T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR SÜLFÜR VE ÇİNKO SÜLFÜR KATKILI İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLERİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Elif ŞEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Doç. Dr. Volkan UĞRAŞKAN

İkinci Danışman

Doç. Dr. Birol IŞIK

Şubat, 2026

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR SÜLFÜR VE ÇİNKO SÜLFÜR KATKILI İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLERİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Elif ŞEN tarafından hazırlanan tez çalışması 09.02.2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Volkan UĞRAŞKAN Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Doç. Dr. Birol IŞIK Yıldız Teknik Üniversitesi İkinci Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Volkan UĞRAŞKAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Fatih ÇAKAR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Ayşegül Çiğdem ADIGÜZEL, Üye
Bursa Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Volkan UĞRAŞKAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Demir Sülfür Ve Çinko Sülfür Katkılı İletken Polimer Kompozitlerin Termoelektrik Özelliklerinin Araştırılması" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Elif ŞEN

İmza

Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FBA-2024-6110” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Anneannem Hanife ÖZENÇ'e

TEŞEKKÜR

Üniversite hayatım boyunca desteklerini asla esirgemeyen, her zaman sabır ve anlayışla yaklaşarak bana yol gösteren danışmanım Sayın Doç. Dr. Volkan UĞRAŞKAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam süresince değerli katkıları ve destekleri için eş danışmanım Sayın Doç. Dr. Birol IŞIK'a teşekkür ederim. Ayrıca bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yanımda olan ve desteğini içtenlikle hissettiren Sayın Prof. Dr. Özlem YAZICI hocama da teşekkür ederim.

Hayatım boyunca ellerinden gelenin fazlasını yaparak benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, sevgi ve emekleriyle bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan annem Nurgül ŞEN'e, babam Bahri ŞEN'e ve kardeşlerim Furkan, Beyza ve Şura'ya sonsuz teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, zorlandığım anlarda desteğiyle motivasyonumu artıran Orhan KABAK'a çok teşekkür ederim. Hayatımın farklı dönemlerinde kazandığım, varlıklarıyla hayatımı güzelleştiren ve her zaman olduğu gibi bu süreçte de bana moral olan canım arkadaşlarıma da ayrıca teşekkür ederim.

Elif ŞEN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xi
ÖZET xii
ABSTRACT xiv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3
2 YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI 4
2.1 Rüzgâr Enerjisi 5
2.2 Güneş Enerjisi 6
2.3 Jeotermal Enerji 8
2.4 Biyoenerji 9
3 TERMOELEKTRİK SİSTEMLER 11
3.1 Seebeck Etkisi 12
3.2 Peltier Etkisi 14
3.3 Thomson Etkisi 16
3.4 Termoelektrik Malzemeler 18
3.4.1 İnorganik Termoelektrik Malzemeler 20
3.4.2 İletken Polimer Esaslı Termoelektrik Malzemeler 21
4 METAL SÜLFÜRLER 24
4.1 Çinko Sülfür 25
4.2 Demir Sülfür 25
5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 27
5.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar 27

5.1.1 Kullanılan Kimyasallar 27

5.1.2 Kullanılan Cihazlar 27

5.2 Deneysel Yöntemler....29

5.2.1 Çinko Sülfür Sentezi 29

5.2.2 Polipirol Sentezi 30

5.2.3 Kompozitlerin Hazırlanması 30

6 SONUÇ 31

6.1 XRD Analizi Sonuçları....31

6.2 SEM Analizi Sonuçları....33

6.3 FTIR Analizi Sonuçları....35

6.4 UV-vis Analizi Sonuçları....37

6.5 Hall Analizi Sonuçları....39

6.6 TE Analiz Sonuçları....41

6.7 Genel Değerlendirme....45

KAYNAKÇA 47

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 58

SİMGE LİSTESİ

σ	Elektriksel iletkenlik
q	Elektrik yükü
T	Mutlak sıcaklık
ZT	Performans Katsayısı
S	Seebeck katsayısı
κ	Termal iletkenlik
μ	Yük taşıyıcı mobilitesi

KISALTMA LİSTESİ

FeS	Demir sülfür
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
PANI	Polianilin
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PF	Güç Faktörü
PPy	Polipirol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TE	Termoelektrik
UV-Vis	Ultraviyole - Görünür Bölge
ZnS	Çinko sülfür
XRD	X-ışını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Yatay eksenli rüzgâr türbini çiftliği **6**
Şekil 2.2 Fotovaltaik hücrenin çalışma prensibi **7**
Şekil 2.3 Güneşten sıcak su eldesi **8**
Şekil 2.4 İdeal bir jeotermal enerji sistemi örneği **9**
Şekil 2.5 Biyokütlenin biyogazlara termokimyasal dönüşüm süreci **10**
Şekil 3.1 Termoelektrik etki diyagramları **12**
Şekil 3.2 Sıcak taraftan soğuk tarafa hareket eden yük taşıyıcıları ile meydana gelen Seebeck etkisi ve oluşan voltaj **13**
Şekil 3.3 İki malzemenin arasındaki gerilimden dolayı oluşan sıcaklık farkı **15**
Şekil 3.4 Thomson etkisinde ısı soğurma **18**
Şekil 5.1 THERMO Nicolet Is 10 FTIR-ATR spektrofotometre **29**
Şekil 5.2 SHIMADZU UV2600 UV-vis. spektrofotometre **29**
Şekil 5.3 Entek FPP 470 dört nokta probu **30**
Şekil 5.4 Entek Seebeck katsayısı ölçüm cihazı **30**
Şekil 6.1 ZnS ve FeS' e ait XRD spektrumları **32**
Şekil 6.2 Saf PPy, PPy/ZnS ve PPy/FeS' e ait XRD spektrumları **34**
Şekil 6.3 ZnS (a) ve FeS' e (b) ait SEM görüntüleri **35**
Şekil 6.4 PPy/ZnS (a) ve PPy/FeS (b) kompozitlere ait SEM görüntüleri **36**
Şekil 6.5 ZnS ve FeS' e ait FTIR spektrumları **37**
Şekil 6.6 Saf PPy, PPy/ZnS ve PPy/FeS kompozitlere ait FTIR spektrumları **38**
Şekil 6.7 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait UV-vis spektrumları **39**
Şekil 6.8 Saf PPy ve PPy/FeS kompozitlere ait UV-vis spektrumları **40**
Şekil 6.9 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait n, μ ve σ verileri **41**
Şekil 6.10 Saf PPy ve PPy/FeS kompozitlere ait n, μ ve σ verileri **42**
Şekil 6.11 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri **43**
Şekil 6.12 Saf PPy ve PPy/FeS kompozitlere ait Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri **45**

TABLO LİSTESİ

Tablo 5.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar **.....27**

Tablo 6.1 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait n, μ ve σ verileri **.....39**

Tablo 6.2 Saf PPy ve PPy/FeS kompozitlere ait n, μ ve σ verileri**.....40**

Tablo 6.3 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri **.....42**

Tablo 6.4 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri**……..…….43**

Tablo 6.5 PPy/ZnS ve PPy/FeS kompozitleri ile daha önce bildirilen PPy hibrit kompozitlerin TE performansı karşılaştırması**……...……....45**

ÖZET

Demir Sülfür ve Çinko Sülfür Katkılı İletken Polimer Kompozitlerin Termoelektrik Özelliklerinin Araştırılması

Elif ŞEN

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Volkan UĞRAŞKAN

İkinci Danışman: Doç. Dr. Birol IŞIK

Termoelektrik (TE) sistemler, ısıyı doğrudan elektrik enerjisine çevirme yetenekleri sayesinde, katı hal enerji dönüştürücüleri arasında oldukça umut verici bir grup olarak değerlendirilmektedir. Polimer esaslı TE malzemeler; doğal olarak düşük ısı iletkenlikleri, özelleştirilebilir moleküler yapıları, mekanik esneklikleri, çevresel dayanıklılıkları ve düşük toksisiteleri ile geleneksel inorganik esaslı TE malzemelerden önemli ölçüde farklıdır. Polianilin (PANI), polipirol (PPy) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) vb. iletken polimerler, organik TE malzemeler olarak en çok araştırılan malzemeler arasında yer almaktadır.

Bu polimerler arasında, PPy; üst düzey kimyasal ve termal stabilitesi, uygun maliyeti, kolay üretim süreci ve görece yüksek Seebeck katsayısı ile TE uygulamalar için avantaj sağlamaktadır. Ancak, organik sistemlerdeki elektriksel iletkenlik ile Seebeck katsayısı arasındaki ters orantılı ilişki ve saf PPy'nin ortalama düzeyde elektriksel iletkenliği, PPy' nin TE performansı üzerinde sınırlayıcı etkiler yaratmaktadır. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için kimyasal doping ve organik-inorganik hibrit kompozitlerin geliştirilmesi, iletken polimerlerin

elektronik yapısını değiştirmek ve yük taşıyıcılarının iletimini artırmak için uygulanan iki yöntemdir.

Bu tez çalışmasında, demir sülfür (FeS) ve çinko sülfür (ZnS) katkılandırmasının PPy' nin TE özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Metal sülfürler; dünya üzerindeki bol kaynakları, düşük toksisiteleri ve iyi elektriksel iletkenlik ile termal iletkenlik özellikleri nedeniyle inorganik dolgu maddeleri olarak tercih edilmiştir. Polimer matrisinin TE performansı üzerindeki metal sülfür eklemesinin etkisini değerlendirmek için, değişik katkı içeriklerine (ağırlıkça %1, %3, %5, %7 ve %10) sahip PPy/FeS ve PPy/ZnS kompozitleri hazırlanmıştır.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde FeS ve ZnS ilavesinin, saf PPy'ye kıyasla TE performansta belirgin bir iyileşmeye yol açtığı gözlenmiştir. Saf PPy'nin güç faktörü değeri 0,4 μW/mK² olarak elde edilmiştir. FeS katkılandırması ile güç faktörü 120,6 μW/mK² değerine ulaşırken, ZnS ile katkılandırılmış kompozitlerde en yüksek güç faktörü değeri 167,7 μW/mK² olarak elde edilmiştir.

Sonuç olarak, FeS ve ZnS ile katkılandırılmış PPy hibrit kompozitlerin, atık ısı geri kazanımı ve oda sıcaklığında çalışabilen, düşük maliyetli ve ayarlanabilir TE malzemeler olarak potansiyel gösterdikleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Termoelektrik malzemeler, polipirol, demir sülfür, çinko sülfür, hibrit kompozitler

ABSTRACT

Investigation of Thermoelectric Properties of Iron Sulfide and Zinc Sulfide-Filled Conductive Polymer Composites

Elif ŞEN

Department of Chemistry
Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Volkan UĞRAŞKAN
Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Birol IŞIK

Thermoelectric (TE) systems are considered a highly promising group among solid-state energy converters due to their ability to convert heat directly into electrical energy. Polymer-based thermoelectric materials differ significantly from traditional inorganic-based TE materials in their inherently low thermal conductivity, customizable molecular structures, mechanical flexibility, environmental resistance, and low toxicity. Conductive polymers such as polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy), and poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) are among the most researched organic TE materials.

Among these polymers, PPy offers advantages for thermoelectric applications due to its high chemical and thermal stability, cost-effectiveness, easy production process, and relatively high Seebeck coefficient. However, the inverse relationship between electrical conductivity and the Seebeck coefficient in organic systems, and the average electrical conductivity of pure PPy, create limiting effects on PPy's TE performance. To overcome these limitations, chemical doping and the development of organic-inorganic hybrid composites are two methods applied to modify the

electronic structure of conductive polymers and enhance the conduction of charge carriers.

In this thesis study, the effect of iron sulfide (FeS) and zinc sulfide (ZnS) doping on the TE properties of PPy was investigated. Metal sulfides are preferred as inorganic fillers due to their abundant resources worldwide, low toxicity, and good electrical and thermal conductivity properties. To evaluate the effect of metal sulfide addition on the TE performance of the polymer matrix, PPy/FeS and PPy/ZnS composites with different dopant contents (1%, 3%, 5%, 7%, and 10% by weight) were prepared.

When the obtained results were evaluated, it was observed that the addition of FeS and ZnS led to a significant improvement in TE performance compared to pure PPy. The power factor value of pure PPy was obtained as 0.4 $\mu W/mK^2$. While the power factor reached 120.6 $\mu W/mK^2$ with FeS addition, the highest power factor value of 167.7 $\mu W/mK^2$ was obtained in the ZnS-filled composites.

In conclusion, it has been determined that PPy hybrid composites doped with FeS and ZnS show potential as low-cost and tunable TE materials that can be used for waste heat recovery and at room temperature.

Keywords: Thermoelectric materials, polypyrrole, iron sulfide, zinc sulfide, hybrid composites

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

TE enerji dönüşümü, atık ısının elektrik enerjisine veya elektrik enerjisinin termal enerjiye doğrudan dönüştürülmesini sağlayarak enerji hasadı, soğutma ve sıcaklık kontrolü için katı hal çözümü sunmaları nedeniyle son yıllarda önemli ilgi görmüştür. İletken bir polimer olan PPy; düşük termal iletkenlik, mekanik esneklik ve sentez kolaylığı gibi benzersiz avantajlara sahip önde gelen bir iletken polimerdir. Bununla birlikte, nispeten düşük Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenliği, genel TE verimliliğini sınırlamaktadır.

Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, özellikle metal sülfürler ve karbon esaslı nanoyapılar olmak üzere inorganik dolgu maddelerinin eklenmesi yaygın bir strateji haline gelmiştir. İnorganik katkı ile polimer matrisi arasındaki etkileşim, kompozit malzemenin nihai özelliklerini belirlemede çok önemli bir rol oynamaktadır.

İnorganik dolgu maddelerinin PPy esaslı kompozitlerin TE performansını artırmadaki etkinliği, farklı türlerde nanomalzemeler kullanılarak gösterilmiştir. Öztürk vd., titanyum karbür (TiC) dolgu maddesinin PPy hibrit kompozitlerin TE özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. TiC nanopartikülleri ile PPy matrisi elektriksel iletkenliğin TiC miktarının artmasıyla doğru orantılı olarak önemli ölçüde arttığını ve saf PPy'ye kıyasla güç faktöründe önemli bir iyileşmeye yol açtığını rapor etmişlerdir [1].

Li vd., Cu_2SnS_3'ün PPy'ye dahil edilmesinin, arayüzey enerji filtreleme etkileri yoluyla TE performansta güçlü bir iyileşmeye yol açtığını rapor etmişlerdir. Cu_2SnS_3 ile katkılandırılmış PPy kompozitlerin saf PPy'ye göre 8,5 kat daha yüksek bir boyutsuz performans katsayısı (ZT) değerine sahip olduğu rapor edilmiştir [2].

Polimer-inorganik hibrit TE'lerin temel avantajı, Du vd., tarafından bildirilmiştir. İlgili çalışmada inorganik nanodoldurucuların yüksek hareketliliğe sahip yük taşıma kanalları oluşturduğu, polimer matrisin ise düşük termal iletkenliği koruduğu gösterilmiştir. Elektriksel ve termal taşımanın bu şekilde ayrıştırılması, kompozit sistemlerde TE performans katsayısını artırmak için gereklidir [3].

İnorganik katkı maddeleri sınıfında, metal sülfürler; bol miktarda bulunmaları, yarı iletken özellikleri, düşük toksikliğe sahip olmaları ve doğal düşük kafes termal iletkenlikleri sayesinde ilgi çekici malzemeler olarak ön plana çıkmıştır. Shimose vd., Cu_2S–ZnS Janus nanopartiküllerinin, nano ölçekli arayüzler boyunca taşıyıcı taşınımını iyileştirerek TE performansı önemli ölçüde artıran hetero bağlantılar oluşturduğunu göstermiştir. ZnS bazlı hibrit yapıların TE malzeme olarak sürdürülebilir bir alternatif sağlayabileceğini rapor etmişlerdir [4].

Yukarıda belirtilen çalışmalar, performans iyileştirmelerinin öncelikle arayüz tarafından yönetilen yük iletimi ve enerji filtrelemesine ek olarak iyileştirilmiş elektriksel yollarla bağlantılı olduğu, ayarlanabilir hibrit TE malzemeler olarak ZnS ve FeS nanopartikülleri ile katkılandırılmış PPy'yi incelemek için literatür temelini sağlamaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, inorganik yapılı yarı iletken bileşikler olan FeS ve ZnS kullanılarak, iletken bir polimer olan PPy' nin TE özelliklerini arttırmaktır. FeS ve ZnS' nin etkilerini tam olarak incelemek amacı ile kütlece farklı oranlarda katkı içeren PPy esaslı kompozitler hazırlanmıştır. Tez çalışması ayrıca, yarı iletken metal sülfür nanopartiküllerini iletken bir polimer matrisine entegre ederek, organik-inorganik arayüz etkileşimlerinin genel TE performansı nasıl etkilediğini aydınlatmayı amaçlamaktadır.

Özellikle, bu çalışma, farklı katkı maddesi içeriklerine sahip PPy/FeS ve PPy/ZnS kompozitlerini sistematik bir şekilde sentezlemeyi ve elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayıları ve TE güç faktörlerini değerlendirerek analiz etmeyi amaçlamaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma, düşük sıcaklıklarda atık ısı geri kazanımı ve esnek enerji dönüşüm uygulamaları için uygun, düşük maliyetli, çevre dostu ve ayarlanabilir

polimer-metal sülfür TE malzemelerin tasarımı için bilimsel bir temel oluşturmayı hedeflemektedir.

1.3 Hipotez

Literatürde, iletken polimerlerin yarı iletken inorganik bileşenlerle katkılandırılmasının, yük taşıyıcı hareketini ve fonon saçılma süreçlerini değiştirerek TE performansı artırdığı görülmüştür. Bu temel üzerine, FeS ve ZnS gibi metal sülfür bileşikleri ile katkılandırılmış PPy esaslı hibrit kompozitlerin, saf PPy'ye göre daha üstün TE özelliklere sahip olacağı öngörülmüştür.

Ayrıca, polimer-inorganik kompozitlerin tasarımında en önemli unsurlardan biri, dolgu elemanı ile polimer matrisinin arayüz uyumudur. PPy zincirleri ile FeS ve ZnS nanopartiküllerinin yüzeyleri arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimin, organik-inorganik sınırda yük transferini ve enerji filtrelemesini kolaylaştırması beklenmiştir. Bu bağlantının, elektriksel iletkenliği korurken ya da geliştirirken Seebeck katsayısını artırması ve böylece kompozitlerin TE güç faktörünü yükseltmesi öngörülmüştür.

Dolayısıyla, optimize edilmiş FeS–PPy ve ZnS–PPy hibrit sistemlerinin, arayüzey elektronik yapı değişikliklerinden ve kompozit yapısındaki nano ölçekli fonon saçılma etkilerinden kaynaklanan sinerjik faydalar sayesinde artan TE verimlilik göstereceği düşünülmüştür.

2
YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI

Nüfusun artması, sanayinin gelişmesi ve teknolojik ilerlemeler, dünya genelinde enerji tüketimindeki hızlı artışı tetikleyerek klasik fosil yakıt temelli enerji sistemlerinin sürdürülebilirliği hakkında önemli kaygılar ortaya çıkarmıştır [5]. Fosil yakıtlar, kısıtlı kaynaklardır ve bunların yaygın kullanımı; sera gazı salınımları, hava kirliliği ve iklim değişikliği gibi büyük çevresel problemlere neden olmuştur [6]. Sonuç olarak, yenilenebilir enerji kaynakları, sürdürülebilir gelişim ve gelecekteki enerji güvenliğinin temininde önemli seçenekler olarak ön plana çıkmıştır [7]. Yenilenebilir enerji kaynakları, sürekli olarak doğa tarafından tedarik edilen süreçler olan güneş ışığı, rüzgâr, yer altı ısısı ve bitkisel atık gibi unsurlardan elde edilir [8]. Bu enerji kaynakları, elektrik üretimi, ısıtma, soğutma ve farklı endüstriyel kullanım alanlarında değerlendirilir. Karbon salınımlarının düşürülmesi, enerji tedarikinin çeşitlendirilmesi ve fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması gibi önemli faydalar sağlar [9]. Küresel ölçekte yenilenebilir enerji teknolojilerinin daha fazla tercih edilmesi, günümüz enerji altyapılarındaki önemlerinin yükseldiğini göstermektedir [10]. Çevreye sağladığı olumlu etkilerine karşın, yenilenebilir enerji kaynakları birçok teknik ve işletme sorunu ile de yüzleşmektedir [5]. Pek çok yenilenebilir enerji teknolojisi, enerji tedarikinin güvenliğini ve sürdürülebilirliğini etkileyebilecek dalgalanma ve kesinti ile tanımlanır [7]. Buna ilaveten, enerji dönüşüm verimliliği, yerel bağımlılık ve alt yapı ihtiyaçları gibi kısıtlamalar, yenilenebilir enerjinin mevcut enerji sistemlerine geniş çapta entegrasyonunu sınırlayabilir. Bu zorlukları aşmak, detaylı bir planlama, teknolojik yenilikler ve destekleyici politika düzenlemeleri gerektirir [6]. Genel hatlarıyla, yenilenebilir enerji kaynakları, enerji üretimiyle bağlantılı çevresel etkileri azaltmak ve sürdürülebilir enerji sistemlerine geçişi teşvik etmekte önemli bir işlev üstlenmektedir [9]. Yenilenebilir enerji sistemlerinin etkinliğini, güvenliğini ve maliyat açısından uygunluğunu artırmak ve gelecekteki enerji

sağlarındaki rolünü en üst seviyeye çıkarmak için sürekli bilimsel çalışma, yenilikçi çözümler ve stratejik enerji stratejileri geliştirmek gereklidir [8].

