

**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK ALANLAR EĞİTİMİ**  
**ANABİLİM DALI**  
**KİMYA EĞİTİMİ BİLİM DALI**

**TERMOELEKTRİK NANO KRİSTAL KOMPOZİT**  
**SERAMİK MALZEMELERİN ELDESİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Safiye ZENGER**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman**  
**Prof. Dr. İbrahim USLU**

Bu çalışma Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 10201055 nolu Yüksek Lisans tez projesi olarak desteklenmiştir.

**Konya-2011**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
Bilimsel Etik Sayfası .....	iii
Tez Kabul Formu .....	iv
Önsöz / Teşekkür .....	v
Özet .....	vi
Summary .....	vii
Kısaltmalar ve Simgeler Sayfası .....	viii
Tablolar Listesi .....	ix
Şekiller Listesi .....	x
Giriş .....	xiii
<b>BİRİNCİ BÖLÜM- ELEKTRO EĞİRME VE TERMoeLEKTRİK MATERYALLER .....</b>	<b>1</b>
1.1. Nanofiber Üretim Teknikleri .....	1
1.1.1. Çekme .....	4
1.1.2. Kalıp ile Sentezleme .....	6
1.1.3. Faz Ayrışması .....	8
1.1.4. Kendi Kendine Toplanma .....	10
1.2. Elektro Eğirme .....	11
1.2.1. Elektro Eğirme Yönteminin Tarihçesi .....	11
1.2.2. Elektro Eğirme Yöntemi ile Nanolif Üretimi .....	13
1.2.3. Elektro Eğirmenin Önemli Özellikleri .....	20
1.2.4. Fiber Oluşumunda Yüzey Aktif Madde .....	20
1.3. Termoelektrik Materyal .....	22
1.3.1. Termoelektrik Materyal Nedir .....	22
1.3.2. Termoelektrik Materyallerin Kullanıldığı Yerler .....	27
1.3.3. Elektro Eğirme Tekniğiyle Termoelektriksel Materyal Üretimi .....	28
1.3.4. Termoelektrik Materyallerin Avantaj ve Dezavantajları .....	30
1.4. Bor ve Önemi .....	31
1.4.1. Borun Özellikleri .....	32
1.4.2. Elementel Borun Kristal Yapısı .....	32
1.4.3. Elektriksel Özellikleri .....	34
1.4.4. Kimyasal Özellikleri .....	34
<b>İKİNCİ BÖLÜM- KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>36</b>
2.1. Literatür Özeti .....	36
<b>ÜÇÜNCÜ BÖLÜM- MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>39</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	39
3.2. Çözeltilerin Hazırlanışı .....	39
3.2.1. PVA Çözeltisinin Hazırlanışı (Stok PVA) .....	39
3.2.2. PVA/ Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Çözeltisinin Hazırlanışı .....	40
3.2.3. PVA/B Katkılı - Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1) Çözeltisinin Hazırlanışı .....	40
3.2.4. PVA/B Katkılı - Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2) Çözeltisinin Hazırlanışı .....	41
3.2.5. Polimer Çözeltilere Yüzey Aktif Madde İlavesi .....	41
3.3. Kullanılan Aletler .....	41
3.4. Elektro Eğirme .....	41
3.5. Fiberlere Isıl İşlem Uygulanması .....	45
3.6. Polimer Çözeltilere ve Fiberlere Yapılan Diğer Uygulamalar .....	46
<b>DÖRDÜNCÜ BÖLÜM- ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>47</b>
4.1. Çözeltilerin pH Ölçümleri .....	47
4.2. Bor Katkılamanın Çözeltilerin İletkenliğine Etkisi .....	47
4.3. Bor Katkılamanın Çözelti Viskozitesine Etkisi .....	48
4.4. Bor Katkılamanın Çözelti Yüzey Gerilimine Etkisi .....	49
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri .....	49

4.5.1.	PVA/ Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - PVA/B Katkılı - Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1) - PVA/B Katkılı - Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2) Fiberlerinin SEM Görüntüleri.....	49
4.5.2.	PVA/ Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - PVA/B Katkılı - Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1) - PVA/B Katkılı - Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2) Fiberlerinin Yanmış Formlarının SEM Görüntüleri .....	50
4.6.	İnfrared Spektrometre (FTIR) Analizleri .....	52
4.6.1.	PVA/ Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - PVA/B Katkılı - Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1) - PVA/B Katkılı - Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2) Fiberlerinin FTIR Analizleri .....	52
4.6.2.	PVA/ Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - PVA/B Katkılı - Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1) - PVA/B Katkılı - Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2) Fiberlerinin Yanmış Formlarının FTIR Analizleri .....	54
Sonuç	.....	56
Kaynakça	.....	57



T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



BİLİMSEL ETİK SAYFASI

Öğrencinin	Adı Soyadı	Safiye ZENGER.	
	Numarası	075202022001	
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Arabilim Dalı	
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/>	Doktora <input type="checkbox"/>
	Tezin Adı	Termoelektrik Mono Kristal Kompozit Seramik Malzemelerin Eldesi ve Karakterizasyonu	

Bu tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini, tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel kurallara uygun olarak atıf yapıldığını bildiririm.

Öğrencinin imzası  
(İmza)



T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



YÜKSEK LİSANS TEZİ KABUL FORMU

Öğrencinin	Adı Soyadı	Safiye JENGER		
	Numarası	075202022001		
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Anabilim		
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/>	Doktora <input type="checkbox"/>	Dalı
	Tez Danışmanı	Prof. Dr. İbrahim USLU		
Tezin Adı	Termoelektrik Nano Kristal Kompozit Seramik Malzemelerin Ebbesi ve Karakterizasyonu.			

Yukarıda adı geçen öğrenci tarafından hazırlanan ve... Karakterizasyonu başlıklı bu çalışma 23.../05.../2011 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunarak, jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Danışman ve Üyeler	İmza
Prof. Dr. İbrahim USLU	Danışman	
Doç. Dr. Mahmut KUS	Üye	
Yrd. Doç. Dr. Sabri Albayrak	Üye	

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim USLU yönetiminde yapılmış ve Selçuk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans çalışmamın her noktasında bana yardımcı olan, tezimin yürütücülüğünü üstlenen Sn. Prof. Dr. İbrahim USLU' ya teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP)' ne 1020155 numaralı projeye tezimi destekledikleri için teşekkür ederim.

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü' nde doktorasını yapan Mehmet Okan ERDAL' a ve Gazi Üniversitesi' nde öğrenim gören Arda AYTİMUR' a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan eşime ve aileme en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Safiye ZENGER

KONYA-2011



SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Öğrencinin	Adı Soyadı	Saffa ZENGER
	Numarası	075202021001
	Ana Bilim / Bilim Dalı	Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı
	Programı	Tezli Yüksek Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/>
	Tez Danışmanı	Prof. Dr. İbrahim Uslu
Tezin Adı	Termoelektrik Nano Kristal Kompozit Seramik Materyallerin Elkesi ve Karakterizasyonu	

ÖZET

Bu çalışmada, sodyum kobalt oksit,  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ , termoelektrik materyaline bar katılarak elektro epime yöntemi ile nano boyutta üretilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

$\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  elde etmek için önce sol-jel yöntemiyle sodyum ve kobalt asetat sulu çözeltileri, taşıyıcı olarak kullandığımız %10'luk polivinil alkol (PVA) ile uygun sıcaklıklarda karıştırılmıştır. Hazırlanan kompozitler polimerlerden bar katkılı ve bar katkılı olarak elektro epime yöntemi ile termoelektrik materyaller nano boyutta elde edilmiştir. Diğer nanodiffler 850 °C'de ısı işlemi geçirilerek fiberlerin ısı işlemi süreci ve sonraki morfolojik yapıları SEM görüntüleri ile incelenmiştir.

Hazırlanan çözeltilerde barın termoelektrik materyalin iletkanlığına, akışkanlığına, yapısına, termal dayanıklılığına etkisi viskozimetre, kondaktometre, FTIR ve SEM cihazları ile incelenmiştir.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntülerinden bar katkılı nanodifflerin çok dairesel şekilde epimlendiği ve fiberlerin üzerinde dipolentide olduğu gibi herhangi bir topraklama ya da bencuklenme olmadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Nanofiber, Elektro epime,  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ , termoelektrik materyaller, Bar katkılı



T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



Öğrencinin

Adı Soyadı Sajide ZENGİER  
 Numarası 095202027001  
 Ana Bilim / Bilim Dalı Özta Öğretim Fen ve Matematik Alanları  
Eğitimi Anabilim Dalı  
 Programı Tezli Yüksek Lisans  Doktora   
 Tez Danışmanı Prof. Dr. İbrahim HSLU  
 Tezin İngilizce Adı Synthesis and Characterization of  
Thermoelectric Nano Crystal Ceramic  
Composite Materials

## SUMMARY

In this study that is aimed at characterization and production in nano size with electrospinning method which is  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ , sodium, cobalt oxide that thermoelectric composite materials doped boron.

To provide that formation of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ , firstly aqueous solution of sodium, cobalt acetate were mixed with ten percent, polyvinyl alcohol that used as carrier, an optimum temperature, used method of sol-gel. Thermoelectric structure of nano fibers was obtained with electrospinning method from set up composite polymer that as doped boron and additive free boron. The consisted nanofibers thermal processed at  $850^\circ\text{C}$ , before and after thermal process' morphological structures have been analysed with scanning electron microscope (SEM) images.

In the prepared solution borons' effects on thermoelectric materials, conductance, fluidity, structure, thermal strength, was examined with viscometer, konduktometer and devices of FTIR, SEM.

From SEM images nanofibers, with doped boron have not been seen any agglomeration and beading on fibers as in others and have been very properly electrospinned.

Keywords: Nanofiber, Electrospinning,  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ , Thermoelectric Material, Doped Boron.



**KISALTMALAR VE SİMGELER**

<b>PVA</b>	: Poli vinil alkol
<b>PLLA</b>	: Poli (L- laktik) asit
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>FTIR</b>	: İnfrared Spektrometresi
<b>q</b>	: Damla üzerindeki yük
<b><math>\epsilon_0</math></b>	: Serbest uzayın iletkenlik sabiti
<b><math>\gamma</math></b>	: Damlanın yüzey gerilimi
<b>a</b>	: Damla çapı

**TABLolar LİSTESİ**

<b>Tablo-1.1:</b> Nanofiberlerin elde edilışinde kullanılan tekniklerin süreçlerinin karşılaştırılması .....	2
<b>Tablo-1.2:</b> Üretim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları .....	3
<b>Tablo-1.3:</b> Metod, madde ve çözücünün nanofiber boyutların etkisi .....	4
<b>Tablo-4.1:</b> Çözeltilerin pH değerleri .....	47
<b>Tablo-4.2:</b> Çözeltilerin iletkenlik değerleri .....	47
<b>Tablo-4.3:</b> Çözeltilerin viskozite değerleri .....	48
<b>Tablo-4.4:</b> Çözeltilerin yüzey gerilim değerleri .....	49

## ŞEKİLLER LİSTESİ

<b>Şekil-1.1:</b> Nanofiber yapıların SEM görüntüsü .....	1
<b>Şekil-1.2:</b> Çekme ile nanofiber elde etme .....	5
<b>Şekil-1.3:</b> Materyalin çekilme hızının ve viskozitesinin bir fonksiyonu olarak nanofiber çekilmesinin uzunluğunun şematik olarak gösterimi .....	6
<b>Şekil-1.4:</b> Kalıp ile nanofiber elde etme .....	7
<b>Şekil-1.5:</b> Faz ayrışımı ile nanofiber elde etme .....	9
<b>Şekil-1.6:</b> Nanofiberlerin elde edilmesi için kendiliğinden toplanmanın basit bir gösterimi .....	10
<b>Şekil-1.7:</b> Zeleny deney düzeneği .....	13
<b>Şekil-1.8:</b> Dozaj pompalı elektro-eğirme sistemi .....	14
<b>Şekil-1.9:</b> Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle Taylor Konisi ve jet oluşumu (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100° .....	15
<b>Şekil-1.10:</b> Elektro üretim Whipping Kararsızlığı ve Taylor Konisi .....	17
<b>Şekil-1.11:</b> Elektro eğirme sürecinin şematik gösterimi .....	18
<b>Şekil-1.12:</b> Deneysel çalışmalarımızın elektro eğirme cihazı .....	19
<b>Şekil-1.13:</b> Yüzey gerilimi ve elektrostatik kuvvetler, nanolif oluşumu .....	21
<b>Şekil-1.14:</b> Tipik bir termoelektrik modül .....	23
<b>Şekil-1.15:</b> deneyi ve termoelektrik soğutucu .....	24
<b>Şekil-1.16:</b> Bir termoelektrik soğutucu .....	25
<b>Şekil-1.17:</b> N-tipi termoelektrik eleman .....	25

<b>Şekil-1.18:</b> P-tipi termoelektrik eleman .....	26
<b>Şekil-1.19:</b> P- ve N- tipi termoelektrik elemanların ardışık dizilişiyile oluşan sıra .....	26
<b>Şekil-1.20:</b> 17 elemanlı bir modül .....	27
<b>Şekil-1.21:</b> $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ yarı-iletken metal oksit kompozit malzemelerin kristal yapısı .....	29
<b>Şekil-1.22:</b> $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ yarı-iletken metal oksit kompozit malzeme .....	30
<b>Şekil-1.23:</b> 12 B atomundan oluşan ikozahedral birimi .....	32
<b>Şekil-3.1:</b> a) Borik asit ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ) in yapısı b) Poli vinil alkolün (PVA) yapısı c) AOT ( $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$ ) nin yapısı .....	39
<b>Şekil-3.2:</b> Dozaj pompası ve şırınga yerleşimi .....	42
<b>Şekil-3.3:</b> Elektro eğirme anı .....	42
<b>Şekil-3.4:</b> a) Dozaj pompalı elektro eğirme cihazı b) Kullandığımız dozaj pompalı elektro eğirme cihazı .....	44
<b>Şekil-3.5:</b> Fiberlere uygulanan ısııl işlem .....	45
<b>Şekil-3.6:</b> Tüp fırını .....	46
<b>Şekil-4.1:</b> Viskozite ölçüm cihazı .....	48
<b>Şekil-4.2:</b> Bor katkısız $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ nanoliflerin SEM görüntüsü .....	50
<b>Şekil-4.3:</b> Bor Katkılı $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4(1)$ nanoliflerinin SEM görüntüsü .....	50
<b>Şekil-4.4:</b> Bor katkısız $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ yanmış nanoliflerin $850^\circ\text{C}$ ısııl işlem sonrası SEM görüntüleri .....	51

<b>Şekil-4.5:</b> Bor katkılı $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (1) yanmış nanoliflerin $850^\circ\text{C}$ ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri .....	51
<b>Şekil-4.6:</b> Bor katkılı $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (2) yanmış nanoliflerin $850^\circ\text{C}$ ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri .....	52
<b>Şekil-4.7:</b> Bor katkısız $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ nanoliflerinin FTIR analizi .....	52
<b>Şekil-4.8:</b> Bor katkılı $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4(1)$ nanoliflerinin FTIR analizi .....	53
<b>Şekil-4.9:</b> Bor katkısız $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ nanoliflerinin yanmış formlarının FTIR analizi ... .....	54
<b>Şekil-4.10:</b> Bor katkılı $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4(1)$ nanoliflerinin yanmış formlarının FTIR analizi .....	54
<b>Şekil-4.11:</b> Bor katkılı $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4(2)$ nanoliflerinin yanmış formlarının FTIR analizi .....	55

## GİRİŞ

Günümüzde sağlam güvenilir, kompakt, ufak boyutlu, hafif, uzun ömürlü, düşük maliyette, düşük enerji tüketimine sahip ve bakım gerektirmeyen soğutuculara artan bir ihtiyaç vardır. Teknolojinin hızla arttığı bir zamanda, soğutma ihtiyacının sadece konfor ve gıdaların muhafazası amaçlı sınırlı kalmayacağı açıktır. Özellikle yeni ve daha sıkı imal edilmiş elektronik cihazların kendi içinde ürettiği ve dışına yaydığı ısının bertaraf edilmesi için daha alternatif soğutma sistemlerine yönelmeye neden olmuştur. Yaygın olarak kullanılan mevcut kompresörlü soğutma sistemleri mekanik olarak hareket eden parçaları olduğundan ve boyut olarak büyük olduklarından arzulanan ideal özelliklere sahip değildir. Termoelektrik malzemelerden oluşturulan, elektronik bir cihaz görevi gören termoelektrik modüller soğutmayı elektrik jeneratörleri gibi sağlamaktadırlar.

Termoelektrik enerji dönüşümü ısı enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine ya da bunun tam aksine en yüksek verimle elektrik enerjisini ısı enerjisine dönüştürme işlemidir.

Bu sistemle enerjinin hem elektrik hem de ısı biçimlerinde aynı sistem içerisinde üretilmesi veya ısı makinelerinin çevreye vermiş olduğu atık ısıdan yararlanmak mümkün olmaktadır. Termoelektriksel modüller elektrik iletkenliği yüksek ısı iletkenliği düşük malzemelerdir.

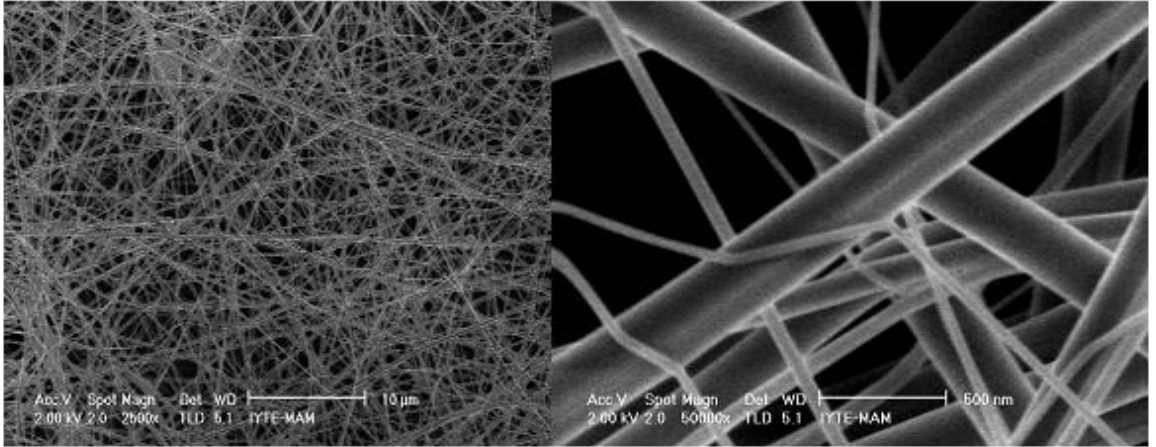
Bu çalışmada, son zamanlarda ticari olarak çeşitli ürünlerde rastlanan termoelektrik nano kristallerin elektro eğirme yöntemi ile üretilmesi üzerinde çalışılmıştır.

# BİRİNCİ BÖLÜM- ELEKTRO EĞİRME VE TERMOELEKTRİK MATERYALLER

## 1.1 Nanofiber Üretim Teknikleri

Nanofiberler nano boyutta olup ipliksi görünüme sahiptir ve nanoteknoloji çalışmalarında elde edilen yapılardan biridir. Nano tel, nano kürecik (nano parçacık) de denilir. Genellikle nanoliflerin çapı bir mikrondan daha incedir ve mikroskop olmaksızın gözle görülemezler. Nanolifler ‘çapı bir mikron ve altındaki lifler’ olarak da tanımlanabilir.

Şekil-1.1: Nanofiber yapıların SEM görüntüsü



Nanoliflerin sağladığı avantajlar:

- Birim kütlede elde edilebilecek yüzey alanında artış,
- Filtrelemede yüksek performans
- Su geçirmezlik, leke tutmazlık, kırışmazlık gibi kumaş performans özelliklerinde yüksek derecede artış.

Polimerik nanofiberlerin üretim yöntemleri;

- Çekme
- Kalıp ile Sentezleme
- Faz Ayrışması
- Kendi Kendine Toplanma
- Elektro Eğirme

gibi bir dizi teknikle üretilebilir. Bu metodların süreçleri ile ilişkili çeşitli konuların bir karşılaştırması ve nanofibere dönüştürülebilen polimerlerin bazıları sırası ile Tablo 1.1, Tablo 1.2 ve Tablo 1.3' de bulunmaktadır.

**Tablo-1.1: Nanofiberlerin elde edilışinde kullanılan tekniklerin süreçlerinin karşılaştırılması**

Süreçler	Teknolojik Avantajları	Süreç ölçülebilir mi ?	Tekrarlanabilir özellikte mi?	Süreçler geleneksel mi?	Fiber boyutlar üzerinde kontrol
<b>Çekme</b>	Laboratuvar	Hayır	Evet	Evet	Hayır
<b>Kalıp Sentezi</b>	Laboratuvar	Hayır	Evet	Evet	Evet
<b>Faz ayrışması</b>	Laboratuvar	Hayır	Evet	Evet	Hayır
<b>Kendiliğinden toplanma</b>	Laboratuvar	Hayır	Evet	Hayır	Hayır
<b>Elektro eğirme</b>	Laboratuvar (endüstriyel süreçler için potansiyel)	Evet	Evet	Evet	Evet



**Tablo-1.2: Üretim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları**

<b>Süreçler</b>	<b>Avantaj</b>	<b>Dezavantaj</b>
<b>Çekme</b>	Çok az alet gerektirir.	Süreksiz süreçlerdir.
<b>Kalıp Sentezi</b>	Farklı boyutlardaki fiberler farklı kalıplar kullanılarak kolaylıkla elde edilebilir.	
<b>Faz ayrışması</b>	Minimum alet gerektirir. Süreçte nanofiber bir eleman doğrudan yapılabilir. Grup grup toparlandıklarından kolaylıkla elde edilir. Elemanların mekanik özellikleri polimer konsantrasyonunun ayarlanması ile özel amaçlar için tasarlanabilir.	Belirli polimerlerle sınırlıdır.
<b>Kendi Kendine Toplanma</b>	Daha küçük, kısa nanofiberlerin elde edilmesi için iyi bir yöntemdir.	Karmaşık süreçlerdir.
<b>Elektro eğirme</b>	Pahalı bir yöntemdir.	Setler kararsız ve düzensiz olarak yüzeyde toplanır.

