



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASETAT VE KLORÜR METAL TUZLARI KULLANILARAK Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) NANOLİFLERİN ÜRETİLMESİ VE KARŞILAŞTIRILMASI

Burak Zafer BÜYÜKBEKAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ASETAT VE KLORÜR METAL TUZLARI KULLANILARAK Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) NANOLİFLERİN ÜRETİLMESİ VE KARŞILAŞTIRILMASI

Burak Zafer BÜYÜKBEKAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman:Doç. Dr. Mustafa Selman YAVUZ

2014, 53 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
Doç. Dr. Murat ÇITIR
Doç. Dr. Mustafa Selman YAVUZ

Bu çalışmada üretilen CZTS nanoiplikler ilk kez asetat metal tuzları ile üretilmiştir. Literatürde yeni mevcut olan CZTS nanoiplikler viskoz olarak hazırlanan polivinil pirolidon çözeltisi içerisine eklenen bakır, çinko ve kalay elektro eğirme işlemi yardımıyla nanoiplik haline getirilmiştir. Metal tuzları ile üretilen nanoiplikler yüksek sıcaklıkta kalsine edilerek polimerden arındırılmaktadır. Kalsinasyon sonrası bu lifler sülfür kaynağı yardımıyla sülfürizasyon işlemine tabi tutulmuş ve malzeme CZTS yapısına geçerek, CZTS nanoiplik elde edilmiştir. CZTS nanoiplikler asetat ve klorat tuzlarından üretilip faz yapısı ve morfolojisi bakımından karşılaştırılmıştır. Asetat tuzlarından üretilen ipliklerin kemere benzer bir lif yapısında olduğu klor tuzlarından üretilen liflerin ise tel yapısında oluştukları gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektroeğirme, Nanoiplik, Kesterit, Güneş enerji materyali, Polimer, Cu_2ZnSnS_4

ABSTRACT

MS THESIS

A COMPARATIVE STUDY ON FABRICATION OF Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) NANOFIBERS USING ACETATE AND CHLORIDE METAL PRECURSORS

Burak Zafer BÜYÜKBEKAR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN METALLURGY AND MATERIALS ENGINEERING

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Mustafa Selman YAVUZ

2015, 53 Pages

Jury
Asst.Prof.Dr. Hasan AKYILDIZ
Assoc.Prof.Dr. Murat ÇITIR
Assoc.Prof.Dr. Mustafa Selman YAVUZ

This work reports, for the first time, the fabrication of electrospun Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) nanofibers using metal acetate precursors. Viscous polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution containing acetate or chloride salts of copper, zinc and tin was electrospun onto a conductive substrate. The PVP nanofibers having a mixture of metal salts were annealed at elevated temperatures. After calcination, these nanofibers were treated with the sulfur source and then annealed again in order to generate CZTS nanofibers. The CZTS nanofibers generated from acetate and chloride salts were characterized and compared. Belt-like and wire-like nanofibers were obtained when using metal acetate and chloride precursors, respectively.

Keywords: Electrospinning, Nanofibers, Kesterite, Solar energy materials, Polymers, Cu_2ZnSnS_4

ÖNSÖZ

Bütün dünyada enerjiye olan ihtiyaç her zamankinden daha fazladır. Artan nüfus ve buna bağlı olarak artan lüks tüketim beraberinde enerjiye olan bağımlılığı da artırmaktadır. Fosil ve nükleer enerjinin hem doğal kaynak olarak yer altından bulunabilirliği hem de tesis olarak inşa edilmesi bakımından pahalı ve çevreci olmayan yapısı alternatif enerji kaynaklarına olan önemi göz önüne sermektedir.

Bu tez çalışmasında alternatif enerji kaynaklarından güneş pillerinin yapısında bulunan bakır, çinko, kalay ve sülfürden oluşan (CZTS) dörtlü alaşımı elektro eğirme yöntemiyle nanoiplik haline getirilerek literatüre katkı sağlanmaktadır. Bu tezden elde edilen veriler uluslararası bilimsel makalelere gönderilmiş, dergi hakemleri tarafından incelenmektedir.

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım sürecinde bana destek olup yurt içindeki eğitimlerimi destekleyen her zaman sabırla yaklaşıp kendimi geliştirmem konusunda bende çok emeği olan, bu yorucu çalışmamız boyunca her zaman bilgi ve tecrübelerini aktaran saygıdeğer hocam danışmanım Sayın Doç. Dr. Mustafa Selman YAVUZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Laboratuar çalışmalarım boyunca her türlü desteğini ve yardımını üzerimde hissettiğim hocam Sayın Halit ÇAVUŞOĞLU'na ayrıca çalışma arkadaşlarım Ekrem GÖREN ve Mehmet Şahin ATAŞ' a ve değerli kardeşim öğürüm Hüseyin ŞAKALAK'a da en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca her zaman maddi manevi sabırla, özveriyle, güvenle yanımda olarak destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan canım aileme en içten sevgilerimi iletip en büyük teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her zaman maddi manevi destekleriyle yanımda olan bütün arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde maddi destek sağlayan Tübitak' a (Proje no:112M096, COST TD 1004) katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Burak Zafer BÜYÜKBEKAR
KONYA- 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Nanoteknoloji 2
1.1.1. Nanoteknolojinin önemi 2
1.2. Nanolif 3
1.2.1. Nanolif üretim teknikleri 5
1.2.2. Elektro eğirme sistemi 5
1.2.3. Elektro eğirme sistemine etki eden faktörler 7
1.2.3.1. Çözelti parameteleri 7
1.2.3.1.1. Moleküler ağırlık ve viskozite 7
1.2.3.1.2. Yüzey gerilim kuvveti 9
1.2.3.1.3. Çözelti iletkenliği ve pH 10
1.2.3.1.4. Çözücünün uçuculuğu 10
1.2.3.2. İşlem parametreleri 11
1.2.3.2.1. Uygulanan voltaj 11
1.2.3.2.2. Akış hızı 13
1.2.3.2.3. Şırınga ucu ve toplayıcı arası mesafe 13
1.2.3.2.4. İğne çapı 14
1.2.3.2.5. Çözelti sıcaklığı 14
1.2.3.2.6. Toplayıcı cinsi 15
1.2.3.3. Ortam parametreleri 16
1.2.3.3.1. Nem 16
1.2.3.3.2. Atmosfer cinsi 17
1.2.3.3.3. Basınç 17
1.3. Güneş Pili 18
1.3.1. Güneş pillerinin yapısı 18
1.3.2. Güneş pillerinin yapımında kullanılan malzemeler 20

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **22**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **24**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 24
3.1.1. Bakır asetat ve Bakır klorür 24
3.1.2. Çinko asetat ve Çinko klörür 24
3.1.3. Kalay klörür ve Kalay asetat 25
3.1.4. Dodesiltiyol 26
3.1.5. Polivinil pirolidon 26

3.2. CZTS Nanoiplik Solüsyonunun Hazırlanması 26
3.3. Elektro eğirme Parametreleri.....27
3.4. Sülfirizasyon.....28

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 29

4.1. SEM Analizleri 29
4.1.1. Asetat esaslı CZTS' ların SEM analizleri 29
4.1.2. Klor esaslı CZTS' ların SEM analizleri.....33
4.2. TEM Analizleri.....36
4.3. XRD Analizleri.....36
4.4. UV-VIS Analizleri.....37

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 38

5.1 Sonuçlar.....38
5.2 Öneriler.....39

KAYNAKLAR 40

ÖZGEÇMİŞ.....44

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler **Açıklamalar**

kV : kilo Volt
^{0}C : Santigrat derece

Kısaltmalar

CZTS: Bakır, çinko, kalay, sülfür

CZT : Bakır, çinko, kalay

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

PVP : Polivinil pirolidon

XRD: X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi

TEM: Geçirimli elektron mikroskobu

UV-VIS: Ultraviyole ve görünür bölge dalgaboyu spektrofotometresi

1. GİRİŞ

Manyetik ve elektrostatik davranışlar 1500'lü yıllarda William Gilbert tarafından tanımlanmıştır. Bu ilk tanımlamalar modern bilim metodlarına temel oluşturmuştur. 1700'lü yılların başından bu yana elektroeğirme yöntemiyle çalışmalar yapılmaktadır. 1745 yılında Bose, aerosolları; akışkan damlalarına yüksek elektrik potansiyelinin uygulanması sonucu elde edilen yapılar olarak tanımlamış ve ardından 1882'de Lord Rayleigh kaç adet yükün damlacıktaki yüzey geriliminin üstesinden geldiği sorusuna cevap bulmuştur. Bunlar elektroeğirme ile ilgili ilk çalışmalardır. 1902 ve 1903 yıllarında elektriksel yük uygulanması ile sıvıların püskürtülmesi için kullanılan cihazların bildiğimiz anlamda en basit elektroeğirme cihazının ilk patentleri Cooley ve Morton tarafından alınmıştır (Stanger, 2005).

Elektro-eğirme yöntemi, homojen çapta, çeşitli kompozisyonlarda ve yüksek yüzey alanı/hacim oranında lif üretimi sağlayan bir metottur (Li ve ark., 2006; Li ve Xia, 2004). Üretilen lifin çapı ve üzerinde hata olarak nitelendirilen boncuksu yapıların olup olmaması, nanoliflerin kalsinasyonu sonrası elde edilen nanokristallerin boyutunu doğrudan etkilemektedir.

Sosyal ve ekonomik kalkınmanın göstergesi olan enerjiye ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Günlük yaşantımızın vazgeçilmez unsuru ve sanayileşmenin alt yapısı olan enerji, ulusal ve uluslararası düzeyde oldukça büyük bir öneme sahip olup günümüzde dünya ekonomisinin en hassas konularından birisi haline gelmiştir (Çınar, 2013).

Ülkemizdeki yer altı kaynaklarından dolayı fosil kaynaklara olan ilgi oldukça fazladır. Ayrıca nükleer enerjiye olan ilgi, nükleer tesislerin verimi dolayısıyla günden güne artmaktadır. Hem çevresel anlamda hem de maddi anlamda birçok yükümlülüğü beraberinde getiren bu durum adeta alternatif enerji kaynaklarına yönelimi kaçınılmaz kılmaktadır. Alternatif enerji üretilebilen sistemler (daha çok rüzgar ve güneş enerjisi) ilk kurum ve bakım maliyeti dışında bir giderlerinin bulunmaması açısından oldukça caziptir. Enerji üretebilmek için gerekli kaynak (rüzgar ve güneş gibi) doğanın kendisi olduğundan dolayı kaynak maliyeti sıfırdır.

1.1. Nanoteknoloji

Günümüzde hemen her konuşma veya yazıda nanoteknoloji, metrenin bir milyarda biri yani nanometre büyüklüğünde boyutlarla uğraşan yeni bir teknoloji olarak tanıtılmaktadır. Nanoteknoloji kelimesini ilk defa kullanan Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Norio Taniguchi olmuştur. 1974'de yayınlanan bir makalede Taniguchi'nin tanımı şöyledir: "Nano-teknoloji; genel olarak malzemelerin atom ya da molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır" (Taniguchi, 1974).

Nanoteknolojik çalışmalar için atomsal boyuttaki mühendislik söylemi kullanılmaktadır. Bir cihazda kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe, o malzemenin yeni özellikleri ortaya çıkmaktadır. Malzemenin boyutları nanometre ölçülerine inince bilinen klasik davranışların yerini kuantum davranışları almaktadır. Kimyasal ve fiziksel olarak, yapının büyüklüğü ve atom yapısının ayrıntıları yerine göre çok farklı ve olağanüstü özellikler sergilemektedir. Maddeyi nano boyutlarda işleyerek değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano boyutta aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur. Yediğimiz yemekten, giydiğimiz elbiselere, ürettiğimiz ürün ve malzemelerden, çalıştığımız ve yaşadığımız binalara, kullandığımız araba ve uçaklardan, kendi vücudumuzun kompozisyonuna kadar etrafımızdaki her şey atomlardan oluşmaktadır ve nanoteknolojinin etkilerinden payını alacaktır (Kaya, 2009).

1.1.1. Nanoteknolojinin önemi

Nanoteknoloji gelişen dünya ile beraber hızla gelişim gösteren ve üzerinde en çok çalışma yapılan alanlardan biridir. Bunun en büyük nedenlerinden biri de tıp, biyoloji, kimya, fizik gibi temel bilimlerin hepsiyle ilişkili oluşu ve gıda ve sağlık gibi canlı varlıklar için olmazsa olmaz, ayrıca yaşamı kolaylaştıran alanların hepsini kapsayan bir alan içerisinde olması bunun en büyük sebebidir.

Nanoteknoloji sayesinde kendi kendini temizleyen boyalardan, kirlenmeyen kumaşlara, kanserli hücrelerin vücuda zarar vermeden öldürülmesinden, günlerce etkisini kaybetmeyen kremlere, tek şarbon mikrobunu bile algılayabilen sensörlerden, bakterileri öldürdüğünden dolayı kokmayan çoraplara ve mikrop barındırmayan buzdolaplarına kadar hayatımıza girmeye başlamıştır. Yakın bir gelecekte ise nanoteknoloji sayesinde süper bilgisayarlar ve ameliyat yapan nanorobotlar, insan

hafızasını güçlendiren ek nano hafızalar, ayrıca uzay ve savunma araştırmaları için çok daha hafif ve dayanıklı roket ve uçak tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır.

Bu bağlamda lifleri de nano boyuta indirgeyerek son ürünlerden elde edilecek özelliklerin değişmesi mümkün olacaktır. Nanolif kullanılarak geliştirilen ürünler ve gelecekte oluşturabilecek potansiyel ürünler aşağıda verilmiştir;

- Biyomedikal uygulamalar: Doku iskeleleri, yara örtüleri, ilaç iletim sistemleri, sentetik kan damarları, yapay organlar ve koruyucu giysiler vb.
- Filtrasyon amaçlı ürünler
- Tarım uygulamaları: Gübrelerin bitkilere zamanla salınmasını sağlayan kumaşlar, bitkileri böceklerden korumak için izolasyon amaçlı kumaşlar
- Yüksek sıcaklık ve yüksek modül gereken yerlerde kullanılan seramik ve karbon nanolifler

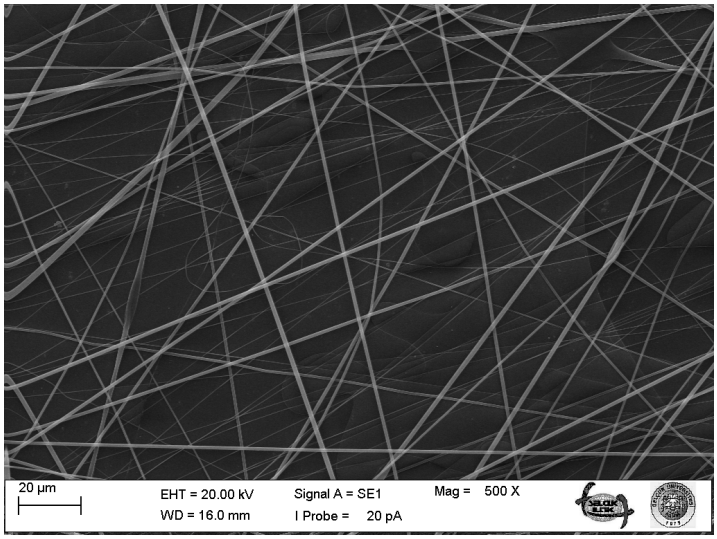
Bu şekilde üretilmiş liflerden elde edilen tekstil ürünleri, doku mühendisliği ve filtrasyon uygulamaları alanında büyük gelişmelere yol açma yolundadır. Bununla beraber, küçük gözenekli yapı ve yüksek yüzey alanı sağlaması bakımından biyomedikal alanda kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır (Deitzel, 2001).

