J. (2009). Thermoelectric Materials with Potential High Power Factors for Electricity Generation. *Journal of Electronic Materials*, 38, 1268-1272.
- Maensiri, S. and Nuansing, W. (2006). Thermoelectric Oxide NaCo_2O_4 Nanofibers Fabricated by Electrospinning. *Materials Chemistry and Physics*, 99, 104-108.
- Maignan, A., Hebert, S., Hervieu, M., Michel, C., Pelloquin, D., and Khomskii, D. (2003). Magnetoresistance and Magnetothermopower Properties of Bi/Ca/Co/O and Bi(Pb)/Ca/Co/O Misfit Layer Cobaltites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2711-2723.
- Nyquist, R. A. and Kagel, R. O. (1971). *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. USA: Academic Press.
- Ohta, H., Sugira, K., and Koumoto, K. (2008). Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: p-Type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-Type SrTiO_3 . *Inorganic Chemistry*, 47(19), 8429-8436.

- Özkaymak, M., Bas, S., Acar, B., Yavuz, C., Boran, K., Tabak, A. S., Variyenli, H. İ., ve Asal, Ö. (2014). Atık Baca Gazı Kullanımı ile Termoelektrik Jeneratörlerde Elektrik Üretiminin Faydalı Kullanımının Deneysel İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part: C Tasarım Ve Teknoloji*, 2(4), 289-298.
- Riffat, S. (2003). Thermoelectrics: A Review of Present and Potential Applications. *Applied Thermal Engineering*, 23, 913-935.
- Seebeck, T. J. (1826). Ueber die Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. *Annalen der Physik*, 82, 133–160.
- Suryanarayana, C. and Norton, M. G. (1998). *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. New York: Plenum Press.
- Takada, K., Sakurai, H., Takayama-Muromachi, E., Izumi, F., Dilanian, R. A., and Sasaki, T. (2003). Superconductivity in Two-Dimensional CoO₂ Layers. *Nature*, 422, 53-55.
- Tarascon, J. M., Ramesh, R., Barboux, P., Hedge, M. S., Hull, G. W., Greene, L. H., Giroud, M., LePage, Y., McKinnon, W. R., Waszcak, J. V., and Schneemeyer, L.F. (1989). New non-Superconducting Layered Bi-Oxide Phases of Formula Bi₂M₃Co₂O_y Containing Co Instead of Cu. *Solid State Communications*, 71, 663-668.
- Wang, Y., Sui, Y., and Su, W. (2008). High Temperature Thermoelectric Characteristics of Ca_{0.9}R_{0.1}MnO₃ (R=La,Pr, ... ,Yb). *Journal of Applied Physics*, 104, 093703.
- Xu, G., Funahashi, R., Shikano, M., Matsubara, I., and Zhou, Y. (2002). Thermoelectric Properties of the Bi- and Na- Substituted Ca₃Co₄O₉ System. *Applied Physics Letter*, 80, 3760-3762.
- Yan, D., Cheng, S., Zhuo, R. F., Chen, J. T., Feng, J. J., Feng, H. T., Li, H. J., Wu, Z. G., Wang, J., and Yan, P. X. (2009). Nanoparticles and 3D Sponge-like Porous Networks of Manganese Oxides and Their Microwave Absorption Properties. *Nanotechnology*, 20, 105706.
- Yin, T., Liu, D., Ou, Y., Ma, F., Xie, S., Li, J. F., and Li, J. (2010). Nanocrystalline Thermoelectric Ca₃Co₄O₉ Ceramics by Sol-Gel Based Electrospinning and Spark Plasma Sintering. *Journal of Physical Chemistry*, 114(21), 10061-10065.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KOÇYİĞİT, Serhat
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 18.08.1988, Gümüşhane
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (532) 173 91 29
 Faks : 0 (312) 440 53 10
 e-mail : kocyigitserhat@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /İleri Teknolojiler	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Öğretmenliği	2012
Lise	Gazi Çiftliği Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
04.2013-04.2014	Gazi Teknopark	Firma Sahibi
04.2014-11.2014	Gümüşhane Gençlik Merkezi	Gençlik Lideri
11.2014-Halen	Çankaya Gençlik Merkezi	Gençlik Lideri