**Tablo-1.3: Metod, madde ve çözücünün nanofiber boyutların etkisi**

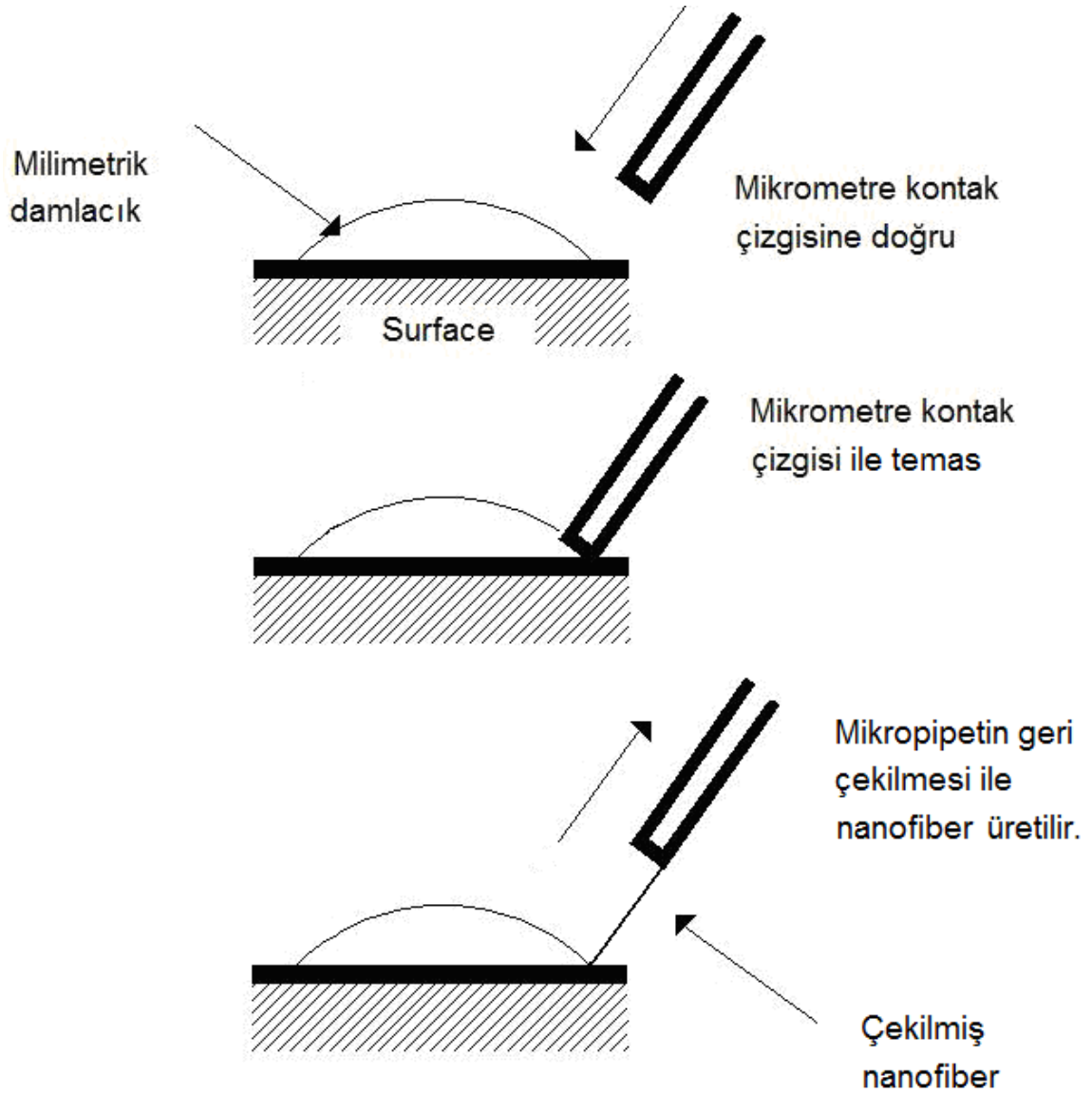
Süreçler	Materyal	Solvent	Fiber Boyutu	Fiber Uzunluğu
Çekme	Sodyum Sitrat	Klorik asit	2-100 nm	10 mikron
Kalıp Sentezi	Poliakrilonitril (PAN)	Dimetilformamid(DMF)	100 nm	10 mikron
Faz Ayrışması	PLLA PLLA-PCL karışımı	Tetrahidrofuran(THF)	50-500 nm	?
Kendi Kendine Toplanma	PCEMA çekirdek- PS kabuk	Tetrahidrofuran	100 nm	20 mikron
	PAA/γ- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> çekirdek- PCEMA orta katman - PS dış yüzey	Tetrahidrofuran	100 nm	20 mikron
	PC çekirdek- P4VP dış yüzey	Kloroform	25 – 28 nm	1 mikron üzeri
	Peptid – amfifil	Kloroform	7 – 8 nm	?
Elektro eğirme	Polimid, Polieterimid Poliamik asit	Fenol, m-kresol Metilen klorid	3-1000 nm	?
	Poliaramid Poli-gama-benzil-gluamid	Sülfirik asit Dimetilforamid		
	Poli(p-fenilemterftalamid) Naylon 6-polimid	Sülfirik asit Formik asit		
	Poliakrilonitril Poliyeten terftalat Naylon	Dimetilformamid Triflorasetik asit Diklorometan		
	Polianilin	Sülfirik asit		
	DNA Polihidrosibütirat valerat PLLA	Su, Kloroform Metilenklorid Dimetilformamid		
	Poli (D,L- laktik asit)	Dimetilformamid		
	PEO	Su		
	PMMA	Toluen		
	PU	Dimetilformamid		

### 1.1.1 Çekme

Nanofiber çekme süreci boyunca sitrat molekülleri ile elde edilir (Ondarcu ve Joachim, 1998: 215–220). Birkaç mikrometre büyüklüğünde bir mikro pipet mikro ayarlayıcı kullanılarak kontak çizgisi yakınındaki damlacığa daldırılır (Şekil 1.2). Daha sonra mikro pipet sıvıdan geri çekilir ve yaklaşık  $1 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$  lik bir hızla

hareket eder. Sonuçta çekilmiş (uzatılmış) bir nanofiber elde edilir. Nanofiberlerin çekilmesi her bir damlacık üzerinde birkaç kez tekrarlanır.

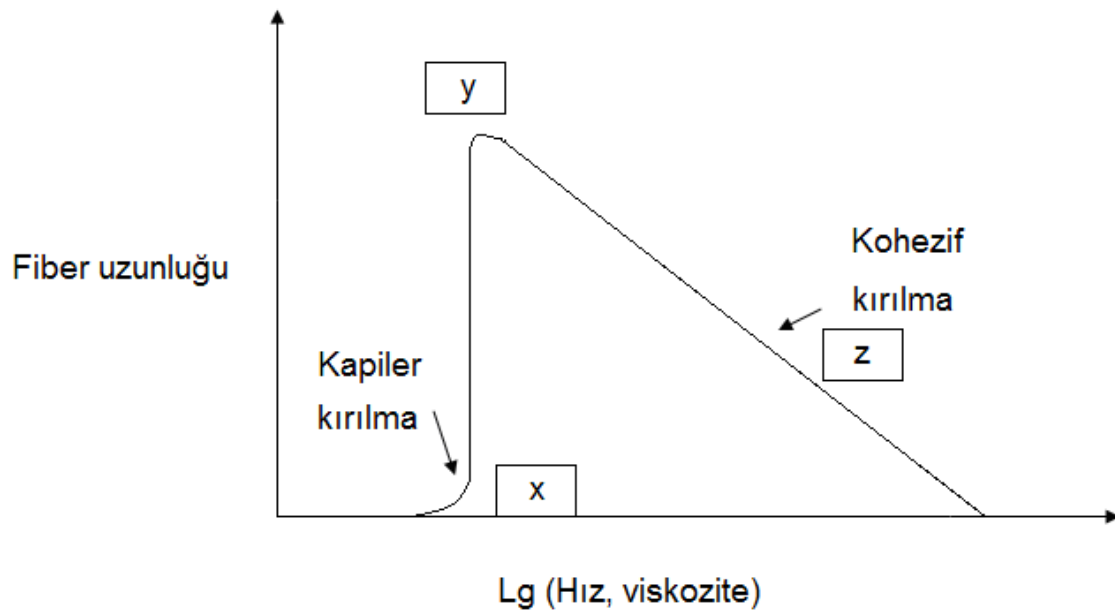
**Şekil-1.2: Çekme ile nanofiber elde etme**



Damlacığın yüzeyindeki maddenin viskozitesi buharlaşma ile artar. Buharlaşmanın başlangıcı da Şekil 1.3' deki çizginin x parçasına uyar. Bu durumda Rayleigh kararsızlığı yüzünden çekilen fiber kırılır. Buharlaşmanın 2. bölümü boyunca çizginin y bölümüne uyar. Nanofiberler başarılı bir şekilde çekilir. Damlacığın buharlaşmasının son bölümü z çizgisine uyar, çözelti damlacığın

kenarında konsantre olmuştur ve kohezif bir davranışla kırılır. Bu yüzden bir fiberin çekilmesinde viskoz materyal gerekir. Öyle ki çekilme sürecinde gelişen gerilmelerin kohezif olarak yeterince desteklenmesi nedeni ile güçlü deformasyonlar olur. Bu nedenle fiberin çekilmesinde viskoz materyaller gerekmektedir. Çekme sürecinde bir moleküler seviyelerin spinleri göz önüne alınmalıdır.

**Şekil-1.3: Materyalin çekilme hızının ve viskozitesinin bir fonksiyonu olarak nanofiber çekilmesinin uzunluğunun şematik olarak gösterimi**

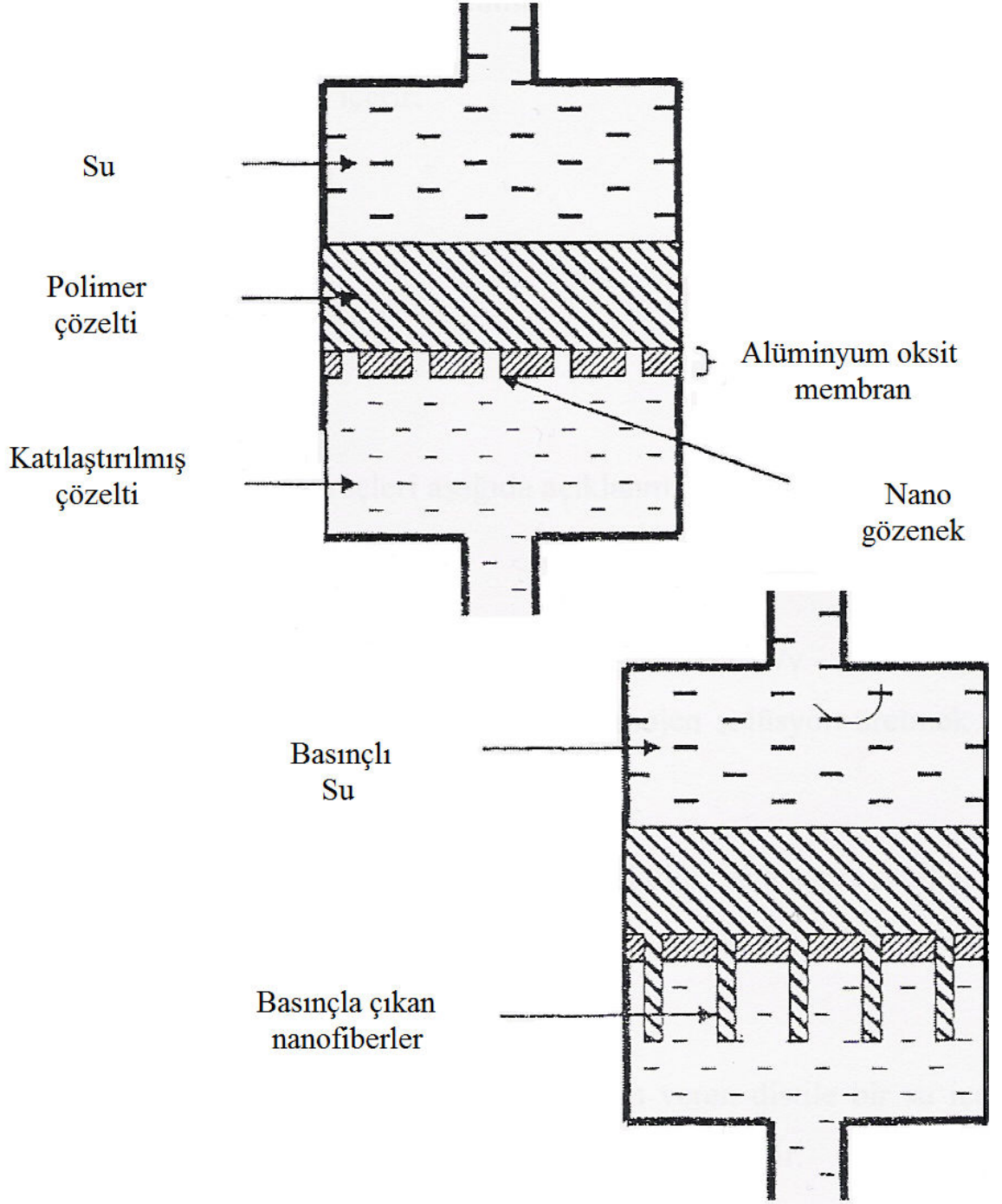


### 1.1.2 Kalıp İle Sentezleme

Bu yöntem istenen materyal veya yapının elde edilmesinde kalıp veya mold kullanılmasını gerektirir (Şekil 1.4). Bu yüzden şekillendirme metodu ve DNA kopyalaması kalıp temelli sentez olarak göz önüne alınabilir. Ferg, Gummow, Kock ve Thackeray (2002) tarafından oluşturulan nanofiberlerin durumu için kalıp nanofiberlerin boyutlarında gözeneklerin kalınlıkları boyunca metal oksit bir membran kullanılmıştır.

Yüzey üzerine uygulanan basınçlı su polimerlerin membran gözeneklerden geçmesini sağlar. Geçen fiberler katılaştırıcı çözeltisiyle temasa geçerler. Gözenek boyutlarında nanofiberler elde edilir.

Şekil-1.4: Kalıp ile nanofiber elde etme



### 1.1.3 Faz Ayrışması

Faz ayrışmasında bir polimer ilk olarak jelleşme olmadan önce bir çözücü ile karıştırılır. Bu sürecin ana mekanizması (bir isim önerisi olarak) fiziksel olarak birlikte olmamaları nedeni ile fazların ayrışmasıdır. Fazların biri (yani çözücü) daha sonra jel kıvamındaki fazdan uzaklaştırılır.

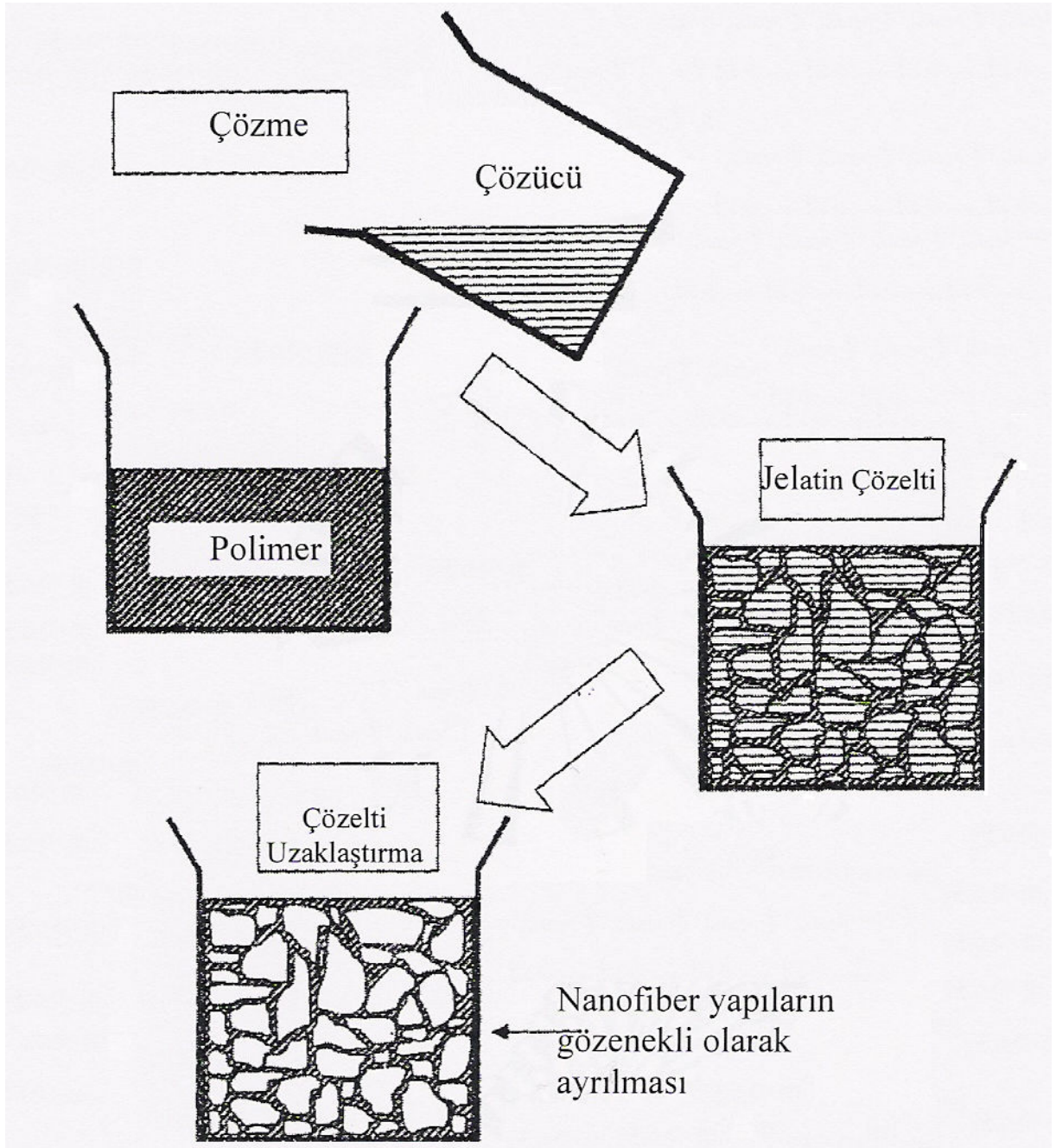
Poli (L-laktik) asit (PLLA) maddeleri nanofiberlerin üretilmesi için detaylar Ma ve Zheng (1999) tarafından tanımlanmıştır.

Bu yöntem 5 önemli adım içerir:

- a) Polimerin çözünmesi
  - b) Jelleşme
  - c) Çözücünün çıkarılması
  - d) Dondurma
  - e) Dondurma-Kurutma süreçleri
- 
- a) Tetrahidrofuran (THF) gerekli konsantrasyon (%1 w/v - %15 w/v ) ile bir solüsyon yapmak için PLLA eklenir. Homojen solüsyon üretmek için 2 saat 60°C' de karıştırılır.
  - b) 50°C' de çözeltinin 2 ml' si teflon şişeye dökülür. Daha sonra seçilen PLLA konsantrasyonu bazında (-18°C ile -45°C arasında) jelleşme sıcaklığında oluşturulan bir buzdolabına konur.
  - c) Jel içeren şişe çözücünün değişmesine izin veren destile bir su içerisine daldırılır ve iki gün boyunca günde 3 kez değiştirilir.
  - d) Jel sudan uzaklaştırılır. Süzgeç kağıdı ile kurulanır, daha sonra -18°C' de dondurucuya konur, 2 saat tutulur.

- e) Sonuç olarak donmuş jel dondurma kurutma aletine alınır ve 1 hafta boyunca 0,5 mm Hg vakum altında  $-55^{\circ}\text{C}$ ' de dondurulup kurutulur.