1.2. Nanolif

Nanolifler ile ilgili genel olarak birbirine çok benzeyen şu iki tanım kabul görmektedir:

Genel anlamda lifler söz konusu olduğunda, bir lifi nano diye tanımlarken lif çapı göz önünde bulundurulmaktadır. Ancak, farklı endüstri kolları birbirinden farklı tanımlamalar kullanmasına rağmen bilinen tipik nanoliflerin çapları 50-300 nanometre arasındadır (Süpüren ve ark., 2007).

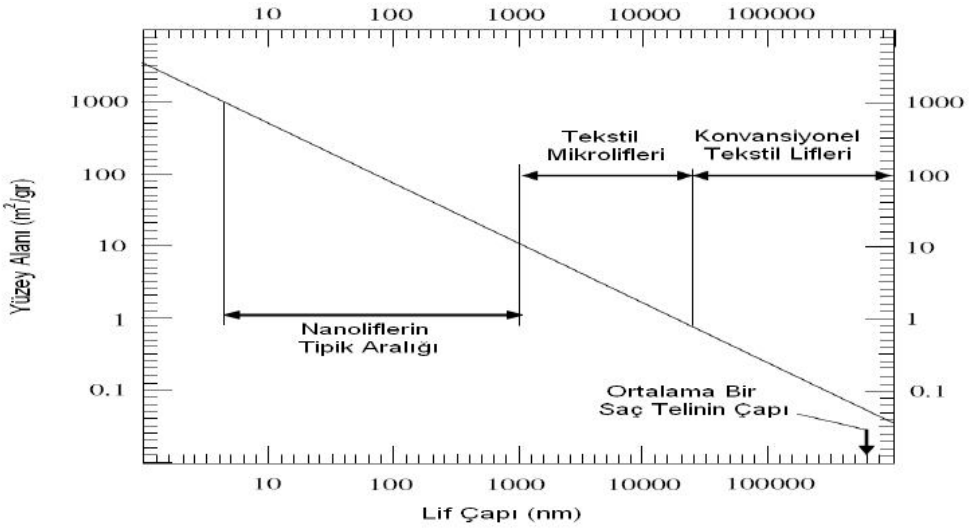
Çapı bir mikron ve altındaki lifler olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak birçok seramik ve polimer malzemelerden nanoiplik üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Çeşitli yöntemler kullanılarak polimer solüsyonundan ve polimer eriyiğinden mikro metre altındaki boyutlarda üretilen liflere nanolif denilmektedir (Ramakrishna ve ark, 2005). Nanoliflerin şekilleri genellikle ince tele benzer yapıdadır. Şekil 1.1' de PVP nanoliflerin yapısı görülmektedir.



Şekil 1.1. PVP nanoiplik

Polimerik liflerin, özellikle de fonksiyonel ve akıllı liflerin performanslarını belirleyebilmek için kütle (kimyasal yapı ve morfoloji veya nanoyapı) ve yüzey (kimyasal gruplar, pürüzlülük, yüzey enerjisi) yapılarının çok iyi anlaşılması gerekmektedir. İstenilen performansa sahip, işlevsel ve akıllı liflerin geliştirilebilmesi için kütle ve yüzey özelliklerinin, mümkünse birbirinden bağımsız olarak, çok iyi kontrol edilmesi zorunludur. Optimum özelliklere sahip, çok işlevli liflerin geliştirilmesi için en uygun ve yaygın yaklaşım, aranan kütle özelliklerine sahip polimerik malzemelerin yüzey özelliklerinin çeşitli yüzey aktif katkı ve kaplama malzemeleri (oligomerler, polimerler, nanoparçacıklar) ve süreçler (örneğin, elektro-eğirme) kullanılarak değiştirilmesidir (Üstündağ, 2009).

Nanolif teknolojisinin sağladığı avantajlardan birisi de, küçülen lif çapları sayesinde ağırlık ya da hacme oranla yüzey alanının artmasıdır. Şekil 1.2' de lif çapı küçüldükçe birim kütledeki yüzey alanının artışı ile ilgili bir grafik görülmektedir. Nanoliflerin geniş yüzey alanına sahip yapılar oluşturmaları, fonksiyonel grupları, iyonları ve çok çeşitli nano seviyedeki partikülleri tutma veya yayma kapasitelerinin yüksek olmasını sağlamaktadır (Süpüren ve ark., 2007).



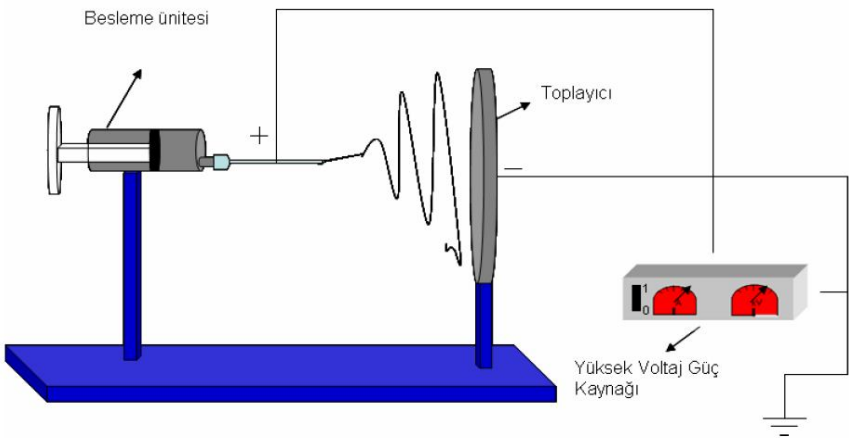
Şekil 1.2. Lif çaplarının yüzey alanına etkisi (Daşdemir, 2006)

1.2.1. Nanolif üretim teknikleri

Elektro-eğirme tekniği, nanolif üretim teknikleri arasındaki en avantajlı yöntemdir. Geleneksel lif üretim yöntemleri olarak tanımlanabilecek olan, elektroeğirme dışındaki tüm diğer lif üretim yöntemleri, lif üretiminde mekanik kuvvetleri esas etken olarak kullanır. Öte yandan elektro-eğirme yöntemi, elektrik alan kuvvetleri yardımı ile polimerden lif oluşumunu sağlamaktadır ve bu yöntemde elde edilen liflerin çapları nanometre boyutundadır (Kozanoğlu, 2009). Bu teknik akışkanlar dinamiği, polimer kimyası, temel fizik, elektrik fiziği, makine ve tekstil mühendisliği gibi disiplinleri barındıran multi disipliner bir yöntemdir. Bunun haricinde lif oluşturmak için çizme, faz ayırma, kendiliğinden tutunma, kimyasal buhar biriktirme, nanokalıp, eriyik püskürtme, lazer buharlaştırma gibi yöntemlerin kullanılmaktadır (S.Schor ve ark. 2007).

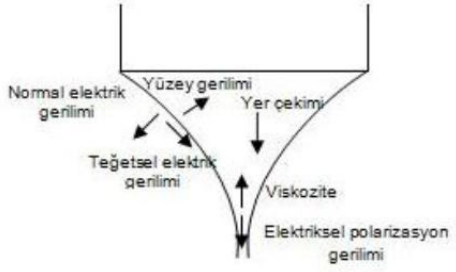
1.2.2. Elektro eğirme sistemi

Bir elektro-eğirme düzeneğinde temel olarak dört ana eleman bulunur (Şekil 1.3). Bunlar; yüksek voltaj güç kaynağı, besleme ünitesi (düze, şırınga, metal iğne vs.), topraklanmış toplayıcı (plaka, silindir, disk, dönen tambur vs.), sıvı formda viskoz bir polimer (eriyik ya da çözelti) dir.



Şekil 1.3. Elektro-eğirme sistemi bileşenleri (Çınar,2013)

Alternatif akım kullanımının da yaygın olmasına karşın elektro-eğirme yönteminde genellikle doğru akım kullanılmaktadır. Metalik iğne, içerisinde polimer çözeltisi bulunan bir şırınganın ucunda yer almaktadır. Şırınga pompasının kullanımı ile çözelti iğneye doğru sabit ve kontrol edilebilir bir hızla beslenir. Genellikle 1–30 kV arası yüksek gerilim uygulandığı zaman iğne ucunda asılı duran polimer damlacığı elektriklenmekte ve indüklenmiş olan yük damlacık yüzeyine eşit olarak dağılmaktadır (Dan ve Xia, 2004, Sigmund ve diğer., 2006). İşlem sırasında iğne ağzından çıkan damlacığa etki eden kuvvetler; yerçekimi, yüzey gerilimi ve elektriksel gerilme kuvvetleridir (Şekil 1.4). Bu kuvvetler birbirini dengeleyerek iğne ucunda Taylor konisini oluşturur ve tüm kuvvetlerin birbirini dengelemesine bağlı olarak damla veya sıvı jet meydana gelmektedir. Bu elektriklenmiş jetin hızla uzaması uzun ve ince ipliksi yapı oluşmaktadır. Sıvı jetin devamlı uzaması ve çözücünün buharlaşması sonucunda lif çapı mikrometre seviyesinden 100 nm gibi küçük değerlere düşmektedir. Böylece nanometre mertebesinde sürekli iplikler elde edilebilmektedir (Sigmund ve diğer., 2006), (Kowalewsk ve diğer., 2005).



Şekil 1.4. Taylor konisinin oluşumuna etki eden kuvvetlerin şematik gösterimi (Süslü, 2009)

1.2.3. Elektro eğirme sistemine etki eden faktörler

İdeal bir elektro-eğirme işleminde;

- Nanoipliklerin yarıçap boyutlarının birbirine yakın olması,
- Nanoiplik yüzeyinde oluşacak hatasız yapı,
- Monofilament biçiminde sürekli nanolif oluşumu sağlanabilmelidir (Kozanoğlu 2006).

Bu özellikleri sağlayabilmek için kontrollü bir elektro-eğirme işlemi gerçekleştirilmelidir. Elektro-eğirme yöntemi, ucuz ve basit bir nanolif üretim tekniği olarak avantaj sağlamasına karşın kontrol edilebilirliği oldukça güç bir işlemdir. Çünkü sürece etki eden pek çok değişken bulunmaktadır (Cengiz ve ark. 2006). Elektro-eğirme süreci ve bu süreçten elde edilen nanoliflerin yapısı ve morfolojisi, çözelti özellikleri, süreç koşulları ve ortam koşulları olmak üzere üç ana başlıkta toplanan değişkenlerle doğudan ilişkilidir (Üstündağ, 2009).

Değişkenlerin nanolif çapı ve yüzey morfolojisine etkileri, elektro-eğirme literatüründe en çok ilgi çeken konulardan biri olmuştur. Değişkenlerin iyi anlaşılması ve doğru analiz edilmesi sayesinde kontrollü bir elektro-eğirme gerçekleştirmek ve farklı yapılarda, düzgün, ultra ince lifler elde etmek mümkün olabilmektedir. Değişkenleri çeşitlendirerek farklı morfolojilerde nanolifli yüzeylerin elde edilebilmesi de mümkündür (Ramakrishna ve ark. 2005).

Elektro eğirme sistemine etki eden parametreler; çözelti, işlem ve ortam parametreleri olarak değerlendirilebilir.

1.2.3.1.Çözelti parameteleri

Polimer çözeltisinin özellikleri, elektro-eğirme prosesini ve oluşan nanoiplik morfolojisini etkileyen en önemli değişkendir. Yüzey gerilimi, nanolifli yüzeylerde en sık karşılaşılan sorunlardan biri olan boncuk oluşumunda önemli bir rol oynar. Çözelti viskozitesi ve elektrik özellikleri ise polimer jetinin uzama ve gerilme kapsamını tanımlamaktadır (Ramakrishna ve ark. 2005).

1.2.3.1.1. Moleküler ağırlık ve viskozite

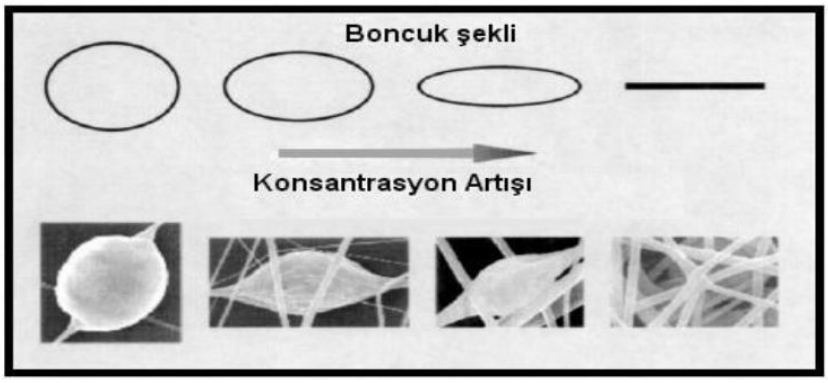
Çözelti hazırlama aşamasında yoğunlaştırıcı olarak kullanılan polimerlerin moleküler ağırlığı çözelti viskozitesini etkilemektedir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerler kullanılarak hazırlanan çözeltilerin viskoziteleri de yüksek olmaktadır. Bu nedenle elektro-eğirme sırasında lif üretimini sağlayacak şekilde uygun moleküler ağırlıkta polimerler kullanılmalıdır. Ayrıca çözelti viskozitesini arttırmak için polimer konsantrasyonu da değiştirilebilir.

Üretim sırasında kullanılan çözeltinin viskozitesinin çok yüksek değerde olması iğne ucunun tıkanmasına çok düşük olması ise çözeltinin yerçekimi etkisi ile iğne ucundan damlamasına ve üretimin engellenmesine neden olur. Bunun için çözelti viskozitesi çok iyi ayarlanmalıdır. Ayrıca çözelti viskozitesinin üretim sırasında sıvı jetin parçalanması sonucu oluşan ve istenmeyen bir durum olan boncuksu yapı oluşumu üzerinde etkisi vardır. Düşük viskoziteli çözeltilerden üretilen liflerin üzerinde boncuk meydana gelmektedir. Çözelti viskozitesi arttırıldığında boncukların şekli küreden elipse dönüşmekte ve giderek yok olmaktadır. Konsantrasyondaki artışla, elde edilen nanoliflerdeki boncuk oluşumu azalırken boncuk şekilleri de küresel formdan iğ benzeri bir yapıya doğru değişmektedirler (Şekil 1.5) (Kozanoğlu, 2006). Çözelti viskozitesinin etkilediği diğer bir özellik ise lif çapıdır. Yüksek viskoziteli çözeltilerden daha kalın lifler elde edilmektedir (Deitzel ve diğer., 2001).

Elektro-eğirme işleminde polimer jeti, iğne ucunda oluşan Taylor konisinden ayrıldığında toplayıcıya doğru ilerlerken elektrostatik kuvvetler, coulomb itme kuvvetleri vs. etkisi ile gerilmektedir. Çözeltinin gerildiği süreçte, elektrikle hareket eden polimer jetinde kopuşlar olmasını önleyen ve böylece sürekli bir çözelti jetinin oluşmasını sağlayan etken, molekül zincirlerinin karmaşıklığıdır. Yani, monomerik polimer çözeltisinden elektro-eğirme ile nanolif elde etmek mümkün değildir (Ramakrishna ve ark. 2005).

Sheney ve arkadaşları (2005), yaptıkları çalışmada polimer zinciri karmaşıklığının, elektro-eğirme jetinin küçük damlacıklara ayrılıp ayrılmayacağı ya da oluşan liflerin boncuklar içerip içermeyeceğine çok önemli bir etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak tüm bunlara rağmen elektro-eğirme işlemi için minimum polimer zinciri karmaşıklığı ve dolayısıyla minimum viskozite gereklidir.