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

SSCI, SCI, SCI-Expanded, A & HCI ve Eğitim Alanında Geçerli İndeksler Tarafından Taranan Uluslar Arası Bilimsel Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- 1) Çetinkaya, H.G., Kaya, A., Altındal, Ş., Koçyiğit, S. (2015). Electrical and Dielectric Properties of Au/1% Graphene (GP)+Ca_{1.9}Pr_{0.1}Co₄O_x Doped Poly(Vinyl Alcohol)/N-Si Structures as Function of Temperature and Voltage. *Canadian Journal of Physics*, 93, 1213-1220.
- 2) Aytimur, A., Koçyiğit, S., Uslu, İ., Gökmeşe, F. (2015). Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol Based Copolymers as Wound Dressing Fibers. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 64, 111-116.
- 3) Marıl, E., Altındal, Ş., Kaya, A., Koçyiğit, S., Uslu, İ. (2015). On Double Exponential Forward Bias Current-Voltage (I–V) Characteristics of Au/ Ca₃Co₄Ga_{0.001}O_x /n-Si/Au (MIS) Type Structures in Temperature Range of 80–340 K. *Philosophical Magazine*, 95, 1049-1068.
- 4) Marıl, E., Kaya, A., Çetinkaya, H.G., Koçyiğit, S., Altındal, Ş. (2015). On the Temperature Dependent Forward Bias Current–Voltage (I–V) Characteristics in Au/2% Graphene–Cobalt Doped (Ca₃Co₄Ga_{0.001}O_x)/n-Si Structure. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 332-338.
- 5) Marıl, E., Kaya, A., Koçyiğit, S., Altındal, Ş. (2015). On the Analysis of the Leakage Current in Au/Ca₃Co₄Ga_{0.001}O_x/n-Si Structure in the Temperature Range of 80–340 K. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 256–261.
- 6) Aytimur, A., Koçyiğit, S., Temel, S., Uslu, İ. (2014). Boron Undoped and Doped Europium-Bismuth Oxide Nanocomposites via the Polymeric Precursor Technique. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 66, 1479-1484.
- 7) Çınar, E., Koçyiğit, S., Aytimur, A., Uslu, İ., Akdemir, A. (2014). Synthesis, Characterization, and Thermoelectric Properties of Electrospun Boron-Doped Barium-Stabilized Bismuth-Cobalt Oxide Nanoceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45, 3929-3937.
- 8) Aytimur, A., Koçyiğit, S., Uslu, İ. (2014). Calcia Stabilized Ceria Doped Zirconia Nanocrystalline Ceramic. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 24, 927-932.
- 9) Aytimur, A., Koçyiğit, S., Uslu, İ., Durmuşoğlu, Ş., Akdemir, A. (2014). Synthesis and Characterization of Boron-Doped Bismuth Oxide-Erbium Oxide Fiber Derived Nanocomposite Precursor. *Journal of Composite Materials*, 48, 2317-2324.
- 10) Koçyiğit, S., Aytimur, A., Çınar, E., Uslu, İ., Akdemir, A. (2014). Boron-Doped Strontium-Stabilized Bismuth Cobalt Oxide Thermoelectric Nanocrystalline Ceramic Powders Synthesized via Electrospinning. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 66, 30-36.
- 11) Serinçay, H., Özkan, S., Yılmaz, N., Koçyiğit, S., Uslu, İ., Gürçan, S., Arısoy, M. (2013). PVA/PAA Based Antibacterial Wound Dressing Material with Aloe Vera. *Polymer- Plastics Technology and Engineering*, 53, 1308-1315.

- 12) Koçyiğit, S., Gökmen, O., Temel, S., Aytimur, A., Uslu, İ., Bayari, S. H. (2013). Structural Investigation of Boron Undoped and Doped Indium Stabilized Bismuth Oxide Nanoceramic Powders. *Ceramics International*, 39, 7767-7772.
- 13) Uslu, İ., Çınar, E., Koçyiğit, S., Aytimur, A., Akdemir, A. (2013). Fabrication and Characterisation of Boron Doped Barium Stabilised Bismuth Cobalt Oxide Nanocrystalline Ceramic Composite. *Advance in Applied Ceramics*, 112, 336-340.
- 14) Aytimur, A., Koçyiğit, S., Uslu, İ. (2013). Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Poly(vinyl pyrrolidone)-Iodine Nanofibers with Poloxamer 188 and Chitosan. *Polymer- Plastics Technology and Engineering*, 52, 661-666.
- 15) Uslu, İ., Aytimur, A., Koçyiğit, S., Özcan, F., Öztürk, M. K., Çolak, Ü. (2013). Synthesis and Characterization of Erbium and Ceria Doped Calcia Stabilized Nanocrystalline Zirconia Based Ceramics. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 65, 112-120.
- 16) Koçyiğit, S., Tabakci, M., Özaytekin, İ. (2013). Synthesis and Characterization of PVA/Calix[4]arene Fibers. *Polymer- Plastics Technology and Engineering*, 52, 141-144.
- 17) Aytimur, A., Koçyiğit, S., Uslu, İ., Durmuşoğlu, Ş., Akdemir, A. (2013). Fabrication and Characterization of Bismuth Oxide-Holmia Nanofibers and Nanoceramics. *Current Applied Physics*, 13, 581-586.
- 18) Aytimur, A., Uslu, İ., Çınar, E., Koçyiğit, S., Özcan, F., Akdemir, A. (2013). Synthesis and Characterization of Boron Doped Bismuth-Calcium-Cobalt Oxide Nanoceramic Powders via Polymeric Precursor Technique. *Ceramics International*, 39, 911-916.
- 19) Arı, M., Taşçıoğlu, İ., Altındal, Ş., Uslu, İ., Aytimur, A., Karaaslan, T., Koçyiğit, S. (2012). Crystal structure and electrical properties of gadolinia doped bismuth oxide nanoceramic powders. *Materials Chemistry and Physics*, 136, 942-946.
- 20) Taşçıoğlu, İ., Arı, M., Uslu, İ., Koçyiğit, S., Dağdemir, Y., Çorumlu, V., Altındal, Ş. (2012). Temperature Dependent Conductivity and Structural Properties of Sol-Gel Prepared Holmium Doped Bi₂O₃ Nanoceramic Powder. *Ceramics International*, 38, 6455-6460.
- 21) Uslu, İ., Aytimur, A., Öztürk, M. K., Koçyiğit, S. (2012). Synthesis and Characterization of Neodymium Doped Ceria Nanocrystalline Ceramic Structures. *Ceramics International*, 38, 4943-4951.
- 22) Aytimur, A., Uslu, İ., Koçyiğit, S., Özcan, F. (2012). Magnesia Stabilized Zirconia Doped with Boron, Ceria and Gadolinia. *Ceramics International*, 38, 3851-3856.