2.1 Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr enerjisi, en çok tercih edilen yenilenebilir enerji kaynaklarından birisidir ve rüzgâr türbinleri sayesinde hava kütlelerinin kinetik enerjisini rüzgâr türbinleri aracılığıyla mekanik ve elektrik enerjisine dönüştürerek elektrik üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır [6]. Rüzgâr, yüksek basınç bölgesinden düşük basınç alanlarına doğru hareket eden hava kütlesidir ve basınç farkı büyüdükçe rüzgârın gücü de artar. Bu hareket eden hava kütlelerinin enerji üretebilme kapasitesine ise rüzgâr enerjisi potansiyeli denir.

Rüzgâr enerjisi; düşük çevresel etkisi, sera gazı emisyonlarını azaltma potansiyeli ve su tüketiminin yok denecek kadar az olması nedeniyle çevre dostu enerji kaynaklarından biridir [11].

Ancak rüzgâr enerjisi sistemlerinin sadece yeterli rüzgâr potansiyeline sahip yerlerde inşa edilebilmesi ve başlangıç yatırım maliyetlerinin buna bağlı olarak yüksek oluşu, bu teknolojinin yaygınlaşmasını engelleyen ana etkenler arasında bulunmaktadır. Rüzgârın düzensiz ve değişken bir yapıya sahip olması, rüzgâr enerjisini elektrik üretiminde kesintili bir kaynak haline getirirken, bu durum enerji şebekesinin stabilitesini sağlamak için ek dengeleme sistemleri ve enerji depolama çözümleri kullanılmasını zorunlu hale getirmektedir [12]. Rüzgâr enerjisi kaynaklarının ne kadar kullanılabilir olduğu; coğrafi konum, hava akışı modelleri ve yerel arazi şartları gibi unsurlara büyük oranda bağlıdır ve bu faktörler rüzgâr hızının dağılımını ve dolayısıyla enerji üretim verimliliğini doğrudan etkiler. Karasal rüzgâr enerjisi sistemleri, daha düşük kurulum ve bakım maliyetleri dolayısıyla yaygın bir şekilde tercih edilirken, açık deniz rüzgâr santralleri daha yüksek ve istikrarlı rüzgâr hızlarından faydalanarak kapasite faktörlerini ve toplam enerji üretimlerini artırabilmektedir. Çevresel açıdan bakıldığında, rüzgâr enerjisi, işletme süresi boyunca fosil yakıt bazlı elektrik üretiminin yerine geçerek sera gazı emisyonlarının ve hava kirliliğinin azaltılmasına önemli bir katkı sağlamaktadır. Bununla birlikte, rüzgâr enerjisi üretiminin doğası gereği değişken ve bulunduğu yere bağlı olması, şebeke entegrasyonu, güç güvenilirliği ve enerji sistemi planlaması açısından bazı teknik zorluklar ortaya çıkarmaktadır [11], [5] [9].



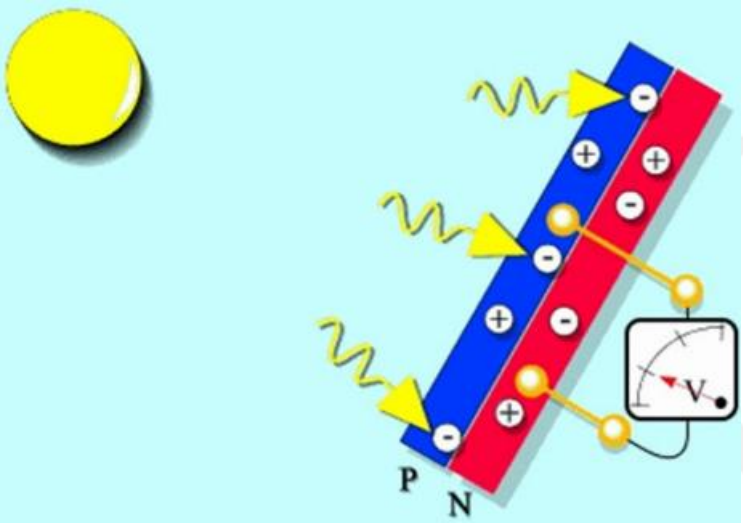
Şekil 2.1 Yatay eksenli rüzgâr türbini çiftliği [13]

2.2 Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi, en mühim yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer almakta ve çeşitli alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmakta, dünya genelinde önemli bir araştırma konusunda ilgi görmektedir. Güneş enerjisi, güneşten gelen ışınlardan elde edilir ve dünya çapında elektrik ve ısı üretimi için en bol bulunan yenilenebilir kaynaklardan birisidir. Güneşten sağlanan enerji, yalnızca elektrik üretimiyle sınırlı kalmayıp, kurutma, soğutma, alan ısıtma, evlerde sıcak su sağlama ve buhar üretimi gibi birçok termal uygulama için de kullanılabilir [14]. Güneş enerjisi teknolojileri, öncelikle güneş ışığını yarı iletken bileşenler kullanarak doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik (PV) sistemler ile güneş sıcaklığını elektrik üretimi ve ısıtma amacıyla kullanan güneş termal sistemleri olarak ayrılır. Son yıllarda, fotovoltaik sistemlerin kullanımı, güneş ışığını yüksek güvenilirlikle doğrudan elektriğe dönüştürme yetenekleri nedeniyle hızla artış göstermiştir. Fotovoltaik teknolojiler, yüksek modüler yapı ve ölçeklenebilirlik ile tanınmakta olup, küçük konut kurulumlarından farklı iklimlerde yapılan büyük güneş enerjisi santrallerine kadar geniş bir alanda yayılmasını olanaklı kılmaktadır. Malzemeler, cihaz tasarımı ve üretim süreçlerinde kaydedilen önemli teknolojik ilerlemeler, güneş enerjisi sistemlerinin verimliliğinde dikkate değer artışlar ve genel maliyetlerde önemli düşüşler sağlamıştır. Ancak, günlük ve mevsimsel değişikliklerden kaynaklanan güneş radyasyonunun dalgalı doğası, sürekli enerji

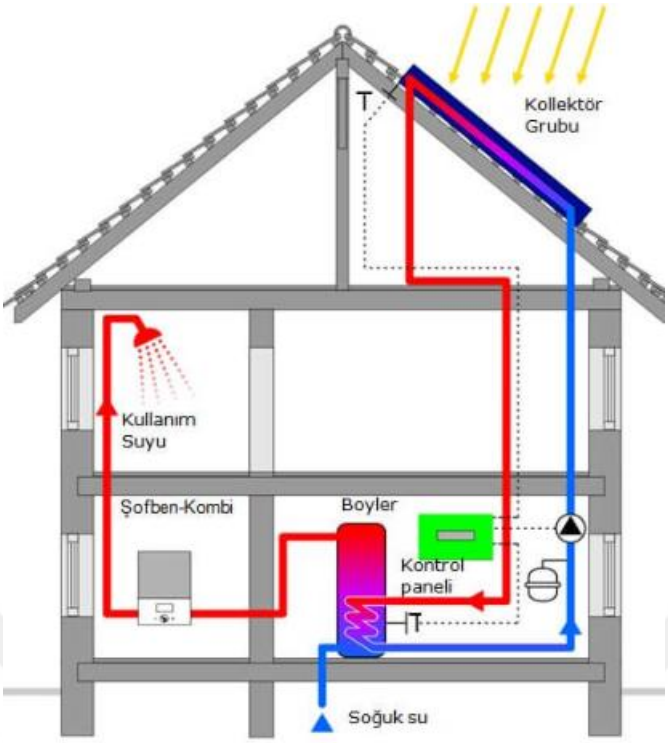
sağlama ve geniş ölçekli şebeke entegrasyonu açısından bazı zorluklar ortaya çıkarmaktadır [8], [6].

Fotovoltaik ve güneş termal sistemler, güneş ışığını elektrik ve sıcaklık elde etmek amacıyla değerlendirmenin iki temel yolunu oluşturur. Şekil 2.2, bir fotovoltaik (PV) hücrenin, yarı iletken p-n birleşiminde ortaya çıkan fotovoltaik etkiye dayalı olarak nasıl çalıştığını göstermektedir. Bu süreç, hareketli parçalar olmaksızın güneş ışınlarını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür ve fotovoltaik sistemlerin güvenilir ve yaygın bir şekilde kullanılabilir olmasını sağlar.



Şekil 2.2 Fotovaltaik hücrenin çalışma prensibi [15]

Fotovoltaik sistemlerden farklı olarak, güneş termal teknolojileri güneş ışığını esasen ısı elde etmek için kullanır. Şekil 2.3. Güneş enerjisiyle çalışan su ısıtma sisteminin şematik taslağı; güneş ışığının kolektör tarafından emilimini ve sıcak havanın evde sıcak su sağlamak için depolama tankına aktarımını göstermektedir. Güneş enerjisiyle çalışan termal sistemler, basit yapı tasarımları, düşük ve orta sıcaklık uygulamalarındaki yüksek verimlilikleri ve geleneksel enerji kullanımını azaltma konusunda sağladıkları katkılar nedeniyle hem konutlarda hem de ticari binalarda yaygın şekilde tercih edilmektedir [16], [17].



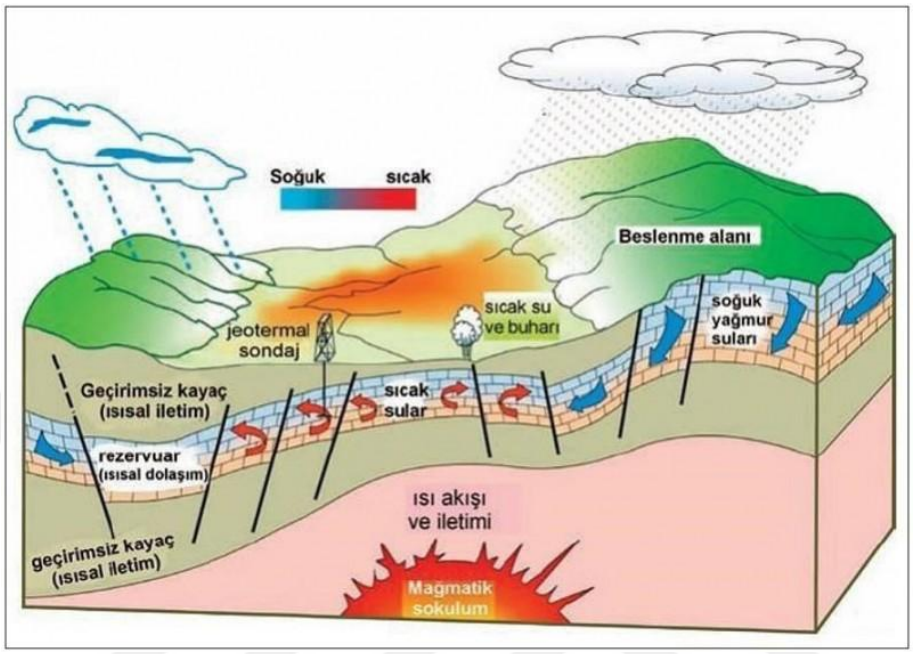
Şekil 2.3 Güneşten sıcak su eldesi [18]

2.3 Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji doğal bir enerji türüdür. Yenilenebilen bu enerjinin oluşumunda kullanılan ısı kaynağı yer kabuğunun derinliklerindeki magmadır. Yerkabuğunun iç kısmına doğru yerin sıcaklığı artar. Yer kabuğunun derinliklerinde bulunan ısı enerjisi yüklü yağmur sularının sondajla yeryüzüne çıkarılarak insanlara yararlı bir duruma getirilmesine jeotermal enerjiyi ortaya çıkarır [19].

Jeotermal enerji, çoğunlukla yağmur suyunun yeraltında birikmesiyle oluşan ısı taşıyan sıvıların sondaj işlemleri ile çıkarılması yoluyla elde edilmektedir. Bu tür ısı enerjisi, elektrik üretimi ve doğrudan ısıtma uygulamaları için kullanılabilir. Rüzgâr ve güneş enerjisi ile karşılaştırıldığında, jeotermal enerji sürekli ve kararlı bir enerji kaynağı sunar, bu da onu önemli bir temel yük yenilenebilir enerji kaynağı haline getirir [20]. Elektrik üretiminde, jeotermal kaynaklar genellikle hidrotermal rezervuarlar veya geleneksel termodinamik döngüler ile çalışan gelişmiş sistemleri içerir. Son yıllarda yapılan araştırmalar, düşük sıcaklıktaki jeotermal sıvılardan elektrik elde etmeyi sağlayan çift flaş sistemleri ve ikili çevrim teknolojileri de dahil olmak üzere, jeotermal enerji üretiminin etkili hale getirilmesine ağırlık vermiştir. Fosil yakıt odaklı enerji sistemlerine göre, jeotermal enerji genellikle sera gazı

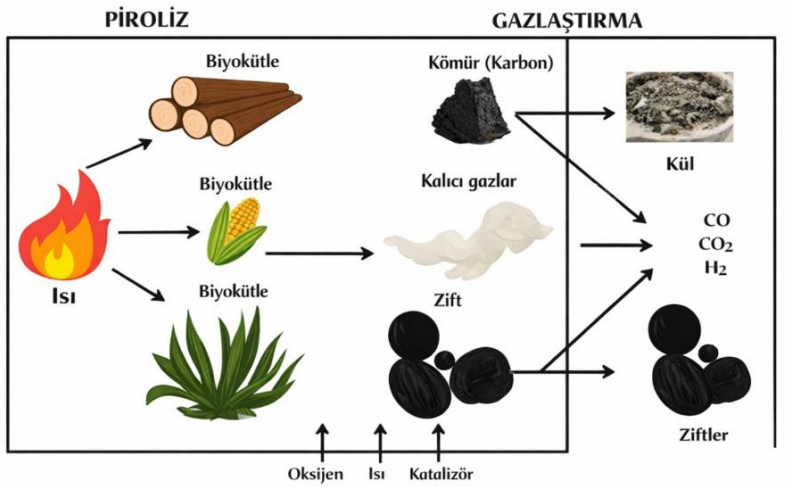
emisyonlarını daha düşük seviyede tutar ve çevresel etkisi daha az olmaktadır. Ancak jeotermal enerjinin kullanım potansiyeli, jeolojik sınırlamalar ve yüksek başlangıç maliyetleri nedeniyle kısıtlı kalmakta, bu da yalnızca uygun yer altı koşullarına sahip alanlarla sınırlı olmasına yol açmaktadır [7][6]; [21][22].



Şekil 2.4 İdeal bir jeotermal enerji sistemi örneği [23]

2.4 Biyoenerji

Biyoenerji, tarımsal atıklar, orman yan ürünleri, organik atıklar ve özel olarak yetiştirilen enerji bitkileri gibi biyokütle kaynaklarıyla üretilir ve bunun yanı sıra elektrik, ısı ve biyoyakıt üretiminde kullanılabilir. Biyokütlenin dönüştürülmesinde, yanma ile gazlaştırma gibi termokimyasal işlemlerin yanı sıra anaerobik sindirim ve fermantasyon gibi biyokimyasal yöntemler de yer almaktadır [24]. Biyoenerji sistemlerinin en önemli faydalarından biri, enerji arzını kontrol etme ve iletme kapasiteleridir; bu durum, enerji arzında esneklik sağlar ve değişken yenilenebilir enerji kaynaklarını destekler [25]. Ayrıca, sürdürülebilir bir yönetim şekliyle biyoenerji kullanımının, atıkların yönetimi, kırsal alanların gelişimi ve kaynakların etkin kullanımını destekleyebileceği görülebilir. Fakat, arazi kullanımı, ham maddeye erişim ve yaşam döngüsüyle ilgili çevresel sorunlar, biyoenerji sistemlerinin uzun vadeli sürdürülebilirliğini sağlamak için titiz bir değerlendirme yapılmasını gerektirir [11]; [26][27].



Şekil 2.5 Biyokütlenin biyogazlara termokimyasal dönüşüm süreci [28]

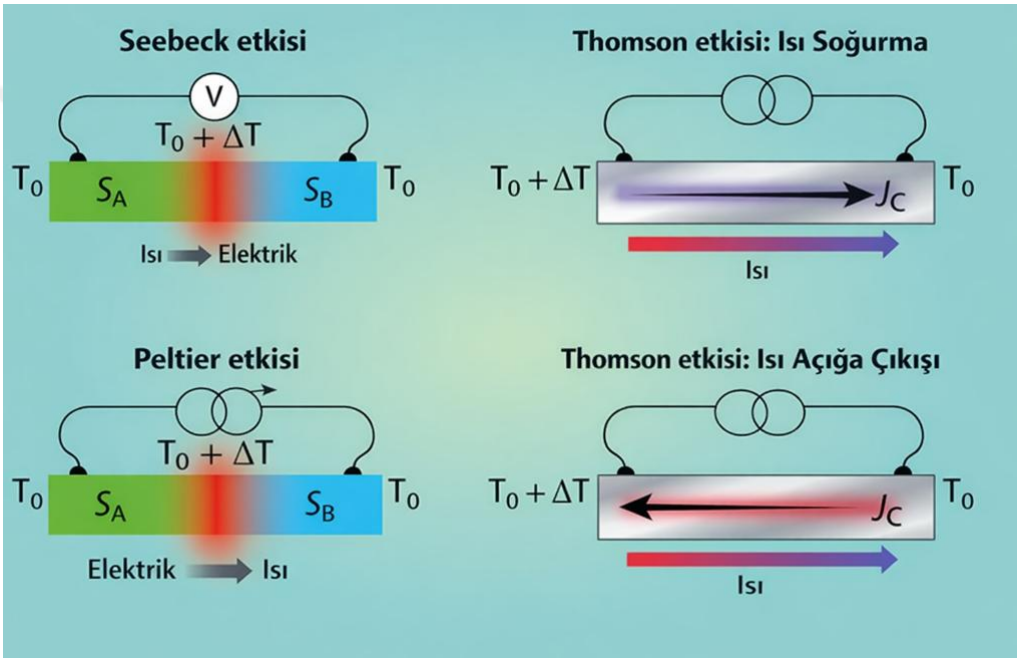
3
TERMOELEKTRİK SİSTEMLER

TE sistemler, çeşitli sıcaklık farklılıklarından yararlanarak doğrudan elektrik üretimi gerçekleştiren cihazlardır. Bu yapıların temeli, termal enerjiyi elektrik enerjisine ve elektrik enerjisini termal enerjiye dönüştüren enerji dönüşüm teknolojilerine dayanmaktadır. Hareketli parçaları olmaması, sessiz çalışmaları ve az bakım gerektirmeleri gibi özellikleri sayesinde son yıllarda önemli bir araştırma konusu haline gelmişlerdir [29]. TE sistemler, atık ısıyı doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilmekte ve aynı zamanda elektrik uygulanarak ısıtma veya soğutma amacıyla da kullanılabilmektedir. Bu çift yönlü çalışma prensibi sayesinde TE teknoloji, atık ısının geri kazanımında önemli bir alternatif oluşturmaktadır [30]; [31].

TE sistemlerin işleyişi, bir maddede sıcaklık farklılığı uygulandığında elektrik potansiyelinin oluşmasına bağlıdır; bu durum ısının doğrudan elektrik enerjisine dönüşmesini mümkün kılar. Ayrıca, TE cihazlar, bir elektrik akımının malzeme içinden geçmesiyle hem ısıtma hem de soğutma etkileri yaratabilir. Bu çift yönlü özellikleri sayesinde, TE sistemler enerji üretimi, soğutma, sıcaklık yönetimi ve enerji toplama gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadır [32]. Son yıllarda, enerji verimliliğine yönelik artan ilgi ve sanayi süreçleri, otomotiv sistemleri ile yenilenebilir enerji teknolojilerinde atık ısı geri kazanımına olan talep, TE sistemlere yönelimi artırmıştır. Geleneksel ve yenilenebilir enerji sistemlerinden elde edilen enerjinin büyük bir kısmı, kullanılmayan ısı şeklinde dağılmakta ve TE cihazlar, bu kaybolacak enerjiyi yararlı elektrik enerjisine çevirmek için umut verici bir çözüm sunmaktadır [33]. Avantajlarına rağmen, TE sistemlerin geniş kapsamda kullanımı, tarihsel olarak düşük dönüşüm verimliliği ve malzeme ile ilgili sorunlar yüzünden kısıtlı kalmıştır. Bu nedenle, iyileştirilmiş elektrik iletkenliği, optimize edilmiş Seebeck katsayısı ve düşürülmüş termal iletkenliğe sahip yenilikçi TE sistemlerin etkinliğini arttırmaya yönelik çalışmalar, malzeme bilimi ve kompozit

yapıların geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu çerçevede, iletken polimer esaslı TE kompozitler ile inorganik dolgu malzemeleri gibi alternatif malzeme sistemleri, daha düşük maliyetli, esnek ve çevreye duyarlı TE cihazların potansiyelleri sayesinde artan bir dikkat çekmektedir [34].

TE enerji dönüşümü esas olarak Seebeck, Peltier ve Thomson etkilerine dayanmaktadır. Bu etkiler, uygun TE bileşenlerin kullanımı sayesinde sıcaklık farklılıklarının elektrik gerilimine dönüştürülmesini mümkün kılmaktadır. TE mekanizmanın tam olarak anlaşılabilmesi için önce bu üç temel etkinin incelenmesi gerekmektedir.

