

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CaO-XO-CoO (X= Na, Ba, Sr, La) FAZ DİYAGRAMLARININ TESPİTİ
VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Anıl DEMİRKESEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ARALIK 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CaO-XO-CoO (X= Na, Ba, Sr, La) FAZ DİYAGRAMLARININ TESPİTİ
VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Anıl DEMİRKESEN
506151429**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK

ARALIK 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151429 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Anıl DEMİRKESEN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “CaO-XO-CoO (X= Na, Ba, Sr, La) FAZ DİYAGRAMLARININ TESPİTİ VE TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Aliye ARABACI
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Şeref SÖNMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 17 Kasım 2017
Savunma Tarihi : 19 Aralık 2017





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanlığıyla bana yol gösteren, maddi ve manevi olarak her daim yanımda olan saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin gerek teorik gerek pratik çalışmalarında değerli bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, desteğini hep hissettiğim Yük. Müh. M. Emin KONDAKÇI'ya ve deneysel çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen Ar. Gör. Gizem SOYDAN'a,

Karakterizasyon sürecindeki desteklerinden dolayı Ar. Gör. Barış YAVAŞ'a ve Ar. Gör. Demet TATAR'a teşekkür ederim.

Çalışmam süresince her an yanımda olan çalışma arkadaşlarım; Yük. Müh. Fatih KURT, Yük. Müh. Kübra SADE GÜMÜŞ, Yük. Müh. Çağrı ÖZTÜRK, Yük. Müh. Sena DAYIOĞLUGİL, Yük. Müh. Cem KINCAL, Efe YARIŞ, Alphan BERKEM, Beyza BAKKAL, Sinan BOSNA ve Berhan ŞENER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın deneysel süreçlerine verdiği desteğin yanı sıra hayatımın her evresinde yanımda olan en değerli "hocam" ve babam Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN'e, tüm eğitim ve sosyal hayatım boyunca en büyük dayanağım olan annem Yük. Müh. Mehpere ÇAĞLAYAN'a ve kıymetli abim Erbil DEMİRKESEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2017

Anıl Demirkese
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı	2
2. TERMOELEKTRİK ETKİLER VE TERMOELEKTRİK MALZEMELER 3	3
2.1 Termoelektrik Etkiler	3
2.1.1 Seebeck etkisi.....	4
2.1.2 Peltier etkisi.....	5
2.1.3 Thomson etkisi.....	6
2.2 Termoelektrik Verim.....	6
2.3 Termoelektrik Malzemeler	12
2.4 Termoelektrik Malzemelerin Uygulama Alanları	17
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	21
3.1 Literatürdeki Faz Diyagramları	21
3.2 Katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve Termoelektrik Özellikleri	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
4.1 Numunelerin Hazırlanması	27
4.2 Numunelerin Karakterizasyonu.....	34
4.2.1 XRD analizleri	34
4.2.2 Termal iletkenlik katsayısı	34
4.2.3 Elektriksel direnç	34
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	35
5.1 Faz Diyagramları	35
5.1.1 $\text{CaO-Na}_2\text{O-CoO}$ üçlü sistemi	35
5.1.2 CaO-BaO-CoO üçlü sistemi.....	40
5.1.3 CaO-SrO-CoO üçlü sistemi	44
5.1.4 $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ üçlü sistemi	44
5.2 Termoelektrik Karakterizasyon Sonuçları.....	45
5.2.1 Elektriksel direnç sonuçları.....	45
5.2.1.1 Na katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un elektriksel direnç sonuçları	45
5.2.1.2 Ba Katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un elektriksel direnç sonuçları	46
5.2.1.3 Sr katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un elektriksel direnç sonuçları	47
5.2.1.4 La katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un elektriksel direnç sonuçları.....	48

5.2.2 Termal iletkenlik katsayısı sonuçları.....	50
5.2.2.1 Na katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termal iletkenlik katsayısı sonuçları.....	50
5.2.2.2 Ba katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termal iletkenlik katsayısı sonuçları.....	51
5.2.2.3 Sr katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termal iletkenlik katsayısı sonuçları.....	51
5.2.2.4 La katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termal iletkenlik katsayısı sonuçları	52
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61



KISALTMALAR

TEM : Termoelektrik Modül
XRD : X-Işınları Difraktometresi





SEMBOLLER

S	: Seebeck Katsayısı
ZT	: Boyutsuz Termoelektrik Verim Değeri
k	: Termal İletkenlik Katsayısı
σ	: Elektriksel İletkenlik





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : İletken, yarı iletken ve yalıtkanlarda termoelektrik özellikler	11
Çizelge 2.2 : Farklı termoelektrik malzemelerin kilogram başına maliyetleri.	15
Çizelge 4.1 : Kullanılan kimyasal hammaddeler ve formülleri	27
Çizelge 4.2 : CaO-Na ₂ O-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin kompozisyonları	30
Çizelge 4.3 : CaO-BaO-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin kompozisyonları	31
Çizelge 4.4 : CaO-SrO-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin kompozisyonları	32
Çizelge 4.5 : CaO-La ₂ O ₃ -CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin kompozisyonları	33
Çizelge 4.6 : Termoelektrik karakterizasyon için hazırlanan numunelerin kompozisyonları	33
Çizelge 5.1 : Na katkılı numunelerin elektriksel dirençleri	46
Çizelge 5.2 : Ba katkılı numunelerin elektriksel dirençleri	47
Çizelge 5.3 : Sr katkılı numunelerin elektriksel dirençleri	48
Çizelge 5.4 : La katkılı numunelerin elektriksel dirençleri	49
Çizelge 5.5 : Na katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları	50
Çizelge 5.6 : Ba katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları	51
Çizelge 5.7 : Sr katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları	52
Çizelge 5.8 : La katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları	53



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Seebeck etkisinin şematik gösterimi	4
Şekil 2.2 : Peltier etkisinin şematik gösterimi	5
Şekil 2.3 : Sıcaklık farkına göre ZT değerlerinin değişimi	7
Şekil 2.4 : Malzemelerin bant yapılarının şematik gösterimi	8
Şekil 2.5 : Farklı malzemelerin atomik kütleleri ve termal iletkenlik katsayıları	10
Şekil 2.6 : Farklı malzemelerde taşıyıcı konsantrasyonuna göre S, ZT, k ve σ değerlerinin değişimi.....	11
Şekil 2.7 : Bi_2Te_3 'ün kristal yapısı	13
Şekil 2.8 : Farklı malzemelere ait ZT değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	14
Şekil 2.9 : NaCo_2O_4 'ün kristal yapısı	16
Şekil 2.10 : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ün kristal yapısı	16
Şekil 2.11 : Termoelektrik modüllerin yapısı	17
Şekil 2.12 : Elektronik devrelerde soğutma amacıyla kullanılan TEM'ün şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.1 : CaO-CoO ikili faz diyagramı	21
Şekil 3.2 : CaO-SrO-CoO üçlü faz diyagramının 850°C'deki izotermal kesiti.....	22
Şekil 3.3 : CaO-La ₂ O ₃ -CoO üçlü faz diyagramının 885°C'deki izotermal kesiti	23
Şekil 4.1 : Numune üretim ve karakterizasyon akış şeması	28
Şekil 4.2 : Etüvden çıkarılan tozun görüntüsü.....	28
Şekil 4.3 : Kalsinasyon öncesi ve sonrası tozun görüntüsü	29
Şekil 4.4 : Presleme sonrası numune görüntüsü	29
Şekil 4.5 : CaO-Na ₂ O-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin diyagram üzerindeki konumları.....	30
Şekil 4.6 : CaO-BaO-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin diyagram üzerindeki konumları.....	31
Şekil 4.7 : CaO-SrO-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin diyagram üzerindeki konumları.....	32
Şekil 4.8 : CaO-La ₂ O ₃ -CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin diyagram üzerindeki konumları.....	33
Şekil 5.1 : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ içerisinde Na çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri.....	35
Şekil 5.2 : NaCo_2O_4 içerisinde Ca çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri.....	36
Şekil 5.3 : CCN50-10, $\text{Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_4$ ve $\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4$ numunelerinin XRD paternleri.....	36
Şekil 5.4 : CaO-Na ₂ O-CoO üçlü sisteminin 800°C'deki çözünürlük sınırları	37
Şekil 5.5 : CCN50-10 kodlu numunenin XRD paterni.....	37
Şekil 5.6 : Farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ bileşiğinin XRD paterni.....	38
Şekil 5.7 : 600°C'nin altında $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ fazının davranışı.....	39