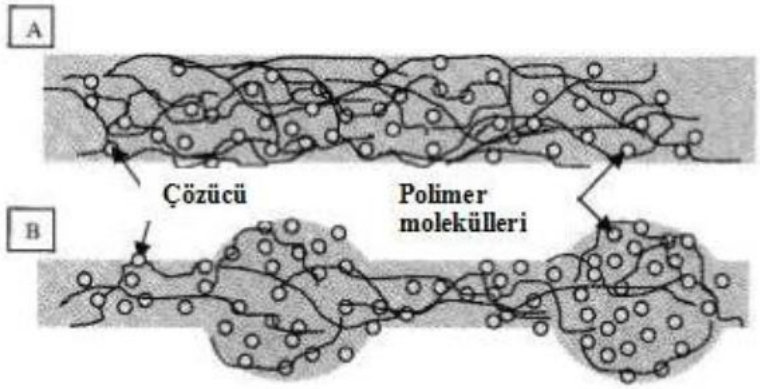
Çok yüksek viskozite, çözeltinin iğneden pompalanmasını zorlaştıracaktır. Ayrıca çok yüksek viskozite, daha elektro-eğirme başlamadan çözeltinin iğne ucunda kurumasına sebep olabilmektedir (Ramakrishna ve ark., 2005).



Şekil 1.5. Çözelti konsantrasyonda ki artışla boncuk şekli arasındaki ilişki (Kozanoğlu, 2006).

1.2.3.1.2. Yüzey gerilim kuvveti

Elektro-eğirme sırasında lif üretiminin gerçekleşebilmesi için elektrostatik kuvvetlerin yüzey gerilim kuvvetini yenmesi gerekmektedir. Yani, yüzey gerilimi elektro-eğirmeyi zorlaştıran bir faktördür (Üstündağ, 2009). Yüzey gerilimi, bir sıvının birim kütlesindeki yüzey alanını azaltma etkisine sahiptir. Yüzey gerilimine bağlı olarak serbest çözücü moleküllerinin konsantrasyonu yüksek olduğunda, çözücü moleküllerinin bir araya toplanma ve küresel bir şekil alma eğilimi artacaktır. Bu durumda, polimer jeti toplayıcı plakaya doğru ilerlerken yüzey gerilimi, jet boyunca boncuklar oluşmasına neden olabilmektedir. Yüksek viskozite, çözücü ve polimer molekülleri arasında daha fazla etkileşim anlamına gelmektedir ve böylece yüklerin etkisi ile çözelti gerildiğinde çözücü molekülleri, karmaşık polimer moleküllerine yayılmaya yönelecek ve bu şekilde yüzey geriliminin etkisi altında çözücü moleküllerinin bir araya toplanma eğilimi azalacaktır (Şekil 1.6) (Ramakrishna ve ark. 2005). Ayrıca yüzey gerilim kuvveti üretim sırasında boncuk oluşumuna da neden olmaktadır. Çözücü moleküllerinin konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgelerde yüzey gerilim kuvvetinin etkisi ile moleküller bir araya toplanarak küresel şekil meydana getirmektedirler. Yüksek viskoziteye sahip çözeltide çözücü molekülleri ile polimer molekülleri arasındaki etkileşim nedeni ile boncuk oluşumu engellenmiş olur (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. A) Yüksek viskozitede çözücü molekülleri ile polimer moleküllerinin homojen dağılımı B) Düşük viskozitede çözücü moleküllerinin yüzey gerilimi nedeni ile bir araya toplanmasının şematik gösterimi (Ramakrishna ve ark., 2005)

1.2.3.1.3. Çözelti iletkenliği ve pH

Elektro-eğirme işlemi sırasında oluşan jetin yüzeyindeki yüklerin birbirini itmesi nedeni ile jet üzerinde uzama meydana gelir. Eğer çözelti iletkenliği arttırılırsa jet üzerinde daha fazla yük taşınabilir. Çözeltinin iletkenliği iyon ilavesi ile artırılabilir. Yüzey gerilim kuvvetinde de belirtildiği üzere eğer çözelti tam gerilme göstermez ise boncuk oluşumu gözlemlenir. Çözeltiye tuz ilavesi yapılarak jetin üzerinde meydana gelen gerilme ve uzama arttırılmış olur ve aynı zamanda boncuk oluşumu da engellenir. Zong ve ark. iyonların lif morfolojisine etkisini araştırmışlardır ve poli-D-laktit (PDLA) liflerin üretimi için hazırlanan çözeltiye KH_2PO_4, NaH_2PO_4 ve NaCl iyonik tuzları ilavesi yaparak boncuksuz ve daha küçük çaplara sahip lifler elde edildiğini gözlemlemiştir (Zong ve ark., 2002). Çözelti içerisinde iyonların bulunması çözeltinin iletkenliğini artırır ve elektro-eğirme işlemi ile lif üretimi için gerekli kritik voltajın düşmesini sağlar ve altlık üzerinde daha geniş bir alanda lif oluşumuna olanak sağlar.

Artan yüklerin diğer bir etkisi de, daha yüksek kıvrılma (whipping) kararsızlığıdır. Bunun sonucu olarak da liflerin toplanma alanı artar. Bu durumda jet yolu artacağından daha ince lifler elde edilmektedir. İyon boyutları da, lif morfolojisi üzerinde etkiye sahip olabilmektedir. Daha hareketli küçük iyonların, elektro çekim jeti üzerinde daha büyük uzama kuvvetine neden olması ile daha küçük çaplarda lifler elde edilmektedir. Çözeltinin iletkenliğini artırmanın bir diğer yolu da, çözeltinin pH değerini değiştirmektir (Ramakrishna ve ark. 2005).

1.2.3.1.4. Çözücünün uçuculuğu

Çözücünün hızlı bir şekilde buharlaşması ve jetin incelirken hızlı şekilde faz ayrışmasının meydana gelmesi önemli bir faktördür. Çözücünün buhar basıncı, buharlaşma hızı ve kuruma süresi için önemli bir etkendir. Lee ve ekibi polivinil klorür (PVC) liflerin üretiminde çözücünün hacimsel oranın lif çapı ve morfolojisi üzerine etkisini araştırmış ve ortalama lif çapının tetrahidrofuran (THF) / N-N Dimetilformamit (DMF) karışımından oluşan çözücüde DMF miktarının artışı ile azaldığını belirlemiştir. Megelski ve ekibi ise polistren (PS) liflerin üretiminde THF/DMF karışımını farklı oranlarda kullanmış ve daha yüksek uçuculuğa sahip olan karışımlar ile yapılan çalışmalarda daha yoğun bir lif oluşumu gözlemlemiştir (Ramakrishna ve diğer., 2005), (Subbiah ve diğer 2004).

1.2.3.2. İşlem parametreleri

Elektro-eğirme yöntemi ile nanolif üretimi konusuna endüstriyel ve akademik ilginin yoğunlaşması, işlemin anlaşılması ve kontrol edilebilmesi yönündeki çabaları da artırmıştır. Elde edilen yüzeylerdeki lif çaplarını, lif çapı dağılımını ve yüzey morfolojisini kontrol altında tutabilmenin yolu, işleme etki eden parametrelerin anlaşılmasından geçmektedir (Deitzel ve ark. 2001). Bu parametreler işlem sırasında uygulanan voltaj, çözeltinin akış hızı, çözeltinin sıcaklığı, liflerin toplandığı altlık cinsi, kullanılan iğnenin çapı ve iğne ucu ile toplayıcı altlık arasındaki mesafedir.

Elektroeğirme işlemini etkileyen önemli bir değişken de, elektro-eğirme jetine etkiyen çeşitli dış faktörlerdir. Bu faktörler; uygulanan voltaj, besleme hızı, çözelti sıcaklığı, toplayıcı tipi, iğne çapı ve iğne ile toplayıcı arasındaki mesafedir. Çözelti değişkenleri kadar olmasa da işlem değişkenleri de, elde edilen lif morfolojisinde önemli etkiye sahiptir (Ramakrishna ve ark. 2005).

1.2.3.2.1. Uygulanan voltaj

Elektro-eğirme işleminin en temel parametresi çözeltiye uygulanan yüksek voltajdır. Yüksek voltaj çözeltiye elektrik alandan etkilenebilmesi için gerekli olan yükü ve iğne ucu ile altlık arasında elektrik alanının oluşmasını sağlar. 6 kV kritik bir voltaj değeridir. 6 kV' dan daha düşük voltaj değerlerinde çözeltinin iğne ucunda Taylor

konisi şeklini alması ve nanolif oluşumu imkansızdır. 6 kV' un üzerindeki voltaj değerleri jetin voltajın uygulandığı yönde hareket etmesine neden olur. Jet üzerindeki yüklerden kaynaklanan itici kuvvetlerin etkisi ile viskoelastik çözelti gerilir. Eğer gerilim arttırılırsa çözelti üzerinde daha fazla yük birikimi olur ve daha hızlı jet oluşumu meydana gelir. Fakat bu durum Taylor konisinin kararsız olmasına neden olur (Ramakrishna ve diğer., 2005). Elektro-eğirme işlemi sırasında yüksek gerilim uygulandığında çözelti üzerinde biriken yük miktarı artarken, bu yüklerin meydana getirdiği itici kuvvet de artar. Böylelikle jet üzerinde meydana gelen gerilim yani uzama artar ve daha ince lif elde edilir. Düşük viskoziteye sahip bir çözeltiye yüksek voltaj uygulanması durumunda işlem sırasında ikinci bir jet oluşumu meydana gelir bu durum lif çapında düşüşe neden olur. Lif çapını etkileyen diğer bir durum ise elektro-eğirme jetinin havada kaldığı süredir. Bu sürenin uzun olması liflerin toplayıcı yüzeye birikmeden önce daha uzun süre gerilmesi ve uzamasına neden olur. Böylece düşük voltaj uygulanması durumunda jetin hızının ve elektrik alanının azalması jetin havada kaldığı süreyi artırarak daha ince lif oluşumunu sağlar.

Yüksek voltajın boncuklu yapı oluşumuna yoğun bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, boncuk şekli de voltaj artışı ile küresel hale geçer. Yüksek voltaja bağlı olarak artan jet geriliminin daha az boncuk oluşumuna neden olduğu bazı çalışmalarda gözlemlenmiştir. Bazı çalışmalarda gözlemlenen voltaj artışı ile boncuk yoğunluğunun artığı durumlar jetin kararsızlığının artması ile açıklanmaktadır (Ramakrishna ve diğer., 2005).

Uygulanan elektrik alan polimer moleküllerinin daha düzenli bir şekilde dizilmelerine neden olur ve liflerin kristal yapısını etkiler. Fakat polimer moleküllerinin belirli bir şekilde dizilebilmeleri için belirli bir süreye ihtiyaç vardır. Bu süre polimer damlasının iğne ucundan çıkıp altlık üzerine ulaşıncaya kadar geçen zamandır. Eğer gerilim arttırılırsa bu süre kısalacağı için kristalleşme için gerekli süre olmayabilir. Bu nedenle voltaj ne çok yüksek ne de az olmalıdır, belirli bir kritik değerde ayarlanmalıdır (Deitzel ve diğer, 2001, Ramakrishna ve diğer., 2005). Elektro-eğirme işleminde genellikle doğru akım (DC) voltaj kaynakları kullanılmakta olup, alternatif akım (AC) voltaj kaynaklarının da kullanılması mümkündür. AC kaynaklarda, çözeltinin yüklenmesi ve jet oluşumu voltaj değişiminden önce gerçekleşir. DC kaynaklarında jette daha az eğme kararsızlığı ve gerilim oluşur ve elde edilen liflerin çapları daha kalındır (Ramakrishna ve diğer., 2005).

1.2.3.2.2. Akış hızı

Çözelti akış hızı elektro-eğirme için gerekli çözelti miktarını belirler. Elektro-eğirme için uygun çözelti akış hızının kritik değeri Taylor konisinin kararlı olduğu değerdir. Akış hızı bu kritik değeri geçtiğinde lif çapı ve boncuk oluşumu da artar. Megelski ve ekibi PS liflerin çaplarına, akış hızı artışının etkisini incelemiştir. Artan akış hızı ile lif çapları 90 nm' den 150 nm' ye artığını ve yapıda daha çok boncuk oluştuğunu belirlemiştir (Subbiah ve diğer., 2004).

Düze ucundan çekilen çözelti hacminin daha fazla olmasına bağlı olarak, jetin kuruması daha uzun zaman alır. Sonuç olarak ise, aynı uçuş süresinde toplanan lifler içindeki çözücü, buharlaşmak için yeterli süreyi bulamaz. Buharlaşmadan kalan bir miktar çözücü, lifler toplayıcı üzerinde konumlandıktan sonra buharlaşacağından liflerin birbiri ile temas ettiği noktalarda yapışmalar gerçekleşebilir. Bu nedenle çözelti besleme hızı, çözücünün buharlaşmak için yeterli zaman bulabileceği kadar düşük olmalıdır. Ancak, elektrostatik kuvvetlerle çözeltinin toplayıcı plakaya çekilme hızı, kaynaktan beslenme hızından daha yüksek olursa koni stabilitesi bozulabilir ve bu da boncuk oluşumuna neden olur (Ramakrishna ve ark., 2005, Deitzel ve ark., 2001).

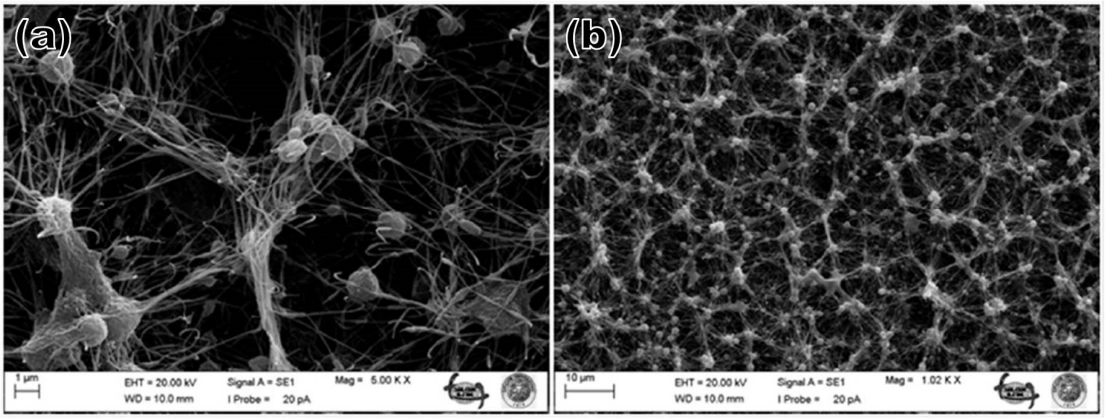
1.2.3.2.3. Şırınga ucu ve toplayıcı arası mesafe

İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe lifin havada kalma süresi ve elektrik alanının büyüklüğünü etkilemektedir. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe arttıkça lifin havada kalma süresi artmaktadır. Liflerin havada kalma süresi lifin altlığa ulaşmadan önce yapısındaki çözücünün buharlaşması açısından önemlidir. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe artıkça çözücünün buharlaşması için daha uzun bir süre açığa çıkmaktadır.

Toplayıcı ile iğne arasındaki mesafe, jet oluşumunun gerçekleştiği, jetin inceldiği ve çözücünün buharlaşıp katı halde liflerin oluştuğu bölgedir. Yani elektro-eğirme süreci, bu mesafede gerçekleşmektedir (Kozanoğlu, 2006).