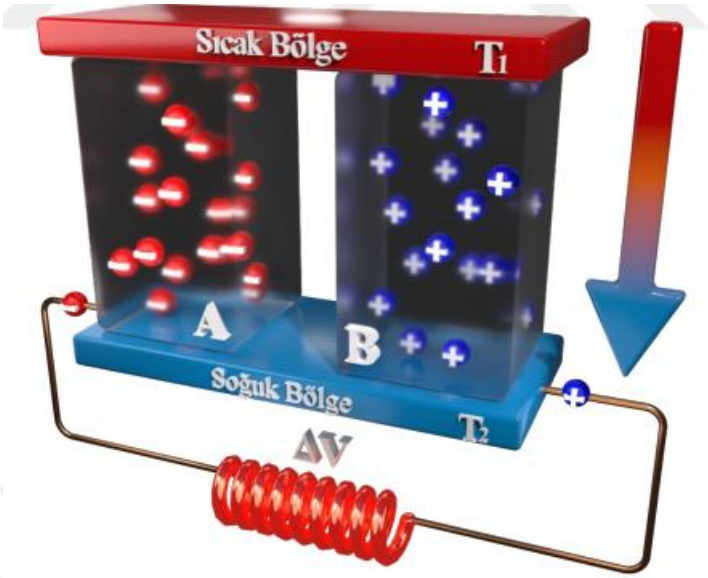


Şekil 3.1 TE etki diyagramları [35]

3.1 Seebeck Etkisi

Seebeck etkisi, TE enerji üretiminin ana olaylarından biri olup, bir iletken ya da yarı iletken malzemeye değişen sıcaklık uygulandığında elektrik geriliminin meydana gelmesini anlatır. TE etkinin temelleri 1821 yılında Alman bilim insanı Thomas Johann Seebeck tarafından atılmıştır. İki farklı metalin uçları arasındaki sıcaklık farkını gözlemleyerek, bir pusula iğnesinin normal hareketinin etkilenebileceğini keşfetmiştir. Bu Alman fizikçinin vefatından sonra adlandırılan ve onun ismiyle anılan bu etkiye, Seebeck etkisi denir. Seebeck, iki farklı malzeme bir kapalı devre oluşturacak şekilde bağlandığında ve bu noktalar değişik sıcaklıkta

tutulduğunda, sıcak taraftan soğuk tarafa yük taşıyıcılarının yayılması sonucu TE bir gerilim ortaya çıktığını göstermiştir [36]; [37]; [38].



Şekil 3.2 Sıcak taraftan soğuk tarafa hareket eden yük taşıyıcıları ile meydana gelen Seebeck etkisi ve oluşan voltaj

Şekil 3.2'de gösterildiği gibi iki yüzey arasında sıcaklık farkı yaratıldığında yük taşıyıcıları sıcak yüzeyden soğuk yüzeye doğru hareket etmektedir. Bu durum, her iki tarafta yük dengesinin bozulmasına neden olarak soğuk tarafta yük taşıyıcılarının birikmesine yol açmaktadır [38]. Ortaya çıkan voltaj, uygulanan sıcaklık farkıyla doğru orantılıdır ve bu orantı sabiti Seebeck katsayısı olarak tanımlanır [39].

Enerji dönüşümü ve ısı yönetimi uygulamalarında büyük öneme sahip olan Seebeck katsayısı (S), bir malzemenin elektriksel potansiyel farkının (ΔV) sıcaklık farkına (ΔT) oranı olarak tanımlanır ve şu şekilde ifade edilir:

$$S = -\Delta V / \Delta T \tag{3.1}$$

Burada, S Seebeck katsayısı veya termogüç, V voltaj ve ΔT ($T_1 - T_2$) sıcaklık farkıdır. [29]**;** [36]

Seebeck katsayısı, malzeme türüne bağlı olarak pozitif veya negatif olabilir [32].

Üretilen TE gerilim düzeyi, uygulanan sıcaklık farkı ile doğru orantılıdır ve malzemenin özgü bir karakteristiği olarak Seebeck katsayısı ile tanımlanır. Seebeck katsayısı, malzemenin elektronik yapısı, taşıyıcı yoğunluğu, taşıyıcı hareketliliği ve

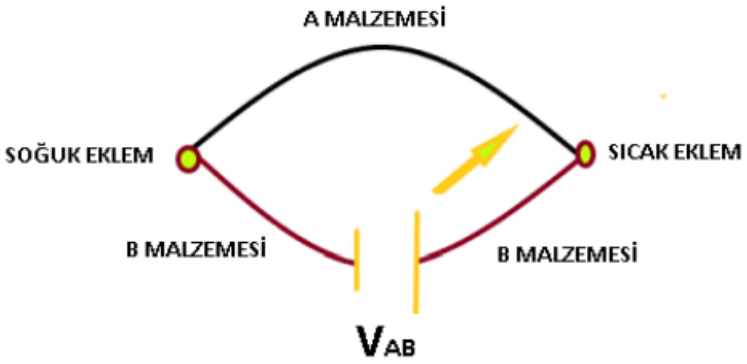
saçılma süreçleri üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Elektron ağırlıklı (n-tipi) veya delik ağırlıklı (p-tipi) yük taşıyıcı özelliklerine sahip malzemeler, farklı Seebeck katsayıları gösterir ve bu katsayının işareti, baskın yük taşıyıcı türüne dair bilgi sunar [39]; [40].

Pratik TE cihazlarda, Seebeck etkisi, termal paralel bir konfigürasyon korunurken p-tipi ve n-tipi malzemelerin elektriksel olarak seri bağlanmasıyla kullanılır. Bu düzenleme, bireysel TE bacakların ürettiği voltajların toplanmasına ve kullanılabilir elektrik enerjisi üretilmesine olanak tanır. Seebeck tabanlı TE sistemlerin genel performansı, yalnızca Seebeck katsayısı tarafından değil, aynı zamanda elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik tarafından da belirlenir; bunlar birlikte ZT tanımlar. Yüksek bir ZT değeri elde etmek, bu birbirine bağımlı parametreler arasında hassas bir denge gerektirir [29]; [33]

Son araştırmalar, Seebeck etkisinin anlaşılmasını geleneksel hacimli inorganik malzemelerin ötesine, kuantum sınırlaması ve arayüz etkilerinin TE özellikleri önemli ölçüde etkileyebildiği düşük boyutlu sistemleri, ince filmleri ve nanoyapılı malzemeleri de içerecek şekilde genişletmiştir. Özellikle, polimer bazlı ve kompozit TE malzemeler, doğal olarak düşük termal iletkenlikleri, mekanik esneklikleri ve düşük maliyetli, ölçeklenebilir üretim potansiyelleri nedeniyle giderek artan bir ilgi görmektedir. Bu özellikler, iletken polimerleri düşük sıcaklık TE uygulamaları için umut vadeden adaylar haline getirmektedir [41]; [42]

3.2 Peltier Etkisi

Seebeck'in farkına vardığı etkinin üzerinden çok zaman geçmeden, 1834 yılında Fransız fizikçi Jean Charles Anthanase Peltier tarafından, Peltier etkisi olarak anılan başka bir durum fark edilmiştir. Peltier etkisi, iki farklı iletken ya da yarı iletkenin birleştiği noktaya elektrik akımı geçirdiğinde meydana gelen ısı transferi olayıdır. Akımın yönüne göre, ısı bir noktadan alınabilir, diğerinden ise verilebilir. Bu durum, hareketli parçalar ya da taşıma sıvısı olmadan katı halde ısıtma ya da soğutmaya olanak tanır. Bu etki, TE soğutma cihazları ve sıcaklık kontrol sistemlerinin çalışmasının temel prensibidir [43].



Şekil 3.3 İki malzemenin arasındaki gerilimden dolayı oluşan sıcaklık farkı

Şekil 3.3'te gösterildiği gibi, iki farklı malzemenin birleşiminden elektrik akımı geçtiğinde, Peltier etkisi nedeniyle bir sıcaklık farkı oluşur. İki farklı iletken veya yarı iletken birbirine temas ettiğinde ve birleşim yerlerinden elektrik akımı geçtiğinde, bir birleşim yerinde ısı emilirken diğerinde ısı açığa çıkar. Açık bir devreye harici bir elektromotor kuvveti uygulandığında ve sistemden elektrik akımı I geçtiğinde, akımın yönüne bağlı olarak bir birleşme noktası soğurken diğeri ısınır. Soğuk bağlantı noktasında birim zamanda emilen ısı miktarı, Peltier ısısı (Q) olarak adlandırılır ve şu şekilde hesaplanır:

$$\frac{dQ}{dt} = \Pi_{\{AB\}} I = (\Pi_A - \Pi_B) I \tag{3.2}$$

burada Π_A ve Π_B sırasıyla A ve B malzemelerinin Peltier katsayılarıdır [36]. Peltier etkisi elektrik akımının her zaman termal enerjiyi de taşımasından kaynaklanmaktadır. Elektrik akımı yoğunluğunun, taşıdığı ısı akımı yoğunluğuna oranı olarak ifade edilen bu durum, malzemenin mutlak Peltier katsayısı (π) olarak tanımlanır. A ve B gibi iki iletkenin birleşiminde ortaya çıkan net Peltier ısısı;

$$\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B \tag{3.3}$$

ile verilmektedir. Akım A'dan B'ye aktığında bağlantı noktasında ısı üretiliyorsa Π_{AB} pozitiftir. Tersine negatif bir Π_{AB} değeri, birleşme noktasında ısı emilimi olduğunu gösterir. Bu davranış, Peltier etkisinin hem malzeme özelliklerine hem de akım yönüne bağlı olduğunu vurgular [44].

Peltier etkisi, Joule ısıtması ve termal iletim gibi diğer ısı transfer mekanizmalarıyla birlikte ortaya çıkar; bu durum hem deneysel olarak gözlemlenmesini hem de sayısal olarak değerlendirilmesini güçleştirir. Bir TE cihazın toplam soğutma veya

ısıtma etkinliği, bu birbiriyle rekabet eden etkilerin dengesi, malzeme özellikleri ve cihazın geometrisi gibi faktörlere bağlıdır. Bu nedenle, Peltier etkisinin doğru bir şekilde modellenmesi, TE modüllerin termal davranışını ve performansını öngörmek açısından kritik bir role sahiptir [45]. Son araştırmalar, Peltier etkisinin özellikle yetersiz ısı transferi koşulları altında, TE jeneratörlerin ve soğutucuların performansında önemli bir rol oynadığını ortaya koymaktadır. Hem deneysel hem de sayısal çalışmalar, Peltier etkisinin TE cihaz içerisindeki sıcaklık farkını kayda değer ölçüde değiştirdiğini, bunun sonucunda çıkış gücünde sapmalar ve teorik olarak öngörülen maksimum güç noktasından sapmalar oluşabileceğini göstermiştir. Bu sonuçlar, TE enerji dönüşüm sistemlerinin tasarım ve optimizasyon süreçlerinde Peltier etkisinin dikkate alınmasının ne denli önemli olduğunu gözler önüne sermektedir [45][46]. Peltier etkisi, elektronik soğutma, biyomedikal cihazlar ve sıcaklık kontrol sistemleri gibi birçok pratik uygulamada geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Örneğin, Peltier etkisiyle çalışan TE modüller, hızlı ve hassas sıcaklık değişimlerinin önemli olduğu polimeraz zincir reaksiyonu (PCR) termal döngüleyicilerinde sıklıkla tercih edilir. Bu tür sistemlerde, Peltier cihazlarının yüksek düzeyde kontrol edilebilir olması ve hızlı ısıtma ile soğutma yetenekleri, onları oldukça avantajlı hale getirmektedir [43]; [47]. Geleneksel inorganik TE malzemelerin sınırlarını aşan son gelişmeler, Peltier etkisinin organik ve polimer tabanlı TE filmler üzerinde de incelenmesine olanak sağlamıştır. Yapılan deneysel çalışmalar, organik TE malzemelerde Peltier soğutma ve ısıtma etkilerinin ölçülebilir düzeyde olduğunu ortaya koyarak bu malzemelerin esnek ve hafif katı hal soğutma uygulamaları için büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Bu ilerlemeler, TE araştırmalarının ufkunu genişletirken, Peltier etkisini yeni nesil malzeme sistemleriyle entegre etme yönünde önemli fırsatlar sunmaktadır [44]; [31].

3.3 Thomson Etkisi

Seebeck ve Peltier'in keşiflerinden sonra, bu konudaki araştırmalarını sürdüren William Thomson, bu etkileri termodinamiğin yasaları çerçevesinde inceleyerek bir araya getirmiştir. Kendi adını taşıyan makalesinde, Thomson etkisinin homojen bir iletkenin sıcaklık farkı altında elektrik akımının oluşturduğu geri dönüşümlü ısı emme veya yayma olayını tanımladığını belirtmiştir. Seebeck ve Peltier etkilerinin

malzeme birleşimlerinden doğmasının aksine, Thomson etkisi yalnızca tek bir madde içerisinde gerçekleşir ve bu özellikleri, sıcaklık değişimleriyle ilişkilidir [48]; [49].

Thomson etkisi, Seebeck katsayısının sıcaklığa bağlı değişimlerinden doğar. Bir malzeme içindeki sıcaklık farkı varken elektrik akımı geçtiğinde, yük taşıyıcıları farklı termodinamik potansiyel alanlarından geçerken ısıyı alabilir ya da bırakabilir. Birim hacimde meydana gelen Thomson ısısı miktarı, elektrik akımı yoğunluğu ve malzeme boyunca sıcaklık farkı ile orantılıdır [49]; [50]; [51].

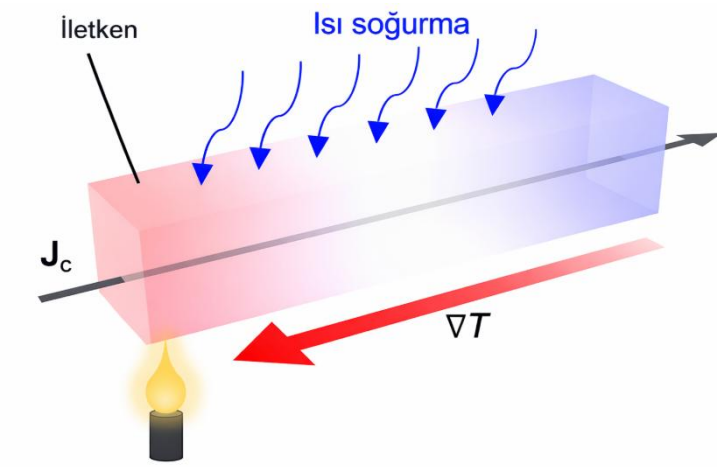
$$\tau = T\frac{dS}{dT} \tag{3.4}$$

Burada τ, Thomson katsayısı, T, mutlak sıcaklık ve S, Seebeck katsayısıdır.

Bu ilişki, Seebeck katsayısının sıcaklıkla birlikte güçlü bir şekilde değiştiği malzemelerde Thomson etkisinin önemli hale geldiğini göstermektedir [36]; [52]; [53].

Son yapılan çalışmalar, özellikle gelişmiş materyaller ve doğrusal olmayan sıcaklık dağılımları bağlamında, Thomson etkisinin TE performans modellerinde yer almasının önemini ortaya koymuştur. Yapılan sayısal simülasyonlar ve sonlu eleman analizleri, Thomson etkisinin modellemelere entegre edilmesinin, çıkış gücü ve verimlilik için daha isabetli tahminler sağladığını ve bazı durumlarda basitleştirilmiş modellerin yakalayamadığı performans eğilimlerini açığa çıkardığını göstermiştir. Bu sonuçlar, Thomson etkisinin atık ısı geri kazanımı ve yüksek sıcaklık uygulamaları için tasarlanmış modern TE sistemlerde giderek daha kritik bir rol üstlendiğini göstermektedir [54]; [55]; [36].

Malzeme açısından değerlendirildiğinde, Thomson etkisi, TE performansta sıcaklığa bağlı iletim özelliklerinin önemine dair yeni bir anlayış sunmaktadır. Bu etki, Seebeck katsayısının sıcaklıkla olan türeviyle yakından ilişkilidir, bu nedenle Seebeck davranışı önemli ölçüde farklılık gösteren malzemeler belirgin Thomson ısınma veya soğuma olayları sergileyebilir. Bu nedenle, Thomson etkisini anlamak ve yönetmek, özellikle yeni veya kompozit malzeme sistemleri kullanan TE cihazların uygun tasarımı ve optimize edilmesi açısından son derece önemlidir [56]; [57].



Şekil 3.4 Thomson etkisinde ısı soğurma [58]

3.4 Termoelektrik Malzemeler

Son yıllarda, sürdürülebilirlik ve enerji verimliliğine yönelik teknolojilere duyulan talep hızla artmıştır. Bu durum, endüstriyel süreçlerden, ulaşım sistemlerinden ve elektronik cihazlardan kaynaklanan enerjinin büyük bir kısmının kullanılmayan ısı şeklinde kaybolması nedeniyle atık ısının geri kazanımına dair araştırmalara olan ilgiyi önemli ölçüde yükseltmiştir [59]; [32]. Dağılan ısı, teorik olarak yeniden kazanılabilir bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebilir. TE malzemeler ise, katı hal enerji dönüşüm mekanizmaları sayesinde atık ısıyı doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme kabiliyetleriyle öne çıkmaktadır [31]; [36]. TE malzemeler, hareketli parçalara ya da çalışma sıvılarına gerek duymadan, ısıdan doğrudan elektrik enerjisi elde edilmesini mümkün kılan ve sıcaklık farkı oluştuğunda elektrik potansiyeli üretebilen materyaller olarak tanımlanır [60]. TE malzemelerin performansı genellikle Seebeck katsayısı, elektrik iletkenliği ve termal iletkenlik gibi özellikleri bir araya getiren boyutsuz bir değer olan ZT ile ölçülür [61]; [32]. Pek çok deneysel ve teorik çalışma, bu taşıma parametrelerinin birbirleriyle ilişkili olduğunu ve bunların aynı anda optimize edilmesinin TE malzeme tasarımında önemli bir zorluk oluşturduğunu ortaya koymuştur [60]; [61]

1990'ların başlarından itibaren nanoyapılı malzemelerin ortaya çıkışı, TE araştırmalarında önemli bir dönüm noktası olmuştur. Bu malzemeler, elektriksel iletkenliği ciddi ölçüde etkilemeden gelişmiş fonon saçılımı ve azaltılmış kafes termal iletkenliği sunmuştur [62]. Bu gelişmeler, TE araştırmalarında önemli bir dönüm noktası teşkil etmiş ve bant mühendisliği ile nanokompozit oluşumu gibi

ileri düzey malzeme mühendisliği stratejilerine yönelik ilgiyi yeniden canlandırmıştır [59], [63]. Geleneksel olarak, en iyi performansı gösteren TE malzemeler, yüksek elektrik iletkenliği ve uygun Seebeck katsayılarıyla öne çıkan tellüridler, antimonidler ve intermetalik sistemler gibi inorganik bileşiklere dayanmaktadır [60]. Bununla birlikte, bu malzemelerin sınırlı doğal kaynakları, yüksek maliyetleri ve olası çevresel etkileri, büyük çaplı endüstriyel kullanımlarını ve uzun vadeli sürdürülebilirliklerini sınırlamaktadır [64]. Bu zorluklar, araştırmacıları, hem bol bulunan hem de çevre dostu, toksik olmayan ve maliyet açısından uygun yeni TE malzemelerin keşfine yönlendirmiştir [65].

Bu çerçevede, iletken polimerler ve organik-inorganik hibrit TE malzemeler, özellikle düşük sıcaklıklı atık ısı geri kazanım uygulamaları için dikkat çekici alternatifler olarak öne çıkmaktadır. Bunun temel nedenleri arasında düşük termal iletkenlik özellikleri, mekanik esneklikleri ve çözeltiyle işlenebilirlikleri yer almaktadır [66], [67]. Bunun yanı sıra, iletken polimerlerin genellikle inorganik TE malzemelere göre daha düşük elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayılarına sahip olduğu görülür. Bu durum, rekabetçi bir TE performans elde edebilmek için malzeme optimizasyonuna yönelik daha fazla çaba gerektirir [68].

Son araştırmalar, inorganik dolgu maddeleri ile iletken polimer matrislerin bir araya getirildiği hibrit TE malzemelerin, sinerjik etkiler sayesinde TE performansı önemli ölçüde artırabileceğini ortaya koymaktadır. Bu sinerji, inorganik fazların yük taşıyıcı iletimini geliştirirken, aynı zamanda polimer matrislerin termal iletkenliğini baskılamasıyla sağlanmaktadır [69], [70]. İnorganik bileşenler yüksek elektrik iletkenliği ve uygun Seebeck katsayıları sağlarken, polimer matrisler düşük termal iletkenlik, mekanik esneklik ve ölçeklenebilir üretim olanakları sunar. Bu bileşim, atık ısı geri kazanımı teknolojilerinin hedeflerine uygun, verimli, sürdürülebilir ve pratik uygulamalara yönelik TE malzemelerin geliştirilmesi için çok yönlü bir temel oluşturmaktadır [69].

Isıyı elektriğe dönüştürebilen TE malzemeler, çeşitli uygulamalarda atık ısıdan faydalı elektrik enerjisi üretme kabiliyetleri nedeniyle yaygın ilgi görmüştür. TE dönüşüm verimliliği,

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \tag{3.5}$$

olarak tanımlanan değer ölçüsüne bağlıdır; burada S, Seebeck katsayısı, σ, elektriksel iletkenlik, T, mutlak sıcaklık ve κ, toplam termal iletkenliktir. [71].