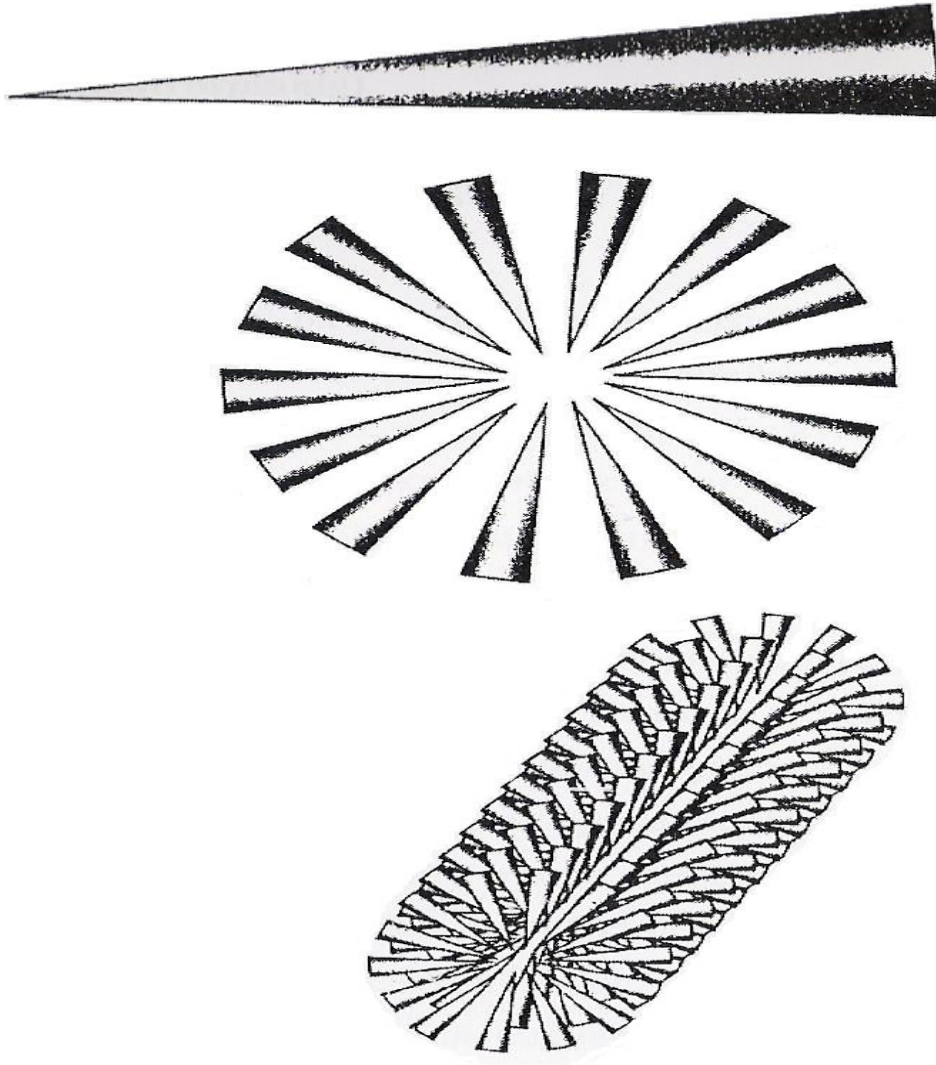
Şekil-1.5: Faz ayrışımı ile nanofiber elde etme



### 1.1.4 Kendi Kendine Toplanma

Genellikle nanofiberlerin kendiliğinden toplanması basit bloklar halinde küçük moleküllerin kullanılması ile nano-scale fiberlerin elde edilmesini ifade eder. Çeşitli teknikler Liu (1996,1999), Yan (2001), Moel (2002) ve Hartgerink (2001) tarafından rapor edilmiştir.

**Şekil-1.6: Nanofiberlerin elde edilmesi için kendiliğinden toplanmanın basit bir gösterimi**



Küçük molekülün (Şekil 1.6' nın üstü) aynı merkezli bir davranış göstererek düzenlenmesidir. Bağlar bu küçük moleküllerin aynı merkezli olarak düzenlenmesi



ile oluşabilir (Şekil 1.6' nın ortası). Bunlar normal yüzeyinde yayılması üzerine bir nanofiberin boylamsal eksenini verir (Şekil 1.6' nın altı).

Genel bir kendi kendine toplanma için ana mekanizma, küçük birimleri birleştiren ve makro moleküler nanofiberlerin şekillenmelerini oluşturan iç moleküler kuvvetlerdir.

## 1.2 Elektro Eğirme

### 1.2.1 Elektro Eğirme Yönteminin Tarihçesi

Elektro üretim işlemi yeni bir teknoloji değildir. Bu işlem 1600'lü yıllarda, William Gilbert' in manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken tesadüfi bir şekilde electro-manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışmasında bir su damlasını elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede, bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiştir. İşte bu elektro spray ve elektro üretim işleminin tarihinin başladığı noktadır.

1882' de Lord Rayleigh (Chun, 2005), elektrik yüküne sahip damlaların elektro-üretim sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerinde çalışmıştır. Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yaptı ve yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığı anda damlacığın kararsız bir hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini tahmin etmiştir. Elde ettiği sonuçlara göre; damla üzerine etkiyen iki kuvvetten biri elektrik kuvveti, diğeri ise elektrik kuvvetine tam zıt yönde damlaya etkiyen yüzey gerilim kuvvetidir. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla ince jetlere ayrılarak akmaya başlar. Aynı zamanda damlanın düze ucundan çıkması için gerekli maksimum yükü de hesaplamıştır. Bu olay için kritik nokta denklemi ise

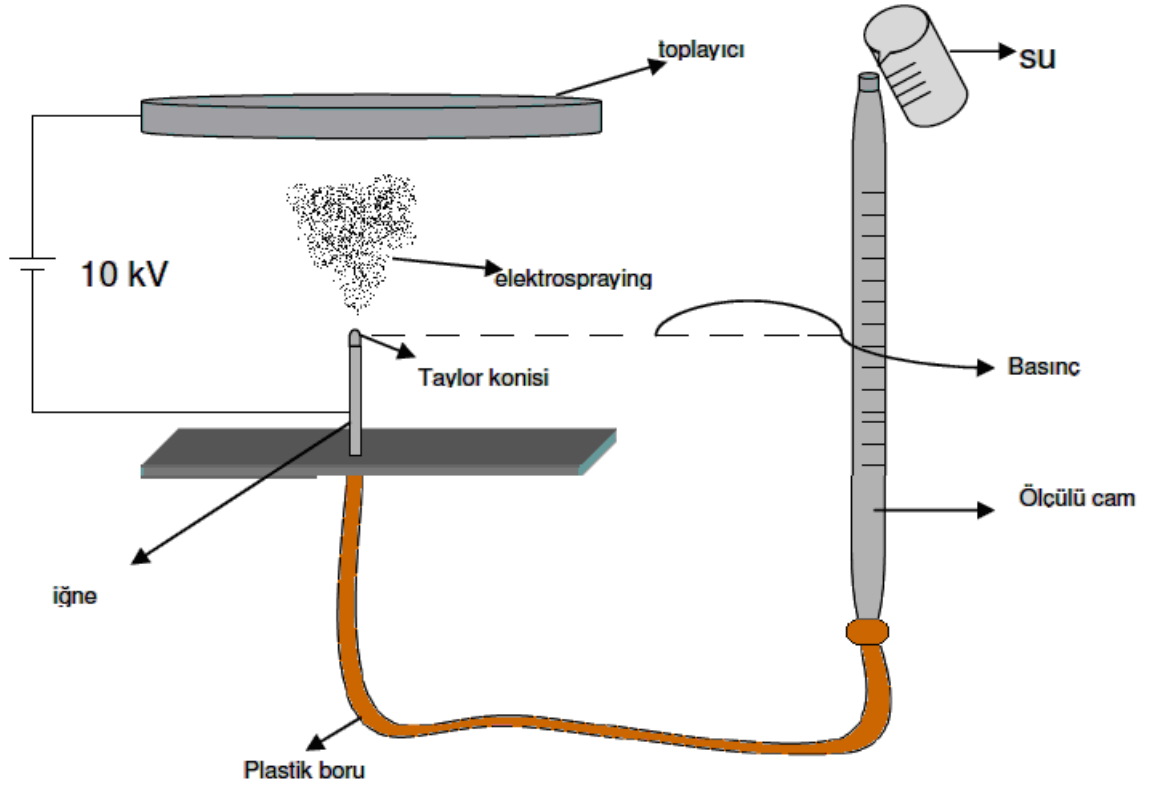
$$q^2 = 64\pi^2 \epsilon_0 \gamma a^3 \quad \text{olarak vermiştir.}$$

Burada  $q$ ; damla üzerindeki yük,  $\epsilon_0$ ; serbest uzayın iletkenlik sabiti,  $\gamma$  ; damlanın yüzey gerilimi,  $a$  ; damla çapıdır (Rangkupan, 2002).

1914 yılında Zeleny, damla ucundaki (meniscus) elektrik yükü yoğunluğunu basınçlı sıvı kolonunun yüksekliğine bakarak tespit etmiştir. Burada, elektrik yüklü damla ucunun elektrik alan sayesinde mekanik bir kuvvet uygulayarak sıvı kolonunu yükselteceği varsayılmıştır. Ayrıca, Zeleny damla ucunda meydana gelen deformasyonları da incelemiş ve Lord Rayleigh ile aynı sonuçları elde etmiştir (Chun, 2005). Düşük moleküler ağırlığa sahip bir sıvı kullanılarak püskürme olayını (spray olgusu) fotoğraflarla desteklemiştir (Chun, 2005). Bu fotoğraflardan anlaşılan ise alkole göre daha yüksek bir yüzey gerilimine sahip olan suyun damladan jete geçiş konumuna gelebilmesi için alkole nazaran daha yüksek bir gerilime ihtiyaç duyduğudur (Chun, 2005). 1917 yılında ise Zeleny, ilk defa elektriklenmiş sıvı yüzeylerinin hızlı elektro-hidrokinamik çarpmasını gözlemlemiştir. Gözleminin sonucunda oluşan spreyn çözücü yapısının, yüksek voltajın ve borunun ucundaki sıvı basıncının bir fonksiyonu olduğunu belirlemiştir (Marginean vd., 2004: 76, 14, 4202-4207).

Zeleny' nin çalışmış olduğu deney düzeneğinin bir benzeri Şekil 1.7' de gösterilmiştir.

Şekil-1.7: Zeleny deney düzeneği



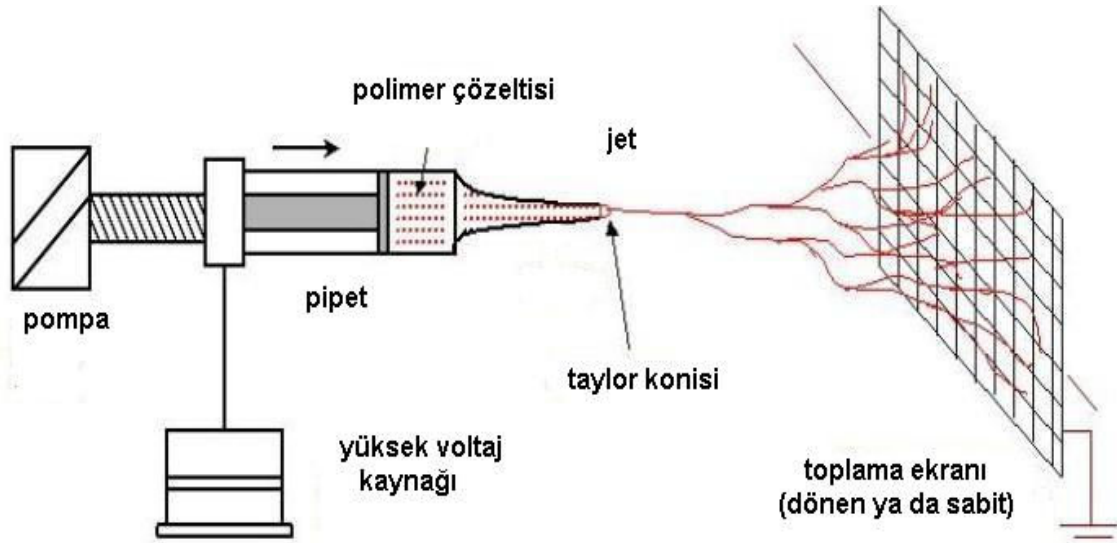
### 1.2.2 Elektro Eğirme Yöntemi İle Nanolif Üretimi

Nanoliflerin üretimi için birkaç farklı yöntem bulunmaktadır. Faz ayrışması, elektro eğirme ve çekme başlıcalarıdır. Bu yöntemler arasında elektro eğirme tekniği, son zamanlarda nano boyutta lif üretimi için en sık kullanılan yöntemdir. Elektro eğirme yöntemi ile üretilen nano boyuttaki liflerin çok iyi mekanik özelliklerinin yanı sıra, hacme göre alanları oldukça yüksek olmakta; bu nedenle doku mühendisliği, sensörler, yüksek özellikte (yanmayan vb) tekstil kumaşlar, çok amaçlı filtreler, nanokompozit maddeler, kontrollü salınımlı ilaç üretimi gibi değişik alanlarda kullanılmaktadır.

Şekil 1.8' de görüldüğü gibi elektro eğirme sisteminin temelde 3 bileşeni vardır:

- i. yüksek voltaj güç kaynağı
- ii. şırınga ve
- iii. metal malzemeden yapılmış bir toplaç.

**Şekil-1.8: Dozaj pompalı elektro-eğirme sistemi**

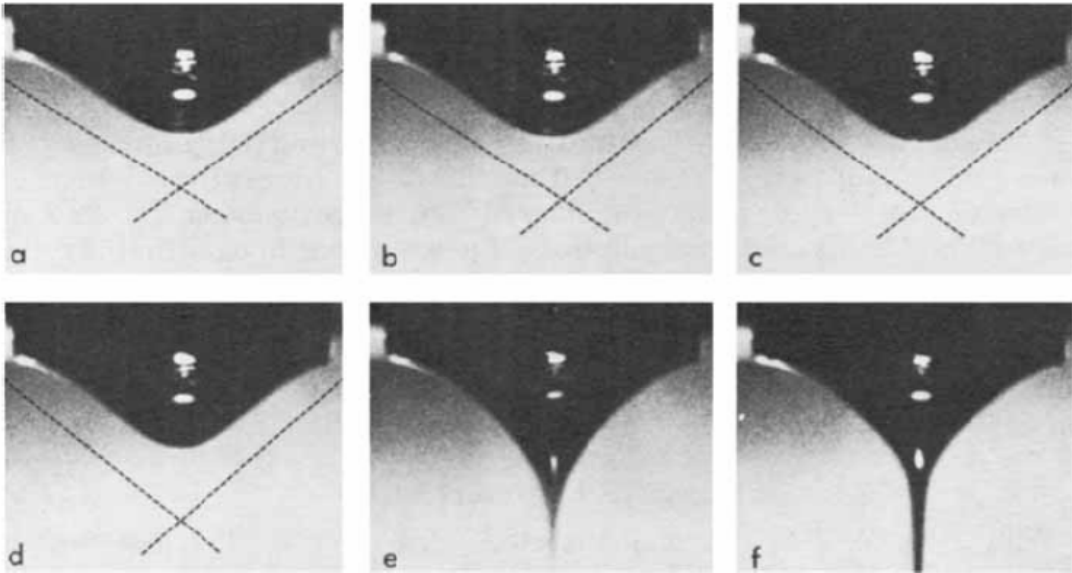


Şırınga içinde eğrilecek polimer çözeltisi vardır ve bu çözelti güç kaynağından gelen metal elektrot ile temas etmektedir. Metal toplaç ile şırınga arasına uygulanan yüksek voltaj kritik değere ulaştığında, tüpün ucunda asılı damlacık olarak duran jet biçiminde ve elektriksel olarak yüklenmiş olarak toplaca doğru hareket etmeye başlar. Şekil 1.8' de tüpün ucunda elektriksel olarak yüklenmiş ve damlacığı dağıtmaya çalışan elektrostatik kuvvetlerle damlacığı bir arada tutmaya çalışan yüzey gerilim kuvvetlerinin denge hali görülmektedir. Bir süre sonra yüzey gerilim kuvvetlerini yenebilecek voltaj gerilimi damlacık üzerine uygulandığında, damlacıklar nanolifler şeklinde tüpün ucunda jet halinde şekilde görüldüğü gibi parçalanacaktır. Tüpün ucundan çıkan jette elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı kıvrılma hareketi gözlenir. Bu jet, kıvrılma hareketinin ve jet içindeki çözücünün

buharlaşmasıyla iyice incelik ve toplaçta nano boyutta rastgele olarak lifler halinde birikir.

Bu teknikte, polimer uygun bir çözücüde çözülür veya ısı ile eritilir, ucunda küçük bir delik bulunan cam bir pipetin veya şırınganın içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisi/eriyiği ile pipetin açık ucunun karşısındaki bir toplayıcı levha arasına 50 kV' a kadar gerilim uygulanır. Besleyici ünitedeki iğnecinin ucunda asılı durumda duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değere ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilim kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası şekil değiştirerek koni biçimini alır. Bu koniye *Taylor konisi* denir. Şekil 1.9' da polimer damlasının artan voltaj etkisiyle yarı küresel damladan (a), Taylor konisine geçişi (b,c), Taylor konisindeki şekli (d) ve Taylor konisinden bir jet halinde çıkışı verilmiştir. Taylor' ın koni üzerine yaptığı çalışmada bulunduğu kritik voltaj değerindeki yarı koni açısı  $49.3^\circ$  dir.

**Şekil-1.9: Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle Taylor Konisi ve jet oluşumu (a)  $110^\circ$  (b)  $107^\circ$  (c)  $104^\circ$  (d)  $100^\circ$**



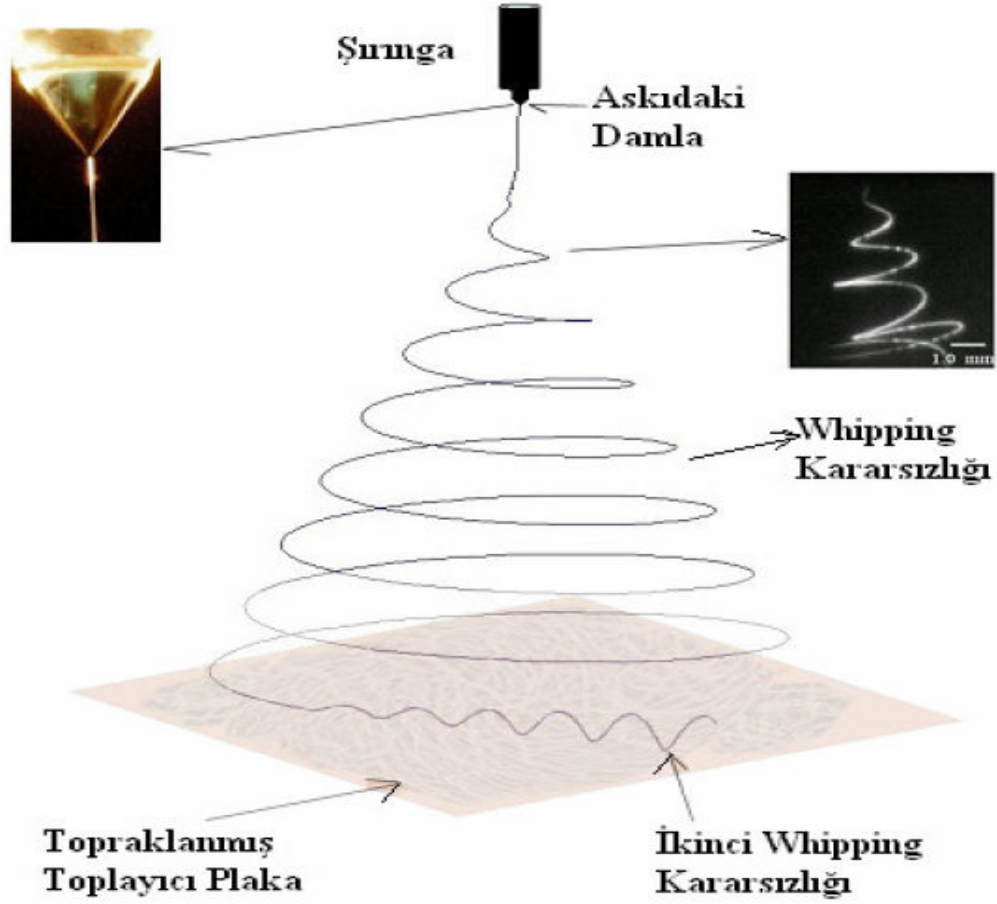
Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte koni ucundan bir jet fişkirir. Jet toplayıcı levha ile metal iğne ucu

arasında ilerlerken farklı yollar izler. Yüklenen jet Taylor konisinden çıktıktan sonra belli bir mesafede kararlı bir şekilde hareket eder. Daha sonra jette kararsızlık hali belirir. Kullanılan polimerin çözeltisi veya eriyiğinin özelliğine ve sistem değişkenlerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık hali mevcuttur. Jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir. Bu kararsızlık halleri;

- i. Klasik Rayleigh kararsızlığı,
- ii. Eksenel simetrik elektrik alan akımlanması,
- iii. Whipping kararsızlığı olarak Shin ve arkadaşları tarafından açıklanmış ve matematiksel olarak modellenmiştir.

Elektro üretim işleminde en çok görülen kararsızlık hali Whippingdir. Whipping oluşumunun nedeni, jet yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Bu küçük jetlerin oluşmasının nedeni ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılması olarak izah edilmiştir. Jet yeterince inceldiğinde ve viskoelastik kuvvetler yeterince sönümlendiğinde yeni whipping kararsızlıkları oluşur. Bu kararsızlık haline ikinci whipping kararsızlığı denir. Bu olay Şekil 1.10'da gösterilmiştir.