Polimer jetinin toplayıcıya ulaşana kadar havada geçirdiği uçuş süresi ve elektrik alan kuvveti, elektro-eğirme prosesini ve oluşan lifleri etkileyen faktörlerdir. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe değiştirilerek hem uçuş süresi hem elektrik alan kuvveti değiştirilmiş olmaktadır. Bağımsız nanolif oluşumu için jetin uçuş süresi, çözücünün buharlaşmasına yetecek kadar uzun olmalıdır. Mesafe kısaldığında bu süre kısalacak,

çözücünün tamamı buharlaşmadığı için liflerin temas noktalarında yapışmalar ve boncuk oluşumları görülecektir (Şekil 1.7)(Ramakrishna ve ark., 2005). Mesafe arttığında jetin izlediği yol arttığından elde edilen lif çaplarında düşüş görülür. Ayrıca Buckho'nun yaptığı çalışmada, toplayıcı-iğne ucu mesafesi kısaldığında elde edilen lifleri enine kesitlerinin dairesel formdan yassı forma dönüştüğü görülmüştür (Kozanoğlu, 2006).



Şekil 1.7. PVB/PMMA içeren nanolif kaplamanın SEM görüntüsü a) Yakın görünümü b) Genel görünümü (Dinç, 2013)

1.2.3.2.4. İğne çapı

Çözeltinin çekim bölgesine beslendiği iğne, pipet gibi kılcal boruların iç çapı, elektro-eğirme tekniği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. İğne çapının küçük olması daha ince liflerin oluşmasını sağlar. İğnenin iç çapı küçüldükçe ucunda oluşan damlacık daha küçük çapta olacağından damlacığın yüzey gerilimi artar. Bu durumda aynı miktarda voltaj altında jetin başlayabilmesi için daha fazla coulomb itme kuvveti gerekir ve jetin ivmesi düşer. Dolayısı ile jetin toplayıcıya ulaşmadan önce havada ilerlediği ve gerildiği süre uzayacağından daha ince lifler oluşur. Ancak çok küçük iğne çapları çözeltinin püskürtülmesini zorlaştırarak tıkanmalara neden olur ve boncuk oluşumunu artırır (Ramakrishna ve ark, 2005).

1.2.3.2.5. Çözelti sıcaklığı

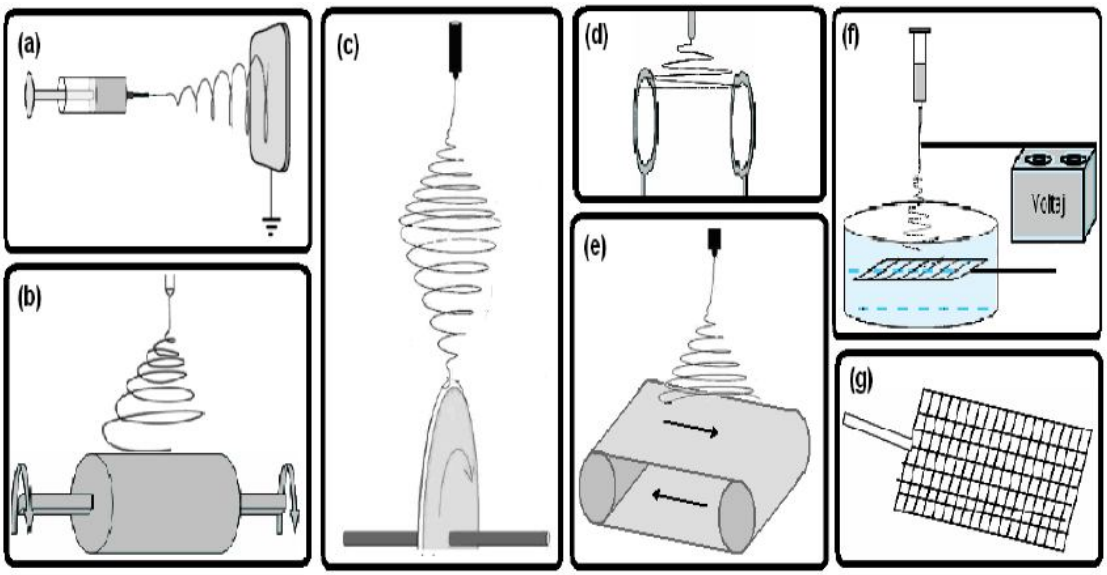
Çözelti sıcaklığı, hem buharlaşma hızının artması hem de çözelti viskozitesinin düşmesinde etkilidir. Düşük viskozitelerde coulomb kuvvetleri, çözelti jeti üzerinde

daha fazla gerilme kuvveti yaratacağından daha düzgün ve ince lifler elde etmek mümkün olacaktır. Ayrıca, çözelti sıcaklığının artması ile polimer moleküllerinin hareketliliği arttığından coulomb kuvvetlerinin çözelti jeti üzerindeki çekim etkisi daha fazla olmaktadır (Ramakrishna ve ark., 2005). Demir ve çalışma arkadaşları, poliüretan (PU) nanoliflerinin elektro-eğirme ile elde edilmesi üzerine yaptıkları çalışmada yüksek çözelti sıcaklığında elde edilen liflerin oda sıcaklığında elde edilen liflere nazaran daha düzgün ve üniform olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca yüksek çözelti sıcaklıklarında elektro-eğirme prosesinin daha hızlı gerçekleştiğini ve bu durumun endüstriyel uygulamalarda avantaj sağlayabileceğini belirtmişlerdir (Demir ve ark., 2002). Ancak enzim, protein gibi biyolojik materyallerin elektro-eğirme çözeltilerinde yüksek sıcaklık uygulamak, bu malzemelerde fonksiyon kaybına neden olabilir (Ramakrishna ve ark., 2005).

1.2.3.2.6. Toplayıcı cinsi

Elektro-eğirme işleminde iğne ucu ile altlık arasında elektrik alan oluşturulması gerektiğinden altlıkların iletken olması gerekir. Bu nedenle atlık olarak genelde alüminyum folyo gibi iletken malzemeler kullanılır. İletken olmayan bir altlık kullanılırsa toplayıcı üzerine daha az lif birikimi gerçekleşir (Ramakrishna ve diğer., 2005).

Elektro-eğirmenin başlayabilmesi için besleme ünitesi ile toplayıcı arasında bir elektrik alan olmalıdır. Pek çok elektro-eğirme düzeneğinde bu elektrik alanı sağlayabilmek için toplayıcı olarak alüminyum folyo gibi iletken bir materyal kullanılır ve bu materyal elektriksel olarak topraklanır. Böylece besleme ünitesi ile toplayıcı arasında stabil bir potansiyel fark oluşur (Andrady 2008). Toplayıcı materyali kadar toplayıcının şekli de elektro-eğirme ve oluşan nanoliflerin yapısı üzerinde etkilidir. Yapılan çalışmalarda hareketli ve sabit pek çok farklı toplayıcı tasarımı uygulanmıştır. En sık kullanılan toplayıcı, alüminyum plakalardır. Bunun yanı sıra, metal ızgaralar, dönen tambur, dönen disk, taşıyıcı bant, üçgen çerçeve, paralel bilezik ve sıvı banyosu, elektro çekim ile oluşturulan nanolifleri toplamak için kullanılan materyaller arasındadır (Şekil 1.8)(Kozanoğlu 2006).



Şekil 1.8. Elektro-eğirmede kullanılan bazı toplayıcı tipleri (a) Sabit plaka; (b) Dönen tambur; (c) Dönen disk; (d) Paralel bilezikler; (e) Taşıyıcı bant; (f) Sıvı banyo; (g) Metal ızgara (Üstündağ, 2009).

Elektro-eğirme prosesinde oluşan liflerin toplayıcı üzerinde konumlanma şekli, elde edilen yüzeyin özellikleri üzerinde etkili bir faktördür. Sabit plaka üzerinde toplanan lifler, birbiri üzerinde rastgele konumlanır (Şekil 1.8a). Bu rastgele konumlanma, elektro-eğirme yöntemi ile elde edilen nanolifli yüzeyin kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Nanoliflerin potansiyel kullanım alanlarını artırmak için nanoliflerin çeşitli örüntülerde hizalanması (Şekil 1.8b) ve bunun için de farklı toplayıcı tipleri kullanarak kontrollü nanolif konumlanması sağlanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla dönen tambur veya disk, taşıyıcı bant gibi hareketli toplayıcılar kullanılabilirken, paralel bilezik veya çerçeveler gibi sabit toplayıcılar da kullanılabilmektedir. Hareketli toplayıcıların dönüş hızları da oluşan liflerin hizalanmasında önemli etkiye sahiptir (Ramakrishna ve ark. 2005).

1.2.3.3. Ortam parametreleri

Jeti çevreleyen atmosfer koşulları üretilecek olan lifin yapısı açısından önemli etkiye sahiptir. Bu koşullar nem, atmosfer cinsi ve basınçtır (Subbiah ve diğer., 2004).

1.2.3.3.1. Nem

Çevre koşullarından nem, lif yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek nemli ortamlarda gerçekleştirilen üretimlerde su moleküllerinin lif üzerinde yoğunlaşması nedeni ile gözenekli lif yapısı meydana gelmektedir. Nem miktarının artması oluşan gözeneklerin boyutunun ve derinliğinin artmasına sebep olmaktadır. Yapılan çalışmalar %50 nem oranının altında yapılan çalışmalarda daha düzgün liflerin elde edildiğini göstermektedir.

Ortamın nemi aynı zamanda üretim sırasında çözücünün lifden buharlaşma hızını da etkilemektedir. Nemsiz ortamlarda çözünün buharlaşma hızı daha yüksek olmaktadır (Ramakrishna ve diğer., 2005).

1.2.3.3.2. Atmosfer cinsi

Elektro-eğirme işleminin yapıldığı ortam koşulları lif üretiminin gerçekleşmesi açısından önemlidir. Gazların elektrik alan altındaki davranışları farklılık göstermektedir. Örneğin, helyum gazı elektrik alan altında parçalanmakta ve elektro-eğirme işleminin gerçekleşmesine engel olmaktadır. Bununla beraber Freon®-12 gibi yüksek parçalanma voltajına sahip gaz ortamında üretilen lifler benzer üretim koşullarında hava ortamında üretilen liflerin iki katı büyüklüğünde çapa sahip olmaktadır (Ramakrishna ve diğer., 2005).

1.2.3.3.3. Basınç

Düşük basınçlı ortamlarda gerçekleştirilen elektro-eğirme istenilen bir işlem değildir. Çünkü iğne ucundaki çözelti düşük basınçta işlem gerçekleştirilemeden toplayıcı üzerine düşer. Ayrıca düşük basınç, jet üzerindeki elektrik yüklerinin kolay boşalması nedeni olarak elektro-eğirme işlemini olanaksız hale getirmektedir (Ramakrishna ve diğer., 2005)

1.3. Güneş pilleri

Güneş pilleri ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik araçlardandır. Güneş pilleri yarı iletken bir diyot olarak çalışmaktadır. Yüzeylerine

gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerdir. Güneş pilleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışmaktadır, yani üzerlerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşmaktadır.

Güneş pili hücrelerinin üst tabakaları çatlamaların, kırılmaların ve enerji kaybının önlenmesi için yansımayı önleyici kaplama ve korumalardan oluşmaktadır. Bu katmanların altında ise n tipi ve p tipi yarıiletken maddeler bulunmaktadır. N ve p tipi bileşenler yarı iletken maddelerin eriyik halindeyken istenilen aşılayıcılar ile kontrollü olarak katkılandırılması sonucu oluşmaktadır.

Güneş pillerinde yarıiletken madde olarak çoğunlukla çok kristalli silisyum kullanılmaktadır.

Pilin verdiği elektrik enerjisinin kaynağı, yüzeyine gelen güneş enerjisidir. Güneş enerjisi, güneş pilinin yapısına bağlı olarak % 5 ile % 20 arasında bir verimle elektrik enerjisine çevrilebilir. Güç çıkışını artırmak amacıyla çok sayıda güneş pili birbirine paralel ya da seri bağlanarak bir yüzey üzerine monte edilir, bu yapıya güneş pili modülü ya da fotovoltaik modül adı verilir. Güç talebine bağlı olarak modüller birbirlerine seri ya da paralel bağlanarak bir kaç Watt'tan megaWatt'lara kadar güç üreten sistemler oluşturulur.

1.3.1. Güneş pillerinin yapısı

Günümüz elektronik ürünlerinde kullanılan transistörler, doğrultucu diyotlar gibi güneş pilleri de yarı-iletken maddelerden yapılırlar. Yarı-iletken özellik gösteren birçok madde arasında güneş pili yapmak için en elverişli olanlar, silisyum, galyum arsenit, kadmiyum tellür gibi maddelerdir.

Yarı-iletken maddelerin güneş pili olarak kullanılabilmeleri için n/p tipi katkılanmaları gereklidir. Katkılama, saf yarı iletken eriyik içerisine istenilen katkı maddelerinin kontrollü olarak eklenmesiyle yapılır. Elde edilen yarı-iletkenin n ya da p tipi olması katkı maddesine bağlıdır. En yaygın güneş pili malzemesi olarak kullanılan silisyumdan n tipi silisyum elde etmek için silisyum eriyiğine periyodik cetvelin 5. grubundan bir element, örneğin fosfor eklenir. Silisyum'un dış yörüngesinde 4, fosforun dış yörüngesinde 5 elektron olduğu için, fosforun fazla olan tek elektronu kristal yapıya bir elektron verir. Bu nedenle 5. grup elementlerine "verici" ya da "n tipi" katkı maddesi denir.

P tipi silisyum elde etmek için ise, eriyiğe 3. gruptan bir element (alüminyum, indiyum, bor gibi) eklenmektedir. Bu elementlerin son yörüngesinde 3 elektron olduğu için yapıda bir elektron eksikliği oluşur, bu elektron yokluğuna hol ya da boşluk denir ve pozitif yük taşıdığı varsayılır. Bu tür maddelere de "p tipi" ya da "alıcı" katkı maddeleri denir.

P ya da n tipi ana malzemenin içerisine gerekli katkı maddelerinin katılması ile yarı iletken eklemler oluşturulur. N tipi yarıiletkende elektronlar, p tipi yarı iletkende holler çoğunluk taşıyıcısıdır. P ve n tipi yarıiletkenler bir araya gelmeden önce, her iki madde de elektriksel bakımdan nötrdür. Yani p tipinde negatif enerji seviyeleri ile hol sayıları eşit, n tipinde pozitif enerji seviyeleri ile elektron sayıları eşittir. PN eklem oluştuğunda, n tipindeki çoğunluk taşıyıcısı olan elektronlar, p tipine doğru akım oluştururlar. Bu olay her iki tarafta da yük dengesi oluşana kadar devam eder. PN tipi maddenin ara yüzeyinde, yani eklem bölgesinde, P bölgesi tarafında negatif, N bölgesi tarafında pozitif yük birikir. Bu eklem bölgesine "geçiş bölgesi" ya da "yükten arındırılmış bölge" denir. Bu bölgede oluşan elektrik alan "yapısal elektrik alan" olarak adlandırılır. Yarı iletken eklemin güneş pili olarak çalışması için eklem bölgesinde fotovoltaik dönüşümün sağlanması gerekir. Bu dönüşüm iki aşamada olur, ilk olarak, eklem bölgesine ışık düşürülerek elektron-hol çiftleri oluşturulur, ikinci olarak ise, bunlar bölgedeki elektrik alan yardımıyla birbirlerinden ayrılır.