Bilimsel Bildiriler

- 1) Serinçay, H., Özkan, S., Uslu, İ., Koçyiğit, S. (2012). *Antibacterial Wound Dressing Material with Aloe Vera*. 8th International Nanoscience and Nanotechnology Congress (NanoTr-8), Hacettepe University, Ankara.
- 2) Koçyiğit, S., Aytimur, A., Uslu, İ., Çınar, E., Akdemir, A. (2013). *Boron Doped Calcia Stabilized Bismuth Cobalt Oxide Thermoelectric Nanocrystalline Ceramics*. 9th International Nanoscience and Nanotechnology Congress (NanoTr-9), Ataturk University, Erzurum, (Poster Sunumu).
- 3) Aytimur, A., Koçyiğit, S., Uslu, İ. (2013). *Fabrication and Characterization of Neodymium Partially Substituted Calcium-Cobalt Oxide Nanocrystalline Ceramics*. 9th International Nanoscience and Nanotechnology Congress (NanoTr-9), Ataturk University, Erzurum.
- 4) Aytimur, A., Koçyiğit, S., Uslu, İ. (2013). *Calcium Stabilized Ceria Doped Nanocrystalline Ceramic*. 9th International Nanoscience and Nanotechnology Congress (NanoTr-9), Ataturk University, Erzurum.
- 5) Koçyiğit, S., Aytimur, A., Çınar, E., Uslu, İ., Akdemir, A. (2013). *Bor Katkılı Baryum-Bizmut-Kobalt Oksit P- Tipi Termoelektrik Nanomalzeme Üretimi ve Karakterizasyonu*. Türk Fizik Derneği 30. Uluslararası Fizik Kongresi, İstanbul, Turkey (Sözlü Sunum).
- 6) Marıl, E., Kaya, A., Çetinkaya, H. G., Koçyiğit, S., Altındal, Ş. (2014). *On the Temperature and Voltage Dependence Forward Bias Current-Voltage (I-V) Characteristics in Au/ Ca₃Co₄ Ga_{0.001}Ox (2% graphene cobalt)/n-Si Structure*. Nanoscience Nanotechnology for Next Generation (NanoNG-2014), Elazığ, Turkey.
- 7) Alialy, S., Altındal, Ş., Marıl, E., Kaya, A., Koçyiğit, S. (2014). *Single Gaussian Distribution (SGD) of Barrier Height in Au/Ca_{1.9}Pr_{0.1}Co₄Ox/n-Si Structure in Wide Temperature Range*. Nanoscience Nanotechnology for Next Generation (NanoNG 2014), Elazığ, Turkey.
- 8) Koçyiğit, S., Aytimur, A., Uslu, İ. (2015). *Synthesis and Characterization of Graphene Undoped and Doped Ca_{3-x}EuxCo₄O_z Nanoceramics with Thermoelectric Effect*. 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union, İstanbul University, İstanbul, Turkey (Sözlü Sunum).
- 9) Aytimur, A., Koçyiğit, S., Uslu, İ. (2015). *Preparation and Characterization of Zirconia-Gadolinia-Neodymia Nanocrystalline Ceramic Pigments*. 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union, İstanbul University, İstanbul, Turkey.

Hobiler

Futbol Hakemliği, Gönüllü Çalışmalar, Gençlik Çalışmaları, Yurt içi ve yurt dışı geziler, Satranç, Deney Yapma, Keşfetme, Makale yazma vs.



GAZİ GELECEKTİR..