**Şekil-1.10: Elektro üretim Whipping Kararsızlığı ve Taylor Konisi**



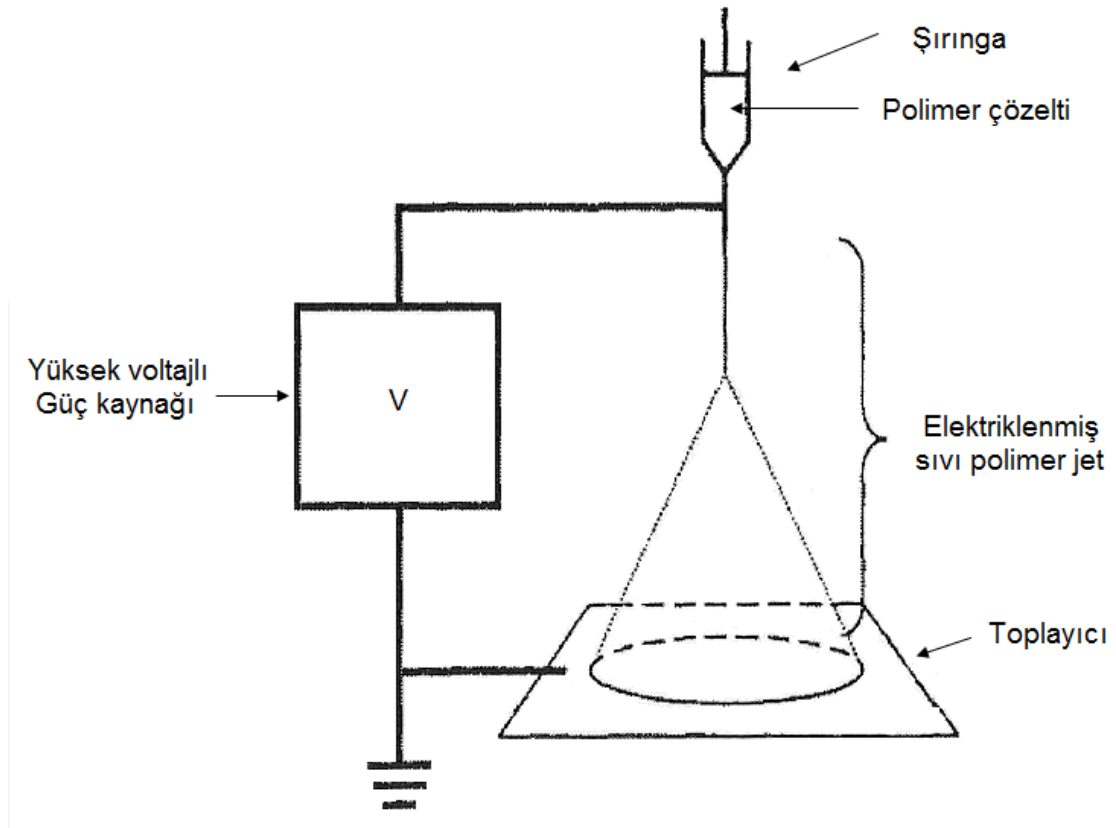
Elektrik alan içinde yüklenmiş polimer sıvı jetinin modellenmesi aşağıdaki bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılmaktadır. Elektro üretim işlemini ilgilendiren iki kuvvet dengesi mevcuttur. İlki prosesin sürdürülmesi için gerekli olan kuvvet sistemi, ikincisi ise işlemin önünde engel teşkil eden kuvvet sistemidir. İlk kuvvet sistemi, damlanın kararlılığını bozarak damlanın deformasyona uğrayıp, damladan ince bir jet oluşmasına yardım eder. İkinci kuvvet sistemi ise sıvının uzayıp akmasına engel olarak damlayı sabitleme eğilimine sürükler.

Formhals (1934) tarafından patenti alınan bir süreçte deneysel kurulumunu da içeren elektrostatik güçler kullanılarak polimer tellerin üretilmesi için çerçeve verir. Elektro eğirme polimer çözelti veya polimer eriyiğinin elektriksel olarak yüklenmiş bir jet boyunca nanofiber oluşturan bir süreçtir. Bu süreçleri araştıran birkaç

araştırmacı şunlardır; Baumgarten (1971), Larrondo ve Manley (1981), Reneker ve Chun (1996), Fong ve Reneker (1999), Reneker (2000), Chen (2001), Yang (2005).

Basit bir formda elektro eğirme süreci polimer çözelti tutucu bir pipet (veya şınga) 2 elektrot ve kilowatt mertebesinde bir DC voltaj sağlayıcısından oluşur. Basit bir gösterimi Şekil 1.11’ de verilmiştir.

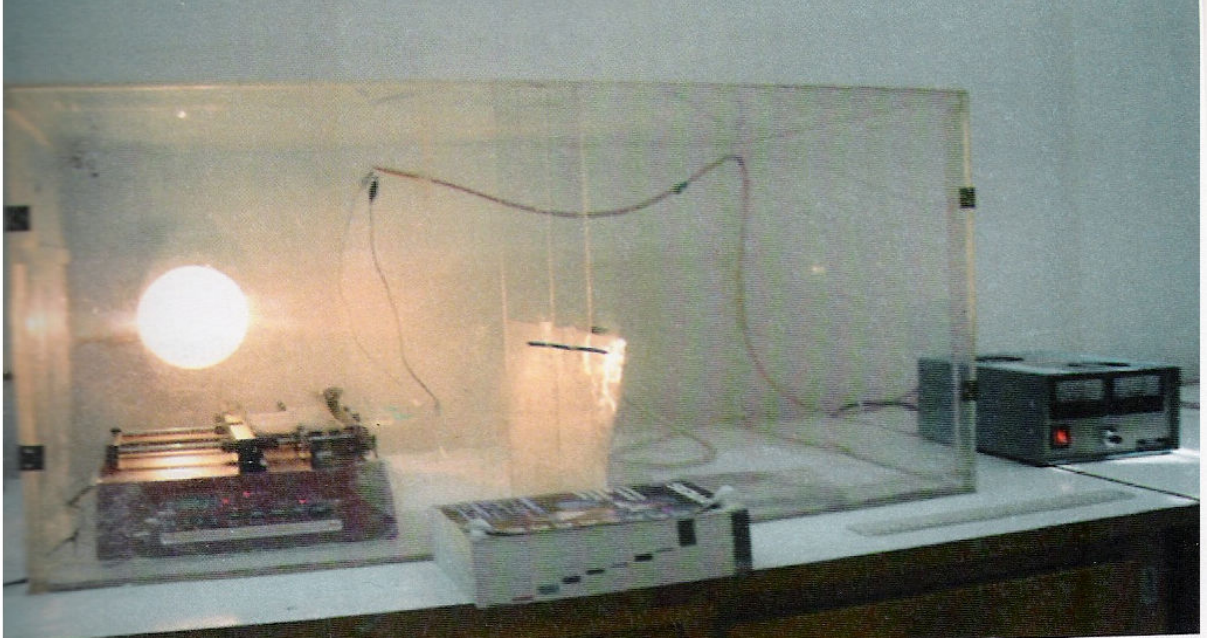
**Şekil-1.11: Elektro eğirme sürecinin şematik gösterimi**



Pipetin ucunda oluşan polimer damlasından yüksek voltaj ile fiber çekilir. Çekilen fiber jet olarak alınır. Jet elektriksel olarak yüklüdür ve bu yük polimerden çıkan jet fiberlerin her zaman kıvrılmasına neden olur. Polimer fiber ilmikleri her zaman boyutları azalarak oluşur. Fiber hedef zemin üzerine (toplaca) kıvrılarak aę şeklinde toplanır.



**Şekil-1.12: Deneysel çalışmalarımızın elektro eğirme cihazı**



Elektro eğirme tekniğine etki eden değişkenler;

- Çözelti değişkenleri :
  - Polimerin yapısı
  - Polimerin saf eriyik halde kullanılması
  - Polimerin molekül ağırlığı
  - Çözeltinin viskozitesi, iletkenliği, yüzey gerilimi, elastikliği, pH'ı, konsantrasyonu
  
- İşlem değişkenleri
  - Uygulanan voltaj
  - Akış hızı
  - Toplayıcı ile düze arasındaki mesafe

### 1.2.3 Elektro Eğirmenin Önemli Özellikleri

- Polimerin çözünmesi için uygun bir çözücü kullanılmalıdır. Çözücünün buhar basıncı fiberin hedefe ulaşma zamanının bütünlüğünü sağlayacak kadar uygun olmalıdır. Yeteri hızda olmazsa fiber nanometre aralığına ulaşmadan hızlıca katılaşır.
- Çözücünün viskozitesi ve yüzey gerilimi jetin oluşmasına uygun olmalıdır. Viskozite ne çok düşük ne de çok yüksek olmalıdır. Pipetten ayrılacak polimer çözeltisine izin vermelidir.
- Yüksek voltaj güç kaynağı pipetten beslenen jetin polimer çözeltisinin şeklini, viskozitesini ve yüzey gerilimini yenecek büyüklükte olmalıdır.
- Pipet ve tabla (toplayıcı) yüzeyi arasındaki boşluk elektrotlar arasında kıvılcım oluşturacak kadar küçük olmamalıdır. Fakat fiberlerin şekillenmesinde çözücünün buharlaşmasına yetecek kadar uzunlukta olması gerekmektedir.

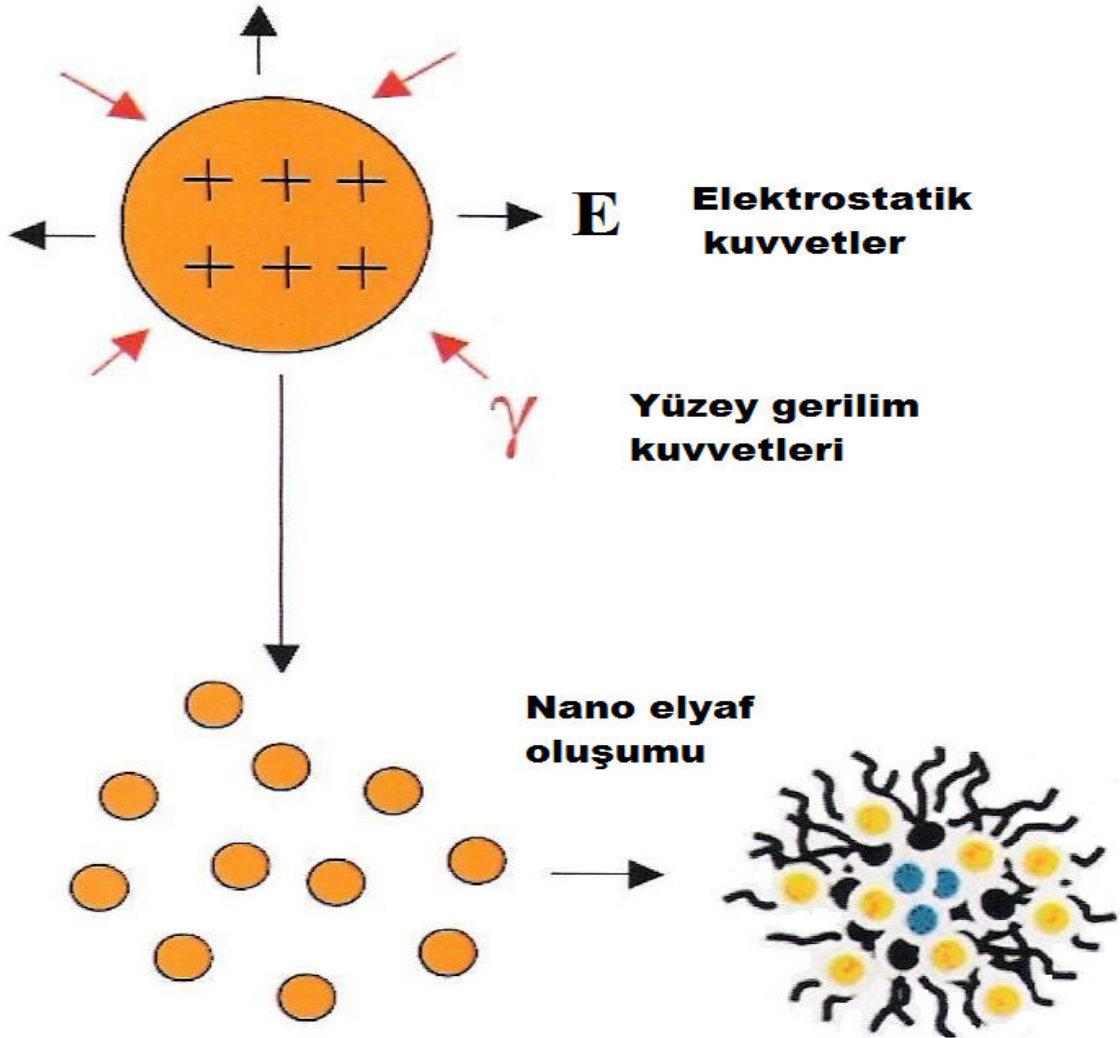
Nanoteknoloji ile ilgili yayınlanan makaleler, ülkelerin ayırdıkları bütçeler, açılan araştırma merkezleri yakın gelecekte nanoteknolojiyi hayatın önemli safhalarına geçirecektir.

Nanoteknoloji ülkemizde yeni bir bilim dalı olmasına rağmen yakın zamanda açılan merkezler ile hızla gelişmektedir.

### 1.2.4 Fiber Oluşumunda Yüzey Aktif Madde

Yüzey aktif maddenin (AOT) V şeklinde yapısı sayesinde polimer çözeltisinin yüzey gerilimi oldukça azalmakta ve böylece çözelti daha akışkan ve kolaylıkla spinlenebilir hale dönüşmektedir. AOT bu özellikleri sayesinde Şekil 1.13' de gösterildiği gibi ters misel oluşumunu sağlar.

Şekil-1.13: Yüzey gerilimi ve elektrostatik kuvvetler, nanolif oluşumu



Şekil 1.13’ de görüldüğü gibi eğer elektrostatik kuvvetler yüzey gerilim kuvvetlerinde fazla ise şırınga ucundaki damlacık nano boyutlarda binlerce damlacığa bölünürken oluşan lifler toplaçta toplanır ve örümcek ağı biçiminde bir örgü oluştururlar.

Voltajın kritik değere ulaşmasından hemen önce, yani elektriksel itme kuvvetleri yüzey gerilimini yenmeden az önce, damlacık ucunda koniye benzer bir

şekil oluşur. Bu şekle “Taylor konisi” adı verilmektedir. Elektro eğirme yöntemi ile 100 nm – 5 µm yarıçaplı lifler üretilmektedir. Bu yöntemle üretilen lifler klasik yöntemle üretilenlerden yüz kez daha küçük yarıçaplı olabilmektedir.

Önceleri bu çalışmada da kullanılan Şekil 1.12’ de verilen düzenekte yüksek viskoziteli, yüzey gerilimi çok olan polimerler eğrilememektedir. Çünkü çok yüksek gerilimlere (40 kV) çıkılsa bile bu voltaj seviyesi kapiler uçta duran damlacıklarda yüzey gerilimini yenememekte, yine polimerlerde uçucu olmayan çözücüler nedeniyle lif oluşmasına rağmen katılaşmamakta veya lifler üzerinde boncuk olarak tabir edilen damlacıklar oluşmaktadır. Bu güçlüğü yenebilmek için literatürde damlaların rahatlıkla oluşması ve akışının sağlanması için vibrasyon teknolojisi kullanılmıştır. Elektro eğirmede vibrasyon teknolojisinin yanı sıra özellikle uçuculuğu az olan polimerik çözeltiler için eğrilmiş lifler üzerine sıcak hava gönderen çok yeni bir sistem de kullanılmaya başlanmıştır. Bu son tasarımlarla polimerlerin daha kontrollü ortamda, daha düşük voltaj değerlerinde boncuklanma hataları olmadan lifleştirme (fiber) mümkün olmaktadır.

### **1.3. Termoelektrik Materyal**

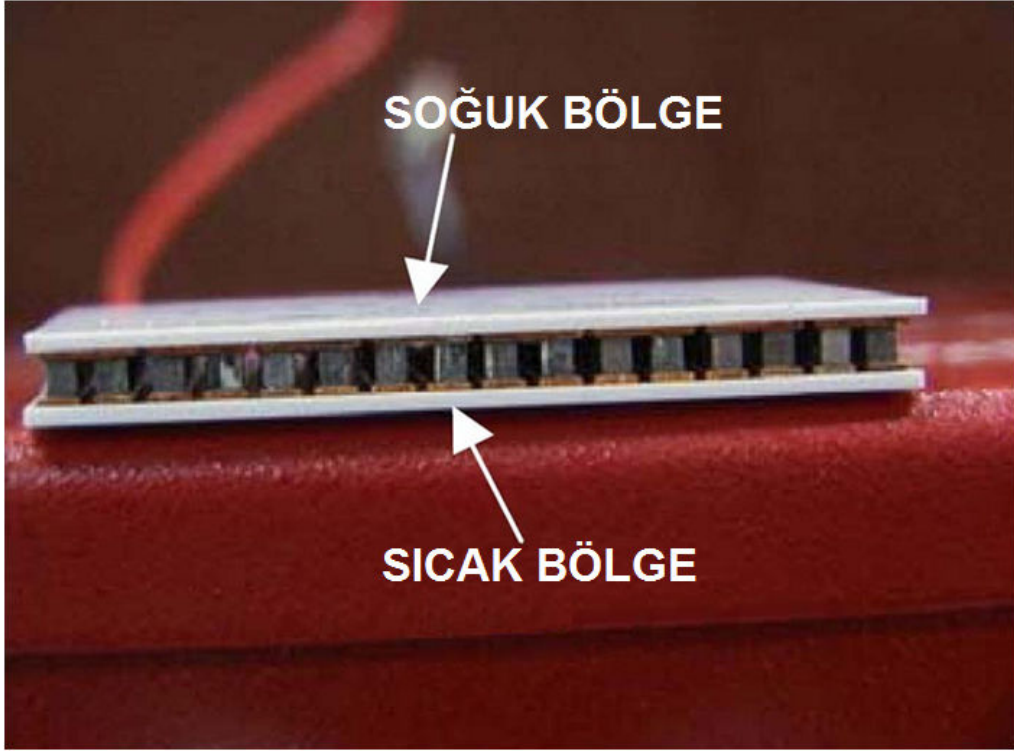
#### **1.3.1. Termoelektrik Materyal Nedir**

Termoelektrik enerji dönüşümü ısı enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine ya da bunun tam aksine en yüksek verimle elektrik enerjisini ısı enerjisine dönüştürme işlemidir.

Bu sistemle enerjinin hem elektrik hem de ısı biçimlerinde aynı sistem içerisinde üretilmesi veya ısı makinelerinin çevreye vermiş olduğu atık ısıdan yararlanmak mümkün olmaktadır.

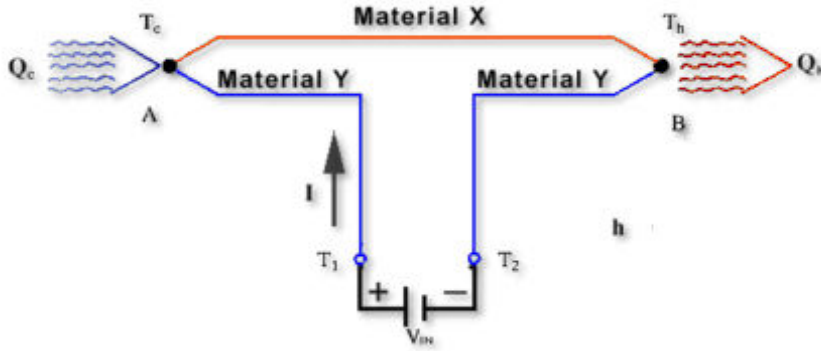
Termoelektriksel modüller elektrik iletkenliği yüksek ısı iletkenliği düşük malzemelerdir. Tipik bir termoelektrik modül Şekil 1.14’ de görülmektedir.

Şekil-1.14: Tipik bir termoelektrik modül



Termoelektrik soğutma temelde termoelektrik etkilerin en önemlilerden biri olan Peltier etkisine dayanır. Peltier etkisi, iki farklı metal elemandan oluşan bir devreye doğru akım verildiğinde, akımının yönüne göre, aksi uçlarda sıcaklıkta artmanın veya azalmanın meydana gelmesidir. Bu olayda ilginç olan, devrede uçlar arasında bir sıcaklık farkı oluşması ve dolayısıyla uçlarda bir ısınma veya soğumanın meydana gelmesidir. Isıl eleman çiftlerinin (Termokapıl) temelini oluşturan ve 1821 yılında keşfedilen Seebeck etkisinin tersi olan Peltier etkisi, Fransız bilim adamı Charles Athanese Peltier 1834 yılında keşfedilmiştir. 1950 yılından sonra yarı iletken teknolojisinde gelişmelerin hızlanması ile Peltier etkisi değişik uygulamalarda kendine kullanım alanları bulmuştur. Peltier etkisi Şekil 1.15’ de şematik olarak gösterilmiştir.