Yarı iletkenler, bir yasak enerji aralığı tarafından ayrılan iki enerji bandından oluşur. Bu bandlar valans bandı ve iletkenlik bandı adını alırlar. Bu yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük enerjili bir foton, yarıiletken tarafından soğurulduğu zaman, enerjisini valans band daki bir elektrona vererek, elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Böylece, elektron-hol çifti oluşur. Bu olay, p-n eklem güneş pilinin ara yüzeyinde meydana gelmiş ise elektron-hol çiftleri buradaki elektrik alan tarafından birbirlerinden ayrılır. Bu şekilde güneş pili, elektronları n bölgesine, holleri de p bölgesine iten bir pompa gibi çalışır. Birbirlerinden ayrılan elektron-hol çiftleri, güneş pilinin uçlarında yararlı bir güç çıkışı oluştururlar. Bu süreç yeniden bir fotonun pil yüzeyine çarpmasıyla tekrarlanır. Yarıiletkenin iç kısımlarında da, gelen fotonlar tarafından elektron-hol çiftleri oluşturulmaktadır. Fakat gerekli elektrik alan olmadığı için tekrar birleşerek kaybolmaktadır. Üzerlerine gelen güneş ışığı miktarı arttığında elektron-hol çiftlerinin sayısı, dolayısıyla elektrik alan şiddeti arttığından elektrik gerilimi başlar.

1.3.2. Güneş Pillerinin Yapımında Kullanılan Malzemeler

Güneş pilleri pek çok farklı maddeden yararlanarak üretilebilir. Günümüzde en çok kullanılan malzemeler şunlardır:

- Kristal Silisyum: Önce büyütülüp daha sonra 200 mikron kalınlıkta ince tabakalar halinde dilimlenen tek kristal silisyum bloklardan üretilen güneş pillerinde laboratuar şartlarında %24, ticari modüllerde ise %15'in üzerinde verim elde edilmektedir. Dökme silisyum bloklardan dilimlenerek elde edilen Çok kristal silisyum güneş pilleri ise daha ucuza üretilmekte, ancak verim de daha düşük olmaktadır. Verim, laboratuar şartlarında %18, ticari modüllerde ise %14 civarındadır.

- Galyum Arsenit (GaAs): Bu malzemeyle laboratuar şartlarında %25 ve %28 (optik yoğunlaştırıcılı) verim elde edilmektedir. Diğer yarı iletkenlerle birlikte oluşturulan çok eklemli GaAs pillerde %30 verim elde edilmiştir. GaAs güneş pilleri uzay uygulamalarında ve optik yoğunlaştırıcılı sistemlerde kullanılmaktadır.

- Amorf Silisyum: Kristal yapı özelliği göstermeyen bu Si pillerden elde edilen verim %10 dolayında, ticari modüllerde ise %5-7 mertebesindedir. Günümüzde daha çok küçük elektronik cihazların güç kaynağı olarak kullanılan amorf silisyum güneş pilinin bir başka önemli uygulama sahasının, binalara entegre yarı saydam cam yüzeyler olarak, bina dış koruyucusu ve enerji üreteci olarak kullanılabileceği tahmin edilmektedir.

- Kadmiyum Tellürid (CdTe): Çok kristal yapıda bir malzeme olan CdTe ile güneş pili maliyetinin çok aşağılara çekileceği tahmin edilmektedir. Laboratuar tipi küçük hücrelerde %16, ticari tip modüllerde ise %7 civarında verim elde edilmektedir.

- Bakır İndiyum Diselenid ($CuInSe_2$): Bu çok kristal pil de laboratuar şartlarında %17,7 ve enerji üretimi amaçlı geliştirilmiş olan prototip bir modülde ise %10,2 verim elde edilmiştir.

- Bakır Çinko Kalay ve Sülfür (CZTS): Bu çok kristal pil de laboratuar şartlarında %12 verim elde edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bakır tabanlı güneş pilleri düşük maliyet ve yüksek verimlilikleri sebebiyle fotovoltaik (PV) teknolojisinde dikkat çekmektedir (Todorow ve ark., 2010). Yüksek absorbsiyon verimliliği, düşük zehirlilik oranı ve bant aralıklarının görünür bölgede yüksek bir ışık emilim gücüne sahip olması sebebiyle özellikle indiyumsuz dörtlü alaşımlı bakır tabanlı yapılar (Cu_2ZnSnS_4 (CZTS), $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe)) potansiyel güneş pili uygulamalarında kullanılması bakımından oldukça umut vericidir. Galyum ve İndiyum gibi muadillerinin aksine CZTS'lar pahalı ve doğada zor bulunabilir elementlerden değillerdir (Jian-Jun Wang, 2007; Jin-Song Hu, 2010; Yu-Guo Guo, 2012; Li-Ju Wan,2012). CZTS materyallerinin stannit ve kesterit olmak üzere bilinen iki kristal yapısı vardır (Hongxia Wang ve ark. 2011). Bu yapılar oldukça benzerdir. Fakat iki yapıda aynı atomları içermesine rağmen atomların bulundukları yerden dolayı farklı malzeme özelliği gösterirler. Kesterit yapı daha baskındır. Çünkü stannit fazından daha kararlıdır. (S.Schor ve ark. 2007). CZTS' lar p-tipi yarı iletkenlerdir. Genellikle CdS gibi n tipi yarı iletkenlerle birlikte p-n etkileşmesi için birlikte kullanılmaktadır (Todorow ve ark., 2013). CZTS filmler ayrıca, boya duyarlı güneş hücrelerinde karşı elektrot olarak kullanılmaktadır (Xin X ve ark. 2011). Kesterit ve stannit CZTS materyallerinin solüsyon esaslı yöntemleri ile üretimleri genelde nanokristal, nanotel ve nanolevha formundadır (Ming W ve ark. 2012). Bununla birlikte, genellikle bu solusyon tabanlı sentezdeki başlıca engeller karmaşık işlemler ve ekstra toksik yan ürünlerin ortaya çıkmasıdır. Yakın zaman önce, CZTS lifler yine solüsyon esaslı bir yöntem olan elektro eğirme ile üretilmiştir (Mali ve ark. 2014). Elektro eğirme yöntemi ile CZTS üretiminin, üretim kapasitesinde artışa neden olması bu yöntemin önemli bir avantajıdır.

Elektro eğirme yöntemi nanoiplik üretiminde yaygın ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir (Dan Li ve Younan Xia, 2004). Metal toplaç ile dozaj pompası arasına uygulanan yüksek gerilim kritik değere ulaştığında, şırınganın ucunda asılı bir damlacık olarak duran çözelti, jet biçiminde ve elektriksel olarak yüklenmiş olarak toplaca doğru hareket etmeye başlamaktadır. Gerilimin kritik değere ulaşmasından hemen önce, yani elektriksel itme kuvvetleri yüzey gerilimini yenmeden az önce, damlacık ucunda Taylor konisi adı verilen bir şekil oluşmaktadır. Elektrik alanı biraz daha arttırıldığında çözeltinin yüzey gerilimi uygulanan elektrostatik kuvvetlere karşı gelemez ve jet koni şeklini almış damlacıktan toplayıcıya doğru fırlamaktadır. Şırınganın ucundan çıkan jette elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı kıvrılma hareketi gözlenmektedir. Bu jet,

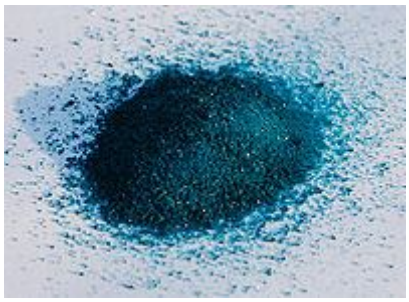
kıvrılma hareketinin ve jet içindeki çözücünün buharlaşmasıyla incelir ve toplaçda nano boyutta gelişi güzel olarak lifler halinde birikir (A.L. Yarin ve D.H. Reneker, 2001). Bu metot; ilaç taşınımı, biyolojik uygulamalar, doku mühendisliği, ilaç endüstrisi ve güneş pili gibi birçok uygulamada kullanılır (Younan Xia ve ark., 2008). Yapılan nanoipliklerin çapları fiziksel parametreler değiştirilerek kontrol edilebilmektedir (Dan Li ve Younan Xia, 2007). Geçtiğimiz yıllarda seramik nanoipliklerin ve nanotellerin sentezinde elektro eğirme yöntemi oldukça fazla kullanılmıştır. Bu sentezlerde polivinil pirolidon (PVP) ve polivinil alkol (PVA) en çok kullanılan polimerlerdir. Kalsinasyon sırasında geri kalan yapıya zarar vermemeleri sebebiyle tercih edilirler (Li ve ark., 2004). Bu teknik özellikle metal nanolif imal edilmesi açısından birçok kez tercih edilmiş bir yöntemdir. (Cozza ve ark., 2004).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

3.1.1. Bakır asetat ve Bakır klorür

Bakır (II) asetat (tek sulu), kimyasal formülü $(CH_3COO)_2Cu.H_2O$) şeklindedir. Koyu yeşil renklidir (Şekil 3.1). Erime sıcaklığı 115 °C dir. Su ve etanolde tamamen çözünür. Organik sentez ve seramik renklendirmede kullanılmaktadır. (Bakır (II) asetat)



Şekil 3.1. Bakır (II) asetatın görünüşü ile ilgili resim (Bakır (II) asetat)

Bakır (II) klörür (iki sulu), kimyasal formülü ($CuCl_2.2H_2O$) şeklindedir. Turkuaz renklidir(Şekil 3.2). Erime sıcaklığı 100 °C dir. Organik ve katalist sentezlerinde kullanılmaktadır. (Bakır (II) klörür)



Şekil 3.2. Bakır (II) klörürün görünüşü ile ilgili resim (Bakır (II) klörür)

3.1.2. Çinko asetat ve Çinko klorür

Çinko asetat (iki sulu), kimyasal formülü ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) şeklindedir. Renksiz ve katı şeklindedir (Şekil 3.3) (Çinko asetat).



Şekil 3.3. Çinko asetatın görünüşü ile ilgili resim (Çinko asetat)

Çinko klörür kimyasal formülü ($ZnCl_2$) şeklindedir. Renksiz veya beyaz renkte olabilmektedir (Şekil 3.4). Sudaki çözünürlüğü 4320 g/L (25 °C) dir (Çinko klörür).



Şekil 3.4. Çinko klörürün görünüşü ile ilgili resim (Çinko klörür)

3.1.3. Kalay klorür ve Kalay asetat

Kalay (II) klörür (iki sulu), molekül formülü ($SnCl_2.2H_2O$) şeklindedir. Beyaz renklidir (Şekil 3.5). Erime sıcaklığı 38 °C dir. Sudaki çözünürlüğü 839 g/L (0 °C) dir (kalay klörür).



Şekil 3.5. Kalay klörürün görünüşü ile ilgili resim (kalay klörür)

Kalay (II) asetat (iki sulu), molekül formülü ($Sn(OOCCH_3)_2$) şeklindedir. Erime sıcaklığı 180 °C dir. Beyaz renklidir.

3.1.4. Dodesiltiyol

Kimyasal formülü $CH_3(CH_2)_{10}CH_2SH$ şeklindedir. Sülfür kaynağı olarak kullanılır. Sarı renkli kokulu bir kimyasaldır. Sıvı formdadır. Kaynama noktası 266 °C dir.

3.1.5. Polivinil pirolidon

Beyaz renkli (Şekil 3.6) su ve alkolde çözünebilir bir kimyasaldır. PVP şeklinde kısaltılmıştır. Moleküler ağırlığı (1.300.000) dir. Erime sıcaklığı 300 °C nin üstündedir. Kimyasal formülü $(C_6H_9NO)n$ şeklindedir.



Şekil 3.6. PVP' nin görünüşü ile ilgili resim (PVP)

3.2. CZTS Nanoiplik Solüsyonunun Hazırlanması

Tipik olarak hazırlanan elektro eğirme solüsyonlarına benzer şekilde hazırlanan CZTS solüsyonunda stokiyometrik oranlarda bakır, çinko, kalay ve sülfür kullanılmıştır. İlk denemede bakır, çinko, kalay ve sülfür dörtlü şekilde sisteme konulmaya çalışılmıştır. Fakat sisteme sülfür girdiği anda çökelme olmasından dolayı solüsyonun elektro eğirme için uygun olmadığı anlaşılmıştır. Bu sorunun çözümü için sülfürün sisteme sonradan eklenmesi en kolay çözümdür. Bu düşünceden hareketle polimer malzemeye bakır, çinko ve kalay tuzları eklenmiş ve üretimi sonrasında kül fırında 500 °C de ısıl işlem ile polimer uzaklaştırma gerçekleşmiştir. Böylece polimer kabuktan arınmış bakır, çinko ve kalaydan oluşan üçlü alaşımlı lif malzeme elde edilmiştir. Daha

sonra sülfirizasyon işlemiyle dörtlü alaşım elde edilmeye çalışılmıştır. Solüsyon hazırlamada metal tuzları yapıya konulurken nanokristalin homojenitesi açısından (4:2:2) mol oranı kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Elektro eğirme sistemi için denen parametreler

Denenen Parametreler	Su –Polimer oranı (w/v)	Molce CZT miktarı	Uygulanan Voltaj	Akış Hızı	Kalsinasyon Sıcaklığı
Deneme 1	**%6**	**(2:1:1)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**
Deneme 2	**%15**	**(2:1:1)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**
Deneme 3	**%10**	**(2:1:1)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**
Deneme 4	**%10**	**(8:4:4)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**
Deneme 5	**%10**	**(4:2:2)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**

Solüsyon hazırlanırken optimizasyon yapmak nanoiplik homojenizasyonu açısından oldukça önemlidir. Bu sebepten ötürü yapıya giren metal tuzlarının oranı 4 mmol (0.342 g) bakır, 2 mmol (0.136 g) çinko, 2 mmol (0.226 g) kalay olacak şekilde ayarlandığı zaman hem en maksimum miktarda metal tuzu yapıya girecek hem de nanoipliklerin homojenizasyonu istenilen şekilde olacaktır. Miktar olarak kullanılan miktarın iki katı kullanıldığında madde miktarı elektro eğirme işlemi için fazla geldi ve lif oluşumu gözlenemedi. Miktarı daha az kullanıldığı zaman ise elektro eğirme işlemi sonucunda lif oluşumu gözlenebilmektedir fakat CZTS miktarının az olmasından dolayı verim düşeceğinden molce (4:2:2) oranı kullanıldı. Asetat tuzlarında ve klorat tuzlarında özellikle aynı miktar metal tuzu kullanmaya özen gösterildi.

Elektro eğirme solüsyonunun hazırlanmasında metal tuzlarından daha önemlisi polimerin cinsi ve kullanılan solüsyonun cinsidir. Çünkü lif homojenizasyonunu belirleyecek asıl etken bu kısımdır. Bu çalışmada daha önce de belirtildiği üzere lif yapıcı malzeme olarak polivinil alkol ve polivinil pirolidon kullanıldı. Polivinil alkol aşırı viskoz olması sebebiyle nanoiplik üretiminde kullanılamamıştır. Polivinil pirolidon için çözücü olarak su ve alkol kullanılabilmektedir. Alkol suya göre daha uçucu bir çözücü olması sebebiyle iğne ucunda tıkanıklığa ayrıca liflerde bit denilen kütlesel birikintilere yol açtığından dolayı çözücü olarak su kullanılmıştır.

Polimer su oranı elektro eğirme sistemini etkileyen bir başka önemli değişkendir. Literatürde polivinil pirolidon için genellikle kütlece %8 ve %10 içeren solüsyonların kullanımı oldukça yaygındır. %8 lik solüsyon hazırlayıp deneme

yapıldığında nanoipliklerin daha kalın olduğunu gözlemlenilmiştir. Bu yüzden %10 luk polivinil pirolidon çözeltisi hazırlanmıştır.