Bazı durumlarda, basitleştirme amacıyla veya termal iletkenlik verileri mevcut olmadığında, bir TE malzemenin verimliliği güç faktörü (PF) ile de aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$PF = S^2\sigma \tag{3.6}$$

Burada, S, Seebeck katsayısı, σ, elektriksel iletkenlik ve PF güç faktörünü ifade eder. [3]

3.4.1 İnorganik Termoelektrik Malzemeler

İnorganik TE materyaller, mükemmel elektrik akışı özellikleri, iyi belirlenmiş kristal yapıları ve uzun zamandır kanıtlanmış enerji üretimi ile katı halde soğutma işlemlerindeki etkinlikleri nedeniyle çağdaş TE teknolojisinin temelini teşkil etmektedir. Bu materyaller, Seebeck ve Peltier etkilerinden faydalanarak işlev gösterir ve hareketli parçalar olmaksızın ısıyı elektrik enerjisine doğrudan dönüştürür, bu da onları son derece güvenilir ve çevre dostu hale getirir [72].

İnorganik TE malzemelerinde, yüksek elektrik iletkenliği, genişletilmiş elektronik bant yapıları ve iyi organize olmuş kafesler sayesinde sağlanır, bu da etkili yük taşıyıcı hareketliliğini mümkün kılar; düşük kafes termal iletkenliği ise genellikle kütle dalgalanmaları, tane sınırları ve karmaşık kristal yapılar aracılığıyla fonon yayılması yoluyla gerçekleştirilir [73].

Klasik inorganik TE malzemeler, yüksek taşıyıcı hareketliliği ve uygun enerji bant yapısı olan ağır elementlerden oluşan kalkojenitler, özellikle bizmut tellür, kurşun tellür ve bunların alaşımları ile hakimdir. Fakat bu malzemelerin, sınırlı sıcaklık aralıkları, toksik özellikler ve element azalması gibi önemli olumsuz yanları vardır ve bu durum, geniş ölçekli kullanımlarını sürdürülebilirlik açısından kısıtlamaktadır [64].

Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, modern araştırmalar silisitler, oksitler ve sülfitler gibi alternatif inorganik ailelere yönelmiştir [64]. Bu malzeme sınıfları, kimyasal bileşim ve kristal mühendisliğinde daha fazla esneklik sağlayarak taşıyıcı konsantrasyonu, fonon saçılması ve bant yapısı optimizasyonu üzerinde hassas kontrol imkânı sunmaktadır [73]. Bu aileler arasında, sülfitler ve selenitler, düşük

toksisiteleri, bolca bulunan elementler ve karmaşık bağlar, ayrıca anarmonik kafes titreşimleri nedeniyle doğal olarak düşük kafes termal iletkenliği göstermeleri sebebiyle giderek daha fazla ilgi görmektedir [64].

Nanoyapılandırma, inorganik TE malzemelerin performansını artırmak için en etkili yolların başında gelmektedir. Tane boyutunu küçültmek ve yüzeyleri oluşturmak suretiyle, yük taşıyıcılarının hareketini çok fazla etkilemeden fononların yayılmasını artırılır. Bu sayede κ değeri azalır ve ZT değeri artar. Bu yaklaşım, 1990'ların başından beri önemli performans iyileştirmeleri sağlayarak inorganik TE araştırmalarını yeniden canlandırmıştır [72].

Bu gelişmeler, özellikle elektriksel ve termal özellikleri bozulmadan esnek alt tabakalara uygulanabilen sülfür bazlı malzemeler için büyük önem taşımaktadır [65]. Sürdürülebilirlik açısından, sülfür bazlı inorganik TE malzemeler, geleneksel tellür bazlı sistemlere göre önemli avantajlar sunmaktadır. Yaşam döngüsü değerlendirmeleri, sülfür bazlı malzemelerin elementel bileşimleri ve işleme yöntemleri nedeniyle daha düşük çevresel etki, daha düşük enerji tüketimi ve daha iyi geri dönüştürülebilirlik sergilediğini göstermektedir [70].

Bu bağlamda, FeS ve ZnS gibi sülfür bazlı inorganik TE malzemeler, iletken polimerlerle hibritleştirme için ideal bir platform oluşturmaktadır. Uygun elektronik yapıları, kimyasal kararlılıkları ve doğal olarak düşük κ_l değerleri, onları polimer bazlı TE kompozitlerde inorganik dolgu maddesi olarak özellikle cazip kılmaktadır ve bu tezde ele alınan FeS ve ZnS katkılı PPy sistemleriyle doğrudan örtüşmektedir [64]

3.4.2 İletken Polimer Esaslı Termoelektrik Malzemeler

İletken polimerler, geleneksel inorganik yarı iletkenlerde aynı anda elde edilmesi zor olan düşük termal iletkenlik, mekanik esneklik ve çözelti işlenebilirliğini birleştirdikleri için umut vadeden TE malzemeler olarak ortaya çıkmıştır [67]. Bu polimerler tipik olarak düşük termal iletkenliğe sahiptir; bu da moleküler tasarım, katkılama ve mikro yapı kontrolü yoluyla elektriksel iletim yeterince iyileştirilebildiğinde TE verimliliğini artırmak için avantajlıdır [74]. Bu bağlamda, polimer TE araştırmaları, termal iletkenliği düşük tutarken PF maksimize edilmeye odaklanmaktadır, çünkü PF, tam termal iletkenlik veri setleri mevcut olmadığında

veya formülasyonlar arasında hızlı karşılaştırma gerektiğinde performansı belirler [75].

İletken polimerlerin elektronik yapısı, doping üzerine oluşan polaronlar ve bipolaronlar aracılığıyla yük taşınmasına izin veren konjuge π-elektron sistemleri tarafından yönetilir [76], [77].

Polimer sistemlerinde daha yüksek PF'ye ulaşmanın önemli bir yolu, iletken nano dolgu maddeleri veya inorganik nano yapılarla polimer kompozitler oluşturmaktır. Temsili bir örnek, kompozit stratejisinin iyileştirilmiş yük taşınımı ve uygun kompozit morfolojisi yoluyla TE performansını artırmak için kullanıldığı PPy/SWCNT kompozit film yaklaşımıdır [78], [79].

Kimyasal katkılama, polimer TE'lerde elektriksel iletkenliği artırmak için önemli bir stratejidir, ancak taşıyıcı konsantrasyonunun artması nedeniyle genellikle Seebeck katsayısında bir azalmaya yol açarak bu iki parametre arasında temel bir denge oluşturur [80].

İletken polimerler arasında, yüksek elektriksel ayarlanabilirlik ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle TE uygulamalar için en çok incelenenler PPy, PEDOT:PSS ve PANI'dir [67]. Bu malzemeler polimer bazlı TE'lerin anlamlı güç faktörlerine ulaşabileceğini göstermiştir [80].

Sonuç olarak, iletken polimerler artık yeni nesil esnek ve hibrit TE sistemler için temel yapı taşları olarak kabul edilmekte ve TE performansı ve kararlılığını daha da artırmak için metal sülfürler gibi inorganik dolgu maddelerini dahil etmek için uygun bir platform sağlamaktadır [3].

3.4.2.1 Polipirol (PPy) Esaslı Termoelektrik Malzemeler

İletken polimerler arasında yer alan PPy, muazzam elektrik iletkenliği, çevresel koşullara karşı dayanıklılığı ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemlerle kolaylıkla sentezlenebilmesi nedeniyle TE çalışmaları için önemli bir matris maddesi olarak öne çıkmaktadır [81], [82]. PPy'nin termal elektrik uygulamalarındaki en önemli faydalarından biri, amorf yapısı ve dağınık zincir düzeni sayesinde fonon iletimini engelleyerek son derece düşük bir içsel ısıl iletkenlik (κ) göstermesidir [3], [81], [83].

PPy'de yük taşıma, konjuge π-elektron yapısı boyunca polaronlar ve bipolaronların hareketi ile desteklenmektedir. Katkının yoğunluğunun yükselmesi, elektriksel iletkenliği (σ) artırabilir; ancak bu durum genellikle Seebeck katsayısında (S) önemli bir düşüşe neden olur. Bu da genel güç faktörünü ($PF = S^2\sigma$) sınırlayan bir denge unsurudur [84], [82]. Bu kısıtlamanın üstesinden gelmek amacıyla, güncel çalışmalar PPy'nin çeşitli işlevsel dolgu malzemeleriyle birleştirildiği hibrit nanokompozitlerin üretimine odaklanmaktadır.

Karbon nanotüplerin (CNT'ler) PPy matrisine eklenmesi, yüksek iletkenlik sunan yollar oluşturarak taşıyıcı hareketliliğini artırır. Ayrıca, CNT'ler, PPy zincirlerinde daha düzenli kristal yönelimler oluşturan bir şablon etkisi yaratarak π-π etkileşimlerini ve elektriksel iletimi de artırır [85], [86]. Ayrıca, PPy'nin Cu_2SnS_3, PbTe, Te ve Ag2Se gibi inorganik bileşenlerle birleştirilmesi, polimerin düşük ısı iletkenliğini koruyarak inorganik malzemelerdeki yüksek Seebeck katsayılarından faydalanmayı mümkün kılar [2], [87].

Ayrıca, PPy temelli materyallerin etkinliği, yapısal şekillerine büyük ölçüde bağlıdır. PPy'nin nanotüpleri veya nanosayfaları gibi belirli nanoyapıları oluşturmasının, kütlesel PPy ile karşılaştırıldığında özgül yüzey alanını ve taşıyıcı hareketliliğini artırarak TE etkinliği düzenlediği kanıtlanmıştır [88], [84]. Sonuç olarak, PPy temelli esnek ve kendi kendine duran filmler, giyilebilir teknolojiler ve düşük sıcaklıkta atık ısı geri kazanımı için hafif ve zararsız bir alternatif sağlamaktadır [89], [81].

4
METAL SÜLFÜRLER

Metal sülfürler, son yıllar içinde önemli bir madde grubu olarak dikkat çekmiş ve geleneksel yüksek performanslı TE bileşenlere cazip alternatifler sunarak artan bir ilgi görmüştür [90], [91]. Metal sülfürlere yönelik artan dikkat, esasen uygun fiyatları, bolca mevcut olan elemental birleşimleri ve klasik tellür bazlı TE malzemelere göre daha az toksik olmalarından gelmektedir [92], [93]. Bu faydalar, metal sülfürleri çevre dostu ve geniş kapsamlı enerji çevirimi uygulamaları için son derece çekici kılmaktadır [94]. TE potansiyelleri, öncelikle elektronik ve termal iletim özelliklerinin bağımsız olarak ayarlanmasına olanak tanıyan çeşitli kristal yapılarına ve karmaşık bağ ortamlarına atfedilir [95], [94]. Metal sülfürlerin TE uygulamalardaki en önemli faydası, düşük sıcaklık iletkenliklerinin doğal bir özelliği olmasından kaynaklanmaktadır. Çeşitli sülfür sistemleri, fonon dağılımını artırarak, böylece elektronik hareketlilik üzerinde büyük bir etki yaratmadan kafes termal iletkenliğini düşüren karmaşık birim hücreler veya yapılar göstermektedir [90].

Ayrıca, metal sülfürlerin nanopartiküller, nanotüpler ve nanosayfalar gibi farklı nanoyapılarda sentezinin, etkili yük transferini sürdürürken tane sınırı saçılımını artırarak ısı iletkenliğini daha fazla azalttığı kanıtlanmıştır [91]. Metal sülfürlerin nano boyutlarda yapısını değiştirmek ve hibrit formlarını geliştirmek, saf sülfür fazlarının düşük elektrik iletkenliğini düzeltmekte önemli rol oynamıştır. Janus tarzı Bakır Sülfür-Çinko Sülfür (CuxS-ZnS) nanopartiküllerinin oluşturulması, arayüz mühendisliğinin Seebeck katsayısını ve elektrik iletkenliğini nasıl ayırabileceğini göstermektedir. Bu sistemlerde, farklı sülfür fazları arasındaki yüzey, fonon taşınımı için bir engel oluştururken, yük taşıyıcılarının geçişini kolaylaştırarak ZT artırır [4]. Son araştırmalarda, Esnek ve yüksek verimli hibrit kompozitler oluşturabilmek amacıyla metal sülfürlerin iletken polimer matrislerine

entegrasyonu ön plana çıkarılmaktadır. İnorganik dolgu maddeleri sadece elektronik durum yoğunluğuna katkı sağlamakla kalmaz, aynı zamanda meydana gelen organik-inorganik kompozitin güç faktörünü artıran sinerjik bir yüzey meydana getirdiğini göstermektedir [83], [1]. Aynı zamanda, Fe, Co, Ni ve Pd gibi elementleri barındıran geçiş metal sülfürleri, belirli sentez koşulları sayesinde ayarlanabilen elektronik özellikler sunarak düşük ve orta sıcaklık uygulamaları için ilgi çekici hale gelmektedir [93], [91]. Bu farklı sülfür türlerinin, Spark Plazma Sinterleme (SPS) veya kimyasal hibritleme gibi büyütülebilir tekniklerle bir araya getirilebilmesi, gelecek nesil çevreye duyarlı TE cihazların olanaklarını ön plana çıkarmaktadır [92], [94].

4.1 Çinko Sülfür

ZnS, özellikle nano boyutlarda geliştirildiğinde, gelecek vaat eden TE kullanım alanlarıyla geniş enerji aralığına sahip bir yarı iletken olarak dikkate değer bir ilgi çekmiştir [96]. TE alanında ZnS ile ilgili en önemli sorunlardan biri yüksek kafes ısıl iletkenliğidir. Ancak, tek katmanlı ve katmanlı iki katmanlı ZnS üzerinde gerçekleştirilen incelemeler, boyutun küçültülmesinin, kütle halindeki benzerine göre Seebeck katsayısını önemli ölçüde artırabileceğini ve ısıl iletkenliği azaltabileceğini ortaya koymuştur [93]. Özellikle, boşluk hatalarının eklenmesi ve örnek uzunluğunun düzenlenmesi, tek katmanlı ZnS'de fonon taşınımını ayarlamak için etkili yöntemler olarak belirlenmiştir ve bu durum da ZT artırmaktadır [97]. PbS-ZnS bileşimi yarı iletkenleri üzerine gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, sinterleme basıncı ve tavlama sıcaklıklarının elektriksel iletkenlik ile Seebeck tepkisi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu ve bu alaşımların güneş enerji dönüşümü için umut verici seçenekler ortaya koyduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, bakır sülfür-çinko sülfür (Cu_2S-ZnS) gibi Janus yapılı nanopartiküller, geliştirilmiş TE performans için arayüzey etkilerinden yararlanmak üzere araştırılmıştır [4].

4.2 Demir Sülfür

FeS, özellikle monosülfür biçimi (Troilit), altıgen kristal yapısı olan, sürdürülebilir ve ekonomik bir geçiş metal sülfürüdür. Daha geniş demir-kükürt sisteminin bir parçası olarak FeS, yerdeki yaygınlığı ve zararsız yapısı sayesinde, geniş ölçekli TE uygulamalarda çevreye duyarlı bir seçenek olarak büyük bir öneme sahiptir [90],

[91]. Daha sık rastlanan pirit (FeS_2) ile karşılaştırıldığında, stokiyometrik FeS, elektronik iletimi ayarlamak amacıyla kullanılabilecek farklı faz geçişleri ve manyetik özellikler göstermektedir [93]. FeS'nin TE stratejik rolü, daha karmaşık, yüksek performanslı sülfürler için bir yapı taşı olarak kullanılmasıyla sıklıkla vurgulanmaktadır. Araştırmalar, FeS nanopartiküllerinin, Cu_2S gibi diğer ikili sülfürlerle başarılı bir şekilde karıştırılarak, Spark Plazma Sinterleme (SPS) gibi yöntemlerle nanoyapılı bornit (Cu_5FeS_4) ve diğer demir içeren üçlü bileşiklerin sentezlenebileceğini göstermiştir [98]. Bu yaklaşım, karmaşık kafes dinamikleri ve demir bazlı nanoyapıların arayüzlerinde artan fonon saçılması nedeniyle, doğal olarak düşük termal iletkenliğe sahip malzemelerin oluşturulmasına olanak tanır [99], [98]. İnce film uygulamaları çerçevesinde, FeS'in TE taşıma özellikleri, film biriktirme parametrelerine ve sonuçtaki faz saflığına son derece duyarlıdır. Katkısız FeS genellikle düşük ZT değerleri sergileyebilirken, güç faktörü ($S^2\sigma$) hassas stokiyometrik kontrol ve stratejik katkılama yoluyla önemli ölçüde iyileştirilebilir [93]. Ayrıca, FeS nanoyapılarının PPy-FeS hibritleri gibi kompozit sistemlere entegre edilmesi, organik-inorganik arayüzdeki enerji filtreleme etkisinden faydalanarak Seebeck katsayısının yükseltilmesini sağlar. Düşük maliyetli FeS dolgu maddesi ile iletken polimer matris arasındaki bu sinerjinin, esnek ve sürdürülebilir TE modüllerinin geliştirilmesinde önemli bir yol sunduğu görülmektedir [90].

5
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

5.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar Tablo 5.1' de gösterilmektedir.

Tablo 5.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Kimyasal	**Saflık**	**Formül**	**Üretici**
Pirol	%98	C_4H_4NH	Sigma-Aldrich
Demir (III) klorür	Susuz, ≥ %98	$FeCl_3$	Merck
Metanol	≥ %99	CH_3OH	Sigma-Aldrich
Çinko klorür	≥ %98	$ZnCl_2$	Merck
Sodyum sülfür hidrat	≥%60	$Na_2S \cdot xH_2O$	Merck
Aseton	≥ %99,5	C_3H_6O	Merck
Etil Alkol	%96	C_2H_5OH	Merck

5.1.2 Kullanılan Cihazlar

5.1.2.1 FITR-ATR Spektrofotometre

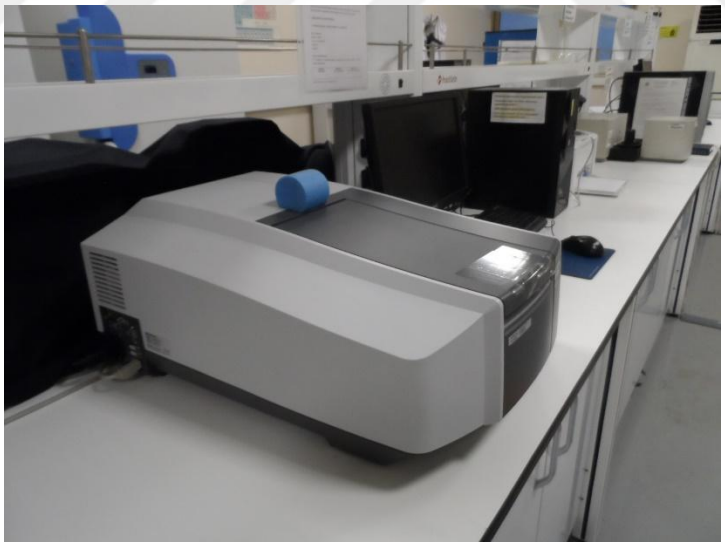
Çalışma kapsamında sentezlenen numunelerin kimyasal yapılarını tayin etmek amacıyla Thermo model Nicolet Is 10 Fourier-Transform Infrared cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 THERMO Nicolet Is 10 FTIR-ATR spektrofotometre

5.1.2.2 UV-VIS Spektrofotometre

Çalışmada sentezlenen polimer ve kompozitlerin seyreltik çözeltilerinin elektronik absorpsiyon özellikleri SHIMADZU marka UV2600 model UV-vis spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 SHIMADZU UV2600 UV-vis. spektrofotometre

5.1.2.3 Hall Etkisi Ölçüm Cihazı

Sentezlenen numunelerin elektriksel iletkenlikleri, yük taşıyıcı konsantrasyonları ve mobilite değerleri Ecopia HMS-3300 marka Hall etkisi ölçüm cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 Entek FPP 470 dört nokta probu

5.1.2.4 Seebeck Katsayısı Ölçüm Cihazı

Sentezlenen numunelerin Seebeck katsayıları Entek marka Seebeck katsayısı ölçüm cihazı ile analiz edilmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Entek seebeck katsayısı ölçüm cihazı

5.2 Deneysel Yöntemler

5.2.1 Çinko Sülfür Sentezi

ZnS sentezi literatürde rapor edilen şekilde gerçekleştirildi [100]. İlk olarak, 500 mL distile su içerisine 46,51 g $Na_2S.xH_2O$ eklenerek sulu bir çözelti elde edildi. Daha sonra, 500 mL distile su içerisine 34,075 g $ZnCl_2$ eklenerek sulu bir çözelti

elde edildi. $ZnCl_2$ çözeltisinin pH değeri 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak, 12,82 olacak şekilde ayarlandı. Ardından, hazırlanan Na_2S çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edilerek, karıştırma işlemi gerçekleştirildi. Beyaz renkte çökelti olarak elde edilen ZnS, safsızlıklardan uzaklaştırılmak için birkaç kez distile su ile yıkanarak, vakumda kurumaya bırakıldı.