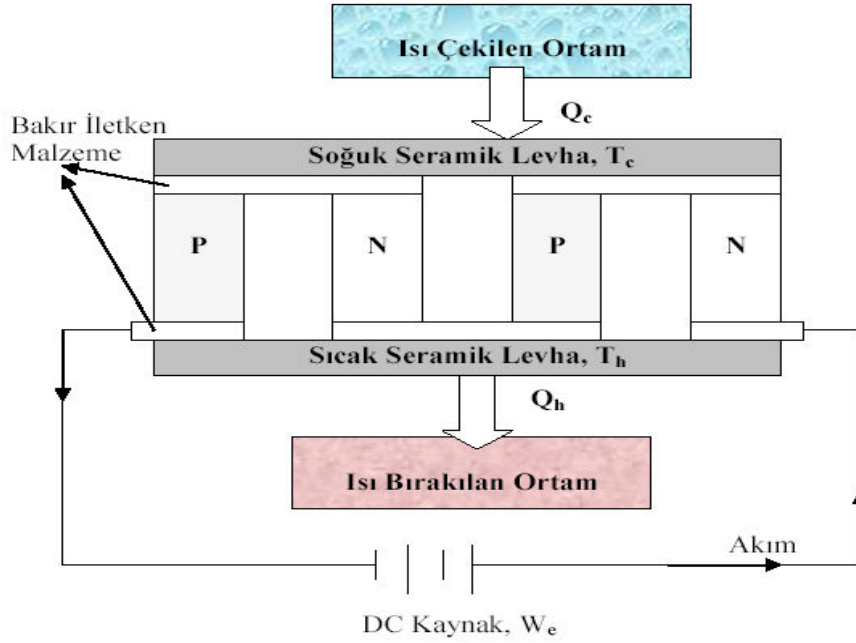
Şekil-1.15: Peltier deneyi ve termoelektrik soğutucu



Termoelektrik soğutma, N ve P tipi yarı iletken metal çiftlerinden oluşmuş bir veya daha çok modülden bir doğru akımın geçmesi ile elde edilir. Şekil 1.16' da bir N ve P yarı iletken çiftinden meydana gelmiş bir termoelektrik soğutma modülü gösterilmiştir. P ve N tipi termoelemanlar elektriksel olarak seri, ısıl olarak paralel şekilde seramikler arasına bağlanırlar. Akımın yönüne bağlı olarak ısıtma ve soğutma elde edilebilir. Şekil 1.16' dan da görüleceği gibi soğutma durumunda, doğru akım N tipi yarı iletkenden P tipine geçmektedir. Akım, düşük enerji seviyesindeki P tipi yarı iletken malzemeden yüksek enerji seviyesine geçtiğinde soğutulacak ortamdaki ısı çekerek soğutma meydana getirmektedir. Soğuk ortamdaki çekilen bu ısı, yüksek sıcaklıktaki ortama elektronlar vasıtasıyla transfer edilir. Böylelikle ısı, bir ortamdaki çekildiği gibi başka bir ortama da terk edilmektedir. Dolayısıyla termoelektrik modül ısı pompası vazifesi de görür.

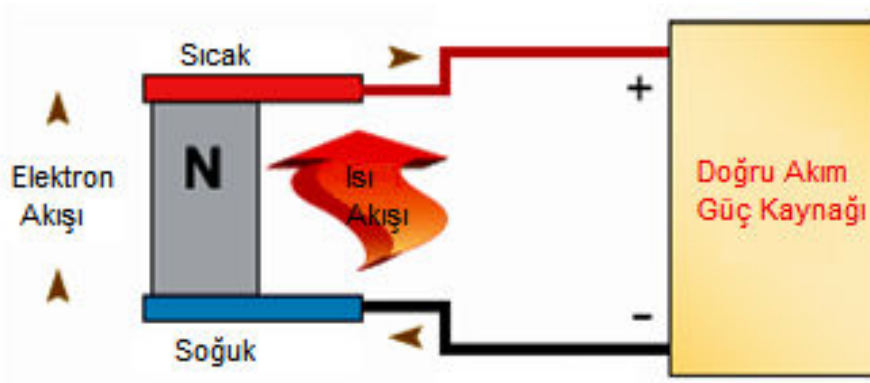
Şematik olarak bir termoelektrik soğutucu Şekil 1.16' da gösterilmiştir.

Şekil-1.16: Bir termoelektrik soğutucu



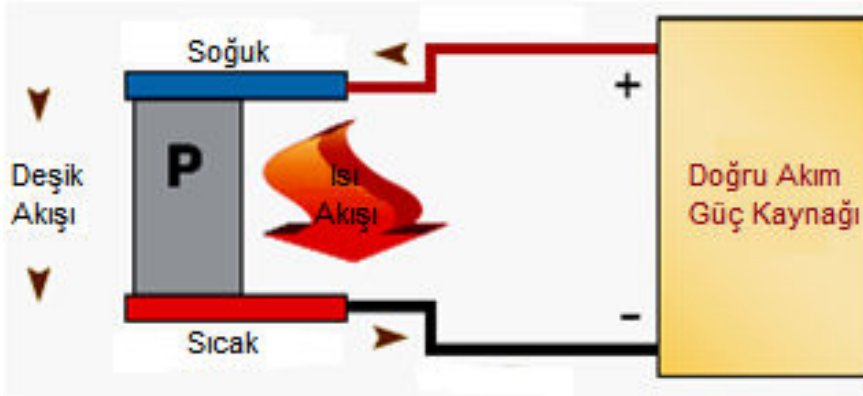
N- katkılı termoelektrik malzemenin özelliği, çok miktarda serbest elektronlar içermesidir. Bu serbest elektronlar uygulanan gerilimin etkisiyle bir plakadan diğer plakaya akarken, beraberlerinde plakanın ısını da taşırlar. Bu nedenle ısı akımı, elektron akımı ile aynı yöndedir. Şekil 1.17’ de bir N-tipi termoelektrik eleman görülmektedir.

Şekil-1.17: N-tipi termoelektrik eleman



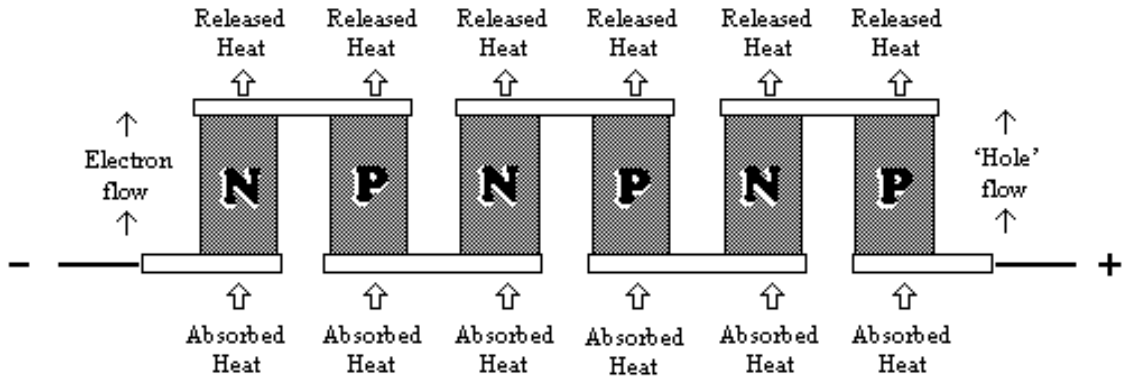
P-katkılı malzemeyle üretilen elemanlarda ise elektrik akımı serbest deşikler (boşluklar) tarafından taşınmaktadır. Isı akımının yönü delik hareketiyle aynıdır. Şekil 1.18’ de P-tipi bir termoelektrik eleman görülmektedir.

Şekil-1.18: P-tipi termoelektrik eleman



P- ve N- tipi elemanların bir araya getirilmesiyle termoelektrik materyaller üretilir. Şekil 1.19’ da P- ve N- tipi termoelektrik elemanların ardışık dizilişi gösterilmiştir. Elemanlar ısı akımı aynı kalacak şekilde birbirine seri olarak bağlanır. Elektrik akış yönü zikzak çizer, ısı akışı önü değişmez.

Şekil-1.19: P- ve N- tipi termoelektrik elemanların ardışık dizilişiyile oluşan sıra

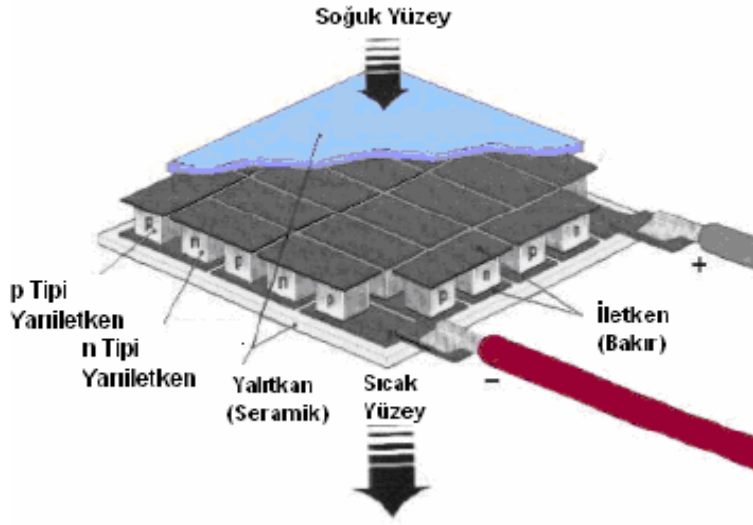


**Multi-couple configuration increases heat-pumping capacity**

17 elemanlı bir modül Şekil 1.20’ de görülmektedir. Elemanlar ısıl olarak paralel bağlandığından bir modülün soğutma gücü her bir elemanın soğutma gücünün toplamı olacaktır.



Şekil-1.20: 17 elemanlı bir modül



Yanal plaka olarak metal kaplı seramik kullanılmasının sebebi, hem ısı iletkenliği, elektriksel yalıtımı hem de montaj için gerekli yüksek mukavemeti sağlamaktır.

### 1.3.2. Termoelektrik Materyallerin Kullanıldığı Yerler

- ❖ Elektronik
  - Güç elemanları
  - IC soğutma
  - Düşük gürültülü yükselteçler
  - Lazer diyotu (veri anahtarı, tarayıcılar, ataletsel güdüm sistemleri)
- ❖ Elektro-optik
  - IR dedektörler (gece görüş ve güdüm)
  - Siyah cisim referansı kalorimetreler
  - CCD kameralar (askeri, uzay)
  - Foto-yükseltgeçler
  - Vidikon tüpleri
- ❖ Fizik
  - Kalorimetre
  - Isıl şartlandırma odaları
  - Nem gidericiler

- Yoğuşma tipi nem ölçerler
- Buz (donma noktası) referansı
- Kalibrasyon banyoları
- ❖ Kimya
  - Elektroforez hücresi soğutma
  - Isı bataryası (termo-pil)
- ❖ Biyomedikal
  - DNA ve kan tahlil cihazları
  - Tıbbi tanı cihazları
- ❖ Diğer
  - Taşınabilir mini buzdolapları
  - Bardak soğutucular
  - Daldırma ve karıştırma tipi soğutucular
  - Cihaz içi iklimlendirme

### 1.3.3. Elektro Eğirme Tekniğiyle Termoelektriksel Materyal Üretimi

Elektro eğirme tekniğiyle termoelektriksel davranışları yüksek nanolifler elde edilmiştir.

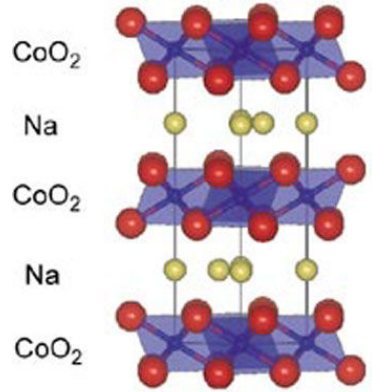
Poli vinil alkolde (PVA) çeşitli metal asetatlar çözdürülerek elde edilen çözeltiliye elektro eğirme yöntemi uygulanmış ve termoelektriksel davranışları yüksek nanofiberler üretilmiştir.

$\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  yarı-iletken metal oksit nanolif kompozit malzeme üretmek amacıyla önce %10' luk polivinil alkol polimer çözeltisi hazırlanmış ve daha sonra bu çözeltiliye sodyum ve kobalt asetat karıştırılarak karışım nanolif haline getirilmek için elektro eğrilmiştir. Daha sonra nanoliflerin Fourier Dönüşümlü IR Spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazları ile karakterizasyonu yapılmıştır. FTIR sonuçlarının literatür değerleri ile uyduğu ve SEM analizinden de homojen bir membran elde edildiği ve nanoliflerin çaplarının 1  $\mu\text{m}$  ile 200 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

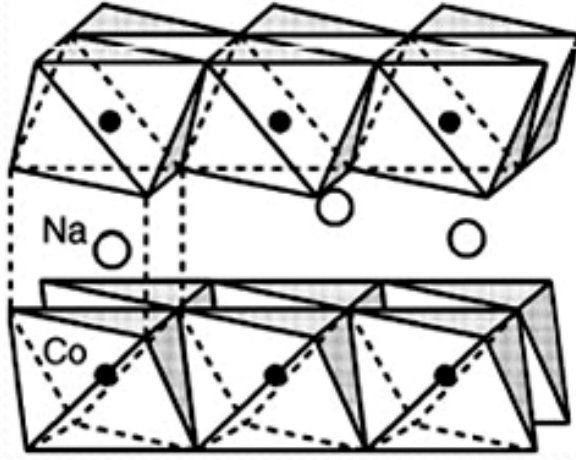
Bu çalışmanın deneysel prosedürü üç ana basamak içermektedir: (i) Hibrid polimer çözeltisinin hazırlanması. (ii) Hibrid polimer çözeltisinin kompozit nanofiber oluşturmak üzere elektro-eğrilmesi. Eğirme deneyleri genellikle oda sıcaklığında yapılır. (iii) Polimerik nanofiberlerden yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon ve sinterleme, ya da kimyasal dönüşüm yoluyla, nanofiberlerdeki bütün organik maddelerin ayrılmasıyla birlikte, istenilen seramik malzemenin oluşturulmasıdır.

Elektro eğirme yöntemi ile üretilen, termoelektrik materyal  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ' in kristal yapısı Şekil 1.21 ve 1.22' de görüldüğü gibidir.

**Şekil-1.21:  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  yarı-iletken metal oksit kompozit malzemelerin kristal yapısı**



Şekil-1.22:  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  yarı-iletken metal oksit kompozit malzeme



### 1.3.4 Termoelektrik Materyallerin Avantaj ve Dezavantajları

Termoelektrik soğutucuların diğer soğutma sistemlerine göre üstünlükleri şöyle sıralanabilir:

- Hareketli parça içermezler. Dolayısıyla çok bakım gerektirmez.
- Uzun ömürlüdürler. Ömür testlerinde sürekli rejimde 100.000 saat çalışabildikleri görülmüştür.
- Termoelektrik soğutucu, CFC' ler gibi herhangi bir soğutucu akışkanı içermez. Dolayısıyla çevre ve doğa dostudur.
- Termoelektrik soğutucu, ısı pompası olarak tam tersinirdir. Isının yönü DC akımın yönü değiştirilerek kolayca değiştirilebilir.
- $\pm 0.1^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında çok hassas sıcaklık kontrolü sağlanabilir.
- Termoelektrik soğutucular, pozisyona bağımlı cihazlar değildir. Dikey veya yatay her konumda çalışabilirler. Yerçekimsiz ortamlarda da çalışır.
- Çok hassas, sıkı ve küçük ortamlarda çalışabilirler.

Termoelektrik soğutucular çeşitli dezavantajlara sahiptir. Bunlar:

- Soğutma ve ısıtma performans katsayıları (COP) çok düşüktür (0,3- 0,7 arasındadır). Oysa klasik soğutma makinelerinde bu değer 2-4 arasındadır.
- Yüksek soğutma yükleri için uygun değildirler.
- Pahalıdırlar.
- DC besleme gerektirir.

#### 1.4. Bor ve Önemi

Bu çalışmada termoelektrik materyale katkı maddesi olarak bor kullanılmıştır. Bor madenleri, dünya rezervlerinin yaklaşık %64' ünü ülkemizde bulunması (Kılıç, 2004) ve pek çok sanayi ve teknoloji dalında yaygın biçimde kullanılmasıyla stratejik bir öneme sahiptir. Ülkemizde bulunan bor minerallerinin %64' ü kolemanit, %32' si boraks ve %4' ü üleksitten oluşmaktadır. Sanayide doğrudan bor madenlerinde cevher olarak faydalandığı gibi bor oksit ( $B_2O_3$ ), borik asit ( $B(OH)_3$ ) veya susuz boraks ( $Na_2B_4O_7$ ) gibi işlenmiş ürünler olarak da faydalanılmaktadır. Bor madenleri özetle cam sanayinde, seramik malzeme, temizlik malzemesi ve tarımsal gübre üretiminde, yanma önleyici veya geciktirici malzeme imalatında, metalurjide, ahşap sanayinde ve nükleer uygulama alanlarında kullanılmaktadır (DPT, 2001).

Ülkemiz için son derece önem arz eden bor ve bor madenleriyle ilgili akademik ve sanayi anlamında yapılan çalışmalar, hem ülkemiz açısından ileride değerlendirilebilir bilimsel alt yapı sağlayacak hem de üniversite-sanayi işbirliği imkanına katkıda bulunacaktır.

Borun metalurjide kullanımı üretilen çeliğin sertliğini artırmak amaçlıdır. Örneğin, çelik üretiminde 50 ppm den az olacak şekilde ilave edilen bor çeliğin sertliğini arttırmaktadır.

### 1.4.1. Borun Özellikleri

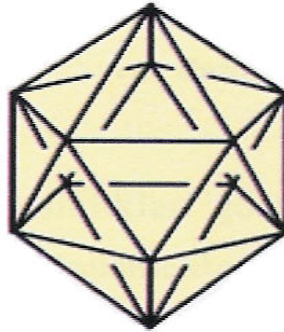
Yerkabuğunda 51. yaygın olarak bulunan bir element olan bor elementi, doğada boratları ve silikatları halinde bulunur. “B” kimyasal sembolündedir ve periyodik cetvelde 3A grubunda metal olmayan tek elementtir. Yarı iletken olarak kabul edilen elementel bor, oda sıcaklığında  $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  gibi oldukça düşük bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. Atom numarası 5 olan borun, atomik ağırlığı 10,81 g dır. Amorf toz yapıdaki borun özgül ağırlığı  $2,45 \text{ g/cm}^3$ , kristal yapısının özgül ağırlığı  $2,34 \text{ g/cm}^3$  tür.  $\alpha$ -rombohedral ve  $\beta$ -rombohedral olmak üzere iki kristal yapısına sahip bor elementinin erime sıcaklığı  $2075^\circ \text{C}$ , kaynama sıcaklığı da  $4000^\circ \text{C}$ ’ dir (Patnaik, 2002: 122).

Amorf toz haldeki borun rengi koyu kahverengidir. Gevrek ve sert yapılı kristal borun rengi ise sarı-kahverengidir. Kristal haldeki elementel bor bileşiğinin eldesi için amorf bordan farklı olarak yüksek basınç ve sıcaklık gibi şartlar gerekmektedir. Kristal bor, amorf bordan sertlik ve kırılgenlik gibi fiziksel özellikleri bakımından daha tercih edilir özelliklere sahiptir.

### 1.4.2. Elementel Borun Kristal Özellikleri

Bor elementi 3 tane bağ yapıcı elektrona sahiptir. Sahip olduğu üç elektronun, atom üzerinde son derece lokalize olduğundan basit bir kovalent yapıya sahip yeter sayıda elektrona sahiptir. Kristal haldeki bor için 12 bor atomunun oluşturduğu ve ikozahedral olarak adlandırılan Şekil 1.23’ de gösterilen yapısal birim geçerlidir.

Şekil-1.23: 12 B atomundan oluşan ikozahedral birimi



12 B atomundan oluşan ikozahedral birimin birbirine farklı bağlanmasıyla üç farklı kristal yapı meydana gelir: 1)  $\alpha$ -rombohedral, 2) tetragonal, 3)  $\beta$ -rombohedral. Fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı bu kristal yapıları bazı sıcaklık ve basınç uygulamaları sonrasında birbirine dönüştürülebilmektedir.

Kristal haldeki borun  $\alpha$ -rombohedral yapısı ilk olarak Decker ve Kasper tarafından bulunmuştur (Decker ve Kasper, 1959: 12, 503).  $\alpha$ -rombohedral için en basit kristal yapı hegzagonal birim ile ifade edilebilir. Diğer taraftan tetragonal kristal yapısı ise, borun ilk olarak keşfedilen ve üzerinde en çok çalışma yapılan kristal yapısıdır. Tetragonal kristal yapısına sahip bor, çok miktarda boşluk içerdiğinden  $\alpha$ -rombohedral yapısına göre daha fazla safsızlık atomları da içerebilir.  $\beta$ -rombohedral yapı,  $\alpha$ - yapı ile aynı kristal grubuna sahiptir, ancak hacimce daha geniştir ve bu nedenle birim hacimde daha az atom içerir: 105-108 kadar atom ( $\alpha$ -rombohedral, 315-324 kadar atom). Hoard ve Newkirk (Hoard ve Newkirk, 1960: 82, 70-76) bunların dışında elementel bor için, x ışını difraksiyon (kırınımı) çalışmaları neticesinde, yedi tane temel kristal yapısından daha bahsetmektedir. Bu yapıların birbirlerine göre bulunma olasılıkları karşılaştırıldığında, ergime sıcaklığının altındaki her sıcaklıktaki her sıcaklıkta ve normal basınç değerlerinde termodinamik açıdan  $\beta$ -rombohedral yapı daha çok tercih edilmektedir (Hughes, 1963: 85, 361-362).

Biriktirme yöntemiyle bor elde edilmesi esmasında termodinamik koşullardan çok kinetik faktörlerden baskın olduğundan oluşum şartları zorlanarak tek tip kristal yapısına sahip bor elde edilmesi güçtür. Elementel bor için değişik türlerinin kararlı bir aralığını tespit etmek de imkansızdır (Hoard ve Newkirk, 1960: 82, 70-76). Bununla birlikte, belirli şartlar altında kristal yapıları arasında tersinmez biçimde birkaç dönüşüm gözlenmektedir. Amorf bor, siyah ve mat renkte iken  $1260^{\circ}\text{C}$ ' ye ısıtıldığında kısmen kırmızı ve saydam olmaktadır; bu dönüşümün amorfтан,  $\alpha$ -rombohedrale doğru olmaktadır.  $\alpha$ -rombohedral yapı  $1100^{\circ}\text{C}$  ve daha düşük sıcaklıklarda 24 saat boyunca kararlıdır.