3.3. Elektro eğirme Parametreleri

En uygun morfolojide lif üretebilmek amacıyla hazırlanan CZT-PVP solüsyonu için voltaj ve akış hızı parametreleri ayarlanmıştır. Burada en önemli kısım polimer su oranına göre voltaj değerini belirlemektir. Bu çalışmamızda 20 kV DC voltaj, 2 ml/s akış hızı, 15 cm iğne ucu ve toplayıcı arası mesafe parametrelerinin lif morfolojisi açısından en uygun değerler olduğu gözlemlenmiştir. Diğer parametrelerde ise liflerin bozulduğu kalsinasyon ve sülfürizasyon işlemleri sırasında liflerin kırılarak parçalandığı gözlemlenmiştir.

3.4. Sülfürizasyon

Hazırlanan CZT nanoiplikler elde edildikten sonra üzerine 2 ml sıvı dodesiltiyol tüm yüzeye gelecek şekilde damlatılarak kül fırınında 500 °C de 3 saat boyunca kalsine edildi. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğuması beklenip faz yapısı ve morfolojisi incelendi.

Sülfürizasyon işlemi vakum ortamında ya da kapalı ortamda yapılması çok büyük önem arz etmektedir. Yapıya sülfür girişi özellikle dörtlü alaşım oluşturmak için çok önemlidir. Bu yüzden sülfürizasyon işlemi çok hassas bir biçimde tamamlanmalıdır. Burada ki en büyük avantaj sülfür içeren ortamda alaşımın termodinamik açıdan daha kadarlı olmasıdır. Bu sayede kararlı kesterit yapı oluşmaktadır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

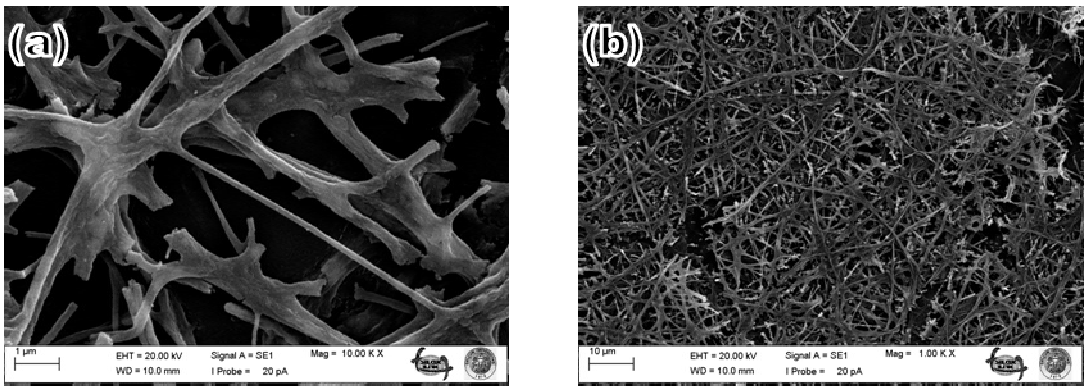
4.1. SEM Analizleri

4.1.1. Asetat esaslı CZTS' ların SEM analizleri

Yapılan çalışmada denenen parametreler tablo 4.1' de görülmektedir. Yapılan denemelerde uygun polimer su oranı ve uygun parametrelerde denemeler yapılmış ve elektro eğirme için optimum şartlar bulunmuştur. Yapılan denemeler üretilen malzemenin SEM görüntülerine göre elektro eğirme şartları değiştirilmiştir.

Tablo 4.1. Elektro eğirme sistemi için denen parametreler

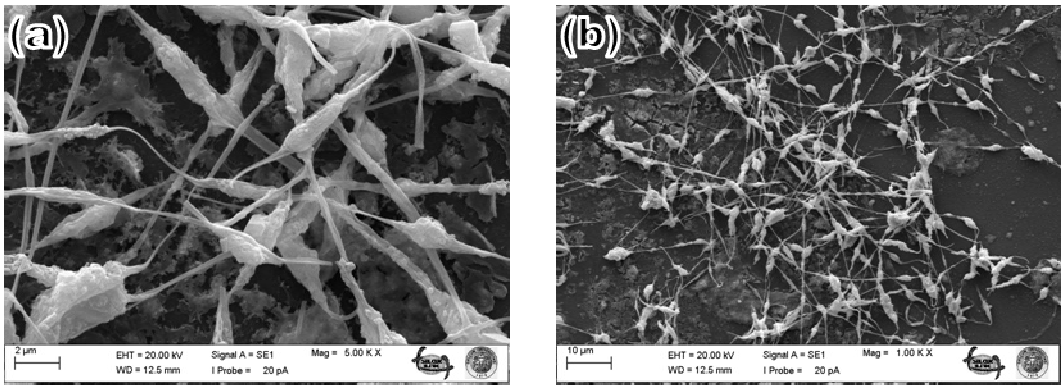
Denenen Parametreler	Su –Polimer oranı (w/v)	Molce CZT miktarı	Uygulanan Voltaj	Akış Hızı	Kalsinasyon Sıcaklığı
Deneme 1	**%6**	**(2:1:1)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**
Deneme 2	**%15**	**(2:1:1)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**
Deneme 3	**%10**	**(2:1:1)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**
Deneme 4	**%10**	**(8:4:4)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**
Deneme 5	**%10**	**(4:2:2)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**



Şekil 4.1. Deneme 1 kütlece %6 PVP ve molce (2:1:1) oranında CZT içeren nanolif SEM görüntüsü a) Yakın görüntüsü b) Uzak görüntüsü

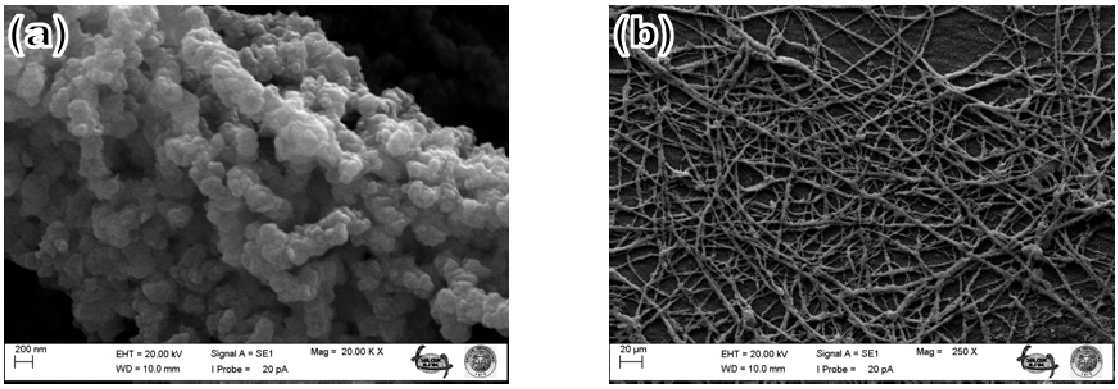
Deneme 1 için elektro eğirme parametresi olarak 10,15 ve 20 kV voltaj, akış hızı olarak ise 0.1ml/dk, 0.5ml/dk, 1 ml/s ve 2 ml/s parametreleri denendi. Sadece 20 kV voltaj ve 2ml/s akış hızında lif yapısı kısmi olarak şekil 4.1'de gözlenmektedir.

Burada şekil 4.1'deki SEM görüntülerinden de anlaşıldığı üzere lifler kırılmış bir yapıdadır. İlk başta elektro eğirme işleminin homojenizasyonu yapılması gerekmektedir. Malzemenin aşırı kırılgan olması sülfürizasyon işleminin başarısız olmasına neden oldu. Böylece malzeme üçlü yapıda kaldı. Yapıya elektro eğirme solüsyonunda herhangi bir çökelme olmaması için az miktarda metal tuzu konulmaya çalışıldı. Fakat problemin elektro eğirme işleminden kaynaklandığı bilindiğinden dolayı su polimer oranı arttırıldı.



Şekil 4.2. Deneme 2 kütlece %15 PVP ve molce (2:1:1) oranında CZT içeren nanolif SEM görüntüsü
a) Yakın görüntüsü b) Uzak görüntüsü

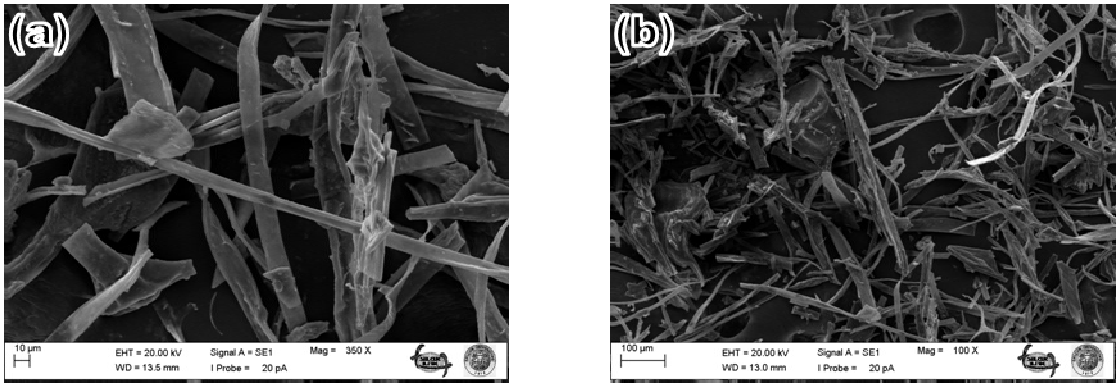
Deneme 2' de elektro eğirme parametresi olarak 10,15 ve 20 kV voltaj, akış hızı olarak ise 0.1ml/dk, 0.5ml/dk, 1 ml/s ve 2 ml/s parametreleri denendi. 15 kV ve 20 kv da ayrıca akış hızı olarak 1ml/s ve 2ml/s akış hızlarında lif oluşumuna benzer yapılar Şekil 4.2'deki SEM görüntülerinde gözlenmektedir. Polimer su oranını arttırıldığında boncuklu yapıların oluşma miktarı da arttı. Yapıya metal tuzunun da girmesi boncuklu yapı oluşmasına sebep oldu. Lifli yapının homojenizasyonu için polimer su oranı %10 olacak şekilde yeni deneme yapıldı.



Şekil 4.3. Deneme 3 kütlece %10 PVP ve molce (2:1:1) oranında CZT içeren nanolif SEM görüntüsü
a) Yakın görüntüsü b) Uzak görüntüsü

Deneme 3’ te sadece 20 kV ve 2ml/s akış hızını kullanıldığında lif oluşumu Şekil 4.3’de görülmektedir. Polimer su oranı %10 yapıldığında liflerin oluşumu gözlenmiştir. Bundan sonra liflerin homojenizasyonu ve malzemenin verimi üzerinde çalışılmıştır. Önemli olan PVP polimerinin taşıyabileceği maksimum metal tuzunu yapıya koyarak malzemenin verimini istenilen seviyeye çıkarmaktır.

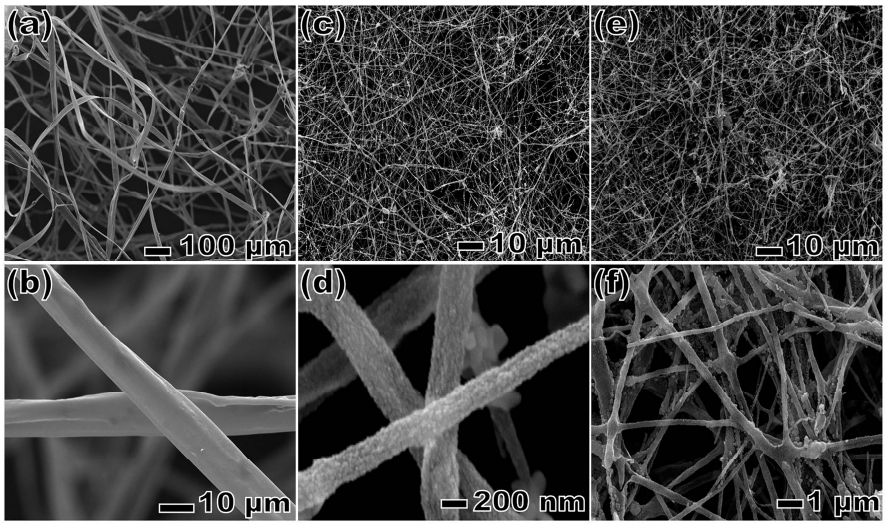
Malzeme sentezlendikten sonra kalsinasyon ve sülfirizasyon işlemi yapılarak üçlü yapı CZTS dörtlü alaşımı haline getirilmeye çalışıldı. Fakat liflerin çaplarının çok büyük olması ve sülfirizasyon işleminin başarısız olmasından dolayı istenilen sonuç alınamamıştır. Malzemeye daha fazla metal tuzu girişi sağlanarak sülfirizasyon işleminin başarıyla gerçekleştirilmesi için yapıya giren metal tuzu miktarını arttırılmıştır.



Şekil 4.4. Deneme 4 kütlece %10 PVP ve molce (8:4:4) oranında CZT içeren nanolif SEM görüntüsü a) Yakın görüntüsü b) Uzak görüntüsü

Sülfirizasyon probleminin çözümü için ilk önce yapıya konulan metal tuzu miktarı dört katına çıkarıldı. Fakat bu miktar polimer malzemenin taşıyacağı miktarın çok üzerinde olmasından dolayı hem elektro eğirme işleminde sorunlara hem de lif yapısının kırılmasına olanak sağlamıştır. Kırılan liflerin SEM görüntüleri şekil 4.4’ de görülmektedir.

Elektro eğirme parametrelerinin değiştirilmesine rağmen hiç lif görüntüsü alınamamıştır. Bu yüzden metal tuzu miktarı azaltıldı. Böylece hem daha homojen liflere hem de daha uygun sülfirizasyon şartlarına ulaşılmıştır.



Şekil 4.5. Deneme 5 SEM CZTS asetat liflerin SEM görüntüleri. Metal asetat içeren PVP lifler (a-b), yakılıp sülfirizasyon yapılmayan lifler (c-d) yakılıp sülfirizasyon yapılan lifler (e-f).

Şekil 4.5'deki SEM görüntülerinde görülen malzeme oluşturulurken %10 luk PVP çözeltisi içerisinde mol cinsinden sırasıyla 4:2:2 oranında CZT materyali konularak oluşturulan solüsyon kullanılmıştır. Elektro eğirme parametreleri olarak 20 kV voltaj akış hızı olarak 2 ml/s ve 15 cm iğne ucu ve toplayıcı arası mesafe parametreleri kullanılmıştır.

Elektro eğirme işlemi ile hazırlanan PVP polimeri kaplı CZT lifler (şekil 4.5a-b) ilk önce üzerindeki polimer malzemeden kurtulmak amacıyla kül fırınında 500 °C de yakıldı (şekil 4.5c-d). Polimer kabuktan sıyrılan CZT materyali sülfirizasyon işlemi yapılarak dörtlü alaşım CZTS materyaline dönüştürülmüştür (şekil 4.5e-f).