5.2.2 Polipirol Sentezi

PPy sentezi, literatürde bildirildiği gibi gerçekleştirildi [101]. İlk olarak, 100 mL metanol içerisinde 2,5 M demir (III) klorür çözeltisi hazırlandı. Daha sonra reaksiyon ortamına pirol eklendi. Oksitleyici-monomer molar oranı 2,33:1 olarak ayarlandı. Polimerizasyon, oda sıcaklığında 15 dakika süreyle gerçekleştirildi. Reaksiyona girmemiş maddeleri uzaklaştırmak için, elde edilen PPy, vakumda kurutulmadan önce metanol ile yıkandı.

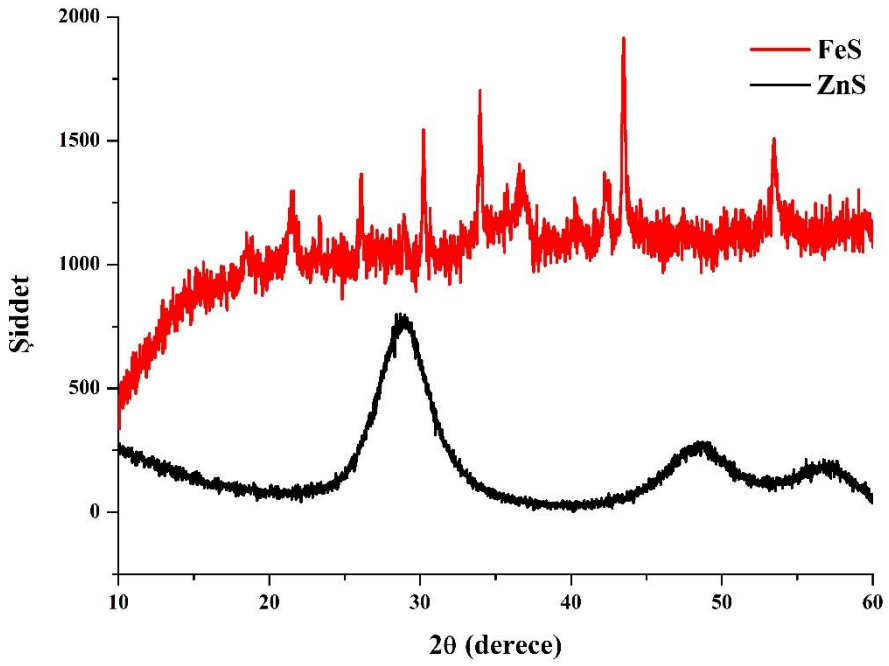
5.2.3 Kompozitlerin Hazırlanması

Kompozitler, PPy ve ZnS ile FeS' in mekanik olarak karıştırılmasıyla üretildi. Kütlece farklı katkı miktarlarına (%1, %3, %5, %7 ve %10) sahip kompozit tozlar önce havan içerisinde bir araya getirilerek, 15 dakika boyunca mekanik olarak karıştırıldı. Saf PPy ve kompozitler üzerinde TE araştırmaları yapmak için, tozlar oda sıcaklığında 100 MPa basınçta mekanik bir pres kullanılarak 1 cm çapında ve 1 mm kalınlığında peletler haline getirildi.

6
SONUÇ

6.1 XRD Analizi Sonuçları

ZnS ve FeS' e ait XRD spektrumları Şekil 6.1' de gösterilmektedir. ZnS spektrumunda, 2Θ=28,6, 48,4 ve 56,3°'de gözlenen tepe noktaları, JCPDS standardına (JCPDS No. 79-0043) uygun olup, ZnS' nin kristal yapısının kübik olduğunu göstermiştir [102], [103]. FeS' e ait spektrumda 2Θ=30,2, 34, 34,5, 43,5 ve 53,4°'de gözlenen tepe noktaları, numunenin kübik kristal yapısına sahip pirit (FeS_2) olduğunu göstermiştir (JCPDS No. 42-1340) [104], [105].



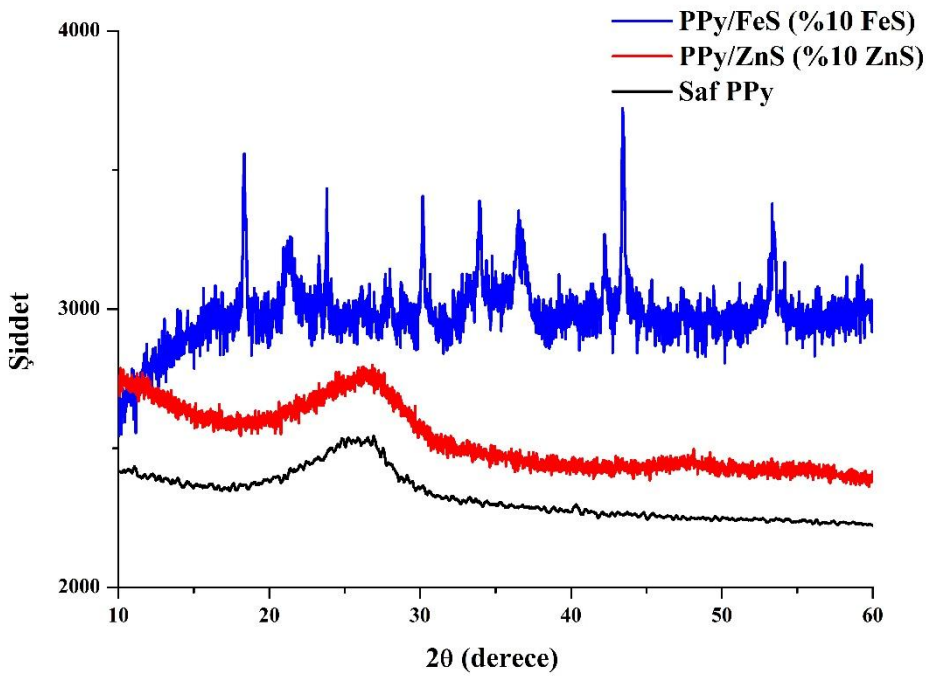
Şekil 6.1 ZnS ve FeS' e ait XRD spektrumları

Kristalit boyutu, TE özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Nanokristalit boyutu, arayüzlerde fonon saçılmasını teşvik edererk TE performansını iyileştirmektedir [106]. ZnS ve FeS' in kristalit boyutu Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplandı:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \quad .1)$$

Eşitlikte; D, β, K, λ ve θ parametreleri sırasıyla ortalama nanokristal çapına (nm), düzeltilmiş bant genişlemesine (FWHM), kristalit şekil sabitine (0,9), X-ışını dalga boyuna ve kırınım açısına karşılık gelmektedir [107]. Verilere göre, ZnS ve FeS' in kristalit boyutları sırası ile 74 nm ve 97 nm olarak elde edildi. Sonuç olarak, ZnS ve FeS taneciklerinin nano boyutlu yapısının PPy'nin TE özelliklerini artıracağı öngörüldü.

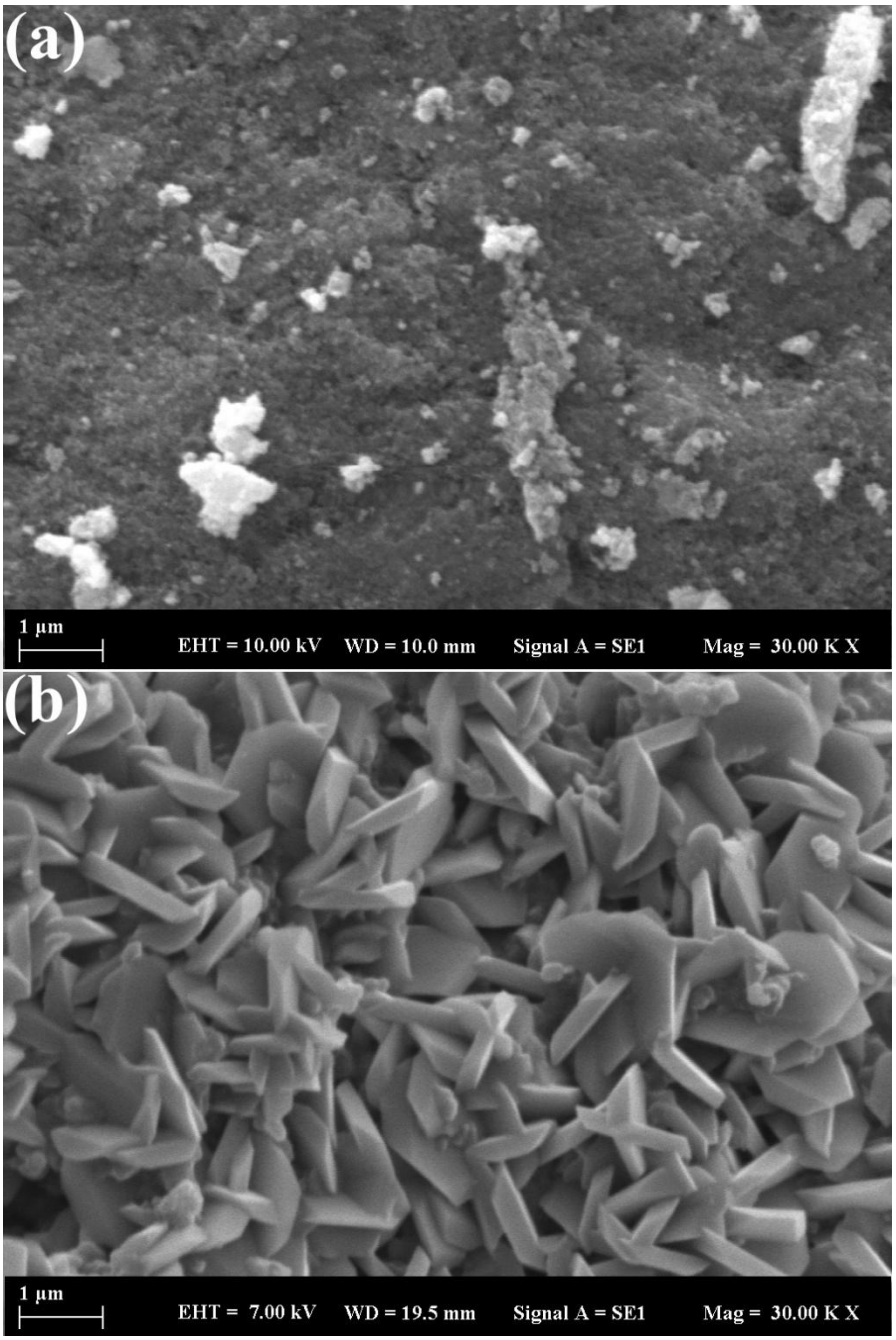
Saf PPy ve kütlece % 10 oranında katkı içeren PPy/ZnS ve PPy/FeS kompozitlere ait XRD spektrumları Şekil 6.2' de gösterilmektedir. Saf PPy' e ait spektrumda, 2Θ= 25,4°'de PPy' nin amorf yapısını gösteren geniş bir tepe gözlendi [108], [109]. Bu geniş tepe, polimer yapısında uzun mesafeli kristal organizasyonun yokluğunu gösteren amorf malzemeler için tipiktir. PPy, konjuge yapısı ve düzensiz polimerik zincir konfigürasyonları nedeniyle amorf yapıya sahiptir. Bu durum belirgin kırınım tepelerinin yokluğuna neden olur. Bu aralıktaki geniş hale genellikle rastgele yönlendirilmiş, kısa mesafeli organize polimer zincirlerinden kaynaklanan saçılmadan kaynaklanır [108]. PPy/ZnS kompozite ait spektrum, saf PPy' e benzer olarak elde edildi. Bununla birlikte, kompozite ait tepe noktası değerinde gözlenen kayma ZnS ve PPy arasındaki güçlü etkileşimlere atfedildi [110]. PPy/FeS kompozite ait spektrumda saf PPy' e ait geniş tepe noktasının sönümlendiği gözlenmiştir. Bu durum, kompozit yapısı içerisindeki FeS partiküllerinin baskın kristal yapısının bir sonucudur [111].



Şekil 6.2 Saf PPy, PPy/ZnS ve PPy/FeS' e ait XRD spektrumları

6.2 SEM Analizi Sonuçları

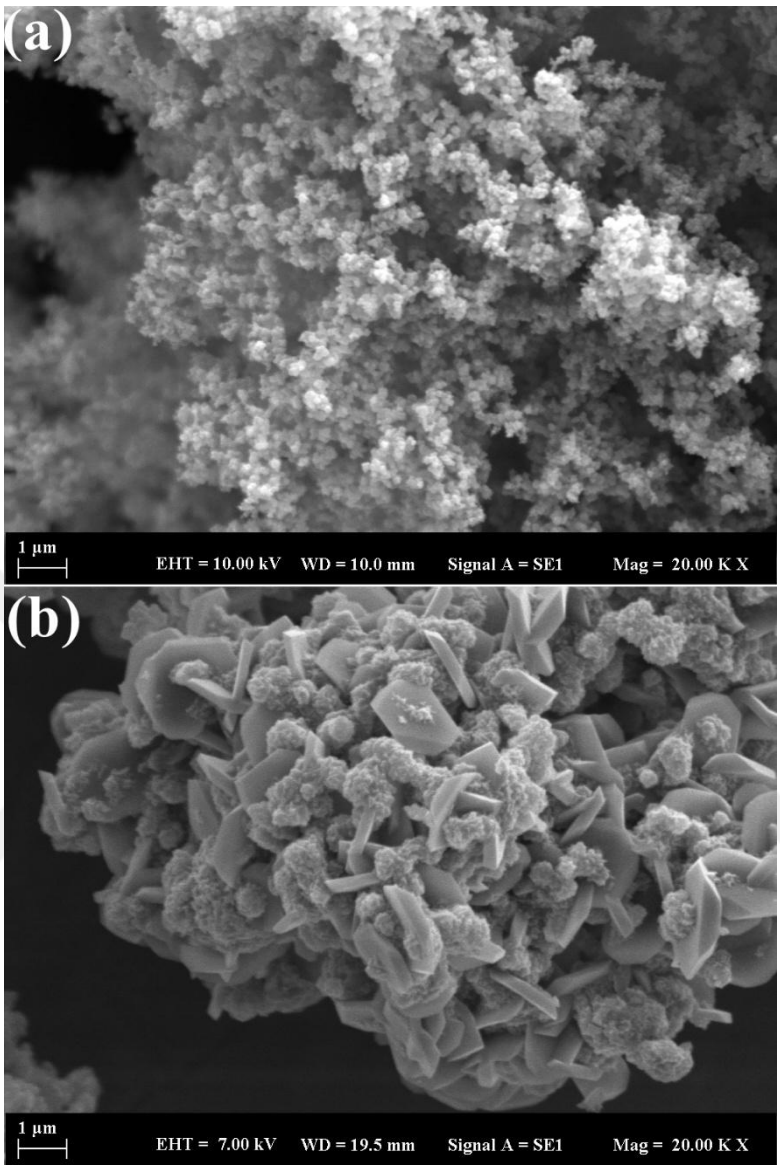
ZnS ve FeS' e ait SEM görüntüleri Şekil 6.3' te gösterilmektedir. ZnS' ye ait SEM görüntüsü, ZnS' nin aglomere halde, farklı büyüklüklerdeki küresel yapıda taneciklerden oluştuğunu göstermiştir [112]. (Şekil 6.3a). FeS' e ait SEM görüntüsü ise, FeS' in kalın tabakalı kümelenmiş bir yapıda olduğunu gösterdi [113] (Şekil 6.3b).



Şekil 6.3 ZnS (a) ve FeS' e (b) ait SEM görüntüleri

Kütlece % 10 oranında katkı içeren PPy/ZnS ve PPy/FeS kompozitlere ait SEM görüntüleri Şekil 6.4' te gösterilmektedir. PPy/ZnS kompozite ait görüntüde, küresel yapıdaki PPy tanecikleri belirgin şekilde gözlenirken, ZnS taneciklerine ait bir gözlem gerçekleştirilemedi (Şekil 6.4a). Bu durum, ZnS taneciklerinin PPy tarafından kaplanmış halde ve kompozit yapısı içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olmasının bir sonucudur. Diğer yandan, PPy/FeS kompozite ait görüntüde,

FeS katmanlarının belirgin bir aglomerasyon olmadan, kompozit yapısı içerisinde dağıldığı gözlemlendi (Şekil 6.4b).

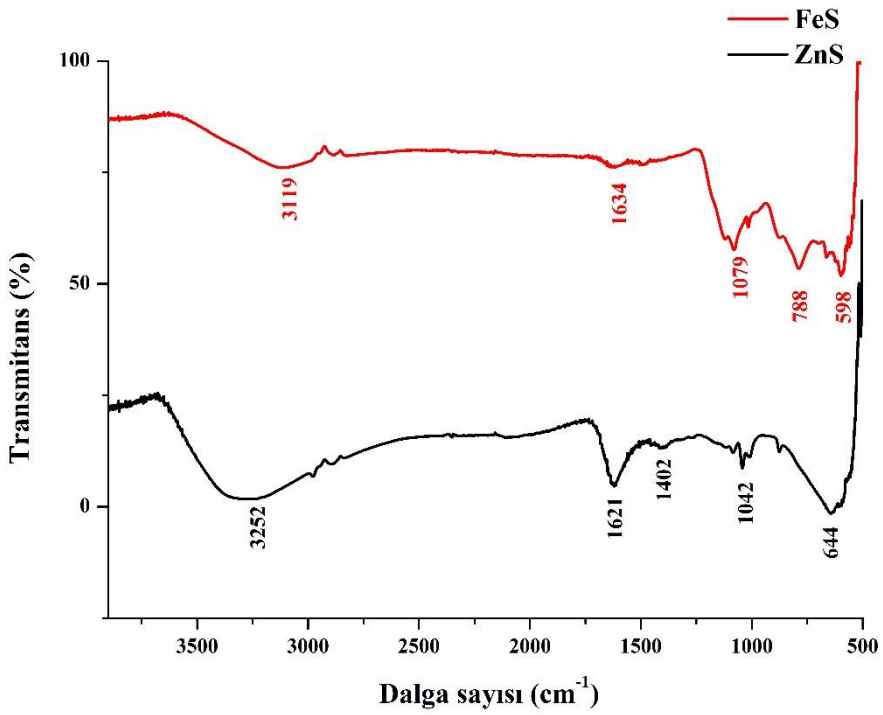


Şekil 6.4 PPy/ZnS (a) ve PPy/FeS (b) kompozitlere ait SEM görüntüleri

6.3 FTIR Analizi Sonuçları

ZnS ve FeS' e ait FTIR analizi sonuçları Şekil 6.5' te gösterilmektedir. ZnS' ye ait spektrumda 644 cm^{-1} değerinde gözlenen tepe noktası Zn-S gerilmelerine karşılık gelmektedir [114], [115]. Ek olarak, 1042 cm^{-1} değerindeki tepe noktası C-S bağ titreşimlerine atfedilmiştir. 3252 cm^{-1} ve 1621 cm^{-1} değerlerindeki tepe noktaları O-H bükülme titreşimlerine aittir. Ayrıca, 1402 cm^{-1} ve 1042 cm^{-1} değerlerindeki tepe noktaları asimetrik ve simetrik C-O gerilmeleriyle ilişkilidir. Bu ek tepe noktaları,

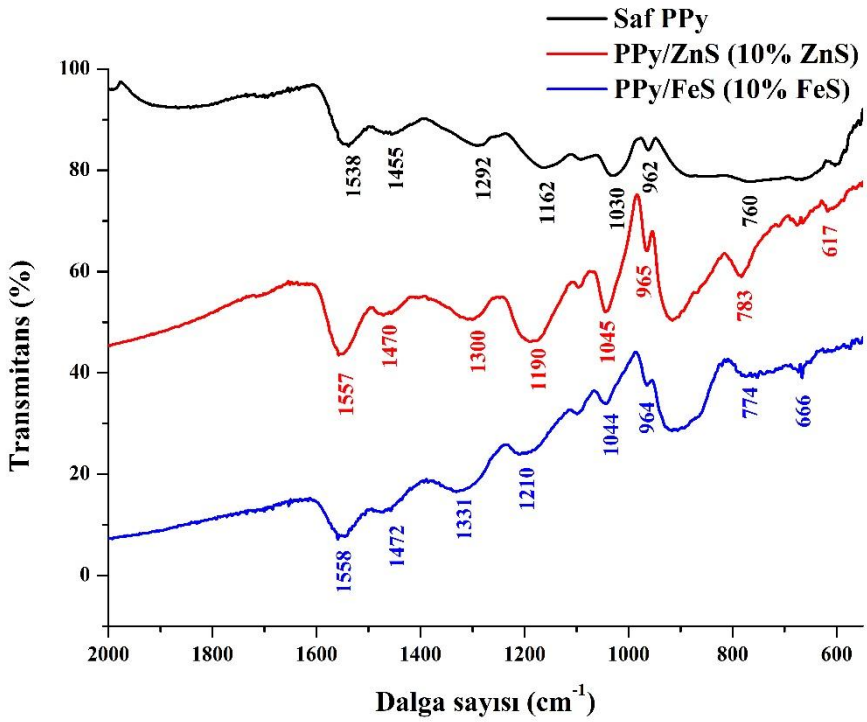
ortamdan gelen su ve CO_2 moleküllerinin ZnS yüzeyine yapışmasından kaynaklanmaktadır [116], [117]. FeS' e ait spektrumda ise, 3119 cm^{-1} ve 1634 cm^{-1} değerlerinde gözlenen tepe noktaları absorplanan su moleküllerine ait –OH gerilmelerine karşılık gelmektedir. 1079 cm^{-1}' değerindeki tepe noktası C–O bağlarına, yaklaşık 598 cm^{-1}'deki tepe noktası ise Fe–S bağının titreşimine karşılık gelmektedir. 788 cm^{-1} değerinde gözlenen tepe noktası ise C-S gerilmelerini göstermektedir [118], [119].