Ancak 1200 °C ' de bazı renk değişiklikleri göstermektedir. 1500 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda ise  $\beta$ -rombohedrale dönüşmektedir.

700 °C ' de ise B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> kullanılarak elde edilen elementel amorf bor, 1700 °C ' de vakumda 10 dakika muamele edilerek  $\beta$ -rombohedrale dönüşmektedir. 1100 °C ' nin altındaki her sıcaklıkta  $\alpha$ -rombohedral kristal yapının, üstünde ise  $\beta$ -rombohedralin daha kararlı olduğu söylenebilir (Newkirk, 1964: 257).

### 1.4.3. Elektriksel Özellikleri

Borun elektriksel özellikleri safsızlıklardan ve yapısal değişikliklerden fazlasıyla etkilenir. Bu nedenle pek çok referansta birbirinden farklı elektriksel iletkenlik değerleriyle karşılaştırılır. 1900' lü yıllarda Weintraub, boru yarı iletken olarak kabul etmiştir. Yüksek saflıktaki bor, 25 °C sıcaklıkta 10<sup>-7</sup>, den 10<sup>-6</sup> ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> ' ye kadar değişen aralıkta elektriksel iletkenlik değerleri göstermektedir. Sıcaklık arttırıldığında iletkenlik değeri de artmaktadır. Elementel bor, B 12 ikozahedral yapısı ve yüksek erime sıcaklığı nedeniyle, yüksek sıcaklıkta termoelektrik özelliğe sahip bir maddedir (Kamimura vd., 2000: 154, 153-156). Ayrıca bor için yakın IR bölgesinde fotoiletkenlik gösterdiği literatürde geçmektedir (Langrenaudie, 1953: 50, 629-633).

### 1.4.4. Kimyasal Özellikleri

Elementel bor, oda koşullarında kararlıdır, ancak 800 °C ve üstü sıcaklıklarda okside döner. Sulu ortamda ılıman şartlarda çözünmeyen bor, kaynatıldığında oksitlerine dönerek yavaşça çözünür; nitrik asit dışındaki mineral asitlere karşı da oldukça dayanıklıdır. Bor oksitleri veya elementel bor kömür tozu gibi karbonlu bileşiklerle havasız ortamda 1600 °C gibi yüksek sıcaklıklarda işleme tabi tutulduğunda bor karbüre dönüşür. Karbonlu bileşikler yerine azotlu bileşikler kullanıldığında ise bor nitrür oluşur, ama bu reaksiyonun gerçekleşmesi için daha yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Ayrıca, elmadan sonra bilinen en sert malzeme olan hegzagonal bor nitrür (h-BN) oluşturmak için yüksek basınç gibi ilave şartlarda gerekmektedir. Alkali ortamlarda elementel bor 500 °C ' a kadar dayanıklıdır. Ancak



üstü sıcaklıklarda yavaşça oksitlenerek dönerek çözüldüğü gözlenir. Bor, üç tane bağ yapıcı elektrona sahiptir. Bu sebepten bor üç bağ yaparak bileşik oluşturur. Bileşikte bulunan bor oktedini tamamlamadığından çok güçlü bir akseptör davranışı göstererek, elektron ihtiyacını karşılamak üzere eşleşmemiş elektrona sahip bileşiklerle kolayca kompleks meydana getirir.

## İKİNCİ BÖLÜM- KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Literatür Özeti

Elektro üretim işlemi 1600' lerde William Gilbert' in (Kataphınan, 2004) manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken tesadüfi bir şekilde elektro-manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışmasında bir sıvı damlasını elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede, bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiş ve böylece elektro sprej ve elektro üretim işlemi tarihi başlamıştır (Kataphınan, 2004; Lam, 2004) .

1882' de Lord Rayleigh (Chun, 2005), elektrik yüküne sahip damlaların elektro-üretim sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerine çalışmıştır. Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yapmış ve elde ettiği sonuçlara göre; damla üzerine etkiyen iki kuvvetten biri elektrik kuvveti, diğeri ise elektrik kuvvetine tam zıt yönde damlayı etkilen yüzey gerilimi kuvveti olarak tespit etmiştir. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla ince jetlere ayrılarak lif şeklinde uzaklaşmaya başlar (Chun, 2005; Sanders, 2005; Reneker vd., 2000: 87-9, 4531-4547).

Formhals (1934) tarafından patenti alınan bir süreçte deneysel kurulumunu da içeren elektrostatik güçler kullanılarak polimer teller üretilmesi için çerçeve verir. Bu yöntemle eğrilmiş lifler kullanıldığı zaman, süreç elektro eğrilme olarak ifade edilir. Diğeri bir deyişle, elektro eğrilme polimer çözelti veya polimer eriyiğinin elektriksel olarak yüklenmiş bir jet boyunca nanofiber oluşturan bir süreçtir. Bu süreçleri araştıran birkaç araştırmacı şunlardır; Baumgarten (1971), Larrondo ve Manley (1981), Reneker ve Chun (1996), Fong ve Reneker (1999), Reneker (2000), Chen (2001), Yang (2005). Elektro eğirme tekniği de, son zamanlarda nano boyutta lif üretimi için en sık kullanılan yöntem olmuştur.

Kristal haldeki borun  $\alpha$ -rombohedral yapısı ilk olarak Decker ve Kasper tarafından bulunmuştur (Decker ve Kasper, 1959: 12, 503).  $\alpha$ -rombohedral için en

basit kristal yapı hegzagonal birim ile ifade edilebilir. Borun sıcaklık arttırıldığında iletkenlik değeri de artmaktadır. Elementel bor, B 12 ikozahedral yapısı ve yüksek erime sıcaklığı nedeniyle, yüksek sıcaklıkta termoelektrik özelliğe sahiptir (Kamimura vd., 2000: 154, 153-156). Alkali ortamlarda elementel bor 500°C' a kadar dayanıklıdır, ancak bu sıcaklığın üstünde yavaşça oksitlerine dönerek çözüldüğü görülür.

Bor, üç tane bağ yapıcı elektrona sahiptir. Bu sebepten bor üç bağ yaparak bileşik oluşturur. Bor, PVA polimerini çapraz bağlayarak hem fiber yapıların dayanıklılığını arttırmakta, hem de ısıya karşı daha dirençli yapılar oluşturmakta ve aynı zamanda nanofiberlerin iletkenliğini de arttırmaktadır ( Ohta vd., 2003: 83, 1029-1030, Patil ve Kadam, 2002: 199, 211-221; Suga vd., 1993: 598-599).

Termoelektrik soğutucuların temelini oluşturan fiziksel prensipler 1800'lü yıllara dayanmaktadır. Termoelektrikle ilgili ilk önemli buluş; 1821' de Alman Thomas Seebeck tarafından farklı iki metalden oluşan ve metallerin birleşim yerlerinin farklı sıcaklıklarda tutulduğu kapalı bir devrede devamlı elektrik akımının oluştuğunu bulmasıdır (Sales, 1998).

1834' te Jean Peltier' in "Seebeck Etkisi" üzerine yaptığı araştırmalar sonucu kapalı bir devreye elektrik akımı verilmesi halinde farklı metallerin birleşim yerlerinden ısı enerjisinin birinden atılırken diğerinde absorblandığı ortaya çıkmıştır. Yirmi yıl sonrasında ise William Thomson; Seebeck ve Peltier Etkileri arasında ilişki kurmuştur. 1930' larda Ruslar güç jeneratörleri yapabilmek amacıyla termoelektrik alanına önem göstermesiyle tüm dünyanın ilgisi bu alana yönelmiştir. Bunun sonucu olarak termoelektrik modüller alanında büyük gelişmeler kaydedilmiştir (Sales, 1998).

Geliştirilmiş termoelektrik malzemeler bulmak için en verimli yaklaşım, içine titreyen atom veya moleküller sıkıştırılmış kristal yapıları yeni malzemelerin sentezlenmesidir. Bununla birlikte, 50-150K sıcaklık aralığında çalışabilecek

termoelektrik malzemenin teknolojiye önemli bir kazanç sağlayacağına inanılmaktadır (Sales, 1998).

20. Yy' ın başlarında; Alman fizikçi Altenkirch fiziksel özelliklerini inceleyerek elektrikle ısının pompalanabilmesinin mümkün olduğunu keşfetmiştir. Termoelektrik materyaller üzerine ilk uygulamalar sıcaklığa duyarlılığı dolayısıyla ısı çiftleridir. Isıl çiftler iki farklı metalin basitçe bağlanmış şeklidir.

Geçiş metal oksiti olan  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  yüksek termoelektrik özellikleri ile küçük özdirenç değerlerine sahiptir. İlk kez 1997 yılında Terasaki tarafından kullanılmıştır.

Yüzey aktif maddenin (AOT) V şeklinde yapısı sayesinde polimer çözeltisinin yüzey gerilimi oldukça azalmakta ve böylece çözelti daha akışkan ve kolaylıkla eğrilebilir hale dönüşmektedir. Eğer elektrostatik kuvvetler yüzey gerilim kuvvetlerinde fazla ise şırınga ucundaki damlacık nano boyutlarda binlerce damlacığa bölünürken oluşan lifler toplaçta toplanır ve örümcek ağı biçiminde bir örgü oluştururlar. Yüzey aktif maddesiz elektro eğrilme yöntemi ile 100 nm – 5  $\mu\text{m}$  yarıçaplı lifler üretilmekte iken, eklendiğinde lifler klasik yöntemle üretilenlerden yüz kez daha küçük yarıçaplı olabilmektedirler.

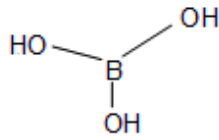
## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM- MATERYAL VE METOT

### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

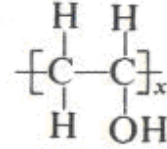
Çalışmalarda kullanılan sodyum ve kobalt asetatları, borik asit ( $B(OH)_3$ ) ve AOT (dioctyl sulfosuccinate sodium salt,  $C_{20}H_{37}NaO_7S$ ) yüzey aktif maddesi Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Sigma Aldrich' ten sağlanan molekül ağırlığı 72000 g/mol olan poli vinil alkol (PVA) taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Deneylerde çözücü olarak ultra saf deiyonize su kullanılmıştır.

**Şekil-3.1: a) Borik asit ( $B(OH)_3$ ) in yapısı b) Poli vinil alkolün (PVA) yapısı**

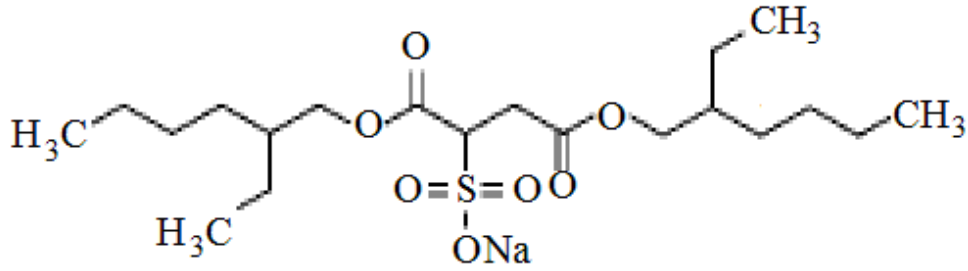
**c) AOT ( $C_{20}H_{37}NaO_7S$ ) nin yapısı**



a)



b)



c)

### 3.2 Çözeltilerin Hazırlanışı

#### 3.2.1 PVA Çözeltisinin Hazırlanışı (Stok PVA)

Deneylerde önce PVA polimer çözeltisi %10' luk olacak şekilde hazırlandı. Bu çözeltiye Stok PVA denildi. 30 g katı PVA' dan hassas terazide tartılıp 500 ml' lik bir behere aktarıldı. Üzerine 270 ml deiyonize su ilave edildi. Su ilavesi yapılırken topaklanan PVA polimeri baget yardımıyla küçük parçalara ayrıldı. Hazırlanan

karışım °C' ye kadar ısıtılmış magnetik karıştırıcılı su banyosuna konuldu. Sıcaklığı her yarım saatte 10 °C artırılarak çözeltinin karışması sağlandı. Sıcaklık 80°C' ye ulaştığında çözelti 3 saat magnetik karıştırıcılı su banyosunda karışmaya bırakıldı. Su buharlaşmasını önlemek için de beherin ağzı bir saat camı ile kapatıldı. PVA polimer çözeltisi daha sonra oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar 2 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Böylece 200 g stok PVA hazırlanmış oldu.

Neden %10' luk PVA polimer çözeltisi:

1. Çözelti: %12 konsantrasyon (PVA 5 g, Deiyonize su 41,67 ml)
2. Çözelti: %10 konsantrasyon (PVA 5 g, Deiyonize su 50,00 ml)
3. Çözelti: %8 konsantrasyon (PVA 5 g, Deiyonize su 62,50 ml)

Çalışmalarımızın ilk aşamalarında yukarıda belirtilen üç PVA polimer çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiler elektro eğrildiğinde en ideal fiberleri %10' luk ve %8' lik viskozitedeki PVA polimer çözeltilerinde elde edildi. %10' luğu tercih etme sebeplerinden biri de çalışmanın ileriki aşamalarında stok PVA ya borik asit ilave edileceğinden ve bu çözeltilerden gelecek su ilavesi olduğundan PVA çözeltisi en fazla %8' e düşüyor. Böylece ideal viskozitede ideal fiberler elde ediliyor.

### 3.2.2 PVA/Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Çözeltisinin Hazırlanışı

1,00 g sodyum asetat ve 2,00 g kobalt asetatın ultra saf deiyonize suda ayrı ayrı çözülmüştür. Daha sonra 60°C' daki 100 g %10' luk stok PVA çözeltisine katılıp yine aynı sıcaklıkta bir saat karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi oda sıcaklığında 3 saat daha sürdürülmüştür.

### 3.2.3 PVA/B Katkılı- Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1) Çözeltisinin Hazırlanışı

1,00 g sodyum asetat, 1,90 g kobalt asetat ve 0,10 g borik asidin ultra saf deiyonize suda ayrı ayrı çözülmüştür. Daha sonra 60°C' daki 100 g %10' luk stok PVA çözeltisine katılıp yine aynı sıcaklıkta bir saat karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi oda sıcaklığında 3 saat daha sürdürülmüştür.

### 3.2.4 PVA/B Katkılı- $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (2) Çözeltisinin Hazırlanışı

1,00 g sodyum asetat, 1,70 g kobalt asetat ve 0,30 g borik asidin ultra saf deiyonize suda ayrı ayrı çözülmüştür. Daha sonra 60°C' daki 100 g %10' luk stok PVA çözeltisine katılıp yine aynı sıcaklıkta bir saat karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi oda sıcaklığında 3 saat daha sürdürülmüştür. Böylece, PVA/B katkılı- $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (2) hibrid polimer çözeltisi elde edilmiştir. İlaveler esnasında çözeltilere 0,1 g yüzey aktif madde ilave edildi.

### 3.2.5 Polimer Çözeltilere Yüzey Aktif Madde İlavesi

PVA/bor çözeltisinin viskozitesinin ve yüzey geriliminin fazla olması ve elektrik iletkenliğinin de son derece düşük olmasından dolayı çözeltilere yüzey aktif madde ilave edilmesi gerekmektedir. PVA/bor çözeltisi 80°C' de karıştığı esnada 0,1 g kadar yüzey aktif madde AOT ( $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{SO}_7\text{Na}$ ) ilave edilir.

### 3.3. Kullanılan Aletler

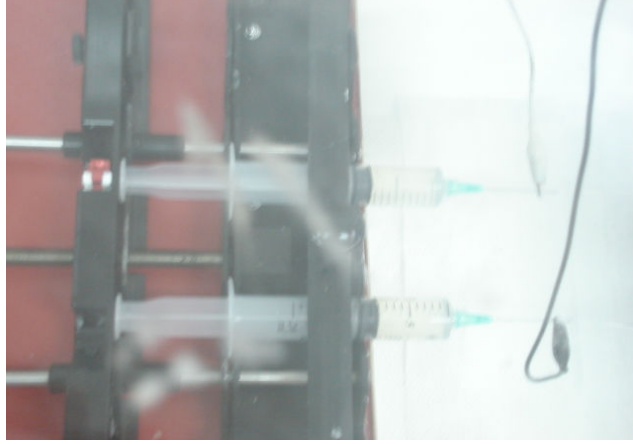
- Magnetik karıştırıcı
- Mekanik karıştırıcı
- pH ölçer (WTW pH 340i)
- İletkenlik ölçer (WTW cond 340i)
- Viskozimetre (SV-10 Sine-wave Vibro Viscometer)
- Yüzey gerilimi cihazı (Kruss)
- Vakumlu etüv
- Tüp fırın
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
- İnfrared spektrometre (FTIR)

### 3.4 Elektro Eğirme

Çalışmada elektro eğirme yöntemi kullanılmıştır. Yukarıda hazırlanışı anlatılan stok PVA bor katkısız ve bor katkılı PVA kompozit çözeltileri sırayla iki adet 10 ml'

lik plastik şırıngalara alınır. Şırıngalar dozaj pompasına bağlanır ve çözeltisine göre saatte kaç ml iğne ucundan polimer boşalacaksa dozaj pompası ona göre ayarlanır.

**Şekil-3.2: Dozaj pompası ve şırınga yerleşimi**



Güç kaynağından gelen elektrotun ucu şırınga iğnesine bağlanmıştır. Güç kaynağının diğer ucu ise alüminyum folyo ile sarılmış toplaca bağlanmıştır. Deneylerde şırınga iğnesi toplac arasındaki mesafe çözeltisine göre uygun şekilde yerleştirilir ve yüksek gerilim uygulanır.

**Şekil-3.3: Elektro eğirme anı**





Çözeltilerin elektro eğirme yöntemi için ayarlanan uygun değerler:

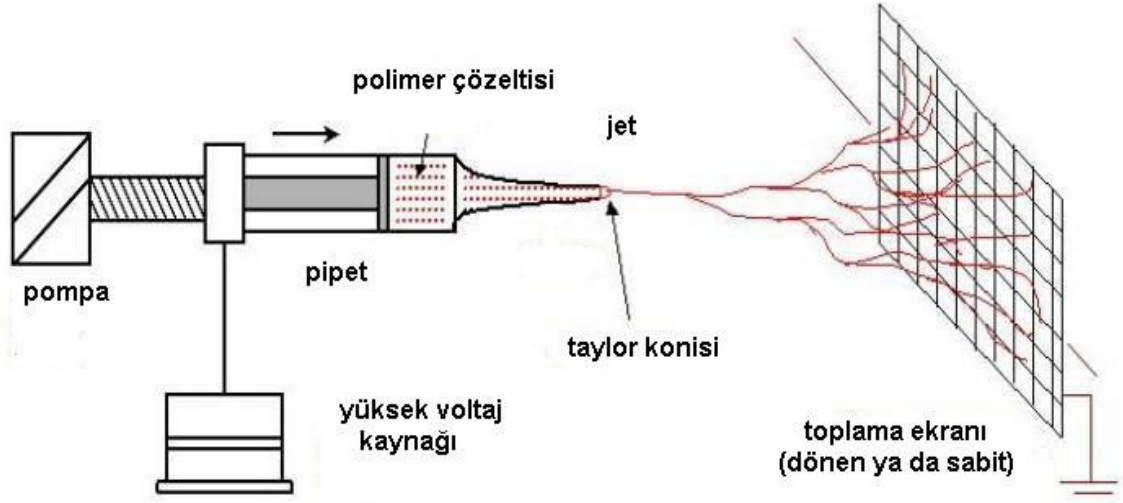
	<u>d (cm)</u>	<u>V (kV)</u>	<u>Hız (ml/h)</u>
1. Stok PVA	10	20	1
2. PVA/Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15	30	0,5
3. PVA/B Katkılı-Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	15	30	0,5
4. PVA/B Katkılı-Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2)	15	30	0,5

Elektro eğirme işlemine bir günden fazla devam ederek yeterli miktarda nanofiber membran elde edildi. Daha sonra toplaçta alüminyum folyo üzerinde biriken membran dikkatli bir şekilde sıyrılarak nanofiber membran toplanmış ve 80°C' de 12 saat etüvde kurutulmuştur.