Şekil 5.8 : CaO-Na ₂ O-CoO üçlü faz diyagramının tespiti için farklı kompozisyonlarda sentezlenmiş numunelerin XRD paternleri	39
Şekil 5.9 : Deneysel olarak belirlenmiş CaO-Na ₂ O-CoO üçlü faz diyagramının 800°C'deki izotermal kesiti.....	40
Şekil 5.10 : Ca ₃ Co ₄ O ₉ içerisinde Ba çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri	41
Şekil 5.11 : BaCoO ₃ içerisinde Ca çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri	41
Şekil 5.12 : CaO-BaO-CoO üçlü sisteminin 800°C'deki çözünürlük sınırları	42
Şekil 5.13 : CaO-BaO-CoO üçlü faz diyagramının tespiti için farklı kompozisyonlarda sentezlenmiş numunelerin XRD paternleri	42
Şekil 5.14 : CaO-BaO-CoO faz diyagramının tespiti için farklı kompozisyonlarda sentezlenmiş numunelerin XRD paternleri	43
Şekil 5.15: Deneysel olarak belirlenmiş CaO-BaO-CoO üçlü faz diyagramının 800°C'deki izotermal kesiti.....	43
Şekil 5.16 : Ca ₃ Co ₄ O ₉ içerisinde Sr çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri	44
Şekil 5.17 : Ca ₃ Co ₄ O ₉ içerisinde La çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri	45
Şekil 5.18 : Na katkılı Ca ₃ Co ₄ O ₉ 'un elektriksel direnç sonuçları.....	46
Şekil 5.19 : Ba katkılı Ca ₃ Co ₄ O ₉ 'un elektriksel direnç sonuçları.....	47
Şekil 5.20 : Sr katkılı Ca ₃ Co ₄ O ₉ 'un elektriksel direnç sonuçları.....	48
Şekil 5.21 : La katkılı Ca ₃ Co ₄ O ₉ 'un elektriksel direnç sonuçları	49
Şekil 5.22 : Katkılı numunelerin elektriksel dirençleri.....	49
Şekil 5.23 : Na katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları	50
Şekil 5.24 : Ba katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları	51
Şekil 5.25 : Sr katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları	52
Şekil 5.26 : La katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları	53
Şekil 5.27 : Katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları	53

CaO-XO-CoO (X= Na, Ba, Sr, La) FAZ DİYAGRAMLARININ TESPİTİ VE TERMoeLEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Hızla artmakta olan dünya nüfusunun enerji ihtiyacı da buna paralel olarak artış göstermektedir. Günümüzde en çok kullanılan enerji kaynağı olan fosil yakıtların CO₂ salınımına neden olması, küresel ısınma ve çevre kirliliği gibi sonuçları beraberinde getirmektedir. Fosil yakıtların ve nükleer enerji kaynaklarının ekosistem üzerindeki bu negatif etkileri jeotermal, hidrotermal, rüzgâr, güneş ve atık ısı geri kazanımı gibi geri dönüştürülebilir enerji kaynaklarının önem kazanmasını sağlamıştır.

Bu alternatif enerji kaynakları arasından atık ısıyla enerjinin geri kazanımı, işleyen makinaların ve sürekli hareket halindeki parçaların çalışması sırasında yan ürün olarak elde edilen atık ısının yeni bir enerji türüne dönüştürülmesi işlemidir. Özellikle otomotiv sektöründe içten yanmalı motorların egzoz ve radyatör sistemlerinde dışarı atılan sıcak gazların geri dönüştürülmesi önemli bir atık ısı geri kazanımına olanak sağlamaktadır.

Atık ısı geri kazanımında en çok kullanılan yöntemlerden biri termoelektrik modüllerle elektrik enerjisi dönüşümüdür. Termoelektrik modüllerin çalışma prensibi termoelektrik etkilere dayanmaktadır. Seebeck etkisine göre bir malzemenin iki ucu arasında bir sıcaklık gradyanı oluşturulması durumunda iki uç arasında elektriksel gerilim elde edilebileceği, Peltier etkisine göre ise, malzemenin iki ucu arasına elektriksel gerilim uygulanması durumunda malzeme üzerinde sıcaklık gradyanı yaratılacağı keşfedilmiştir.

Termoelektrik modüller birbirinden farklı iki yarı iletken malzemenin birbirlerine elektriksel olarak seri, termal olarak paralel bağlanmasıyla elde edilir. Termal-elektriksel veya elektriksel-termal enerji dönüşümünün verimi ZT olarak adlandırılan bir katsayıyla belirlenir. ZT katsayısı kullanılan malzemelerin Seebeck katsayılarına, elektriksel dirençlerine ve termal iletkenlik katsayılarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Seebeck katsayısı artışı ZT değerini artırarak dönüşüm verimini de artırmakta, elektriksel direnç ve termal iletkenlikteki artışlar ise ZT değerini ve dönüşüm verimini düşürmektedir. Bu 3 parametrenin malzemenin makro ve mikroyapısal özelliklerine göre birbirlerine bağlı olarak değişim göstermesi malzeme özellik optimizasyonunu son derece zorlaştırmaktadır. Yalıtkan malzemelerin düşük termal iletkenlik katsayısına sahip olmalarına rağmen yüksek elektriksel direnç göstermeleri, iletken malzemelerin ise düşük elektriksel dirence rağmen yüksek termal iletkenlik katsayılarına sahip olmaları bu malzemelerin termoelektrik modüllerde kullanımını sınırlamaktadır. Yarı iletkenler sahip oldukları optimum Seebeck katsayıları, elektriksel dirençleri ve termal iletkenlik katsayıları ile bu alanda en çok tercih edilen malzemelerdir.