Şekil 6.5 ZnS ve FeS' e ait FTIR spektrumları

Saf PPy ve kütlece % 10 oranında katkı içeren PPy/ZnS ve PPy/FeS kompozitlere ait XRD spektrumları Şekil 6.6' da gösterilmektedir. Saf PPy'nin spektrumu, temel PPy halka titreşimleri için 1538 ve 1455 cm^{-1} değerlerinde, düzlem içi = C-H titreşimleri için 1292 ve 1030 cm^{-1} değerlerinde ve C-N germe titreşimleri için 1162 cm^{-1} değerinde tepe noktaları göstermektedir. Ayrıca, 962 cm^{-1}'deki tepe noktası düzlem dışı = C-H titreşimine atfedilirken, 760 cm^{-1} değerindeki tepe noktası C-H gerilmelerine karşılık gelmektedir [120], [121], [122]. Kompozitlere ait spektrumların, saf PPy' e benzer özellikte oldukları gözlenmiştir. Bununla birlikte, PPy/ZnS kompozite ait spektrumda 617 cm^{-1} ve PPy/FeS kompozite ait spektrumda 666 cm^{-1} değerlerinde yer alan tepe noktaları metal-sülfür bağlarına karşılık gelmekte olup, kompozit içerisinde ZnS ve FeS varlığını göstermektedir. Bununla

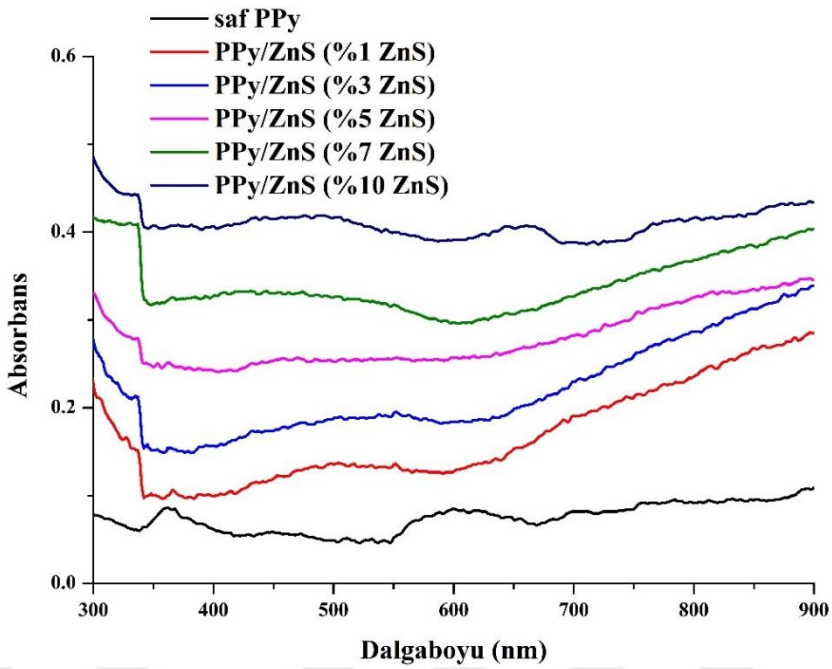
birlikte, kompozitlere ait spektrumlarda saf PPy' e oranla tepe noktalarında kaymalar gözlemlendi. Bu kaymalar, PPy ve katkı maddeleri arasındaki olası H-bağı oluşumları kaynaklanmaktadır [123]



Şekil 6.6 Saf PPy, PPy/ZnS ve PPy/FeS kompozitlere ait FTIR spektrumları

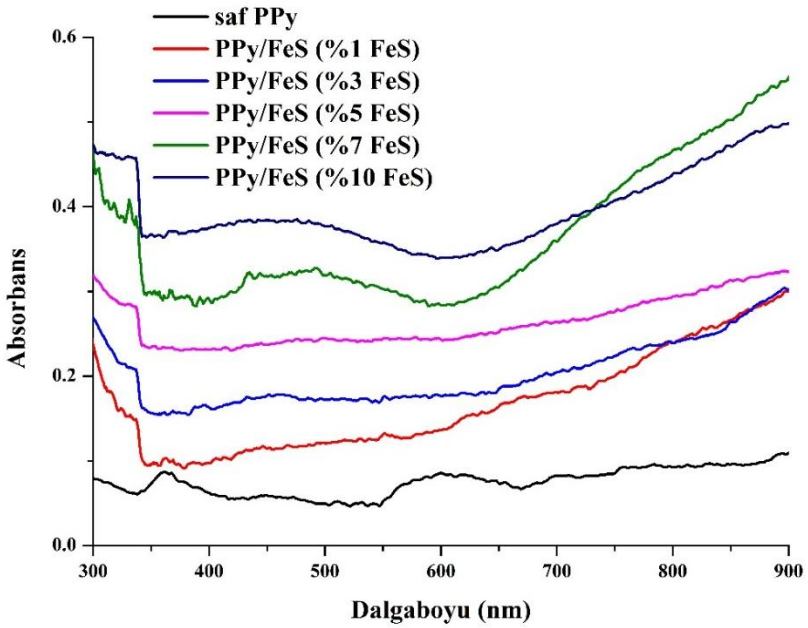
6.4 UV-vis Analizi Sonuçları

Saf PPy ve kütlece farklı oranlarda ZnS içeren PPy/ZnS kompozitlere ait UV-vis spektrumları Şekil 6.7' de gösterilmektedir. Saf PPy' e ait spektrumda 360 nm civarında gözlenen tepe noktası pirol birimlerinin π-π* elektronik geçişlerine karşılık gelmektedir [124]. Ayrıca, 650 nm civarından başlayıp IR bölgeye uzanan bant, polimer zincirindeki polaron ve bipolaron alt bantlarının serbest taşıyıcı kuyruğu ile ilişkilidir. Kompozitlere ait spektrumlarda, kompozit oluşumu sırasında ZnS ve PPy zincirleri arasındaki güçlü bağlanma etkileşimleri nedeniyle 360 nm değerindeki tepe noktası kaybolmuştur. Ayrıca, π–π* geçiş durumlarının artması nedeniyle kompozit numunelerde daha yüksek absorpsiyon spektrumu yoğunluğu elde edilmiştir [125].



Şekil 6.7 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait UV-vis spektrumları

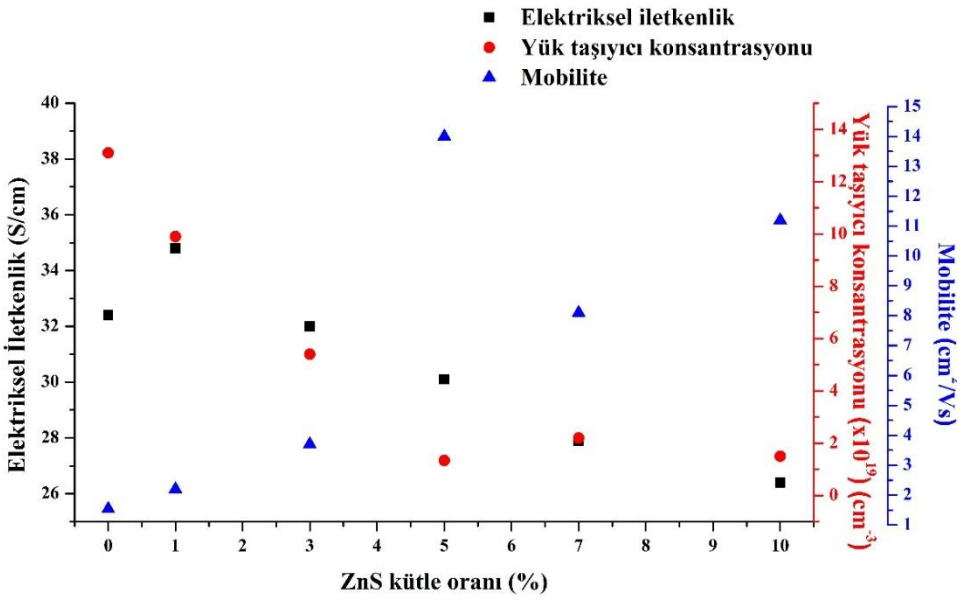
Saf PPy ve kütlece farklı oranlarda FeS içeren PPy/FeS kompozitlere ait UV-vis spektrumları Şekil 6.8' de gösterilmektedir. Kompozit numunelere ait spektrumlarda, PPy/ZnS kompozitlere benzer şekilde 360 nm civarındaki tepe noktasının kaybolduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, PPy/FeS kompozitlerde de π–π* geçiş durumlarının artması nedeniyle kompozit numunelerde daha yüksek absorpsiyon spektrumu yoğunluğu elde edilmiştir.



Şekil 6.8 Saf PPy ve PPy/FeS kompozitlere ait UV-vis spektrumları

6.5 Hall Analizi Sonuçları

Elektriksel iletkenlik, taşıyıcı konsantrasyonu (n), elektronik yük (e) ve taşıyıcı hareketliliği (μ) ile doğrudan orantılıdır (σ = n e μ) [126]. Saf PPy'nin elektriksel iletkenliği 32,4 S/cm olarak ölçülmüştür (Tablo 6.1). ZnS ilavesi, yük taşıyıcı hareketliliğinde bir artışa yol açarken, taşıyıcı konsantrasyonu değerlerinde azalma gözlemlenmiştir (Şekil 6.9). Artan μ değeri, PPy katmanlarının yüzeylerine adsorpsiyonunun kolaylaştırılması, aralarındaki yük transferlerinin kolaylaştırılması ve ZnS'nin eklenmesiyle polimerik moleküler konformasyonun genişletilmesi, polimerik zincirlerin yüksek düzende paketlenmesiyle ilişkili olabilir [127]. Kompozitlerin elektriksel iletkenliği, kütlece %1 ZnS içeren kompozit dışında saf PPy' ye kıyasla azalmıştır. Bunun nedeni, taşıyıcı konsantrasyonundaki düşüşün, hareketlilik değerindeki artıştan daha yüksek olmasıdır (Tablo 6.1) [128].



Şekil 6.9 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait n, μ ve σ verileri

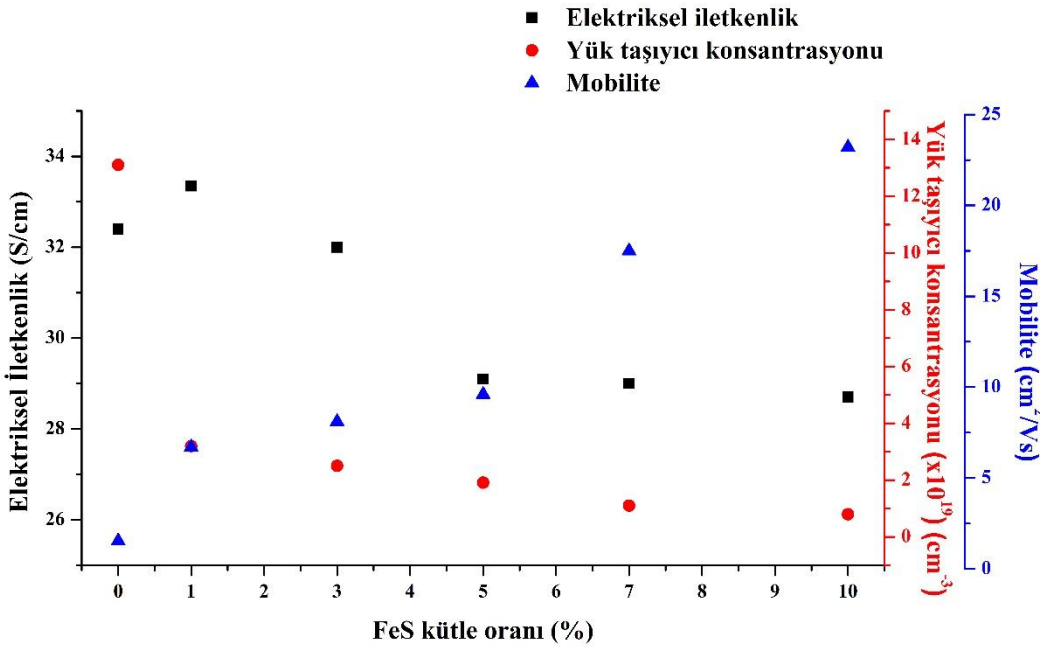
Tablo 6.1 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait n, μ ve σ verileri

Numune	***n* (cm^{-3}) ($x10^{19}$)**	***μ* (cm^2/Vs)**	***σ* (S/cm)**
Saf PPy	13,1	1,5	32,4

Tablo 6.1 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait n, μ ve σ verileri (devamı)

PPy/ZnS (%1)	**9,9**	**2,2**	**34,8**
PPy/ZnS (%3)	5,4	3,7	32,0
PPy/ZnS (%5)	1,3	14	30,1
PPy/ZnS (%7)	2,2	8,1	27,9
PPy/ZnS (%10)	1,5	11,2	26,4

Saf PPy ve PPy/FeS kompozitlere ait n, μ ve σ verileri Şekil 6.10' da gösterilmektedir. PPy/ZnS kompozitlere benzer şekilde, kütlece %1 FeS içeren kompozit numune dışında FeS ilavesi ile saf PPy' nin elektriksel iletkenliği azalırken, mobilite değerlerinde artış gözlenmiştir (Tablo 6.2).



Şekil 6.10 Saf PPy ve PPy/FeS kompozitlere ait n, μ ve σ verileri

Tablo 6.2 Saf PPy ve PPy/FeS kompozitlere ait n, μ ve σ verileri

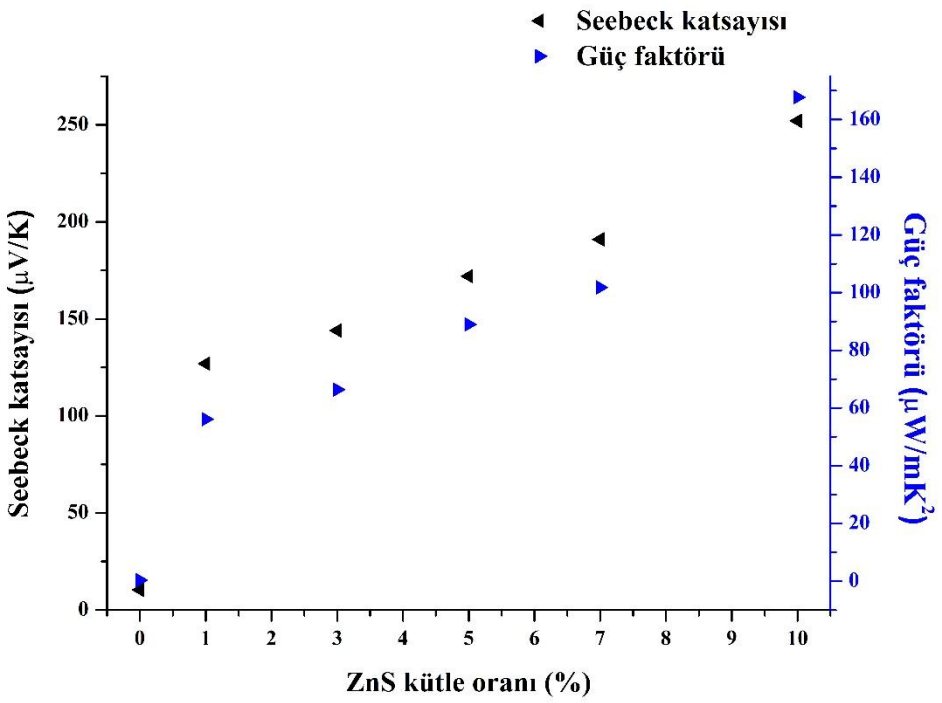
Numune	***n* (cm^{-3}) ($x10^{19}$)**	***μ* (cm^2/Vs)**	***σ* (S/cm)**
Saf PPy	13,1	1,5	32,4

Tablo 6.2 Saf PPy ve PPy/FeS kompozitlere ait n, μ ve σ verileri (devamı)

PPy/FeS (%1)	**3,2**	**6,7**	**33,4**
PPy/FeS (%3)	2,5	8,1	32,0
PPy/FeS (%5)	1,9	9,6	29,1
PPy/FeS (%7)	1,1	17,5	29,0
PPy/FeS (%10)	0,8	23,2	28,7

6.6 TE Analiz Sonuçları

Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri Şekil 6.11' de gösterilmektedir. Seebeck katsayısı ölçümleri, tüm kompozitlerin pozitif Seebeck katsayısı değerlerine sahip olduğunu ve bunun da *p-tipi* iletkenleri gösterdiğini ortaya koymuştur. Seebeck katsayısı değerleri, artan ZnS konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artmıştır. En yüksek Seebeck katsayısı değeri %10 ZnS içeren kompozit numunede 252 μV/K olarak elde edilmiştir (Tablo 6.3). Seebeck katsayısı değerlerindeki artış, kompozitlerdeki daha yüksek yük taşıyıcı hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. ZnS, PPy zincirleri arasında taşıyıcı geçişini köprüleyerek taşıyıcı hareketliliğini önemli ölçüde artırmıştır. Sonuç olarak, Seebeck katsayısı büyük ölçüde iyileşmiştir [129]. PF değerleri, iletkenlik ve Seebeck katsayısı verilerine dayanarak hesaplanmıştır ($PF=S^2\sigma$). %10 ZnS ilavesi, saf PPy' nin PF değerini yaklaşık 480 kat artırarak 0,4'ten 167,7 $\mu W/mK^2$'ye yükseltmiştir.



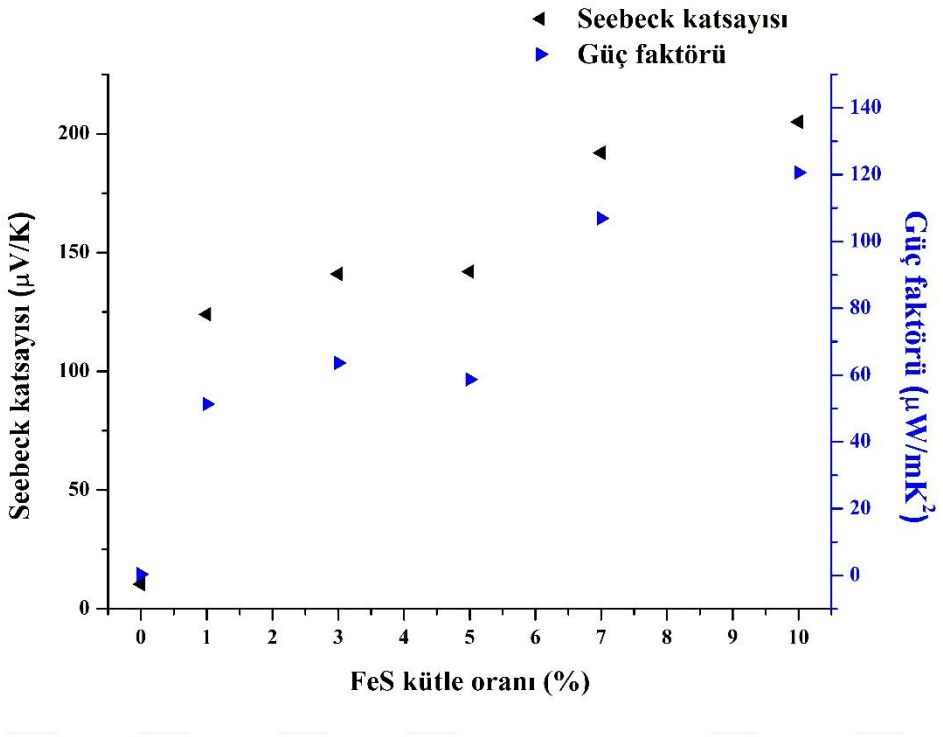
Şekil 6.11 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Tablo 6.3 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Numune	***σ*** **(S/cm)**	***S*** **(μV/K)**	***PF*** **(μW/mK²)**
Saf PPy	32,4	10,4	0,4
PPy/ZnS (%1)	34,8	127	56,1
PPy/ZnS (%3)	32,0	144	66,4
PPy/ZnS (%5)	30,1	172	89
PPy/ZnS (%7)	27,9	191	101,8
PPy/ZnS (%10)	26,4	252	167,7

Saf PPy ve PPy/FeS kompozitlere ait Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri Şekil 6.12' de gösterilmektedir. PPy/ZnS kompozitlere benzer şekilde, tüm

kompozitler *p-tipi* iletkenlere özgü pozitif Seebeck katsayısı değerlerine sahiptir. En yüksek Seebeck katsayısı değeri %10 FeS içeren kompozit numunede 205 µV/K olarak elde edilmiştir (Tablo 6.4). Bununla birlikte, %10 FeS ilavesi, saf PPy' nin PF değerini yaklaşık 300 kat artırarak 0,4'ten 120,6 µW/mK²'ye yükseltmiştir.