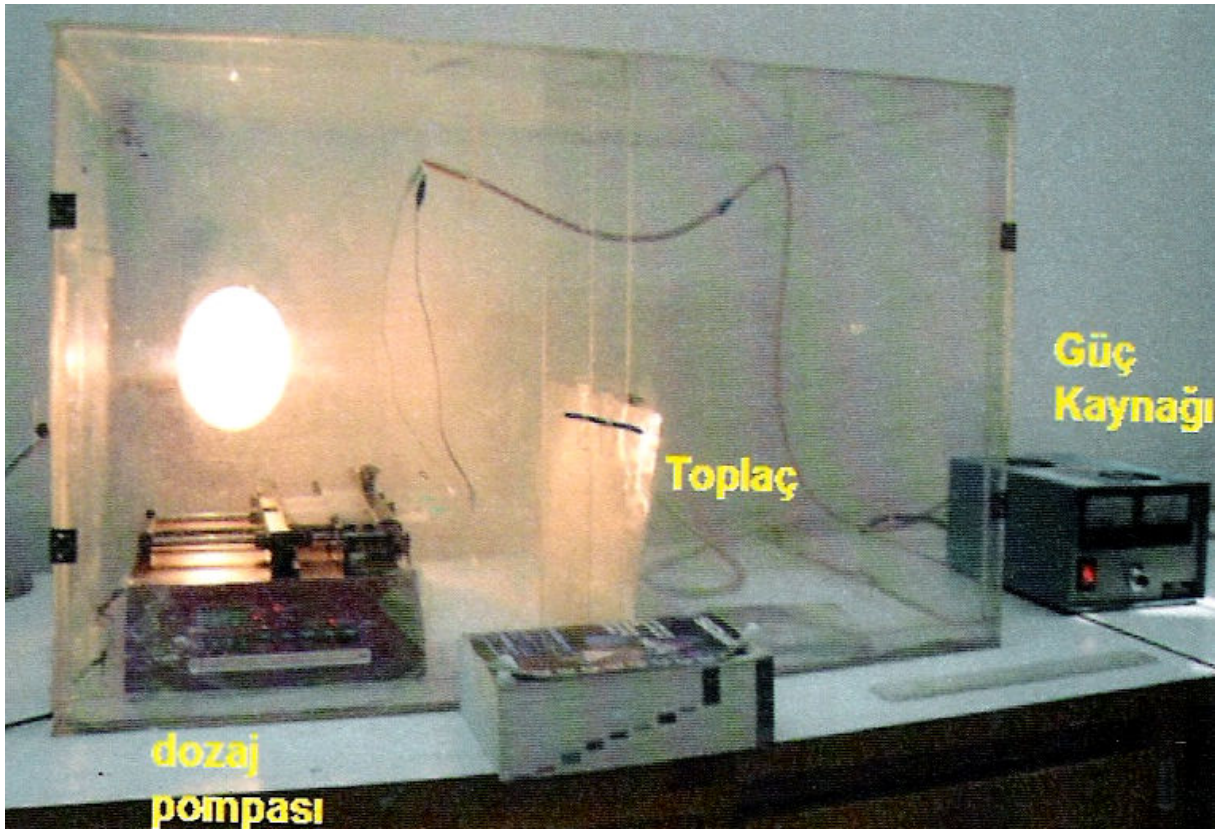
Elektro eğirme sisteminin temelde 4 bileşeni vardır: (i) yüksek voltaj güç kaynağı, (ii) şırınga, (iii) metal malzemedan yapılmış toplaç ve (iv) dozaj pompası. Eğirme işlemi yapılacak polimer çözeltisi önce şırıngalara alınır ve dozaj pompasına yerleştirilir. Dozaj pompası istenilen akıma ayarlanır ve çalıştırılır. Yüksek voltaj kaynağı açılır. Metal toplaç ile şırıngalar arasına uygulanan yüksek voltaj kritik bir değere ulaştığında, şırınganın ucunda asılı bir damlacık olarak duran çözelti, jet biçiminde ve elektriksel olarak yüklenmiş olarak toplaca doğru hareket etmeye başlar ve eğirme işlemine başlanır.

Bizim kullandığımız elektro eğirme cihazı da bu sistemin aynısıdır. Cihazın çizimi ve gerçek resmi Şekil 3.4.a ve b de verilmiştir. Deneylede şırınga iğnesi ucu ile toplaç arasındaki mesafe 10-15 cm olacak şekilde değişir. Aynı şekilde şırıngadan pompalanacak miktar 0,5- 2 ml/saat ve voltaj 15-30 kV değerleri arasında değişir. Daima toplaç alüminyum folyo ile sarılır ve her fiber elde etmek istediğimizde değiştirilir.

Şekil-3.4: a) Dozaj pompalı elektro eğirme cihazı b) Kullandığımız dozaj pompalı elektro eğirme cihazı



a)



(b)

### 3.5 Fiberlere Isıl İşlem Uygulanması

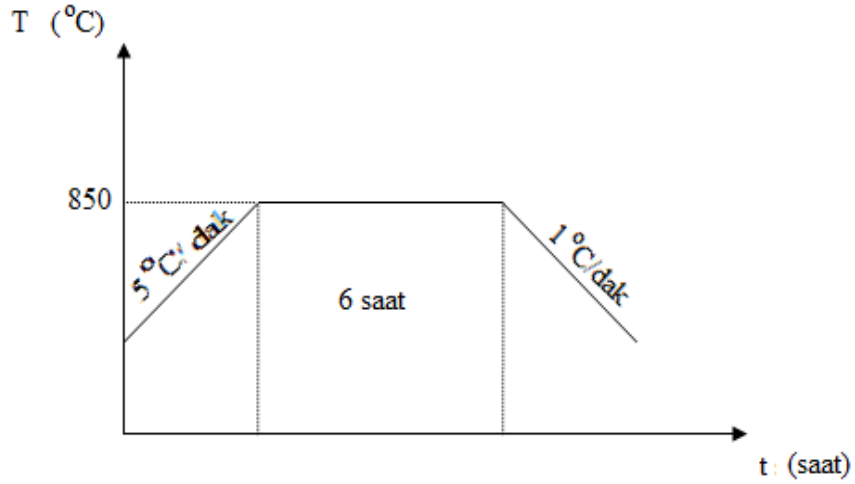
Nanofiberlerden yeteri kadar numune alınarak küçük ve uzun tipli porselen krozelerin içine yerleştirilir. Krozeler de sinterleme fırınına yerleştirilecek tablaya yerleştirilerek kül fırınına konular, kapakları kapatılır ve fırınlama işlemine geçilir.

Fırın

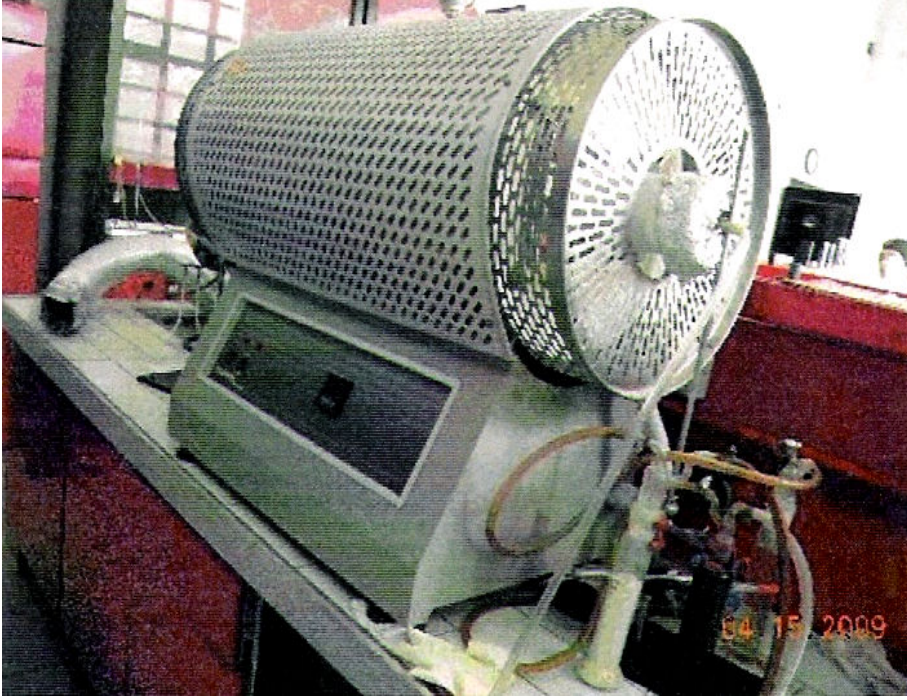
1. T1: 2 saat sürede  $850^{\circ}\text{C}$ ' ye çıkacak,
2. T2: 6 saat bu sıcaklıkta bekleyecek,
3. T3: 10 saat de fırın oda koşullarındaki sıcaklığa düşecek,

şekilde ayarlanır. Isıl işlem oksijen ortamında gerçekleştirilir. İşlem aşaması Şekil 3.5' de görülmektedir.

**Şekil-3.5: Fiberlere uygulanan ısıl işlem**



**Şekil-3.6: Tüp fırını**



### **3.6 Polimer Çözeltilere ve Fiberlere Yapılan Diğer Uygulamalar**

Çalışmada her bir çözelti için viskozite, iletkenlik, yüzey gerilimi ve pH değerleri ölçülmüştür. Aynı zamanda her bir fiber formu için de SEM görüntüleri ve FTIR işlemleri yapılmıştır.

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM- ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Çözeltilerin pH Ölçümleri

Çözeltilerin pH ölçümlerinde PVA- PVA/Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- PVA/B Katkılı- Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(1)- PVA/B Katkılı-Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(2) çözeltilerinin pH değerleri diğer çözeltilere göre düşüktür. Nedeni ise borik asit ilavesidir.

**Tablo-4.1: Çözeltilerin pH değerleri**

Çözelti	pH
Stok PVA	6,18
PVA/Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,90
PVA/B Katkılı-Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	6,76
PVA/B Katkılı-Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2)	6,66

### 4.2 Bor Katkılamının Çözeltilerin İletkenliğine Etkisi

İletkenlik cihazının ucu çözeltilere daldırılır, cihaz açıldığı anda değer okumaya başlar ve değer sabitlenene kadar beklenir. Ölçümler sonucunda PVA' nın iletkenlik değeri düşük çıkmıştır. Zaten polimerlerin iletkenlik değeri oldukça düşüktür. Bor katkılı çözeltilerde iletkenliğin biraz daha arttığını gözlemliyoruz.

**Tablo-4.2: Çözeltilerin iletkenlik değerleri**

Çözelti	İletkenlik(mS/cm) 29 °C
Stok PVA	2,24
PVA/Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,30
PVA/B Katkılı-Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	10,17
PVA/B Katkılı-Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2)	9,85

### 4.3 Bor Katkılamanın Çözelti Viskozitesine Etkisi

Çözelti viskozite ölçüm kuvetine belirlenen çizgiye kadar konulur. Kuvet cihaza yerleştirilir ve ölçüm başlatılır. Değer sabitlenene kadar beklenir. Çözeltilerin viskozite ölçüm sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir. Ayrıca viskozite ölçüm cihazının resmi Şekil 4.1' de verilmiştir.

**Tablo-4.3: Çözeltilerin viskozite değerleri**

Çözelti	Viskozite (Pa.s) 29.5 °C
Stok PVA	1,22
PVA/Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,221
PVA/B Katkılı-Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	0,120
PVA/B Katkılı-Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2)	0,245

**Şekil-4.1: Viskozite ölçüm cihazı**



Çözeltilerin viskozite değerlerine bakıldığında Na-Co asetat katılan çözeltinin viskozitesinin düşük olduğu görülür. Bunun sebebi Na-Co asetat ile çözeltilere 50 ml daha su eklenmesidir. Viskozite düşmüştür.

#### 4.4 Bor Katkısının Çözelti Yüzey Gerilimine Etkisi

Yüzey gerilimi değerlerine baktığımızda viskozite ölçümlerinin sonucuna varılmaktadır. Değerler tablosu Tablo 4.4' de verilmiştir.

**Tablo-4.4: Çözeltilerin yüzey gerilim değerleri**

Çözelti	Yüzey Gerilimi
Stok PVA	52
PVA/Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32
PVA/B Katkılı-Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	30
PVA/B Katkılı-Na <sub>x</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2)	31

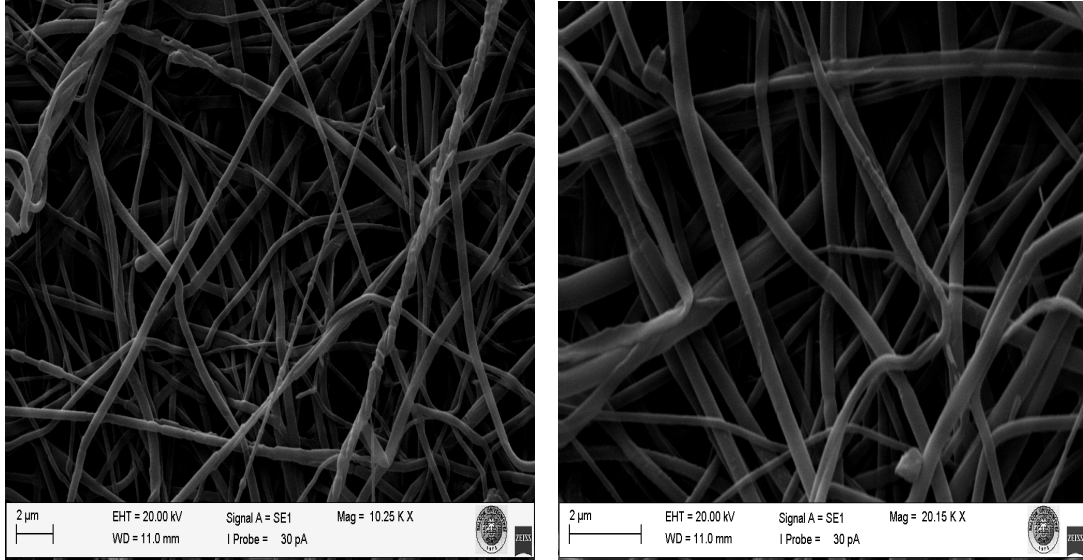
#### 4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

##### 4.5.1 PVA/Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - PVA/B Katkılı-Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(1)- PVA/B Katkılı-Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(2) Fiberlerinin SEM Görüntüleri

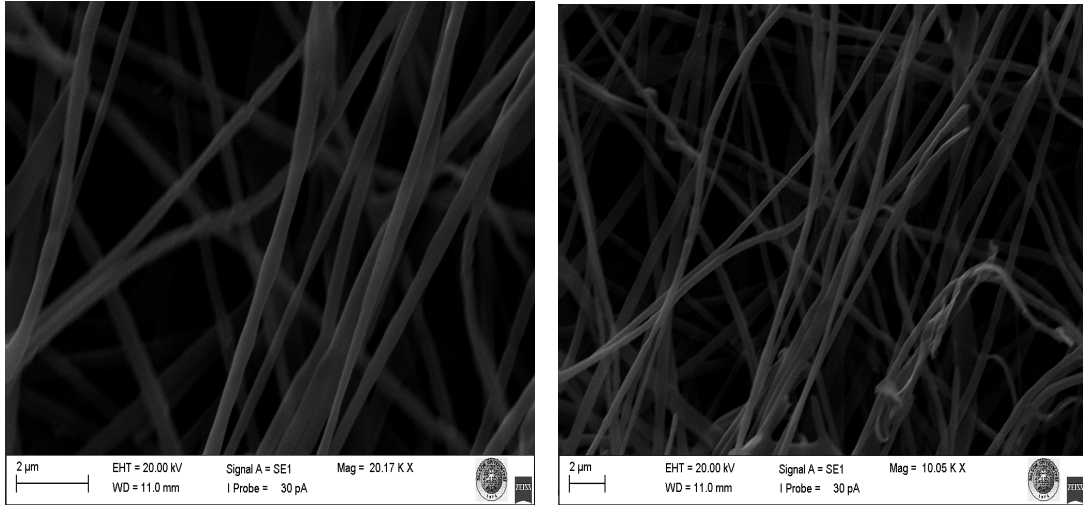
Taramalı elektron mikroskobu ile çekilen görüntüler Şekil 4.2 ve 4.3' de verilmiştir.

Bor katkılı ve bor katkısız Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içerikli polimer nanofiberin görüntüleri verilmiştir. Fiberlerin homojen bir membran oluşturduğu ve çaplarının 1 µm ile 200 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Bor katkısız nanofiberlerde boncuklanmalar görülürken, bor katkılı nanofiberlerde herhangi bir topaklanma ya da boncuklanma görülmemektedir.

**Şekil-4.2: Bor katkısız  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  nanoliflerin SEM görüntüsü**



**Şekil-4.3: Bor Katkılı  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4(1)$  nanoliflerinin SEM görüntüsü**

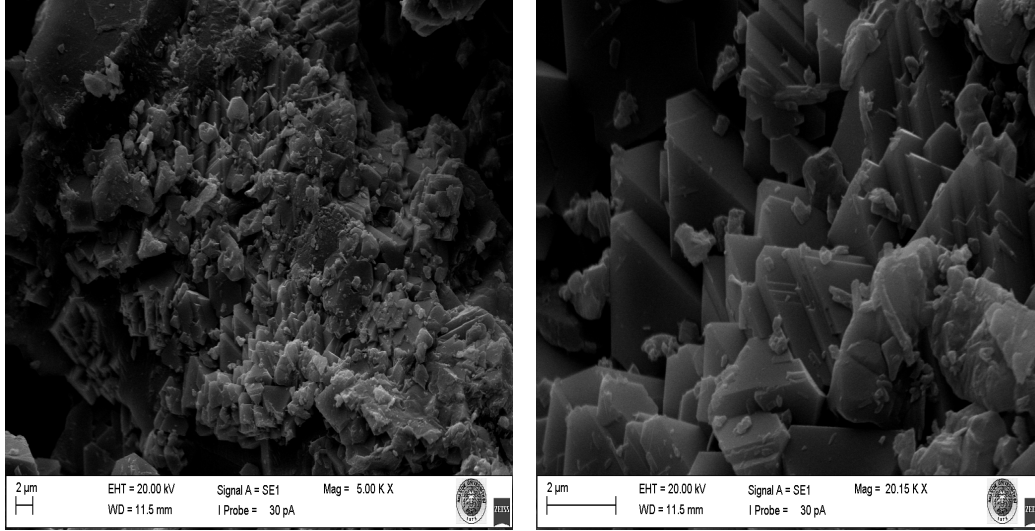


#### **4.5.2 PVA/ $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ - PVA/B Katkılı- $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (1)- PVA/B Katkılı- $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (2) Fiberlerinin Yanmış Formlarının SEM Görüntüleri**

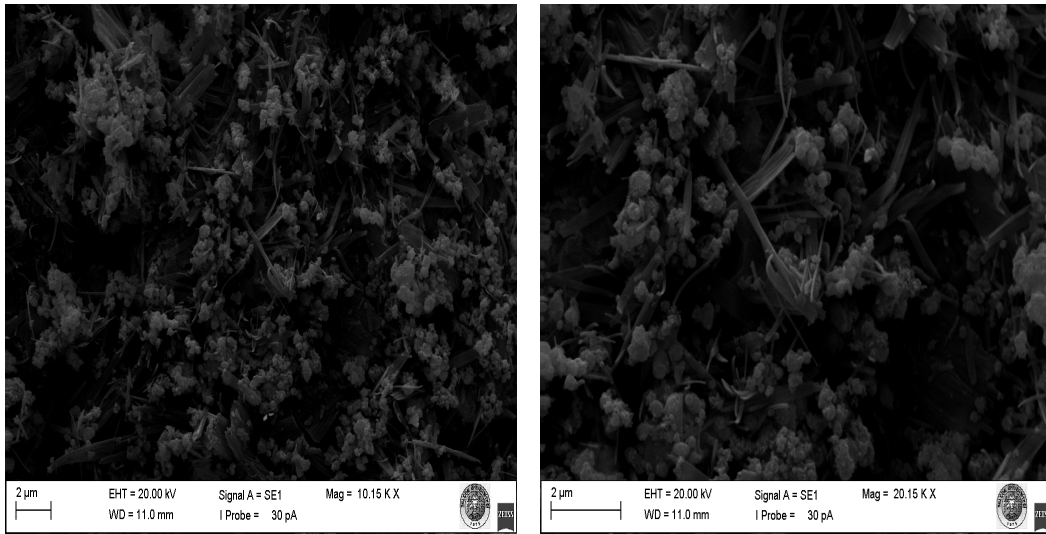
Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6' da aynı fiberlerin  $850^\circ\text{C}$ ' de oksijen ortamında ısıtılardan geçirilerek sonra elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Bor katkısız fiberlerde tabaka tabaka katmanlar görülmekte ancak bor katkılı olanlarda çoğu zaman  $500\text{ nm}$  çapına kadar azalabilen tanecikler (grains) görülmektedir.