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında en yüksek termoelektrik verimlerin başlangıçta Bi-Te bazlı malzemelerde belirlendiği görülmektedir. Fakat bu

malzemelerin maliyetli, toksik oluşları ve yüksek sıcaklıkta bozulmaları sonucu termoelektrik verimlerinin de düşmesi farklı malzeme arayışlarını beraberinde getirmiştir. Oksit bazlı yarı iletken seramikler ucuz ve çevre dostu olmalarının yanı sıra yüksek sıcaklıkta kararlı kalarak ZT değerlerini korumaları nedeniyle son yıllarda termoelektrik malzeme alanında popüler hale gelmişlerdir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda termoelektrik malzemelerin içerisinde yer alan şekilde çözünen katkı elementlerinin termoelektrik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Oksit esaslı seramikler arasında $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, 926°C 'ye kadar yüksek termoelektrik verime ve otomotiv sektöründe aranan özelliklere sahip olması nedeniyle bu çalışmada ana malzeme olarak seçilmiştir. Literatürde $(\text{Ca}_{1-x}\text{X}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sisteminin termoelektrik özellikleri üzerine birçok çalışma olsa da, $\text{CaO} - \text{XO} - \text{CoO}$ ($\text{X}=\text{Na}, \text{Ba}$) üçlü sisteminin faz diyagramının 800°C 'deki izotermal kesiti hakkında bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında $(\text{Ca}_{1-x}\text{X}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\text{X} = \text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}$) malzemesi sol-jel yöntemiyle sentezlenip, tek eksen presleme ve sinterlemenin ardından yapısal, termal ve elektriksel karakterizasyon çalışmalarına tabi tutulmuştur. Bu çalışmayla, dört farklı katkı elementinin $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termal iletkenlik ve elektriksel direnç değerleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve daha önce çalışılmamış $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CoO}$ ve $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{CoO}$ sistemlerinin 800°C 'deki faz diyagramları tespit edilmiştir.

**DETERMINATION OF PHASE DIAGRAMS AND INVESTIGATION OF
THERMOELECTRICAL PROPERTIES
IN CaO-XO-CoO (X= Na, Ba, Sr, La) SYSTEMS**

SUMMARY

The scientists have made many efforts in the field of renewable energy with the aim of meeting the energy needs of the rapidly growing world population. The negative effects of fossil fuels and nuclear energy on the ecosystem have made alternative energy sources more important. The fact that CO₂ emissions from fossil fuel use causes global warming and environmental pollution has now made more popular recyclable energy sources such as waste heat recovery, hydroelectric, geothermal, wind and solar.

While electricity remains the most convenient form of energy, heat has been an abundant but low quality source of energy as more than half of the energy generated is lost as waste heat. Waste heat recovery is the process of recycling of the waste heat obtained as a by-product from the operating machines and moving parts. Thermoelectricity is the simplest technology applicable for direct electricity-heat conversion. Especially in the automotive industry, thermoelectrical modules used in radiator and exhaust systems have an important application area in the recovery of waste heat.

Due to global demand regarding to energy, new designs are being made using new technologies in order to increase the performance of renewable energy systems. Thermoelectric materials have drawn vast attentions for decades, due to the fact that thermoelectric effects enable direct conversion between thermal and electrical energy, thus providing an alternative for power generation and refrigeration.

By the discovery of thermoelectric effects by Seebeck, Peltier and Thomson in the 19th century, it was understood that a temperature gradient could be created between the two ends of a material by applying an external voltage to the material by Peltier effect. On the contrary, electrical energy could be obtained from the temperature gradient between the two ends of a material by Seebeck effect. As a result, the thermoelectric technology can be divided in two categories according to the thermoelectric effect, which are thermoelectric generators and thermoelectric coolers. Thermoelectric generators are used for power generation when there is a temperature gradient between the two ends of the P-type and N-type materials. In contrast with this phenomenon, thermoelectric coolers are used for cooling when the voltage applied onto the two different semiconductor materials.

Compared with the conventional energy conversion methods, thermoelectric generators and thermoelectric coolers offer many advantages such as reliability, no moving parts and environmentally friendly. Thermoelectrical modules are obtained by the junction of two different semiconductor materials electrically in series and thermally in parallel.

The thermoelectric generators can be used in many areas such as buildings, space vehicles and automobiles. As more than two-thirds of the fuel is dissipating to the surroundings as waste heat, the thermoelectric generators can be used to convert heat energy to the electricity to improve total efficiency of the engine. They can be mounted to exhaust system of an internal combustion diesel engine to recover the waste heat.

Low efficiency of the thermoelectric devices is the drawback of these modules which limits their application areas. The performance of energy conversion is characterized by a coefficient named ZT. This value is related to the thermal conductivity coefficient, electrical resistivity and Seebeck coefficient of the material. Energy conversion performance increases with increasing Seebeck coefficient, decreases with increasing thermal conductivity coefficient and electrical resistivity.

Thermoelectric materials are typically classified by their structure and composition. Some of the main classification are chalcogenides, clathrates, skutterudites, silicides and oxides.

The $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ system has attracted great attention in thermoelectric application due to high thermal stability and lack of toxicity. Many oxide systems have been investigated, and some of them have good thermoelectric properties. In the literature, thermoelectric performance improvement by adding metal oxides to $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ is recently reported. However, there is limited studies on the phase equilibria.

In order to determine the dopant amount, solubility limits and phase stability regions have to be known. Therefore this work aimed to investigate thermoelectrical properties of doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and ternary phase equilibria in the CaO-XO-CoO oxide system ($X=\text{Na, La, Sr, Ba}$) in order to investigate thermodynamic stability of doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ternary compound.

The $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ compound is a misfit-layered oxide consisting of two monoclinic subsystems, namely the Ca_2CoO_3 layer and the CoO_2 layer. It does not only exhibit surprising thermoelectric properties due to a large thermopower at room temperature, but also has low electrical resistivity and good thermal stability up to 923°C which makes the compound an ideal material for high temperature thermoelectric application.

Doped calcium cobaltites have also been considered as a potential material for high temperature thermoelectric applications. Recent experimental works showed that the thermoelectrical performance of calcium cobaltite ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) can be improved by metal oxide doping such as Na_2O , La_2O_3 , SrO , BaO by changing the misfit ratio and by increasing the carrier concentration. However, there is no detailed literature information on phase equilibria of the CaO-XO-CoO ($X=\text{Na, La, Sr, Ba}$) ternary oxide system at 800°C . This work aims to investigate the phase equilibria in the doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ system.

In order to obtain thermodynamic equilibrium, the samples were prepared by wet chemistry and calcined at 800°C . The samples obtained were uniaxially pressed and sintered at 800°C for thermoelectrical characterizations. Since Ca-Co -based oxides easily decompose at high temperature above 926°C , phase equilibria investigated below 926°C and phase diagrams constructed at 800°C .

Structural characterizations were carried out at room temperature using a Phillips X-ray powder diffractometer with Cu K_α radiation, with a 2θ scanning range from 10° to 70° . Additionally, thermoelectrical characterizations were also performed.

Electrical resistivity and thermal conductivity coefficient of the samples were measured (by four prob and laser flash methods respectively) at room temperature.

As a result of this study, for the first time in the literature, phase diagrams of CaO-Na₂O-CoO and CaO-BaO-CoO ternary systems are determined. Solubility limits and phase stability regions are identified by X-Ray diffraction analysis. Solubility limits of Sr and La in Ca₃Co₄O₉ structure are also investigated. The results were in good agreement with those of the literature.

According to the thermoelectrical characterizations, the lowest electrical resistivity is obtained by the Sr addition with the amount of $x=0.025$ (molar) into the Ca₃Co₄O₉ by substituting Ca atoms by Sr atoms. Thermal conductivity coefficient measurement with laser flash method showed that the minimum thermal conductivity can be also obtained by Sr addition with the amount of $x=0.01$ (molar).