Yakma işleminden önce yaklaşık 10 mikron olan CZT liflerin çapları yakma işleminden sonra üzerindeki polimer kabuğun kalkmasından dolayı yaklaşık 200 nm çapa kadar küçülmüştür. Sülfirizasyon işleminde madde üçlü alaşım olduğundan ve dodesiltiyol' ün yapısından kaynaklı olarak bir miktar lif çaplarında büyümeye yol açmıştır. Malzeme kristal yapısı bakımından dörtlü alaşımda daha kararlı olduğundan dolayı bu yönde bir eğilime sahiptir

4.1.2. Klor esaslı CZTS' ların SEM analizleri

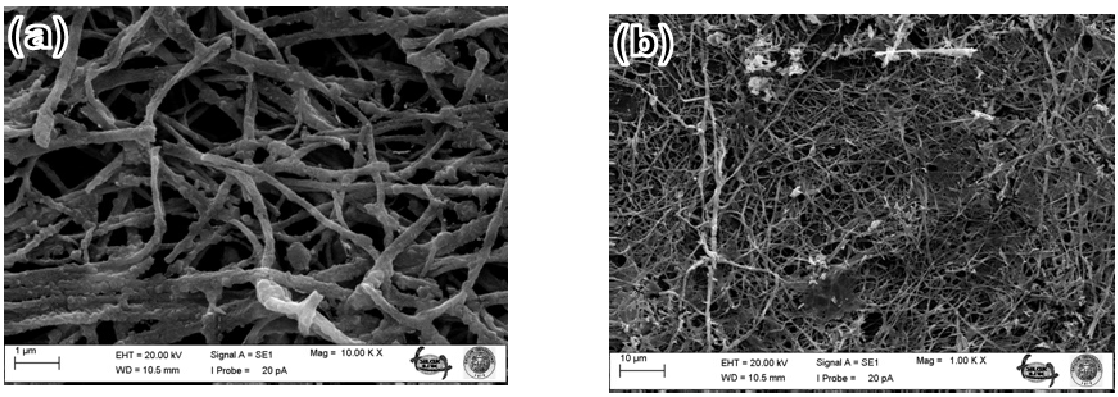
Tablo 4.2. Elektro eğirme sistemi için denen parametreler

Denenen Parametreler	Su –Polimer oranı (w/v)	Molce CZT miktarı	Uygulanan Voltaj	Akış Hızı	Kalsinasyon Sıcaklığı
Deneme 1	**%10**	**(8:4:4)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**
Deneme 2	**%12**	**(8:4:4)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**
Deneme 3	**%10**	**(4:2:2)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**
Deneme 4	**%10**	**(4:2:2)**	**20 kV**	**2 ml/s**	**500 °C**

Klörür tuzları ile de asetat tuzlarında olduğu gibi denemeler yapıldı. Yapılan denemelerin neticesinde en uygun optimizasyon şartları sağlanana kadar parametreler üzerinde tablo 4.2.' deki değişikler yapıldı.

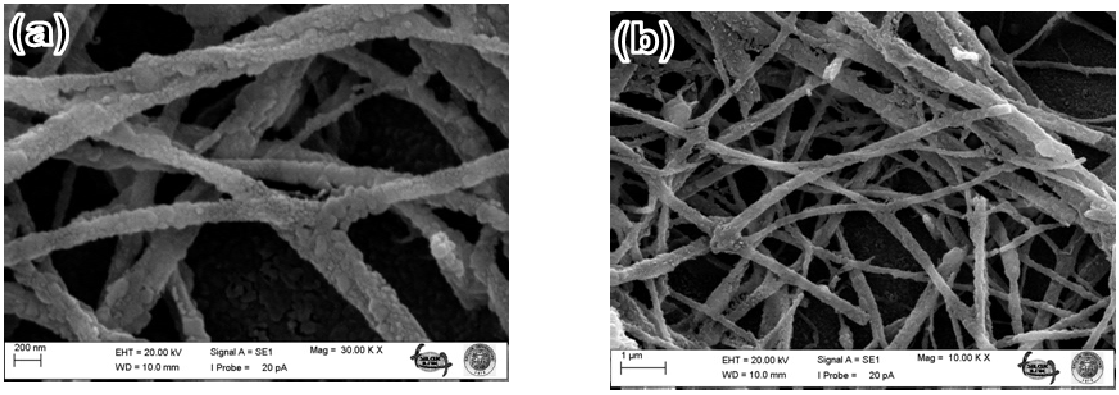
Asetat tuzlarında olduğu gibi ilk önce optimum polimer çözücü oranı denendi. Bulunan bu polimer-çözücü oranına göre çeşitli miktarlarda bakır, çinko ve kalay ekleyerek elektro eğirme denemeleri yapılmıştır. Malzemenin içerisine sülfür girdiğinde çökelmeye sebebiyet verdiğinden dolayı, yine sülfirizason işlemini sonraya bırakılmıştır.

Elektro eğirme parametrelerinde 10-20 kV aralığında denemeler yapılmıştır. Bu denemeler 2 kV aralıklarla en uygun lif morfolojisine ulaşılana kadar denenmiştir. Akış hızı olarak 0.1 ml/s den başlayıp, 0.2 ml/s, 0.5 ml/s, 1 ml/s ve 2 ml/s olacak şekilde akış hızlarını denenmiştir. En uygun akış hızı miktarının 2 ml/s olduğunu görülmüştür. Elektro eğirme işleminin süresine bağlı olarak çözücü uçuculuğu gibi parametreler otomatik ayarlanmış oldu.



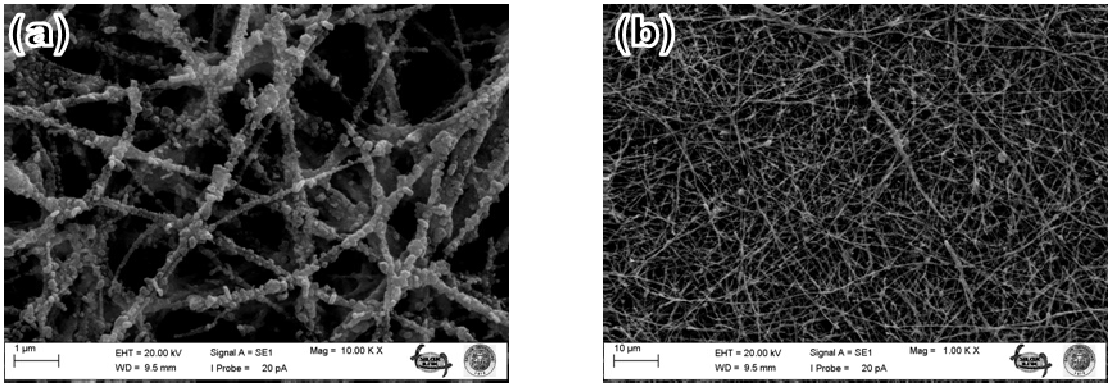
Şekil 4.6. Deneme 1 kütlece %10 PVP ve molce (8:4:4) oranında CZT içeren nanolif SEM görüntüsü a) Yakın görüntüsü b) Uzak görüntüsü

Şekil 4.6’ da görüldüğü üzere polimer su oranı %10 ve molce CZT oranı (8:4:4) olacak şekilde deneme 1 gerçekleştirildi. Burada asetat tuzlarından farklı olarak normal katı miktarının iki katı kullanarak denemelere başlanılmıştır. Buradaki asıl amaç verimi arttırmak olduğu için kullanılan katı miktarını arttırmak bunun en kolay yoludur. Elektro eğirme parametreleri olarak asetat tuzlarında kullanılan parametreler kullanılmıştır. Liflerin morfolojisinde çatlaklar ve kırıklar olması sebebiyle parametre değişikliğine gidilmiştir.



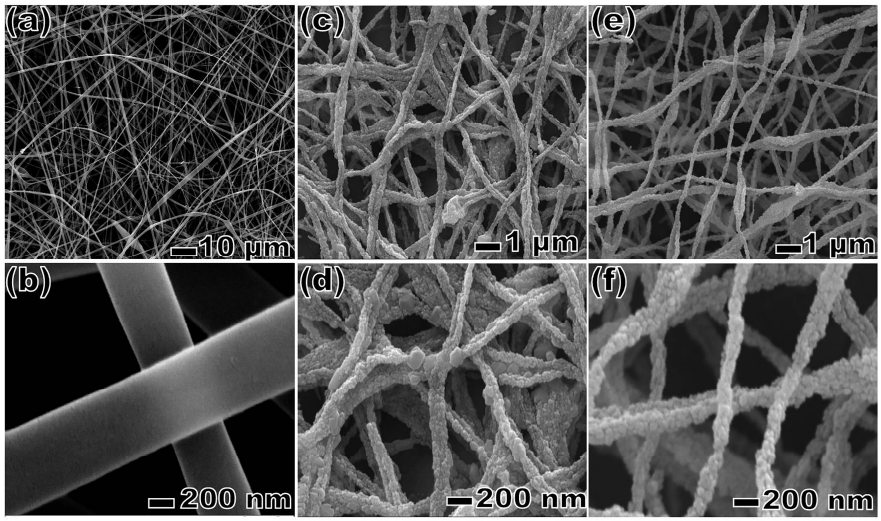
Şekil 4.7. Deneme 2 kütlece %12 PVP ve molce (8:4:4) oranında CZT içeren nanolif SEM görüntüsü a) Yakın görüntüsü b) Uzak görüntüsü

Şekil 4.7’ de görüldüğü üzere polimer su oranı arttırılarak daha homojen lifler elde edilmesi için deneme yapılmıştır. Burada lifler deneme 1’e oranla daha homojen olmasına rağmen hala istenilen seviyede olmaması nedeniyle parametreler değiştirilmiştir.



Şekil 4.8. Deneme 3 kütlece %10 PVP ve molce (4:2:2) oranında CZT içeren nanolif SEM görüntüsü a) Yakın görüntüsü b) Uzak görüntüsü

Deneme 3’ de asetat tuzlarında kullanılan parametreler aynen kullanılmıştır. Fakat burada şekil 4.8’ deki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere lifler üzerinde katı partiküller birikmiş dörtlü alaşım homojen olarak elde edilememiştir. Katı partiküllerin birikmesinin sebebi kalsinasyondan kaynaklı sorunlardır. Çünkü liflerin kalsinasyonu sırasında kül fırının sıcaklığının aşırı yükselmesi sebebiyle yapıya girmesi gereken dodesiltiyoller kaynama sıcaklığına aniden yükseldiğinden dolayı yapıya giremeden ortamdan uzaklaşmışlardır.



Şekil 4.9. Deneme 4 CZTS klorat liflerin SEM görüntüleri. Metal klorat içeren PVP lifler (a-b), yakılıp sülfirizasyon yapılmayan lifler (c-d) yakılıp sülfirizasyon yapılan lifler (e-f).

Şekil 4.9’ daki SEM görüntülerinde görülen malzeme oluşturulurken %10 luk PVP çözeltisi içerisinde mol cinsinden sırasıyla 4:2:2 oranında bakır, çinko ve kalay klörür tuzu konularak oluşturulan solüsyon kullanılmıştır. Deneme 4’te elektro eğirme parametreleri olarak asetat tuzlarındaki gibi 20 kV voltaj akış hızı olarak 2 ml/s ve 15 cm iğne ucu ve toplayıcı arası mesafe parametreleri kullanılmıştır.

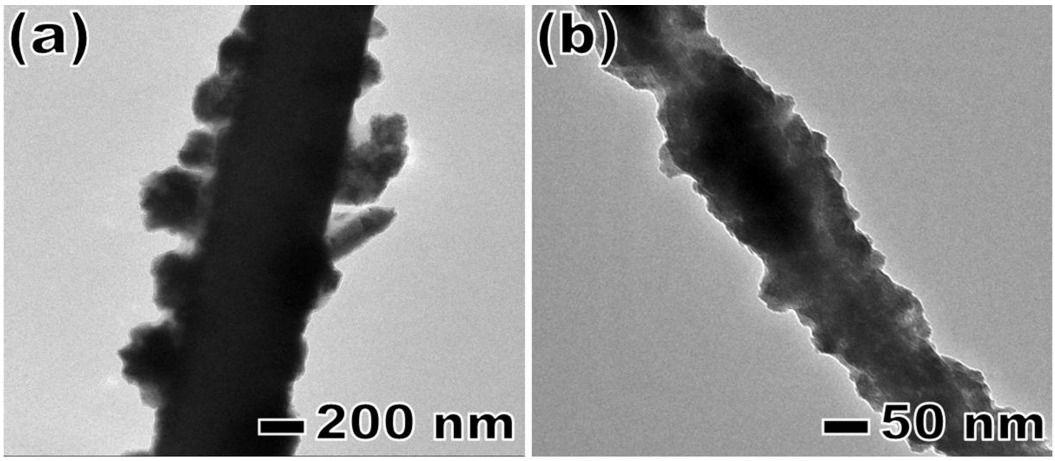
Elektro eğirme işlemi ile hazırlanan PVP polimeri kaplı CZT lifler (şekil 4.9a-b) ilk önce üzerindeki polimer malzemeden kurtulmak amacıyla kül fırınında 500 °C de yakıldı (şekil 4.9c-d). Polimer kabuktan sıyrılan CZT materyali sülfirizasyon işlemi yapılarak dörtlü alaşım olan güneş pillerinin yapısında kullanılan CZTS materyaline dönüşmüş oldu (şekil 4.9e-f).

Yakma işleminden önce yaklaşık 200 nm olan CZT liflerin çapları yakma işleminden sonra üzerindeki polimer kabuğun kalkmasından dolayı yaklaşık 100 nm

çapa kadar küçülmüşlerdir. Sülfirizasyon işleminde madde dörtlü alaşım olduğundan ve dodesiltiyol' ün yapısından kaynaklı olarak bir miktar çaplarda büyümeye yol açmıştır.

4.2.TEM Analizleri

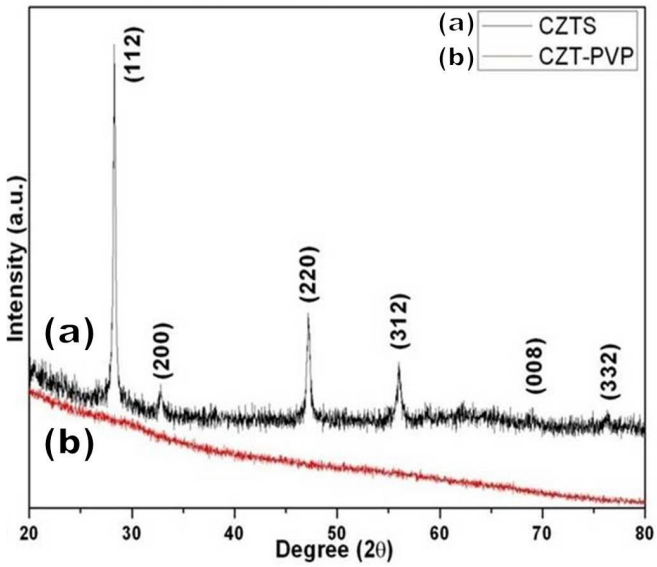
Şekil 4.10a da ki TEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere kemer formundaki CZTS asetat lifler yaklaşık 400 nm çapındadır. Diğer yandan şekil 4.10b de görülen CZTS klorat liflerin çapları yaklaşık 75 nm olup tel formundadır. Asetat tuzlarından sentezlenen CZTS liflerin yüzey şekilleri düz ve homojen bir görünüme sahipken, klorat tuzlarından sentezlenen CZTS liflerin yüzeyleri pürüzlü bir görünüme sahiptir.