Şekil 6.12 Saf PPy ve PPy/FeS kompozitlere ait Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Tablo 6.4 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

Numune	***σ*** **(S/cm)**	***S*** **(µV/K)**	***PF*** **(µW/mK²)**
Saf PPy	32,4	10,4	0,4
PPy/FeS (%1)	33,4	124	51.3
PPy/FeS (%3)	32,0	141	63,6
PPy/FeS (%5)	29,1	142	58,7

Tablo 6.4 Saf PPy ve PPy/ZnS kompozitlere ait elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri (devamı)

PPy/FeS (%7)	**29,0**	**192**	**106,9**
PPy/FeS (%10)	28,7	205	120,6

Sentezlenen PPy/FeS ve PPy/ZnS hibrit kompozitlerin termoelektrik performansı, literatürde raporlanan PPy-tabanlı hibrit sistemler ile karşılaştırılmıştır. Tablo 6.5'te görüldüğü üzere, bu çalışma kapsamında elde edilen sülfür bazlı kompozitler özellikle Seebeck katsayısı ve güç faktörü açısından dikkat çekici sonuçlar vermiştir.

PPy/FeS (%10) kompozitinde bu değerler sırasıyla 205 µV/K ve 120.6 µW/mK², PPy/ZnS (%10) kompozitinde ise 252 µV/K ve 167.7 µW/mK² olarak belirlenmiştir.

Özellikle PPy/ZnS kompoziti, hem Seebeck katsayısı hem de güç faktörü bakımından birçok literatür örneğine kıyasla daha yüksek performans göstermiştir. Bu durum, sülfür bazlı dolgu maddeleri ile PPy matrisi arasında oluşan güçlü arayüz etkileşimlerinin ve taşıyıcı dinamiklerindeki değişimin termoelektrik performansı artırmada etkili olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.5 PPy/ZnS ve PPy/FeS kompozitleri ile daha önce bildirilen PPy hibrit kompozitlerin TE performansı karşılaştırması

Kompozit	***σ*** **(S/cm)**	***S*** **(µV/K)**	***PF*** **(µW/mK²)**	**Kaynak**
PPy/Cu_2SnS_3	74,571	11,165		[2]
NiO/PPy/Gr	115	495	28,22 (100 °C)	[130]
PPy-DBSA-CdO	-	54	98 (380 K)	[131]
PPy/SnS	23,41	50,67	6,01	[132]
PPy/GNPs-Bi_2O_3	5950	13	1,005	[133]

Tablo 6.5 PPy/ZnS ve PPy/FeS kompozitleri ile daha önce bildirilen PPy hibrit kompozitlerin TE performansı karşılaştırması (devamı)

PPy/TiC	160,2	10,4	1,732	[1]
PPy/FeS	28,7	205	120,6	Bu çalışma
PPy/ZnS	26,4	252	167,7	Bu çalışma

6.7 Genel Değerlendirme

Bu tez çalışması, FeS ve ZnS ile kütlece farklı oranlarda katkılandırılmış PPy esaslı hibrit kompozitlerin TE özelliklerini araştırmıştır. İlk olarak, ZnS sentezi gerçekleştirilmiştir. Ardından, PPy sentezi oksidatif kimyasal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kompozitler, katkı maddesi ve PPy' nin mekanik olarak karıştırılması ile hazırlanmıştır. Kütlece %1, %3, %5, %7 ve %10 oranında katkı içeren kompozitler hazırlanmıştır. Üretilen kompozitlerde, en iyi TE özellikleri gösteren numuneler; XRD, SEM, FTIR ve UV-vis analizleri ile karakterize edilmiştir. XRD analizleri FeS ve ZnS ile katkılandırmanın, PPy' nin kristal yapısı üzerindeki etkilerini göstermiştir. SEM analizleri ile FeS ve ZnS' nin matris içerisinde belirgin bir aglomerasyon olmadan, homojen şekilde dağıldığı belirlenmiştir. FTIR ve UV-vis analizleri PPy ve FeS/ZnS arasındaki potansiyel H-bağı oluşumunu göstermiştir. Hall ölçümlerinde saf PPy' nin elektriksel iletkenlik değeri 32,4 S/cm olarak elde edilmiştir. FeS ile katkılandırma sonucunda elektriksel iletkenlik değerinin %1 FeS içeren numunede 33,4 S/cm değerine arttığı, ancak FeS içeriği arttıkça hafifçe azaldığı gözlenmiştir. Benzer olarak, ZnS ile katkılandırılmış kompozitlerde en yüksek iletkenlik değeri %1 ZnS içeren numunede 34,8 S/cm olarak elde edilmiş ve ardından iletkenlik değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu durum, yük taşıyıcı konsantrasyonundaki azalmanın taşıyıcı mobilitesine oranla daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Seebeck katsayısı ölçümlerinde saf PPy' nin Seebeck katsayısı 10,4 μV/K olarak ölçülmüştür. FeS katkılı kompozitlerde en yüksek Seebeck katsayısı değeri %10 FeS içeren numunede 205 μV/K olarak elde edilirken, ZnS katkılı kompozitlerde en yüksek değer %10 ZnS içeren numunede 252 μV/K olarak ölçülmüştür. Seebeck katsayısındaki belirgin artış, katkı maddelerinin taşıyıcı geçişini köprüleyerek taşıyıcı hareketliliğini

önemli ölçüde arttırmasına bağlanmıştır. Sonuç olarak, saf PPy' e ait 0,4 $\mu W/mK^2$ değerindeki güç faktörü FeS ilavesi ile 120,6 $\mu W/mK^{2'}$ ya ulaşırken, ZnS ile katkılandırılmış numunelerde en yüksek değer 167,7 $\mu W/mK^2$ olarak elde edilmiştir.

KAYNAKÇA

[1] C. E. Ozturk, V. Ugraskan, ve O. Yazici, "Thermoelectric Properties of Titanium Carbide Filled Polypyrrole Hybrid Composites", *J. Electron. Mater.*, c. 51, sy 9, ss. 5246-5252, Eyl. 2022, doi: 10.1007/s11664-022-09776-4.

[2] C. Li, Y. Peng, Y. Zhu, Z. Yuan, ve X. Du, "Improved thermoelectric performance in polypyrrole/Cu2SnS3 composites", *Synth. Met.*, c. 307, s. 117688, Eyl. 2024, doi: 10.1016/j.synthmet.2024.117688.

[3] Y. Du, S. Z. Shen, K. Cai, ve P. S. Casey, "Research progress on polymer–inorganic thermoelectric nanocomposite materials", *Prog. Polym. Sci.*, c. 37, sy 6, ss. 820-841, Haz. 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.11.003.

[4] H. Shimose, M. Singh, D. Ahuja, W. Zhao, S. Shan, S. Nishino, M. Miyata, K. Higashimine, D. Mott, M. Koyano, J. Luo, C. J. Zhong ve S. Maenosono, "Copper Sulfide–Zinc Sulfide Janus Nanoparticles and Their Seebeck Characteristics for Sustainable Thermoelectric Materials", *J. Phys. Chem. C*, c. 120, sy 11, ss. 5869-5875, Mar. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11857.

[5] R. Gross, M. Leach, ve A. Bauen, "Progress in renewable energy", *Environ. Int.*, c. 29, sy 1, ss. 105-122, Nis. 2003, doi: 10.1016/S0160-4120(02)00130-7.

[6] O. Ellabban, H. Abu-Rub, ve F. Blaabjerg, "Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 39, ss. 748-764, Kas. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.113.

[7] H. Lund, "Renewable energy strategies for sustainable development", *Energy*, c. 32, sy 6, ss. 912-919, Haz. 2007, doi: 10.1016/j.energy.2006.10.017.

[8] A. G. Olabi, "Renewable energy and energy storage systems", *Energy*, c. 136, ss. 1-6, Eki. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.07.054.

[9] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, M. D. Bazilian, N. Wagner, ve R. Gorini, "The role of renewable energy in the global energy transformation", *Energy Strategy Rev.*, c. 24, ss. 38-50, Nis. 2019, doi: 10.1016/j.esr.2019.01.006.

[10] A. Jahanshahi, M. Kamali, M. Khalaj, ve Z. Khodaparast, "Delphi-based prioritization of economic criteria for development of wave and tidal energy technologies", *Energy*, c. 167, ss. 819-827, Oca. 2019, doi: 10.1016/j.energy.2018.11.040.

[11] R. Saidur, N. A. Rahim, M. R. Islam, ve K. H. Solangi, "Environmental impact of wind energy", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 15, sy 5, ss. 2423-2430, Haz. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.02.024.

[12] T. Ackermann, *Wind power in power systems*. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ: John Wiley, 2005.

[13] "Yenilenebilir Enerji Kaynakları: Rüzgâr Enerjisi Nedir? Nasıl Elde Edilir? | TÜBİTAK Bilim Genç", Bilim Genc. Erişim: 11 Ocak 2026. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: http://bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/yenilenebilir-enerji-kaynaklari-ruzgar-enerjisi-nedir-nasil-elde-edilir

[14] J. A. Duffie ve W. A. Beckman, *Solar Engineering of Thermal Processes*, 1. bs. Wiley, 2013. doi: 10.1002/9781118671603.

[15] Vadyman, "Photovoltaic solar farms", Science & Engineering. Erişim: 11 Ocak 2026. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://sciengsustainability.blogspot.com/2016/09/photovoltaic-solar-farms.html

[16] P. G. V. Sampaio ve M. O. A. González, "Photovoltaic solar energy: Conceptual framework", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 74, ss. 590-601, Tem. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.02.081.

[17] A. Louwen ve W. Van Sark, "Photovoltaic solar energy", içinde *Technological Learning in the Transition to a Low-Carbon Energy System*, Elsevier, 2020, ss. 65-86. doi: 10.1016/B978-0-12-818762-3.00005-4.

[18] tesisat, "Güneş Enerjisi İle Sıcak Su Temini", Tesisat. Erişim: 11 Ocak 2026. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://www.tesisat.org/gunes-enerjisi-ile-sicak-su-temini.html

[19] I. B. Fridleifsson, "Geothermal energy for the benefit of the people", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 5, sy 3, ss. 299-312, Eyl. 2001, doi: 10.1016/S1364-0321(01)00002-8.

[20] E. Barbier, "Geothermal energy technology and current status: an overview", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 6, sy 1-2, ss. 3-65, Oca. 2002, doi: 10.1016/S1364-0321(02)00002-3.

[21] M. H. Dickson ve UNESCO, Ed., *Geothermal energy: utilization and technology*. içinde Renewable energies series. Paris: UNESCO, 2003.

[22] Massachusetts Institute of Technology, *The future of geothermal energy: impact of enhanced geothermal systems (EGS) on the United States in the 21st century: an assessment*. Cambridge, Mass.: Massachusetts Institute of Technology, 2006.

[23] "33_4 Türkiye'de Jeotermal Enerji ve Elektrik Üretimi". Erişim: 11 Ocak 2026. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://bulten.mta.gov.tr/makale/detay/477

[24] S. Singh, P. Sarkar, ve K. Dutta, "Bioenergy: An overview of bioenergy as a sustainable and renewable source of energy", içinde *Bioprospecting of Microbial Diversity*, Elsevier, 2022, ss. 483-502. doi: 10.1016/B978-0-323-90958-7.00006-6.

[25] M. Grigiante, M. Brighenti, ve D. Antolini, "A generalized activation energy equation for torrefaction of hardwood biomasses based on isoconversional methods", *Renew. Energy*, c. 99, ss. 1318-1326, Ara. 2016, doi: 10.1016/j.renene.2016.07.054.

[26] F. Cherubini ve A. H. Strømman, “Life cycle assessment of bioenergy systems: State of the art and future challenges”, *Bioresour. Technol.*, c. 102, sy 2, ss. 437-451, Oca. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.010.

[27] T. Searchinger, R. Heimlich, R. A. Houghton, F. Dong, A. Elobeid, J. Fabiosa, S. Tokgoz ve T. Yu, “Use of U.S. Croplands for Biofuels Increases Greenhouse Gases Through Emissions from Land-Use Change”, *Science*, c. 319, sy 5867, ss. 1238-1240, Şub. 2008, doi: 10.1126/science.1151861.

[28] A. Saravanan, Y. P. Ragini, S. Karishma, R. V. Hemavathy ve M. Jyotsna, “A review on advancing sustainable energy: The role of biomass and bioenergy in a circular economy”, *Sustain. Futur.*, c. 10, s. 100835, Ara. 2025, doi: 10.1016/j.sftr.2025.100835.

[29] D. M. Rowe, *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006. doi: 10.1201/9781420038903.

[30] D. Beretta, N. Neophytou, J. M. Hodges, M. G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. Müller, B. Dörling, M. Quiles ve M. Caironi, “Thermoelectrics: From history, a window to the future”, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, c. 138, s. 100501, Eki. 2019, doi: 10.1016/j.mser.2018.09.001.

[31] J. He ve T. M. Tritt, “Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward”, *Science*, c. 357, sy 6358, s. eaak9997, Eyl. 2017, doi: 10.1126/science.aak9997.

[32] G. J. Snyder ve E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials”, *Nat. Mater.*, c. 7, sy 2, ss. 105-114, Şub. 2008, doi: 10.1038/nmat2090.

[33] S. Twaha, J. Zhu, Y. Yanv e B. Li, “A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 65, ss. 698-726, Kas. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.07.034.

[34] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu ve D. Zhu, “Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently”, *Adv. Mater.*, c. 26, sy 40, ss. 6829-6851, Eki. 2014, doi: 10.1002/adma.201305371.

[35] “Physics - Thermal Imaging of the Thomson Effect”. Erişim: 11 Ocak 2026. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://physics.aps.org/articles/v13/137

[36] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, c. 121. içinde Springer Series in Materials Science, vol. 121. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-00716-3.

[37] F. J. DiSalvo, “Thermoelectric Cooling and Power Generation”, *Science*, c. 285, sy 5428, ss. 703-706, Tem. 1999, doi: 10.1126/science.285.5428.703.

[38] A. W. Van Herwaarden ve P. M. Sarro, “Thermal sensors based on the seebeck effect”, *Sens. Actuators*, c. 10, sy 3-4, ss. 321-346, Kas. 1986, doi: 10.1016/0250-6874(86)80053-1.

[39] L. E. Bell, “Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems”, *Science*, c. 321, sy 5895, ss. 1457-1461, Eyl. 2008, doi: 10.1126/science.1158899.

[40] A. Boyer ve E. Cissé, "Properties of thin film thermoelectric materials: application to sensors using the Seebeck effect", *Mater. Sci. Eng. B*, c. 13, sy 2, ss. 103-111, Mar. 1992, doi: 10.1016/0921-5107(92)90149-4.

[41] D. Shang, B. Geissler, M. Mew, L. Satalkina, L. Zenk, H. Tulsidas, L. Barker, A. El-Yahyaoui, A. Hussein, M. Taha, Y. Zheng, M. Wang, Y. Yao, X. Liu, H. Deng, Jun Zhong, Z. Li, G. Steiner, M. Bertau, N. Haneklaus, "Unconventional uranium in China's phosphate rock: Review and outlook", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, c. 140, s. 110740, Nis. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.110740.

[42] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa ve E. Saitoh, "Observation of the spin Seebeck effect", *Nature*, c. 455, sy 7214, ss. 778-781, Eki. 2008, doi: 10.1038/nature07321.

[43] Xianbo Qiu ve Jingqi Yuan, "Temperature Control for PCR Thermocyclers Based on Peltier-Effect Thermoelectric", içinde *2005 IEEE Engineering in Medicine and Biology 27th Annual Conference*, Shanghai, China: IEEE, 2005, ss. 7509-7512. doi: 10.1109/IEMBS.2005.1616249.

[44] W. Jin, L. Liu, T. Yang, H. Shen, J. Zhu, W. Xu, S. Li, Q. Li, L. Chi, C. Di ve D. Zhu, "Exploring Peltier effect in organic thermoelectric films", *Nat. Commun.*, c. 9, sy 1, s. 3586, Eyl. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05999-4.

[45] J. Wang, P. Cao, X. Li, X. Song, C. Zhao ve L. Zhu, "Experimental study on the influence of Peltier effect on the output performance of thermoelectric generator and deviation of maximum power point", *Energy Convers. Manag.*, c. 200, s. 112074, Kas. 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.112074.

[46] M. Liao, Z. He, C. Jiang, X. Fan, Y. Li ve F. Qi, "A three-dimensional model for thermoelectric generator and the influence of Peltier effect on the performance and heat transfer", *Appl. Therm. Eng.*, c. 133, ss. 493-500, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.01.080.

[47] H. Najafi ve K. A. Woodbury, "Optimization of a cooling system based on Peltier effect for photovoltaic cells", *Sol. Energy*, c. 91, ss. 152-160, May. 2013, doi: 10.1016/j.solener.2013.01.026.

[48] J. E. Sunderland ve N. T. Burak, "The influence of the Thomson effect on the performance of a thermoelectric power generator", *Solid-State Electron.*, c. 7, sy 6, ss. 465-471, Haz. 1964, doi: 10.1016/0038-1101(64)90044-9.

[49] H. Lee, "The Thomson effect and the ideal equation on thermoelectric coolers", *Energy*, c. 56, ss. 61-69, Tem. 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.04.049.

[50] I. Lashkevych, J. E. Velázquez, O. Yu. Titov ve Y. G. Gurevich, "Special Important Aspects of the Thomson Effect", *J. Electron. Mater.*, c. 47, sy 6, ss. 3189-3192, Haz. 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6205-x.

[51] G. J. Snyder ve T. S. Ursell, "Thermoelectric Efficiency and Compatibility", *Phys. Rev. Lett.*, c. 91, sy 14, s. 148301, Eki. 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.91.148301.

[52] M. Kalteh ve H. Akhlaghi Garmejani, "Investigating the influence of Thomson effect on the performance of a thermoelectric generator in a waste

heat recovery system", *Int. J. Green Energy*, c. 16, sy 12, ss. 917-929, Eyl. 2019, doi: 10.1080/15435075.2019.1642896.

[53] M. Zhang, Y. Tian, H. Xie, Z. Wu ve Y. Wang, "Influence of Thomson effect on the thermoelectric generator", *Int. J. Heat Mass Transf.*, c. 137, ss. 1183-1190, Tem. 2019, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.155.

[54] J. P. Rojas Suárez, B. Medina Delgado ve M. S. Orjuela Abril, "Study of the Thomson effect on the performance of thermoelectric modules with application to the energy recovery", *J. Phys. Conf. Ser.*, c. 1708, sy 1, s. 012022, Ara. 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1708/1/012022.

[55] C. Maduabuchi, R. Lamba, C. Ozoegwu, H. O. Njoku, M. Eke, Y. G. Gurevich ve E. C. Ejiogu, "Thomson effect and nonlinear performance of thermoelectric generator", *Heat Mass Transf.*, c. 58, sy 6, ss. 967-980, Haz. 2022, doi: 10.1007/s00231-021-03153-3.

[56] E. J. Sandoz-Rosado, S. J. Weinstein ve R. J. Stevens, "On the Thomson effect in thermoelectric power devices", *Int. J. Therm. Sci.*, c. 66, ss. 1-7, Nis. 2013, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2012.10.018.

[57] M.-J. Huang, R.-H. Yen ve A.-B. Wang, "The influence of the Thomson effect on the performance of a thermoelectric cooler", *Int. J. Heat Mass Transf.*, c. 48, sy 2, ss. 413-418, Oca. 2005, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.05.040.

[58] "FIG. 1. Schematic of the thermoelectric cooling based on the Thomson...", ResearchGate. Erişim: 11 Ocak 2026. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-the-thermoelectric-cooling-based-on-the-Thomson-effect-When-a-charge_fig1_358273997

[59] J. R. Sootsman, D. Y. Chung ve M. G. Kanatzidis, "New and Old Concepts in Thermoelectric Materials", *Angew. Chem. Int. Ed.*, c. 48, sy 46, ss. 8616-8639, Kas. 2009, doi: 10.1002/anie.200900598.

[60] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-P. Fleurial ve T. Caillat, "Recent developments in thermoelectric materials", *Int. Mater. Rev.*, c. 48, sy 1, ss. 45-66, Şub. 2003, doi: 10.1179/095066003225010182.

[61] G. D. Mahan, "Figure of merit for thermoelectrics", *J. Appl. Phys.*, c. 65, sy 4, ss. 1578-1583, Şub. 1989, doi: 10.1063/1.342976.

[62] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, "New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials", *Adv. Mater.*, c. 19, sy 8, ss. 1043-1053, Nis. 2007, doi: 10.1002/adma.200600527.

[63] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen ve G. J. Snyder, "Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics", *Nature*, c. 473, sy 7345, ss. 66-69, May. 2011, doi: 10.1038/nature09996.

[64] R. Freer, D. Ekren, T. Ghosh, K. Biswas, P. Qiu, S. Wan, L. Chen, S. Han, C. Fu ve T. Zhu, "Key properties of inorganic thermoelectric materials—tables (version 1)", *J. Phys. Energy*, c. 4, sy 2, s. 022002, Nis. 2022, doi: 10.1088/2515-7655/ac49dc.

[65] Md. N. Hasan, H. Wahid, N. Nayan ve M. S. Mohamed Ali, "Inorganic thermoelectric materials: A review", *Int. J. Energy Res.*, c. 44, sy 8, ss. 6170-6222, Haz. 2020, doi: 10.1002/er.5313.

[66] M. He, F. Qiu ve Z. Lin, "Towards high-performance polymer-based thermoelectric materials", *Energy Environ. Sci.*, c. 6, sy 5, s. 1352, 2013, doi: 10.1039/c3ee24193a.

[67] O. Bubnova ve X. Crispin, "Towards polymer-based organic thermoelectric generators", *Energy Environ. Sci.*, c. 5, sy 11, s. 9345, 2012, doi: 10.1039/c2ee22777k.

[68] X. Xu, J. Zhou ve J. Chen, "Thermal Transport in Conductive Polymer–Based Materials", *Adv. Funct. Mater.*, c. 30, sy 8, s. 1904704, Şub. 2020, doi: 10.1002/adfm.201904704.