1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1 Giriş

Günümüzde hızla artmakta olan dünya nüfusunun enerji ihtiyacının karşılanması amacıyla bilim insanları yenilenebilir enerji alanında birçok çalışmaya imza atmıştır. Fosil yakıtların ve nükleer enerji kaynaklarının ekosistem üzerindeki negatif etkileri alternatif enerji kaynaklarının önem kazanmasını sağlamıştır. Fosil yakıt kullanımından kaynaklanan CO₂ salınımının küresel ısınmaya ve çevre kirliliğine neden olması, günümüzde atık ısı, hidroelektrik, jeotermal, rüzgâr ve güneş gibi enerji kaynaklarını popüler hale getirmiştir.

Bu alternatif enerji kaynakları arasından atık ısıyla enerjinin geri kazanımı, işleyen makinaların ve sürekli hareket halindeki parçaların çalışması sırasında yan ürün olarak elde edilen atık ısının yeni bir enerji türüne dönüştürülmesiyle sağlanmaktadır. Termoelektrik malzemeler, 2 tarafı arasında sıcaklık gradyanı oluşması durumunda atık ısının ve güneş enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesine olanak sağlamaktadır [1].

19. yüzyılda Seebeck, Peltier ve Thomson tarafından termoelektrik etkilerin keşfedilmesiyle, sıcaklık gradyanından elektrik enerjisi elde edilebileceği (Seebeck etkisi), tersi durumda ise, elektrik enerjisinden sıcaklık gradyanı elde edilebileceği (Peltier etkisi) keşfedilmiştir. P ve N tipi olmak üzere 2 farklı yarı iletken malzemenin birbirlerine elektriksel olarak seri, termal olarak paralel bağlanmasıyla elde edilen termoelektrik modüller sahip oldukları düşük maliyet, kompaktlık, uzun ömür, güvenilirlik ve çevre dostu özelliklerinden dolayı otomotiv, elektronik, sağlık ve havacılık gibi birçok sektörde yaygın bir kullanım alanına sahiptir [2].

Başlangıçta metaller ve alaşımlarından üretilen termoelektrik modüllerin oksitlenme nedeniyle yüksek sıcaklıkta kullanımlarının sınırlı olması ve termoelektrik verimlerinin düşük olması, farklı malzeme arayışlarını araştırmaların odak noktası haline getirmiştir. Oksit bazlı seramiklerin yüksek sıcaklıkta kararlı olmaları ve

yüksek termoelektrik verime sahip olmaları bu malzemelerin kullanımını yaygınlaştırmıştır [3].

1.2 Çalışmanın Amacı

Son yıllarda yapılan çalışmalarda termoelektrik malzemelerin içerisinde yer alan şekilde çözülen katkı elementlerinin termoelektrik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Oksit esaslı seramikler arasından $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, 926°C 'ye kadar kararlı olması ve yüksek termoelektrik verime sahip olması nedeniyle bu çalışmada ana malzeme olarak seçilmiştir. Literatürde $(\text{Ca}_{1-x}\text{X}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sisteminin termoelektrik özellikleri üzerine birçok çalışma olsa da, $\text{CaO} - \text{XO} - \text{CoO}$ ($\text{X}=\text{Na}, \text{Ba}$) üçlü sisteminin faz diyagramının 800°C 'deki izotermal kesiti hakkında bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın amacı, dört farklı katkı elementinin $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termal iletkenlik ve elektriksel direnç değerleri üzerindeki etkisinin incelenmesi ve daha önce çalışılmamış $\text{CaO-Na}_2\text{O-CoO}$ ve CaO-BaO-CoO sistemlerinin 800°C 'deki faz diyagramlarının tespiti.

2. TERMOELEKTRİK ETKİLER VE TERMOELEKTRİK MALZEMELER

2.1 Termoelektrik Etkiler

Fosil yakıtların dünya nüfusunun enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılıyor oluşu çevre ve atmosfer üzerinde küresel ısınma, iklim değişiklikleri, ozon tabakasının delinmesi gibi birçok negatif etkiye neden olmaktadır [4]. Bu nedenle atık ısının geri kazanımı gibi enerji dönüşüm yöntemleri günden güne önem kazanmaktadır.

Termoelektrik modüller, atık ısının geri kazanılmasına veya tersi etkiyle, elektrik akımı vasıtasıyla sıcaklık gradyanı oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. Hareketli parçalara sahip olmama, düşük maliyet, bakım gerektirmeme, uzun ömür ve çevre dostu gibi özellikler termoelektrik modüllerin enerji kazanım sistemlerinde etkin bir çözüm olarak kullanılmalarını sağlamaktadır.

Termoelektrik etkiler elektron teorisiyle açıklanabilir. İki farklı iletken malzeme birbirleriyle temas halindeyken elektronlar yüksek Fermi enerjisine (E_F) sahip malzemeden düşük Fermi enerjisine sahip malzemeye geçer ve bu enerjiler eşitlenene kadar elektron hareketi devam eder. Bu nedenle düşük E_F 'ye sahip malzeme diğerine göre negatif yüklenmiş olur ve sonuç olarak iki malzeme arasında bir potansiyel fark oluşur. Bu potansiyel fark sıcaklığa bağlıdır.

Bu teorinin tersine, devreye akım verilmesiyle elde edilen yüksek enerjili elektronlar enerjilerini daha düşük E_F 'ye sahip malzemeye aktararak o malzemeyi ısıtırlar, yüksek E_F 'ye sahip malzeme ise enerjisini kaybeder ve soğur [4].

İlk olarak 1822 yılında Thomas Johann Seebeck tarafından Seebeck etkisi, daha sonra 1834 yılında Jean Charles Athanase Peltier tarafından Peltier etkisi, 1856 yılında ise William Thomson tarafından Thomson etkisi keşfedilmiştir. Bu 3 etkinin keşfi pratikte termoelektrik modül kullanımına olanak sağlamaktadır.

2.1.1 Seebeck etkisi

1822 yılında Seebeck iki farklı malzemeden yapılmış iki farklı çubuktan birinin sıcak, diğerinin soğuk olması durumunda iki uç arasında elektriksel akım oluşacağını keşfetmiştir [5]. Sıcak uçtaki elektronlar soğuk uçtakilere göre daha yüksek enerji seviyelerine uyarılırlar. Bu nedenle sıcak uçtaki elektronlar soğuk uca doğru yayınarak enerjilerini azaltırlar ve arkalarında pozitif yüklü boşluklar bırakırlar. Sonuç olarak soğuk uç eksi, sıcak uç artı yüklenmiş olur. Oluşan gerilimin iletkenin direncine oranı devreden geçen akımı verir. İki uç arasında elde edilen gerilim farkının sıcaklık farkına oranı ise Seebeck katsayısını verir (2.1)[6].