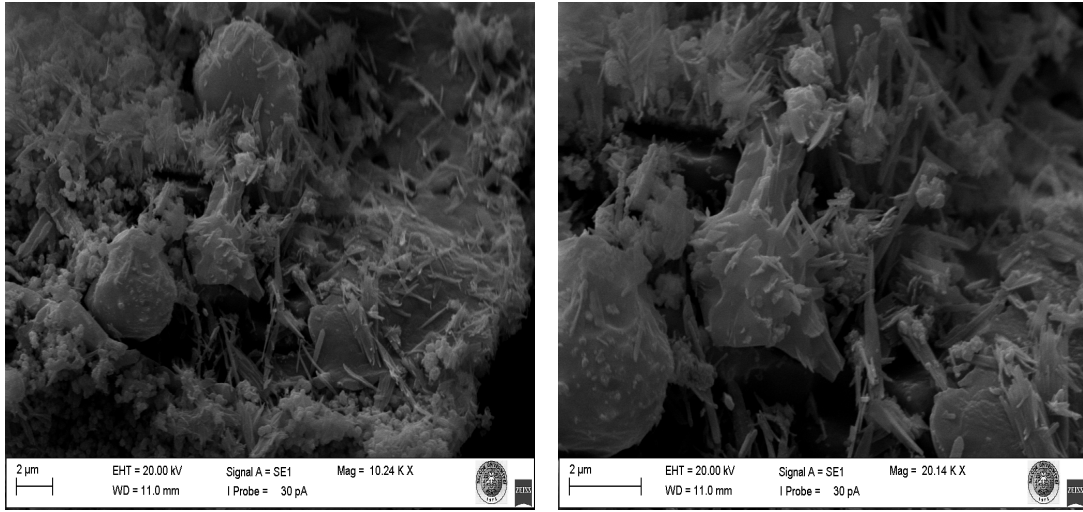
**Şekil-4.4: Bor katkısız  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  yanmış nanoliflerin  $850^\circ\text{C}$  ısıtılma sonrası SEM görüntüleri**



**Şekil-4.5: Bor katkılı  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  (1) yanmış nanoliflerin  $850^\circ\text{C}$  ısıtılma sonrası SEM görüntüleri**



**Şekil-4.6: Bor katkıli  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  (2) yanmış nanoliflerin  $850^\circ\text{C}$  ısıtış işlem sonrası SEM görüntüleri**

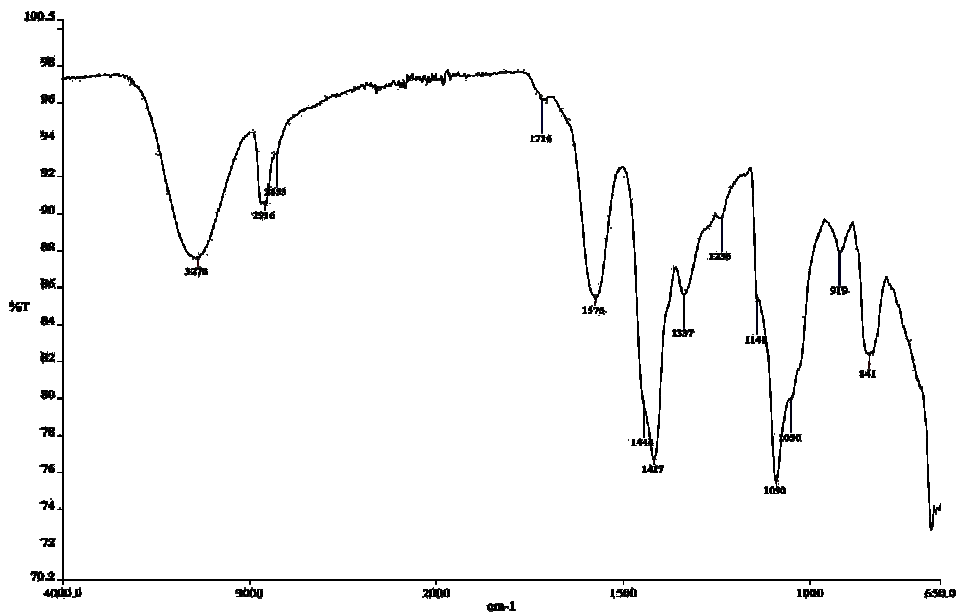


## 4.6 İnfrared Spektrometre (FTIR) Analizleri

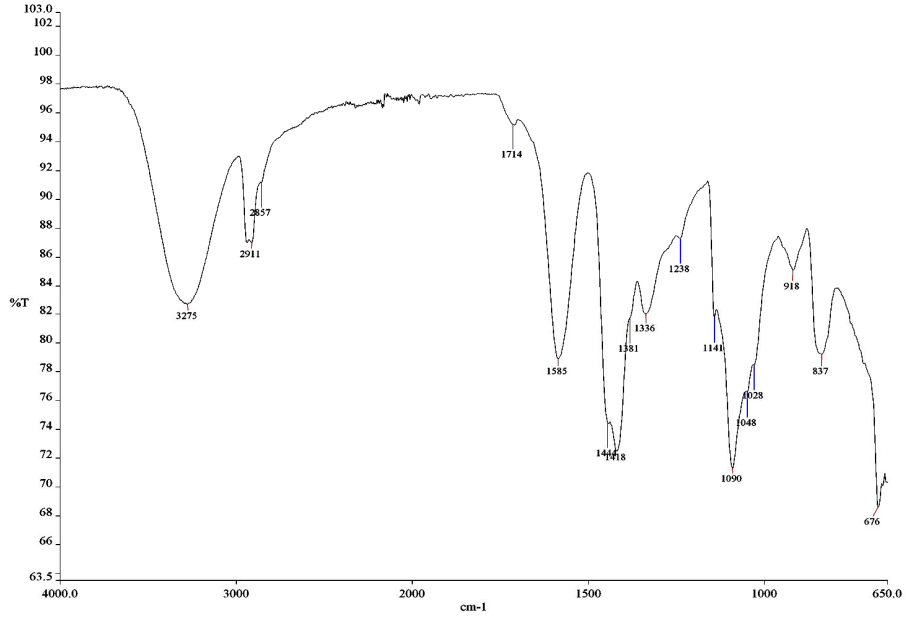
### 4.6.1 PVA/ $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ - PVA/B Katkıli- $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (1)- PVA/B Katkıli- $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (2) Fiberlerinin FTIR Analizleri

Bor katkısız ve bor katkıli nanoliflerin FTIR analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

**Şekil-4.7: Bor katkısız  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  nanoliflerinin FTIR analizi**



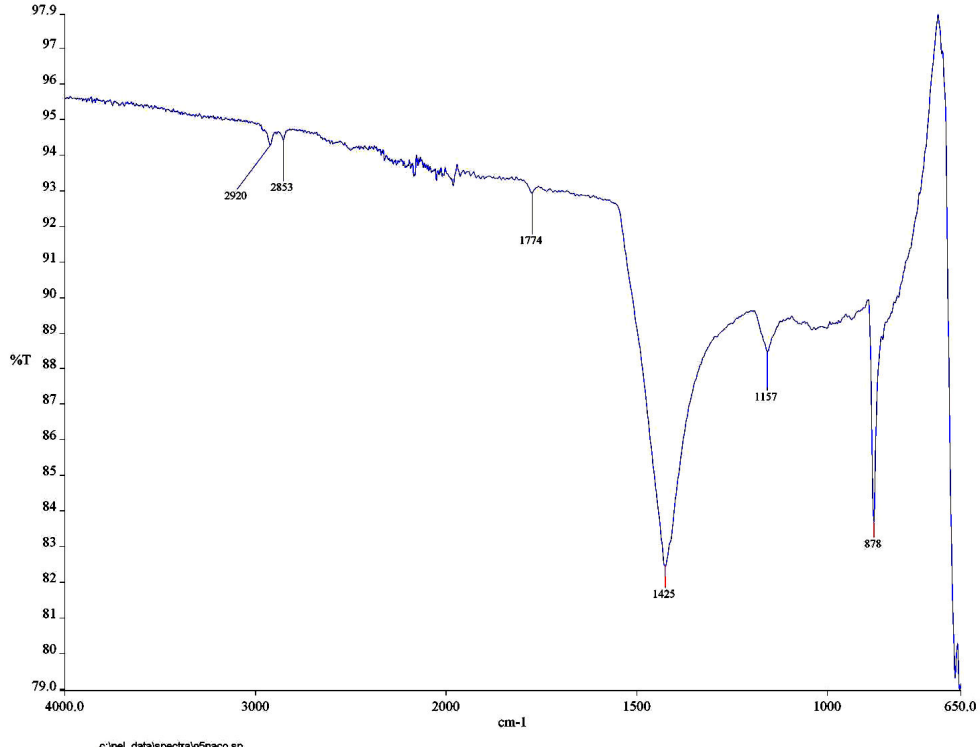
**Şekil-4.8: Bor katkılı  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4(1)$  nanoliflerinin FTIR analizi**



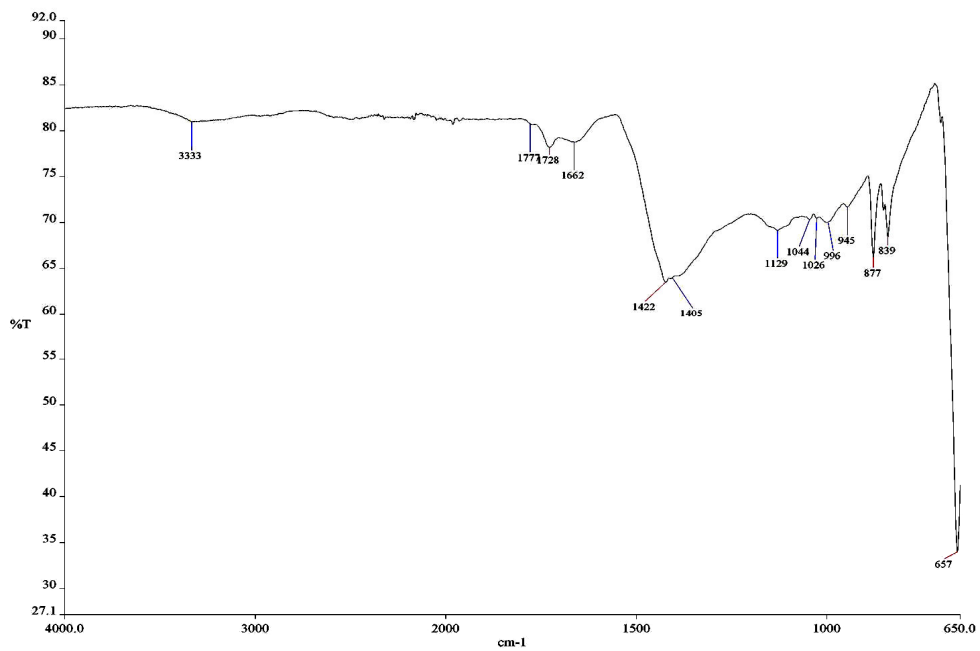
Şekil 4.7 ve 4.8’ de bor katkısız ve bor katkılı nanoliflerin FTIR analiz sonuçları verilmektedir. Şekil 4.7’ de görülen  $1417\text{ cm}^{-1}$  ve Şekil 4.8’ de görülen  $1418\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  bükülme titreşim bandı) ve Şekil 4.7’ de görülen  $841\text{ cm}^{-1}$  ve Şekil 4.8’ de görülen  $837\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  gerilme titreşim bandı) dalga boyu değerleri PVA’ nın karakteristik pikleridir. Ayrıca Şekil 4.7’ de görülen  $1417$ ,  $1337$ ,  $1090$  ve  $841\text{ cm}^{-1}$ ; Şekil 4.8’ de görülen  $1418$ ,  $1336$ ,  $1090$  ve  $837\text{ cm}^{-1}$  dalga boyuna karşılık gelen pikler ise sırasıyla  $\nu\text{C-H}$ ,  $\nu\text{C-C}$ ,  $\nu\text{C-O}$ , ve  $\nu\text{O-H}$  gerilme titreşim bandı değerleridir.

#### 4.6.2 PVA/ $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ - PVA/B Katkı- $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (1)- PVA/B Katkı- $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (2) Fiberlerinin Yanmış Formlarının FTIR Analizleri

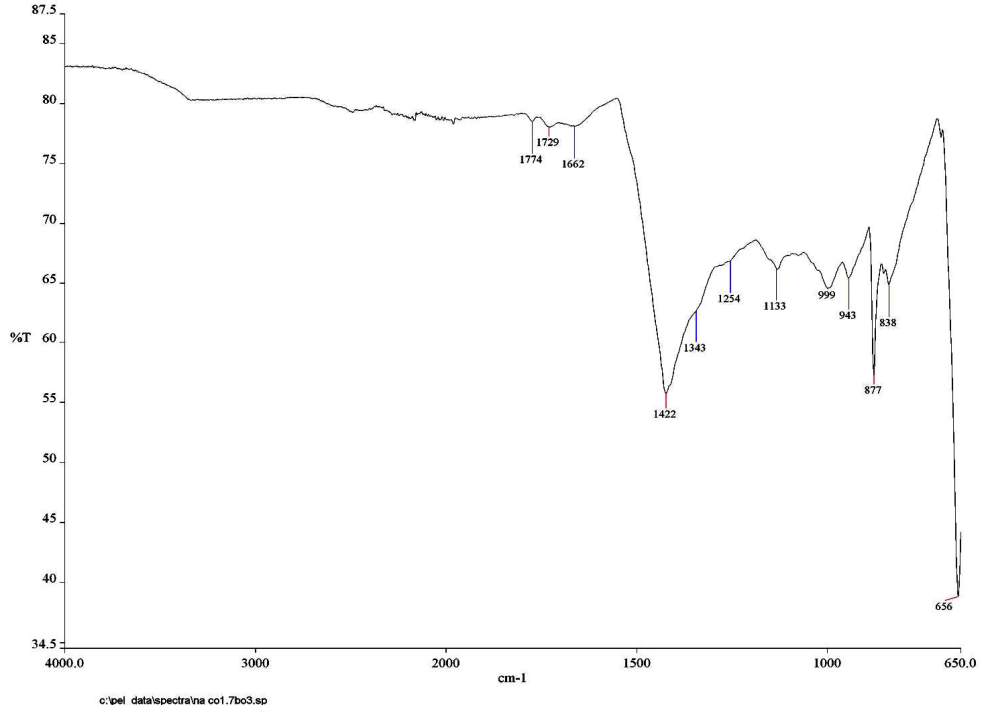
Şekil-4.9: Bor katkısız  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  nanoliflerinin yanmış formlarının FTIR analizi



Şekil-4.10: Bor katkıli  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (1) nanoliflerinin yanmış formlarının FTIR analizi



Şekil-4.11: Bor katkılı  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4(2)$  nanoliflerinin yanmış formlarının FTIR analizi



Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11' de bor katkısız ve bor katkılı nanoliflerin yanmış FTIR analiz sonuçları verilmektedir.

## Sonuç

Termoelektrik etkisi olan p-tipi kompozit madde PVA ve sodyum-cobalt asetat kullanılarak elde edilmiştir.

Polimerik elektro eğirme metodu  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  gibi termoelektrik kompozit maddelerin sentezinde katkı oranlarının tutarlılığı açısından oldukça kullanışlıdır.

Üretim metodunun en büyük avantajı, kuru sodyum oksit ve kobalt oksit karışımıyla üretilen maddelere göre düşük sentez sıcaklığı, homojen kompozit morfolojisi ve kompozisyonun kontrollü olarak değiştirilmesine imkan vermesidir.

Bu çalışmada sodyum ve metal asetat nanofiberler elektro eğirme tekniği ile üretilmiş, ayrıca liflere literatürde ilk defa bor katkılanması başarıyla yapılmıştır. FTIR sonuçları literatür değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür (Zeng vd., 2004: 078, 1-8). SEM sonuçlarından nanoliflerin homojen bir membran oluşturduğu ve çaplarının da 1  $\mu\text{m}$  ile 200 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Kısıtlı sayıda örnekle yaptığım deneyleri, aynı konu üzerinde daha fazla örnekle ve daha yüksek sıcaklıklarda çalışılması fayda sağlayacaktır.

**Kaynakça**

- Baumgarten, P.K., (1971). *Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibres*. J. Colloid Interface Sci., 36, 71-79.
- Chen, X. L., Lan, Y. C., Li, J. Y., Cao, Y. G., and He, M., (2001). *Radial Growth Dynamics of Nanowires*, Journal of Crystal Growth, 222, 586-590.
- Chun, I., (2005). *Finer Fibers Spun By Electrospinning Process From Polymer Solutions and Polymer Melts in Air Vacuum: Characterization of Structure and Morphology on Electrospun Fibers and Developing a New Process Model*, PhD Thesis, The Graduate Faculty of the University of Akron.
- Decker, B.F., and Kasper, J.S., (1959). *The Crystal Structure of a Simple Rhombohedral Form of Boron*. Acta Cryst. 12, 503.
- DPT, (2001). *Bor Tuzları – Trona – Kaya Tuzu – Sodyum Sülfat – Stronsiyum*. Çalışma Grubu Raporu, Cilt 11, Ankara.
- Ferg, E.; Gummow, R. J.; de Kock, A.; Thackeray, M. M., (2002). *J. Electrochem. Soc.*, 141, L147-L150.
- Fong, H., Chun, I. And Reneker, D.H, (1999). *Beaded Nanofibers During Electrospinning*. Polymer, 40, 4585-4592.
- Formhals, A., (1934). *Process and Apparatus for preparing Artificial Threads*, U.S. Patent 1,975,504.
- Hartgerink, J. D., Beniash, E., Stupp, S. I., (2001). *Self-Assembly and Mineralization of Peptide-Amphiphile Nanofibers*, Science, 204, 1684-1687.

- Hoard, J. L., Newkirk, A. E., (1960). *An analysis of polymorphism in boron based upon X-ray diffraction results*, J. American Chemical Society, 82: 70-76.
- Hughes, R. E., Kennard, C. H. L., Sullenger, D. B., Weakliem, H. A., Sands, D. E., Hoard, J. E., (1963). *The structure of  $\beta$ -rhombohedral boron*, J. American Chemical Society, 85: 361-362.
- Kamimura, K., Yoshimura, T., Nagaoka, T., M., Onuma, Y., and Makimura, M., (2000). *Preparation and Thermoelectric Property of Boron Thin Film*. Journal of Solid State Chemistry, 154, 153-156.
- Kılıç, A. M., (2004). *Bor Madeninin Türkiye açısından önemi ve gelecekteki yeri*, II. Uluslar arası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 34.
- Kataphinan, W., (2004). *Electrospinning and Potential Applications*, PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- Lam, H. L., (2004). *Electrospinning of Single Wall Carbon Nanotube Reinforced Aligned Fibrils and Yarns*, PhD Thesis, The Faculty Of Drexel University.
- Langrenaudie, J., (1953). *Semiconducting properties of boron*, J. Chimie Phys., 50: 629-633.
- Larrondo, L., and Manley, J., (1981). *Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. I. Experimental Observation on Fiber Formation and Properties*. Journal of Polymer Science; Polymer Physics Edition, 19, 909-920.
- Liu, B., and Zeng, H. C., (2003). *Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm*. J. Am. Chem. Soc., 125, 4430-4431.



- Ma, P. X., and Zhang, R. Y., (July 1999). *Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix*, Journal of Biomedical Materials Research, vol. 46, pp. 60–72.
- Marginean, I., Parvin, L., Heffernan, L. And Vertes, A., (2004). *Flexing the Electrified Meniscus: The Birt of a Jet in Electrosprays*, Analytical Chemistry, 76, 14, 4202-4207.
- Moel, K., Alberda van Ekkenstein, G. O. R., Nijland, H., Polushkin, E., and ten Brinke, G., (2001). *Polymeric Nanofibers Prepared from Self-Organized Supramolecules*, Chem. Mater., 13, 4580-4583.
- Newkirk, A. E., (1964). *Elementel boron, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*, Interscience Publishers (John Wiley), New York, 257.
- Ohta, H. I., Hirano, M., Nakahara, K., Maruta, H., Tanabe, T., Kamiya, M., Kamiya, T., and Hosono, H., (2003). *Fabrication and photo-respanse of ph-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO*, Apply. Pyhs. Lett., 83 (5) 1029-1030.
- Ondarcuhu, T., and Joachim, C., (Apr 1998). *Drawing a single nanofibre over hundreds of microns*, Europhysics Letters, vol. 42, pp. 215–220.
- Patil, P. S., and Kadam, L. D., (2002). *Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films*, Applied Surface, Science, 199, 211-221.
- Patnaik, P., (2002). *Handbook of Inorganic Chemicals*. Mc Graw-Hill, New York, 122.
- Rangkupan, R., (2002). *Electrospinning Process of Polymer Melts*, PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The Universty Of Akron.

- Reneker, D.H., and Chun, I., (1996). *Nanometre Diameter Fibres of Polymer, Produced by Electrospinning*. *Nanotechnology*, 7, 216-223.
- Reneker, D. H., Yarin, A. L., Koombhongse, S. and Fong, H., (2000). *Bending instability of electrical charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning* *Journal of Applied Physics*, 87-9, 4531-4547.
- Sales, B. (1998)., *Novel of Thermoelectric Materials*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Sanders, E. H., (2005). *Electrostatic Processing of Polymers and Polymer Composites*, PhD Thesis, Virginia Commonwealth University.
- Suga, K., Koshizaki, N., Yasumoto, K., Smela, E., (1993). *Gas-sensing characteristics of zing oxide-nickel, monoxide junction structures whit intervening ultrathin silica layer*. *Sens. Act. B*, 13-14, 598-599.
- Yan, H., Huang, M. H., Mao, S., Feick, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., and Yang, P., (2001). *Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers*, *Science*, 292, 1897.
- Yang F., Murugan R., Wang S., and Ramakrishna S., (2005). *Electrospinning of nano/micro scale poly (L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering*. *Biomaterials*, 26, 2603-2610.
- Zeng, J., Hou, H., Wendorff, J.H., and Greiner, A., (2004). *Electrospun poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) fibres with excellent waterstability*, *e-Polymer*, 078, 1-8.

**ÖZGEÇMİŞ****KİŞİSEL BİLGİLER**

**Adı Soyadı** : Safiye ZENGER  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : İstanbul 16. 07. 1983  
**Telefon** : 0 506 366 07 33  
**Faks** :  
**e-mail** : safiyemuratzenger@hotmail.com

**EĞİTİM**

<b>Derece</b>	<b>Adı, İlçe, İl</b>	<b>Bitirme Yılı</b>
Lise	: Selçuklu Endüstri Meslek Lisesi, Selçuklu, <b>KONYA</b>	<b>2001</b>
Üniversite	: <b>Selçuk Üniversitesi, Meram, KONYA</b>	<b>2006</b>
Yüksek Lisans	: <b>Selçuk Üniversitesi, Meram, KONYA</b>	
Doktora	:	

**İŞ DENEYİMLERİ**

<b>Yıl</b>	<b>Kurum</b>	<b>Görevi</b>
2009-2011	Formkampüs Derşhanesi	Kimya Öğretmeni

Safiye ZENGER

TERMO ELEKTRİK NANO  
KRİSTAL KOMPOZİT SERAMİK  
MALZEMELERİN ELDESİ VE  
KARAKTERİZASYONU

Yüksek Lisans 2011  
Tezi