[69] A. Sarbajna, A. G. Rösch, L. Franke, U. Lemmer ve M. M. Mallick, "Inorganic-Based Printed Thermoelectric Materials and Devices", *Adv. Eng. Mater.*, c. 25, sy 2, s. 2200980, Oca. 2023, doi: 10.1002/adem.202200980.

[70] Z. Soleimani, S. Zoras, B. Ceranic, S. Shahzad ve Y. Cui, "The cradle to gate life-cycle assessment of thermoelectric materials: A comparison of inorganic, organic and hybrid types", *Sustain. Energy Technol. Assess.*, c. 44, s. 101073, Nis. 2021, doi: 10.1016/j.seta.2021.101073.

[71] S. Tippireddy, F. Azough, A. Bhui, I. Mikulska, R. Freer, K. Biswas, P. Vaqueiro ve A. V. Powell, "Enhancement of thermoelectric properties of $CuFeS_2$ through formation of spinel-type microprecipitates", *J. Mater. Chem. A*, c. 11, sy 42, ss. 22960-22970, 2023, doi: 10.1039/D3TA05011D.

[72] C. Han, Z. Li ve S. Dou, "Recent progress in thermoelectric materials", *Chin. Sci. Bull.*, c. 59, sy 18, ss. 2073-2091, Haz. 2014, doi: 10.1007/s11434-014-0237-2.

[73] P. Ren, Y. Liu, J. He, T. Lv, J. Gao ve G. Xu, "Recent advances in inorganic material thermoelectrics", *Inorg. Chem. Front.*, c. 5, sy 10, ss. 2380-2398, 2018, doi: 10.1039/C8QI00366A.

[74] T. Cao, X.-L. Shi, J. Zou ve Z.-G. Chen, "Advances in conducting polymer-based thermoelectric materials and devices", *Microstructures*, 2021, doi: 10.20517/microstructures.2021.06.

[75] E. Song, P. Liu, Y. Lv, E. Wang ve C.-Y. Guo, "Conductive Polymer-Based Thermoelectric Composites: Preparation, Properties, and Applications", *J. Compos. Sci.*, c. 8, sy 8, s. 308, Ağu. 2024, doi: 10.3390/jcs8080308.

[76] A. J. Heeger, "Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials", *J. Phys. Chem. B*, c. 105, sy 36, ss. 8475-8491, Eyl. 2001, doi: 10.1021/jp011611w.

[77] T. A. Skotheim, *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*, 1. bs. CRC Press, 2006. doi: 10.1201/9781420043594.

[78] T. A. Yemata, Q. Ye, H. Zhou, A. K. K. Kyaw, W. S. Chin ve J. Xu, "Conducting polymer-based thermoelectric composites", içinde *Hybrid Polymer Composite Materials*, Elsevier, 2017, ss. 169-195. doi: 10.1016/B978-0-08-100785-3.00006-1.

[79] M. Almasoudi, N. Salah, A. Alshahrie, A. Saeed, M. Aljaghtham, M. S. Zoromba, M. H. Abdel-Aziz ve K. Koumoto, "High Thermoelectric Power Generation by SWCNT/PPy Core Shell Nanocomposites", *Nanomaterials*, c. 12, sy 15, s. 2582, Tem. 2022, doi: 10.3390/nano12152582.

[80] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, ve K. P. Pipe, "Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency", *Nat. Mater.*, c. 12, sy 8, ss. 719-723, Ağu. 2013, doi: 10.1038/nmat3635.

[81] M. S. Zoromba, M.H. Abdel-Aziz, M. Bassyouni, A. M. Abusorrah, A. Attar,

N. Baghdadi ve N. Salah, "Polypyrrole sheets composed of nanoparticles as a promising room temperature thermo-electric material", *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, c. 134, s. 114889, Eki. 2021, doi: 10.1016/j.physe.2021.114889.

[82] J. Li, Y. Du, R. Jia, J. Xu ve S. Shen, "Thermoelectric Properties of Flexible PEDOT:PSS/Polypyrrole/Paper Nanocomposite Films", *Materials*, c. 10, sy 7, s. 780, Tem. 2017, doi: 10.3390/ma10070780.

[83] A. Abhishek, N. Mohammad ve P. K. Khanna, "Polypyrrole-based chalcogen/chalcogenide nano-composites and their energy applications: A review", *Mater.*, c. 6, s. 100500, Oca. 2025, doi: 10.1016/j.nxmate.2025.100500.

[84] Y. Wang, Q. Yin, K. Du, S. Mo ve Q. Yin, "Thermoelectric Properties of Polypyrrole Nanotubes", *Macromol. Res.*, c. 28, sy 11, ss. 973-978, Eki. 2020, doi: 10.1007/s13233-020-8105-1.

[85] J. Wang, K. Cai, S. Shen ve J. Yin, "Preparation and thermoelectric properties of multi-walled carbon nanotubes/polypyrrole composites", *Synth. Met.*, c. 195, ss. 132-136, Eyl. 2014, doi: 10.1016/j.synthmet.2014.06.003.

[86] X. Liu, J. Huang, Y. Du, L. Wang ve P. Eklund, "Enhanced thermoelectric properties of flexible self-supporting carbon nanotube film/polypyrrole composites", *Cell Rep. Phys. Sci.*, c. 5, sy 9, s. 102163, Eyl. 2024, doi: 10.1016/j.xcrp.2024.102163.

[87] Z.-P. Chen, C.-Y. Gao, Y. Li, H.-P. Li, X.-H. Fan ve L.-M. Yang, "Investigation into thermoelectric performance of a flexible n-type nanocomposite film from the AgxSe nanotube composited with PPy", *J. Alloys Compd.*, c. 988, s. 174297, Haz. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.174297.

[88] L. Liang, G. Chen ve C.-Y. Guo, "Polypyrrole nanostructures and their thermoelectric performance", *Mater. Chem. Front.*, c. 1, sy 2, ss. 380-386, 2017, doi: 10.1039/C6QM00061D.

[89] J. Wu, Y. Sun, W.-B. Pei, L. Huang, W. Xu ve Q. Zhang, "Polypyrrole nanotube film for flexible thermoelectric application", *Synth. Met.*, c. 196, ss. 173-177, Eki. 2014, doi: 10.1016/j.synthmet.2014.08.001.

[90] Z.-H. Ge, L. Zhao, Di Wu, X. Liu, B. Zhang, J. Li ve J. He, "Low-cost, abundant binary sulfides as promising thermoelectric materials", *Mater. Today*, c. 19, sy 4, ss. 227-239, May. 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.10.004.

[91] F. Jamal, A. Rafique, S. Moeen, J. Haider, W. Nabgan, A. Haider, M. Imran, G. Nazir, M. Alhassan, M. Ikram, Q. Khan, G. Ali, M. Khan, W. Ahmad ve M. Maqbool, "Review of Metal Sulfide Nanostructures and their Applications", *ACS Appl. Nano Mater.*, c. 6, sy 9, ss. 7077-7106, May. 2023, doi: 10.1021/acsanm.3c00417.

[92] T. Barbier, P. Lemoine, S. Martinet, M. Eriksson, M. Gilmas, E. Hug, G. Guélou, P. Vaqueiro, A. V. Powell ve E. Guilmeau, "Up-scaled synthesis process of sulphur-based thermoelectric materials", *RSC Adv.*, c. 6, sy 12, ss. 10044-10053, 2016, doi: 10.1039/C5RA23218J.

[93] A. Pascual, J. R. Ares, I. J. Ferrer ve C. R. Sanchez, "Thermoelectric figure of merit of M-sulphides (M=Fe, Co, Ni, Pd) thin films", içinde *Proceedings ICT'03. 22nd International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat. No.03TH8726)*, La Grande Motte, France: IEEE, 2003, ss. 376-379. doi: 10.1109/ICT.2003.1287526.

[94] G. Guélou, P. Lemoine, B. Raveau ve E. Guilmeau, "Recent developments in high-performance thermoelectric sulphides: an overview of the promising synthetic colusites", *J. Mater. Chem. C*, c. 9, sy 3, ss. 773-795, 2021, doi: 10.1039/D0TC05086E.

[95] A. Kaltzoglou, P. Vaqueiro, T. Barbier, E. Guilmeau ve A. V. Powell, "Ordered-Defect Sulfides as Thermoelectric Materials", *J. Electron. Mater.*, c. 43, sy 6, ss. 2029-2034, Haz. 2014, doi: 10.1007/s11664-013-2941-0.

[96] N. Erum, Z. Ahmad ve M. K. Okla, "An ab-initio study of structural, opto-electronic and thermoelectric aspects of zinc sulfide and zinc telluride", *Int. J. Quantum Chem.*, c. 124, sy 1, s. e27293, Oca. 2024, doi: 10.1002/qua.27293.

[97] A. S. M. J. Islam, M. S. Islam, M. R. Islam, C. Stampfl ve J. Park, "Thermal transport in monolayer zinc-sulfide: effects of length, temperature and vacancy defects", *Nanotechnology*, c. 32, sy 43, s. 435703, Eki. 2021, doi: 10.1088/1361-6528/ac12ec.

[98] A. V. Powell, "Recent developments in Earth-abundant copper-sulfide thermoelectric materials", *J. Appl. Phys.*, c. 126, sy 10, s. 100901, Eyl. 2019, doi: 10.1063/1.5119345.

[99] P. A. Popov, S. V. Kuznetsov, A. A. Krugovykh, N. V. Mitroshenkov, S. S. Balabanov ve P. P. Fedorov, "Исследование теплопроводности PbS, CuFeS2, ZnS", *Kondens. Sredy Mezhfaznye Granitsy Condens. Matter Interphases*, c. 22, sy 1, Mar. 2020, doi: 10.17308/kcmf.2020.22/2533.

[100] A. H. Ali, H. A. Hashem ve A. Elfalaky, "Preparation, Properties, and Characterization of ZnS Nanoparticles", içinde *ASEC 2022*, MDPI, Ara. 2022, s. 74. doi: 10.3390/ASEC2022-13829.

[101] S. Machida, S. Miyata ve A. Techagumpuch, "Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole", *Synth. Met.*, c. 31, sy 3, ss. 311-318, Eyl. 1989, doi: 10.1016/0379-6779(89)90798-4.

[102] A. Haghighatzadeh, M. Kiani, B. Mazinani ve J. Dutta, "Facile synthesis of ZnS–Ag2S core–shell nanospheres with enhanced nonlinear refraction", *J.*

Mater. Sci. Mater. Electron., c. 31, sy 2, ss. 1283-1292, Oca. 2020, doi: 10.1007/s10854-019-02640-y.

[103] C. S. Pathak, M. K. Mandal ve V. Agarwala, "Synthesis and characterization of zinc sulphide nanoparticles prepared by mechanochemical route", *Superlattices Microstruct.*, c. 58, ss. 135-143, Haz. 2013, doi: 10.1016/j.spmi.2013.03.011.

[104] S. Ammar, M. A. Oturan, L. Labiadh, A. Guersalli, R. Abdelhedi, N. Oturan ve E. Brillas, "Degradation of tyrosol by a novel electro-Fenton process using pyrite as heterogeneous source of iron catalyst", *Water Res.*, c. 74, ss. 77-87, May. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.02.006.

[105] X. Nie, S. Luo, M. Yang, P. Zeng, Z. Qin, W. Yu ve Q. Wan, "Facile Hydrothermal Synthesis of Nanocubic Pyrite Crystals Using Greigite Fe3S4 and Thiourea as Precursors", *Minerals*, c. 9, sy 5, s. 273, May. 2019, doi: 10.3390/min9050273.

[106] T. N. M. Ngo, T. T. M. Palstra ve G. R. Blake, "Crystallite size dependence of thermoelectric performance of $CuCrO_2$", *RSC Adv.*, c. 6, sy 94, ss. 91171-91178, 2016, doi: 10.1039/C6RA08035A.

[107] L. Svoboda, P. Praus, M. J. Sampaio, D. Matysek, M. Ritz, R. Dvorsky, J. L. Faria ve C. G. Silva, "Graphitic carbon nitride nanosheets as highly efficient photocatalysts for phenol degradation under high-power visible LED irradiation", *Mater. Res. Bull.*, c. 100, ss. 322-332, Nis. 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2017.12.049.

[108] A. El Guerraf, S. B. Jadi, M. Mouloudi, M. Chhiba, M. Essahli, M. Bazzaoui, E. A. Bazzaoui, "Development of conductive fractal copper–polypyrrole nanocomposites for dual corrosion inhibition and ammonia detection in metallic food containers", *Mater. Chem. Phys.*, c. 339, s. 130696, Tem. 2025, doi: 10.1016/j.matchemphys.2025.130696.

[109] L. Malepe, D. T. Ndinteh, P. Ndungu ve M. A. Mamo, "The detection of volatile organic compounds using a CNPs/polypyrrole-based Solid-State sensor operating at room temperature", *Mater. Chem. Phys.*, c. 332, s. 130186, Şub. 2025, doi: 10.1016/j.matchemphys.2024.130186.

[110] H. Vijeth, S. P. A. Kumar, L. Yesappa, M. Niranjana, M. Vandana ve H. Devendrappa, "Influence of nickel oxide nanoparticle on the structural, electrical and dielectric properties of polypyrrole nanocomposite", program adı: ADVANCES IN BASIC SCIENCE (ICABS 2019), Bahal, India, 2019, s. 150029. doi: 10.1063/1.5122578.

[111] A. Sunilkumar, S. Manjunatha, Y. T. Ravikiran, M. Revanasiddappa, M. Prashantkumar ve T. Machappa, "AC conductivity and dielectric studies in polypyrrole wrapped tungsten disulphide composites", *Polym. Bull.*, c. 79, sy 3, ss. 1391-1407, Mar. 2022, doi: 10.1007/s00289-021-03552-w.

[112] A. F. A. Dawood, H. M. Alharbi, N. A. Khashram, D. A. Hamad, L. H. Sayed, H. S. Abdel-Tawab, N. N. Welson ve F. Z. A. Abd El- Aziz, "Forensic implication of Zinc sulfide and Zinc sulfide Nanoparticles toxicity on muscle histopathology and postmortem changes in rats", *Forensic Sci. Med. Pathol.*, Ağu. 2025, doi: 10.1007/s12024-025-01072-x.

[113] L. Meng, F. Huang, X. Wang, W. Gao, B. Zhang, D. Song, G. Li ve B. Zhang, "An experimental study of the morphological evolution of pyrite under hydrothermal conditions and its implications", *J. Geochem. Explor.*, c. 219, s. 106636, Ara. 2020, doi: 10.1016/j.gexplo.2020.106636.

[114] Sh. Tabatabai Yazdi, P. Iranmanesh, N. Khorasanipour ve S. Saeednia, "A comparative study of the isoelectronic Cd and Hg substitution in EDTA-capped ZnS nanocrystals", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, c. 30, sy 14, ss. 13191-13200, Tem. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01682-6.

[115] S. Mani, M. Saroja, M. Venkatachalam ve T. Rajamanickam, "Antimicrobial Activity and Photocatalytic Degradation Properties of Zinc Sulfide Nanoparticles Synthesized by Using Plant Extracts", *J. Nanostructures*, c. 8, sy 2, Nis. 2018, doi: 10.22052/JNS.2018.02.001.

[116] N. Roushdy, M. S. Elnouby, A. A. M. Farag, M. Ramadan, O. El-Shazly ve E. F. El-Wahidy, "Structural and electrical characterization of nickel sulfide nanoparticles", *Opt. Quantum Electron.*, c. 56, sy 11, s. 1794, Eki. 2024, doi: 10.1007/s11082-024-07585-z.

[117] A. Gahtar, S. Benramache, A. Ammari, A. Boukhachem ve A. Ziouche, "Effect of molar concentration on the physical properties of NiS thin film prepared by spray pyrolysis method for supercapacitors", *Inorg. Nano-Met. Chem.*, c. 52, sy 1, ss. 112-121, Oca. 2022, doi: 10.1080/24701556.2020.1862225.

[118] B. Gong, D. Li, Z. Niu, Y. Liu ve Z. Dang, "Inhibition of pyrite oxidation using PropS-SH/sepiolite composite coatings for the source control of acid mine drainage", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, c. 28, sy 9, ss. 11090-11105, Mar. 2021, doi: 10.1007/s11356-020-11310-0.

[119] M. A. Agoro ve E. L. Meyer, "FeS/FeS2 nanoscale structures synthesized in one step from Fe(ll) dithiocarbamate complexes as a single source precursor", *Front. Chem.*, c. 10, s. 1035594, Ara. 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.1035594.

[120] Y. C. Wong, Y. H. Wong, B. C. Ang, A. A. Baharuddin ve A. S. M. A. Haseeb, "Effects of polymerization oxidants on the fabrication of electrospun PPy/WO3 composites", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, c. 34, sy 1, s. 33, Oca. 2023, doi: 10.1007/s10854-022-09483-0.

[121] Y. Fu ve A. Manthiram, "Core-shell structured sulfur-polypyrrole composite cathodes for lithium-sulfur batteries", *RSC Adv.*, c. 2, sy 14, s. 5927, 2012, doi: 10.1039/c2ra20393f.

[122] G. Kulkarni, P. Kandesar, N. Velhal, H. Kim ve V. Puri, "Facile synthesis of coral cauliflower-like polypyrrole hemispheres toward screening electromagnetic interference pollution", *J. Appl. Polym. Sci.*, c. 138, sy 22, s. 50447, Haz. 2021, doi: 10.1002/app.50447.

[123] S. Shayegh, H. Amrollahi Bioki, M. B. Zarandi, N. K. Samani ve A. Rahnamanic, "ZnS nanoparticles incorporated in polyaniline composite: Preparation and optical characterization", *Polym. Sci. Ser. B*, c. 59, sy 5, ss. 616-623, Eyl. 2017, doi: 10.1134/S1560090417050104.

[124] C. Su, L. Wang, L. Xu ve C. Zhang, "Synthesis of a novel ferrocene-contained polypyrrole derivative and its performance as a cathode material for Li-ion batteries", *Electrochimica Acta*, c. 104, ss. 302-307, Ağu. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.04.127.

[125] A. Pasha, S. Khasim, A. A. A. Darwish, T. A. Hamdalla ve S. A. Al-Ghamdi, "RETRACTED ARTICLE: High Performance Organic Coatings of Polypyrrole Embedded with Manganese Iron Oxide Nanoparticles for Corrosion Protection of Conductive Copper Surface", *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, c. 32, sy 2, ss. 499-512, Şub. 2022, doi: 10.1007/s10904-021-02130-x.

[126] M. Mitra, C. Kulsi, K. Chatterjee, K. Kargupta, S. Ganguly, D. Banerjee ve S. Goswami, "Reduced graphene oxide-polyaniline composites—synthesis, characterization and optimization for thermoelectric applications", *RSC Adv.*, c. 5, sy 39, ss. 31039-31048, 2015, doi: 10.1039/C5RA01794G.

[127] B. A. Al-Asbahi ve A. G. El-Shamy, "The thermoelectric power function of new composite Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)/carbonyl iron films: A new exploration", *Synth. Met.*, c. 293, s. 117280, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.synthmet.2023.117280.

[128] H. Wang, S. Yi, X. Pu ve C. Yu, "Simultaneously Improving Electrical Conductivity and Thermopower of Polyaniline Composites by Utilizing Carbon Nanotubes as High Mobility Conduits", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 7, sy 18, ss. 9589-9597, May. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b01149.

[129] Z. Fan ve J. Ouyang, "Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS", *Adv. Electron. Mater.*, c. 5, sy 11, s. 1800769, Kas. 2019, doi: 10.1002/aelm.201800769.

[130] A. Debnath, K. Deb, K. L. Bhowmik ve B. Saha, "Reduced Hopping Barrier Potential in NiO Nanoparticle-Incorporated, Polypyrrole-Coated Graphene with Enhanced Thermoelectric Properties", içinde *ACS Applied Energy Materials*, Ağu. 2020, ss. 7772-7781. doi: 10.1021/acsaem.0c01174.

[131] A. Bibi ve A. Shakoor, "Electrical Properties and Characteristics of Polypyrrole/Cadmium Oxide for Thermoelectric Applications", *Polym. Sci. Ser. A*, c. 63, sy 5, ss. 585-590, Eyl. 2021, doi: 10.1134/S0965545X21050011.

[132] M. Rakshit, S. Ghosal, D. Jana ve D. Banerjee, "Polypyrrole/Tin Sulfide Hybrid Nanocomposites as Promising Thermoelectric Materials: A Combined Experimental and DFT Study", *ACS Appl. Energy Mater.*, c. 7, sy 9, ss. 3983-3995, May. 2024, doi: 10.1021/acsaem.4c00271.

[133] Y. Bourenane Cherif, Z. Mekhalif, A. Mekki, Z. Bekkar Djelloul Sayah ve S. Rafai, "Enhanced thermoelectric power factor of PPy-based nanocomposites: effect of decorated graphene nanoplatelets by bismuth oxide nanoparticles", *J. Mater. Sci.*, c. 58, sy 11, ss. 4809-4823, Mar. 2023, doi: 10.1007/s10853-023-08334-5.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. E. Şen, B. Işık, V. Uğraşkan, "Thermoelectric Properties of Iron Sulfide-Filled Polypyrrole Hybrid Composites ", 12th International Azerbaijan Congress on Life, Engineering, Mathematical, and Applied Sciences, Baku, Azerbaycan, 21 - 22 Eylül 2025, ss.149-150, (Özet Bildiri)