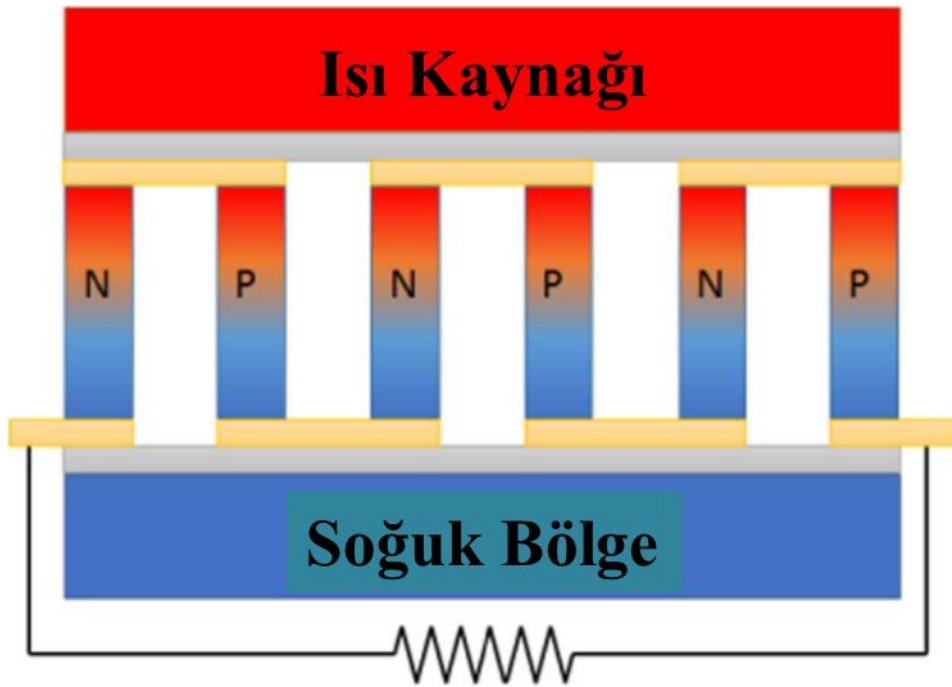
$$S = \frac{dV}{dT} \quad (2.1)$$

S: Seebeck katsayısı

V: Potansiyel fark

T: Sıcaklık

Seebeck katsayısı P-tipi yarı iletkenlerde pozitif, N-tipi yarı iletkenlerde ise negatiftir ve malzemelerin karakteristik özelliklerine göre farklılık göstermektedir. Şekil 2.1’de Seebeck etkisi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1 : Seebeck etkisinin şematik gösterimi [1].

2.1.2 Peltier etkisi

1834 yılında Fransız fizikçi Peltier birbiriyle temas halindeki iki farklı metal arasında dışarıdan bir potansiyel fark oluşturularak akım geçirilmesi durumunda akımın yönüne göre uçlardan birinin ısınacağını, ötekinin ise soğuyacağını keşfetmiştir. Elektronlar sistemdeki soğuk yüzeyden aldıkları enerjiyi sıcak yüzeyde terk etmektedirler. Ortaya çıkan bu ısı “Peltier ısısı” olarak adlandırılır. Dışarıdan verilen potansiyel fark artırıldığında elektronların enerjileri de artacağı için, birim zamanda açığa çıkan veya absorbe edilen bu ısı sistemden geçen akımla doğru orantılı olarak değişir [7]. Bu durumun matematiksel ifadesi denklem 2.2’de verilmiştir.

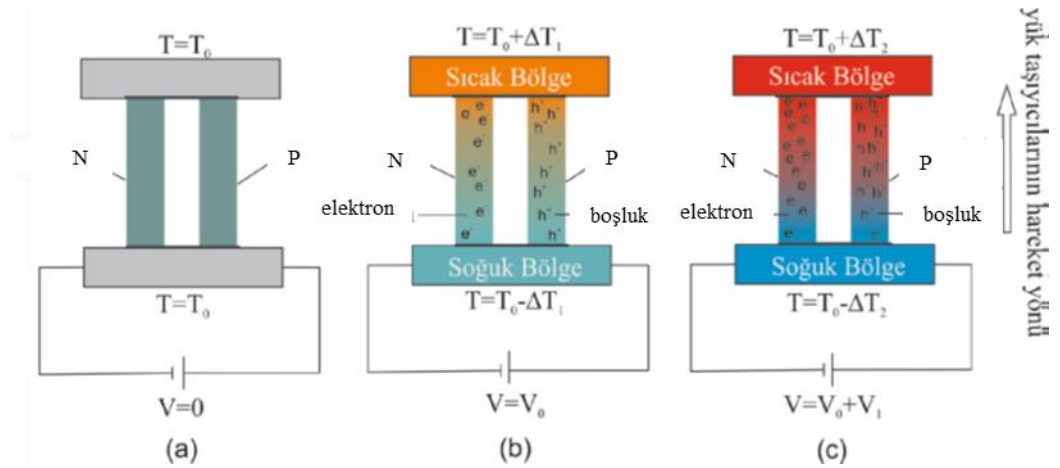
$$Q = \pi I \quad (2.2)$$

Q: Absorbe edilen veya açığa çıkan ısı miktarı

π : Peltier katsayısı

I: Akım

Peltier katsayısı sıcaklığa bağlı olarak değişir ve iki malzemenin metal olması durumunda bu değer milivolt mertebelerindedir [1]. Peltier ısısı tersinir olduğu için akımın yönüne bağlı olarak ısı çekilmesi veya ısı verilmesi sağlanabilir. Şekil 2.2’de Peltier etkisi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2 : Peltier etkisinin şematik gösterimi [8].

Şekil 2.2’nin (a) şıkında görüldüğü gibi malzemelere dışarıdan herhangi bir potansiyel fark uygulanmazsa termodinamik denge korunur ve ısı akışı gerçekleşmez. (b) şıkında ise uygulanan gerilimin etkisiyle elektron hareketleri başlar ve akım yönüne göre bir taraftan ısı çekilirken diğer taraf ısınır. Bu gerilimin

artırılması durumunda akım da artar ve (c) şıkında görüldüğü gibi serbest bırakılan ve absorbe edilen enerji miktarı artar.

Seebeck ve Peltier etkiler arasındaki bu zıtlık, Seebeck ve Peltier katsayıları arasında matematiksel bir ifadeye dönüştürülecek olursa denklem 2.3 elde edilir.

$$\pi = ST \quad (2.3)$$

π : Peltier katsayısı

S: Seebeck katsayısı

T: Mutlak sıcaklık

2.1.3 Thomson etkisi

Bir ucu sıcak bir ucu soğuk olan bir çubuğa akım verilmesi durumunda ohm kanununa göre çubuğun uçları arasında bir potansiyel fark oluşur. Akım sıcak uçtan soğuk uca doğru verilirse elektronlar bunun tersi yönünde, yani soğuk uçtan sıcak uca doğru hareket eder. Bir diğer alternatif ise akımın soğuk taraftan sıcak tarafa akması durumunda elektronların ısı yayarak potansiyel enerjilerini düşürmesidir. Çubuk üzerinde 2 uç arasındaki sıcaklık gradyanı nedeniyle oluşan ısı akışı ve Joule ısısına ek olarak yukarıda belirtilen ısı kaybı veya kazanımı da eklenmelidir.