Şekil 4.10. (a) CZTS Asetat liflerin TEM görüntüsü (b) CZTS Klorat liflerin TEM görüntüsü

4.3.XRD Analizleri

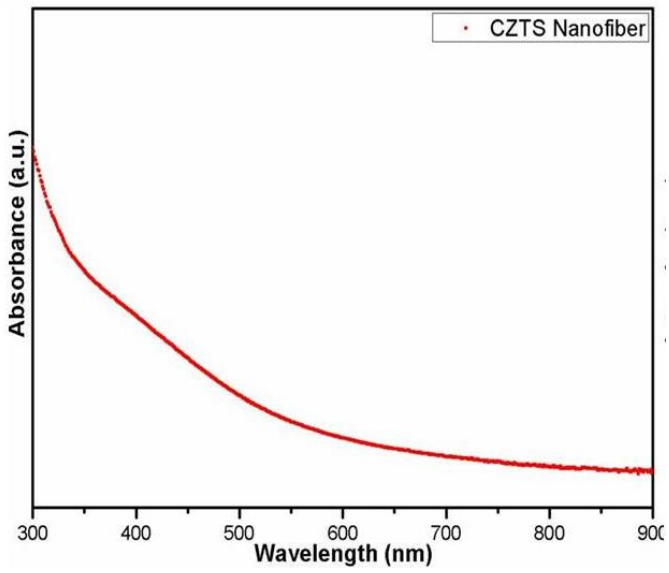
Şekil 4.11'de üretilen nanoliflerin sülfürizasyon öncesi ve sonrası XRD analizlerini vermektedir. XRD paterninde CZTS materyaline özgü (112), (200), (220), (312), (008), (332) pikleri açıkça görülmektedir. Bu pikler hem polimer malzemenin tamamen uzaklaştığını hem de sülfürizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleşip CZTS dörtlü alaşımını yapıldığını kanıtlamaktadır. Malzeme kendine özgü piklerinden kaynaklı kesterit yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Bu pikler JCPDS kart no: 26-0575 ile örtüşmektedir. XRD ölçümlerini Bruker marka cihazla alınmıştır.



Şekil 4.11. Üretilen liflerin XRD paterni a) polimer uzaklaştırılması ve sülfürizasyon sonrası b) sülfürizasyon ve polimer uzaklaştırma öncesi

4.4.UV-VIS Analizleri

CZTS nanoipliklerin şekil 4.12'deki UV-VIS grafiğinde görüldüğü üzere görünür bölgede mükemmel bir absorbsiyon özelliğine sahiptir. Bu özelliği sayesinde güneş pillerinde çok rahatlıkla kullanılmaktadır. Literatürden bant aralığı'nın 1,5 eV olduğunu biliyoruz (Li ve ark, 2004). UV analizi biochrom libra S22 marka cihazla yapılmıştır.



Şekil 4.12. CZTS liflerin UV-Vis absorbans spektrumu

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Elektro eğirme yöntemiyle ilk kez metal asetat tuzları ile CZTS nanolif sentezlendi. Literatüre yeni bir kazanç sağlanmış olduğundan dolayı birçok deneme yapıldı. Bu denemeler neticesinde buna benzer çalışmalar yapmak için gerekli olan optimizasyon koşulları rahatlıkla bu çalışmadan kullanılabilmektedir. Çünkü bir elektro eğirme çalışmasının en zor ve en önemli kısmının optimizasyon olduğu gerçeğini göz önüne alırsak önemli bir çalışma olduğu görülebilir. Çözeltinin hazırlanma aşamasında metal tuzları için kullanılan miktarların, en fazla ürün oluşturmak için gerekli olan maksimum nokta olduğu görüldü. Daha fazla kullanıldığında solüsyon içinde katılaşmalara sebep olduğu ve nanoiplik üretimindeki optimizasyonu kötü etkilediği görüldü. Kullanılan solüsyonun su olması elektro eğirme açısından çok önemlidir. Su yerine alkol kullanıldığı zaman daha çok ucucu olmasından dolayı nanoiplik üretimi sağlanamamıştır.

Elektro eğirme parametrelerinde 20 kV DC voltaj, 15 cm mesafe ve 2 ml/s akış hızı parametrelerinin elde edilen liflerin morfolojisine bakarak en optimum nokta olduğunu gözlemlendi. Voltajı düşürdüğümüz zaman lif yapısının kalınlaşıp bozulduğu, voltajı yükselttiğimiz zaman ise, lif yapısının aşırı incelip kalsinasyon işleminden sonra kırılıp toz haline geldiğini gözlemlendi.

Kalsinasyon işleminde sıcaklık en az 450 °C olması gerekmektedir. Çünkü kullanılan polimerin yapıda kalmaması için en az bu sıcaklığa kadar ısıtma işlemi yapılmalıdır. Fakat bu sıcaklıkta daha uzun süre kalsinasyon yapmak gerektiğinden sıcaklık arttırıldı. Kalsinasyon işlemde maksimum sürenin iki saat olması gerekmektedir. Eğer iki saatin üzerine çıkıldığında CZTS kristalleri tekrar parçalanıp 4 kristalli sistemden iki ve üç kristalli sistemlere parçalanmaya başladığı gözlemlendi. Kalsinasyon işlemi için 500 °C ve 3 saat sürenin optimum nokta olduğu görüldü.

Üretilen materyal de karakterizasyon için kullanılan cihazlardan çıkan sonuçlara bakarak güneş pillerinde kullanılmaması için hiçbir sebep görülmemektedir. Çünkü nanokristallerden özellik olarak hiçbir farkının olmamasının yanında, nanoiplik formunda olmasından dolayı pil veriminin literatürde olan %15 değerinin üzerinde olması teorik olarak beklenmektedir. Çünkü nanoiplik formu da cm^2 başına düşen alandaki nanokristal miktarının fazla oluşu verim olarak pozitif etki yapmaktadır.

5.2 Öneriler

Kullanılan CZTS materyali, içeriği bakımından güneş pillerinin yapısında kullanılmaktadır. Kalsinasyon gibi işlemlerden sonra bile yapısı bozulmamaktadır. Güneş pillerinin yapısında kullanılan diğer materyaller de aynı yöntemle sentezlenip nanoiplik formuna dönüştürülmesine imkan sağlamaktadır. Bunun en yaygın örneği olarak CFTS (bakır, demir, kalay, sülfür) ya da CZTS' ların beşli alaşım formu olan CZTSSe (bakır, çinko, kalay, sülfür, selenyum) materyalleri de aynı yöntemle elde edilebilecektir.

Ayrıca malzemeleri kalsine ederken vakum ortamı kullanmak, oksitlenmeyi önleyeceğinden verimi arttıracaktır.

KAYNAKLAR

Bakır (II) asetat. (2006, 13 Ekim). Wikipedia, The Free Encyclopedia içinde. 10 Ekim 2014 tarihinde http://en.wikipedia.org/wiki/Copper%28II%29_acetate adresinden erişildi.

Bakır (II) klörür. (2005, 27 Mayıs). Wikipedia, The Free Encyclopedia içinde. 10 Ekim 2014 tarihinde http://en.wikipedia.org/wiki/Copper%28II%29_chloride adresinden erişildi.

Chen LJ, Chuang YJ. (2013) Directly electrospinning growth of single crystal Cu_2ZnSnS_4 nanowires film for high performance thin film solar cell. Journal of Power Sources;241:259-265.

Cozza ES, Ma Q, Monticelli O, Cebe P. (2013) Nanostructured nanofibers based on PBT and POSS: Effect of POSS on the alignment and macromolecular orientation of the nanofibers. European Polymer Journal;49:33–40.

Çakmak S, (2011) Nanobülten Aylık Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi Sayı : 14 Eylül , 12-20.

Çakmakçı E, (2009) "Elektrospinning yöntemiyle yeni polimerik malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi Marmara Üniversitesi, İstanbul (29-33).

Çınar E, (2013) "Elektro eğirme yöntemiyle bor katkılı $Bi_2M_3Co_2$ oksit termoelektrik nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi.

Çıracı S, Süzer Ş, Bengü E, Gürsel İ, Dana A, (2006) "Bilim ve Teknik Aylık Popüler Bilim Dergisi Sayı", Aralık (2-14).

Çinko asetat. (2010, 4 Haziran). Wikipedia, The Free Encyclopedia içinde. 10 Ekim 2014 tarihinde http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_acetate adresinden erişildi.

Çinko klörür. (2005, 1 Ocak). Wikipedia, The Free Encyclopedia içinde. 10 Ekim 2014 tarihinde http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_chloride adresinden erişildi.

Dan L, Xia Y, (2004) "Electrospinning of nanofibers reinventing the Wheel", Advanced Materials, 16, (14), 1151-1170.

Daşdan, H, (2009) Bor Katkılı Süperiletken Nanofiberlerin Elektrospinleme Yöntemi ile Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 95s.

Dinç H, (2013), " Polivinil borat sentezi; elektorspin yöntemiyle nanofiber hazırlanması ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, 34

Ding Y, Wu Q, Zhao D, Ye W, Hanif M, Hou H. (2013) Flexible PI/BaTiO3 dielectric nanocomposite fabricated by combining electrospinning and electrospraying. European Polymer Journal;49:2567–2571.

Fairbrother A, Hemme EG, Roca VI, Fontane X, Agudelo FAP, Galan OV, Rodríguez AP, Saucedo E. (2012) Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich Cu_2ZnSnS_4 Solar Cells. Journal of American Chemical Society;134:8018.

Formo E, Yavuz MS, Lee EP, Lane L, Xia Y. (2009) Functionalization of electrospun ceramic nanofibre membranes with noble-metal nanostructures for catalytic applications. Journal of Materials Chemistry;19:3878–3882.

Giray D, Balkan T, Dietzel B, Sarac AS. (2013) Electrochemical impedance study on nanofibers of poly(m-anthranilic acid)/polyacrylonitrile blends. European Polymer Journal; 49:2645–2653.

Gu SY, Ren J, Vancso GJ. (2005) Process optimization and empirical modeling for electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber precursor of carbon nanofibers. European Polymer Journal; 41:2559–2568.

Hsu KC, Liao JD, Yang JR, Fu YS. (2013) Cellulose acetate assisted synthesis and characterization of kesterite quaternary semiconductor Cu_2ZnSnS_4 mesoporous fibers by an electrospinning process. Cryst Eng Comm;15:4303–4308.

Jiang X, Xie Y, Lu J, Zhu L, He W, Qian Y. (2001) Simultaneous In Situ Formation of ZnS Nanowires in a Liquid Crystal Template by ɤ-Irradiation. Chem Mater;13:1213-1219.

Kalay (II) klörür. (2005, 3 Nisan). Wikipedia, The Free Encyclopedia içinde. 10 Ekim 2014 tarihinde http http://en.wikipedia.org/wiki/Tin(II)_chloride adresinden erişildi.

Kaplan M, (2008) "Magnet teknolojileri için yeni yüksek sıcaklık yalıtkan kaplamaların Ag altıklar üzerine üretilmesi", Yüksek Lisans Tezi 11.

Kozanoğlu, G. Sazak (2006), "Elektrospinning yöntemiyle nanolif üretim Teknolojisi", Yüksek Lisans Tezi 35-37.

Li D, McCann JT, Xia YN, Marquez M. (2006) Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes. Journal of American Ceramic Society; 89:1861-1868.

Li D, Xia Y. (2004) Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning. Nano Letters; 4:933-938.

Li D, Xia Y. (2004) Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? Adv Mater;16:1151–1170.

Lin D, Wu H, Zhang R, Pan W. (2007) Preparation of ZnS Nanofibers Via Electrospinning. Journal of American Ceramic Society; 90:3664–3666.

Lingaiah S, Shivakumar K. (2013) Electrospun high temperature polyimide nanopaper. European Polymer Journal; 49:2101–2108.

Meng F, Zhan Y, Lei Y, Zhao R, Xu M, Liu X. (2011) Rose thorns-like polymer micro/nanofibers via electrospinning and controlled temperature-induced self-assembly. European Polymer Journal;47:1563–1568.

Ming W, Du Q, Wang D, Liu W, Jiang G, Zhu C. (2012) Synthesis of spindle-like kesterite Cu_2ZnSnS_4 nanoparticles using thiorea as sulfur source. Materials Letters;79:177–179.

Pawar SM, Pawar BS, Moholkar AV, Choi DS, Yun JH, Moon JH, Kolekar SS, Kim JH. (2010) Single step electrosynthesis of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films for solar cell application Electrochimica Acta;55:4057-4063.

Polivinilpirolidon. (2012, 12 Mart). Wikipedia, The Free Encyclopedia içinde. 10 Ekim 2014 tarihinde http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylpyrrolidone adresinden erişildi.

Ramarkrishra S, Fujihara K, Teo W, Lim T, Ma Z, (2005) "An introduction to electrospinning and nanofibers", Singapore: World Scientific.

S.Schor. (2007) Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides. Thin Solid Films;15:5985-5991.

Schueren LV, Schoenmaker BD, Kalaoglu ÖI, Clerck KD. (2011) An alternative solvent system for the steady state electrospinning of polycaprolactone. European Polymer Journal;47:1256–1263.

Scragga JJ, Bergb DM, Dale PJ. A (2010) 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers. Journal of Electroanalytical Chemistry;646:52.

Stanger J, Tucker N and Staiger M "(2005) Electrospinning" Rapra Review Reports, 3-5.

Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R.W., Parameswaran, S. ve Ramkumar, S.S. (2005). Electrospinning of Nanofibers. Journal of Applied Polymer Science,96, 557-569.

Süpüren G, Kanat E, Çay A, Kırcı T, Gülümser T, Tarakçıoğlu I, (2007) Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi Sayı 1, 83-89.

Süslü A, (2009) "Elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber ve nanotüp üretimi", Yüksek Lisans Tezi Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir (4-21).

Taniguchi N, (1974), On the basic concept of nano-technology, Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II, British Society of Precision Engineering.

Todorov TK, Tang J, Bag S, Gunawan O, Gokmen T, Zhu Y, Mitzi DB. (2013) Beyond 11% Effi ciency: Characteristics of State-of-the-Art Cu2ZnSn(S,Se) 4 Solar Cells. Adv Energy Mater;3:34-39.

Todorow TK, Reuter KB, Mitzi DB. (2010) High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. Advanced Materials;22:156-159.

Uslu İ, (2009) "Elektro-eğirme yöntemi bor katkılı aluminyum asetat nanolif malzemelerin eldesi" Tübav Bilim Dergisi, (267), 266-270.

Wang H. (2011) Progress in Thin Film Solar Cells Based on Cu2ZnSnS4. International Journal of Photo Energy;1:1-10.

Wang JJ, Hu JS, Guo YG, Wan LJ. (2012) Wurtzite $Cu_2ZnSnSe_4$ nanocrystals for high-performance organic–inorganic hybrid photodetectors. NPG Asia Materials;4:1-6.

Xin X, He M, Han W, Jung J, Lin Z. (2011) Low-Cost Copper Zinc Tin Sulfide Counter Electrodes for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. Angew Chem Int Ed;50:11739.

Yener F, (2010) "Klasik ve iğnesiz elektrospinning yöntemleriyle elde edilen nano liflerin kıyaslanması ve bu yöntemlerdeki sistem parametrelerinin lif üzerindeki etkileri", Yüksek Lisans Tezi 13-26.

Yılmaz E, (2012) "3 boyutlu kitosan doku iskelelerinin elektro eğirme tekniği ile üretimi" Yüksek Lisans Tezi.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Burak Zafer BÜYÜKBEKAR
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Konya, 03/10/1988
Telefon	**:**	05054174342
Faks	**:**	
e-mail	**:**	burakbuyukbekar@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Selçuklu Atatürk Anadolu Lisesi, Selçuklu/KONYA	**2005**
Üniversite	:	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik bölümü, ESKİŞEHİR	**2012**
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalı, KONYA	**2014**
Doktora	:		

UZMANLIK ALANI

Isıya duyarlı polimer üretimi, Nanokompozit üretimi, İletken polimer sentezi, Metal nanoiplik üretimi, Biyouyumlu polimer üretimi

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Mustafa Balcioglu, Burak Buyukbekar, Mustafa Yavuz, Mehmet Yigit
"Smart polymer functionalized graphene nano-devices for thermo-switch controlled biodetection" (ACS Biomaterials Science & Engineering 2014)

Burak Zafer Buyukbekar, Faruk Ozel, Huseyin Sakalak, Mahmut Kus, Mustafa Selman Yavuz
"Fabrication of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) nanofibers via electrospinning" (247th American Chemical Society National Meeting Dallas, TX USA 16-20 Mart 2014 poster sunum)