1856 yılında Thomson yaptığı çalışmalar sonucunda Seebeck ve Thomson katsayıları arasında denklem 2.4'te belirtilen ilişkiyi bulmuştur.

$$M = T \frac{dS}{dT} \quad (2.4)$$

M: Thomson katsayısı

T: Mutlak sıcaklık

S: Seebeck katsayısı

2.2 Termoelektrik Verim

Termoelektrik etkilerin keşfedilmesinin ardından pratikte kullanılan termoelektrik modüllerin (TEM) çekilen ısı veya üretilen akım değerlerinin hesaplanabilmesi için sistemde kullanılan malzemelerin termoelektrik verimlerinin bilinmesi gerekmektedir. Malzemelerdeki taşınım olayları sıcaklığa bağlı değişkenlik

gösterdiği için bu hesaplamalar da sıcaklığa bağlıdır [9]. Termoelektrik malzemelerin verimleri denklem 2.5'te verilen η değeri ile hesaplanır.

$$\eta = \left(\frac{T_H - T_C}{T_H} \right) \left(\frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + (T_C/T_H)} \right) \quad (2.5)$$

η : Termoelektrik verim

T_H : Sıcak tarafın sıcaklığı

T_C : Soğuk tarafın sıcaklığı

ZT : Boyutsuz termoelektrik verim değeri

Denklem 2.5'te görüldüğü üzere termoelektrik malzemelerin performansları boyutsuz bir değer olan ZT değeri ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Denklem 2.6'da ZT değeri verilmiştir.

$$ZT = \frac{S^2}{\rho k} T \quad (2.6)$$

ZT : Boyutsuz termoelektrik verim değeri

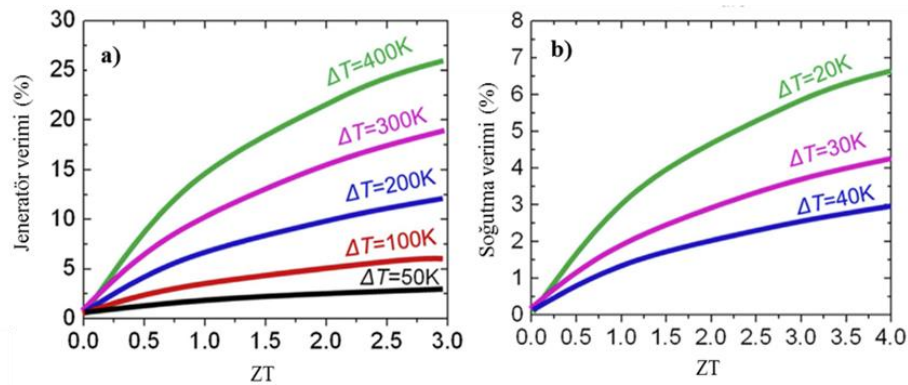
S : Seebeck katsayısı

ρ : Elektriksel direnç

k : Termal iletkenlik

T : Mutlak sıcaklık

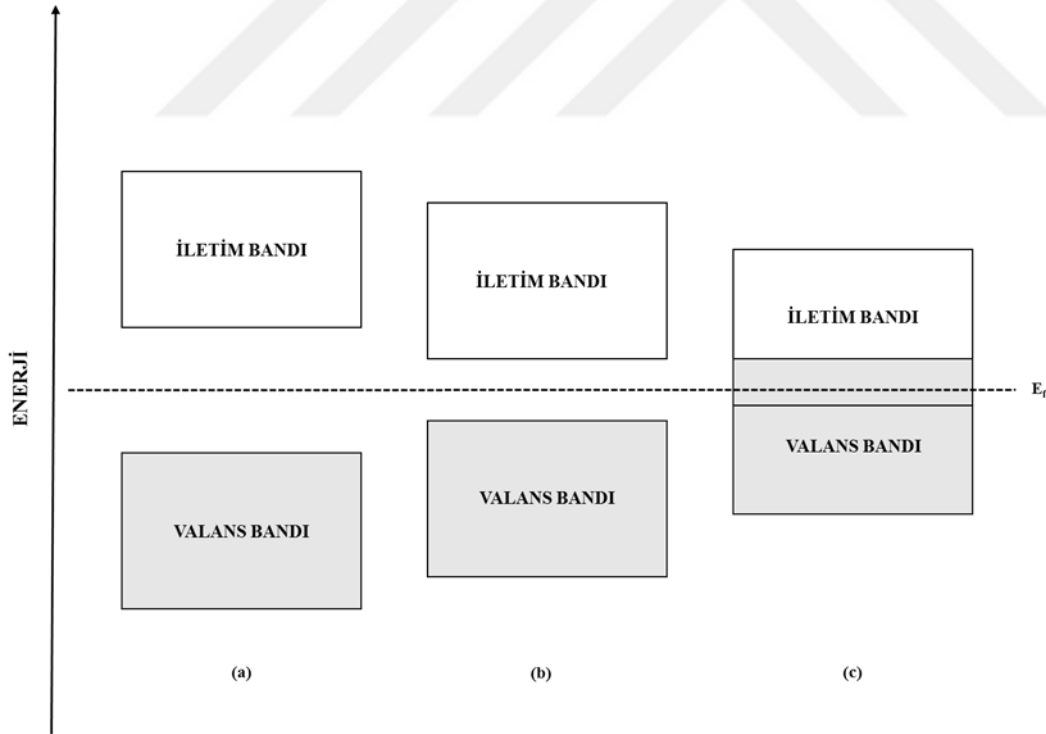
Şekil 2.3'te görüldüğü gibi modüllerdeki sıcaklık gradyanına göre üretilen akımın ve sistemden çekilen ısının verimleri farklılık göstermektedir.



Şekil 2.3 : Sıcaklık farkına göre ZT değerlerinin değişimi a) Jeneratör verimi b) Soğutma verimi [10].

Denklem 2.5 ve denklem 2.6'ya göre bir malzemenin termoelektrik verimi Seebeck katsayısıyla doğru orantılı, termal iletkenlik ve elektriksel dirençle ters orantılı olarak değişmektedir. Literatürde bu malzemelere özgü fiziksel özelliklerin optimizasyonu için birçok çalışma bulunmaktadır. Seebeck katsayısı, termal iletkenlik ve direnç özelliklerinin herhangi birindeki değişim diğerlerinde de farklılığa yol açabileceği için tek bir işlemle termoelektrik verimi artırmak bir hayli zordur.

Malzemelerin elektriksel iletkenliği sıcaklığa ve taşıyıcı (elektronlar, iyonlar, boşluklar) konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Son yörüngedeki valans elektronları belirli bir enerjiye sahip olmaları nedeniyle sürekli hareket halindedirler. Uygulanan ısı, ışık, termal veya manyetik etkilerle elektronlar bulundukları yörüngeyi terk edip bir üst yörüngeye geçebilirler. Valans bandındaki elektronların serbest hale geçmesi ise malzemenin elektriksel iletkenliğine bağlıdır. Metaller gibi iletken malzemelerde çok düşük bir enerji valans elektronlarını serbest hale geçirebilecekken yarı iletkenler ve yalıtkanlar için gerekli enerji daha yüksektir. Bu ilişki Şekil 2.4'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Malzemelerin bant yapılarının şematik gösterimi a)Yalıtkan b) Yarı iletken c) İletken [11].

Şekil 2.4 (a)'da görüldüğü gibi yalıtkan malzemelerde valans bandından iletim bandına geçiş için gerekli enerji miktarı çok yüksek olduğu için yalıtkan

malzemelerde elektriksel iletkenlik çok düşüktür. (b) şıkında ise bir yarı iletkenin bant yapısı görülmektedir. Yarı iletkenlerde valans bantları tamamen dolu olduğu için iletkenlik ancak elektronların valans bandından iletim bandına ulaşması sonucu gerçekleşir. İletken malzemelerde ise iletim bandı ile valans bantları kısmen çakışık olup, elektron hareketleri kolayca sağlanmaktadır.

Metallerin çoğu kübik yapıda oldukları için belirli bir simetriye sahiptirler ve elektriksel özellikleri izotropiktir. Fakat yarı iletken gibi daha düşük simetrik yapıya sahip malzemelerde iletkenlik ve direnç değerleri anizotropiktir. Bunun yanı sıra iletken malzemelerde sıcaklığın artması kafes titreşimlerini artırarak elektron hareketlerinin zorlaşmasına neden olur ve elektriksel iletkenlik azalır. Yarı iletkenlerde ise sıcaklık artışı daha fazla elektronun iletim bandına geçmesini sağlayacağından iletkenlik artar. Ayrıca düşük sıcaklıklarda taşıyıcıların yapıdaki hatalarla ve empüritelerle karşılaşma ihtimali daha yüksektir. Bu nedenle sıcaklığın artması taşıyıcıların saçılma ihtimalini azaltır. [12]

İkincil fazlar, porozite, tane sınır bağlantıları elektriksel iletkenliği/direnci şiddetli bir şekilde etkiler. Sinterleme sırasında ergiyen metal katkıları tane sınırları arasındaki elektriksel bağlantıyı artıracığı için iletkenlik de artar [13].

Yarı iletken malzemelerin yapısında yer alan şeklinde çözünen farklı valans değerine sahip atomlar, elektronların iletken banda geçerek arkalarında pozitif yüklü boşluklar bırakmalarını sağlarlar. Yer alan şeklinde çözünen atomun valans elektron sayısı ana matrisinkinden farklı olacağı için yapıda kovalent bağa katılmamış elektronlar veya boşluklar oluşur. Bu yük taşıyıcılar elektriksel iletkenlikte artış sağlar.

Yüksek elektriksel iletkenliğin yanı sıra, bir termoelektrik modülün veriminin yüksek olmasını sağlayan parametrelerden biri de düşük termal iletkenliktir[14]. Literatürde birçok çalışma termoelektrik verimin artırılması için termal iletkenliğin düşürülmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Termoelektrik modüllerin termal iletkenlikleri P-tipi ve N-tipi malzemelerin termal iletkenliklerinin toplamına eşittir [15]. Termal iletkenlik bir malzemenin sıcak tarafından soğuk tarafına doğru gerçekleşen ısı transferi olarak tanımlanabilir.

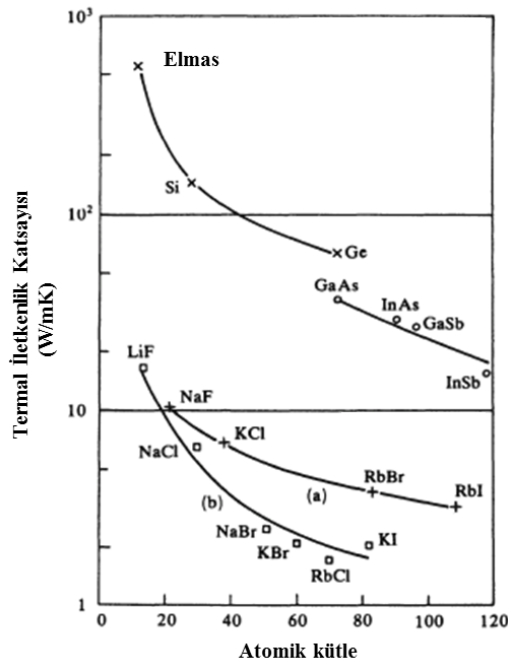
Yüksek sıcaklıklarda ısı transferi birçok farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Bu mekanizmalar latis titreşimleri, elektronik uyarılma ve radyasyonla ısı transferi olarak sınıflandırılabilir. Sıcaklık artışı kafes titreşimlerini artırır, bu da serbest

elektronların enerjilerinin artmasına neden olur. Uyarılan elektronlar fononlarla çarpışarak veya yapıdaki kusurlarla etkileşime girerek kinetik enerjilerini azaltırlar [16].

Isı katılarda fononlar ve serbest elektronlar tarafından iletilir. Metallerde elektron hareketlerinin ısı iletme katkısı fononlarınkinden daha yüksektir. Bunun nedeni çok sayıda serbest elektrona sahip olmaları ve elektronların fononlar kadar kolay saçılmamalarıdır. Yarı iletkenlerde ise serbest elektron bulunmadığından ısı iletim yalnızca fononlar üzerinden sağlanır.

Kristalin yarı iletkenlerdeki fonon hareketleri kristal yapı, toplam atomik kütle ve yapıda bulunan kusurlardan (dopantlar, dislokasyonlar) etkilenirler. Fonon saçılması bu kusurların ve atomik kütlenin artışıyla birlikte artarak ısı iletimin düşmesine neden olmaktadır [17]. Bunun yanı sıra yapıdaki porlarda bulunan hava yalıtkan görevi görerek termal iletkenliği azaltıcı etki göstermektedir [18].

Yapıya giren yabancı atomlar metaller ve yarı iletken malzemelerde termal iletkenliğin azalmasına neden olurlar. Bunun nedeni elektriksel iletkenlikte olduğu gibi elektron ve fonon hareketlerinin bu yabancı atomlar tarafından kısıtlanması ve saçılmasıdır. Atomik kütlenin artışı da buna paralel olarak ısı iletimin azalmasına neden olmaktadır [19]. Farklı malzemelerin atomik kütlelerine göre termal iletkenlikleri Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5 : Farklı malzemelerin atomik kütleleri ve termal iletkenlik katsayıları [20].

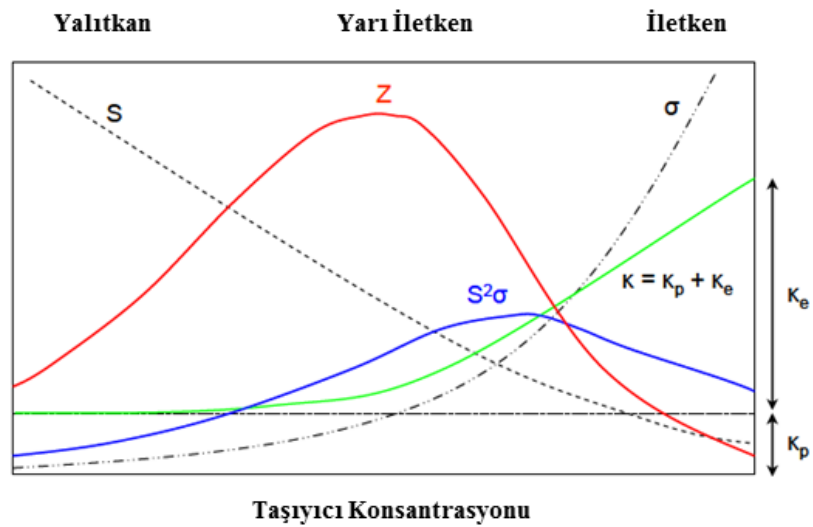
Denklem 2.6’da görüldüğü üzere bir termoelektrik modülün veriminin yüksek olması için yüksek Seebeck katsayısına sahip olması gerekmektedir. Seebeck katsayısı birim sıcaklık değişimindeki gerilim değişimi olarak tanımlanabilir. Bu nedenle Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik değerleri birbirlerinden bağımsız değildir. Herhangi bir malzemenin elektriksel iletkenliğini artırmak Seebeck katsayısının düşmesine neden olacaktır [21].

Seebeck katsayısı taşıyıcı konsantrasyonu, sıcaklık ve dopant miktarına göre değişim göstermektedir. Elektriksel iletkenliğin tersine, taşıyıcı konsantrasyonunun artması Seebeck katsayısında bir düşüşe neden olacaktır. Bunun yanı sıra yarı iletkenlerin katkılanması elektriksel iletkenlikte bir optimum noktaya kadar artış sağlayıp daha sonra düşüşe neden olurken, Seebeck katsayısı üzerindeki etkisi tam tersi olacaktır [22]. Çizelge 2.1’de iletken, yarı iletken ve yalıtkanlarda termoelektrik performans parametrelerinin yaklaşık değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : İletken, yarı iletken ve yalıtkanlarda termoelektrik özellikler [24].

	Seebeck Katsayısı (VK ⁻¹)	Elektriksel İletkenlik (Ω ⁻¹ m ⁻¹)	Termal İletkenlik (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	ZT
İletken	$\sim 5 \times 10^{-6}$	$\sim 10^8$	10-1000	$\sim 10^{-3}$
Yarı İletken	$\sim 200 \times 10^{-6}$	$\sim 10^5$	1-100	0.1-1
Yalıtkan	$\sim 1000 \times 10^{-6}$	$\sim 10^{-10}$	0.1-1	$\sim 10^{-14}$

Şekil 2.6’da taşıyıcı konsantrasyonuna göre farklı malzemelerdeki Seebeck katsayısı, termal iletkenlik ve elektriksel iletkenlik değişimleri gösterilmektedir.



Şekil 2.6 : Farklı malzemelerde taşıyıcı konsantrasyonuna göre S, ZT, k ve σ değerlerinin değişimi [23].

Şekil 2.6 ve Çizelge 2.1’den de görüldüğü gibi optimum termoelektrik verim (Z) yarı iletken malzemelerden sağlanmaktadır.

2.3 Termoelektrik Malzemeler

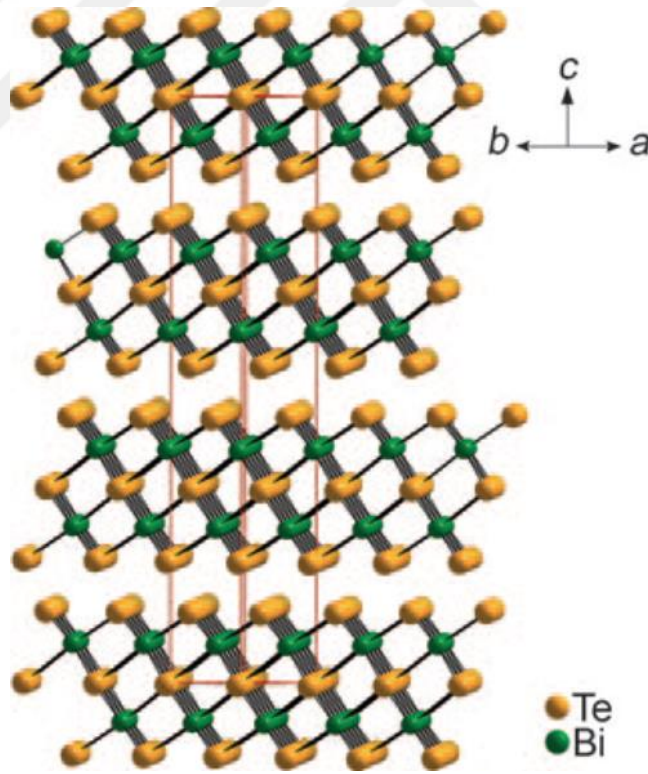
1950’lere kadar termoelektrik malzemelerin en çok kullanıldığı alan sıcaklık gradyanı ölçümü için üretilen metal termokupllardı. 1950’lerin sonlarına doğru ise termokupllar daha yüksek ZT değerine sahip olduğu anlaşılan yarı iletken malzemelerden üretilmeye başlandı. Bunun yanı sıra aynı yıllarda yarı iletkenlerin soğutma ve jeneratör sistemlerinde kullanımı hakkında araştırmalar başladı. 1990’lı yıllarda piyasadaki soğutma sistemlerinde yarı iletken termoelektrik malzemeler aktif olarak kullanılmaktaydı. 2000’li yıllarda ise egzoz gazından atık ısı dönüşümü ve iç tasarımda koltuk ısıtma-soğutma gibi amaçlar için yarı iletken termoelektrik malzemeler otomotiv sektöründe kullanılmaya başladı. Buna rağmen ZT değerlerinin 1’den düşük olması bu malzemelerin kullanımlarını sınırlamaktaydı. Son yıllarda yapılan çalışmalarla geliştirilen yeni termoelektrik malzemelerin ZT değerlerinin 1’in üzerinde olması, termoelektrik modüllerin potansiyel uygulama alanlarını daha da genişletmiştir [24].

Yeni malzeme araştırmaları ve verim iyileştirmeleri termoelektrik modüllerin birçok uygulamada atık ısı dönüşümünde kullanılmasını sağlamaktadır. Modülde bulunan P ve N-tipi yarı iletken malzemeler arasındaki elektriksel ve termal taşınım mekanizmaları sistemin verimini doğrudan etkilemektedir. Otomotiv ve uzay sektöründen endüstride kullanılan fırınlara kadar birçok proseste atık ısıdan geri dönüşüm sağlayan termoelektrik jeneratörlerde malzeme seçimi için ilk kriter çalışma sıcaklığı ve buna bağlı olarak elde edilen dönüşüm verimidir [25].

Verimin yüksek oluşu termal iletkenliğin düşük, elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısının yüksek olmasıyla mümkündür. Metalik malzemelerin yüksek termal iletkenliğe, yalıtkanların ise düşük elektriksel iletkenliğe sahip olması yarı iletkenlerin termoelektrik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sağlamıştır [26]. Elektriksel iletkenliğin termal iletkenliğe oranının yüksek olması için yapıdaki yük taşıyıcı konsantrasyonunun düşük, fakat mobilitelerinin yüksek olması gerekmektedir. Kristal yapı ve bağlar mobilitayı etkileyen en önemli parametrelerdir. Mobilité değerinin artması yapıdaki kovalent bağ oranının artmasıyla sağlanabilir. ZnS (çinkoblend) ve elmas kristal yapısına sahip

malzemelerin kovalent bağ yüzdeleri yüksek olduğu için mobiliteleri de yüksektir. Fakat termoelektrik malzemeler açısından bu yapılara sahip malzemelerin (Si, Ge, InSb) negatif yanı yüksek termal iletkenliklere sahip olmalarıdır. Düşük termal iletkenliğe, yüksek mobiliteye sahip malzemeler ise Pb, Hg, Bi, Tl, Sb ve S, Se, Te gibi ağır elementlerin yüksek kovalent bağlı intermetalik bileşikleridir. Elektriksel iletkenlik-termal iletkenlik oranının malzeme seçimiyle istenen değere getirilmesinin ardından, yapılan katkılarla Seebeck katsayısı optimum değere getirilerek maksimum termoelektrik verim elde edilir [27].

Uzun bir süre en yüksek ZT değeri (~ 1) % 5-7 çevrim verimiyle Bi_2Te_3 'ten elde edilmiştir [28]. Valans ve iletkenlik bantları arasındaki mesafenin dar oluşu bu malzemenin yüksek verime sahip olmasını sağlamaktadır. Bi_2Te_3 'ün yapısında rombohedral kristal sistemi içerisinde birden fazla katman bulunmaktadır ve bu katmanlar birbirlerine zayıf Van der Waals bağlarıyla bağlıdır [29]. Şekil 2.7'de Bi_2Te_3 'ün kristal yapısı verilmiştir.

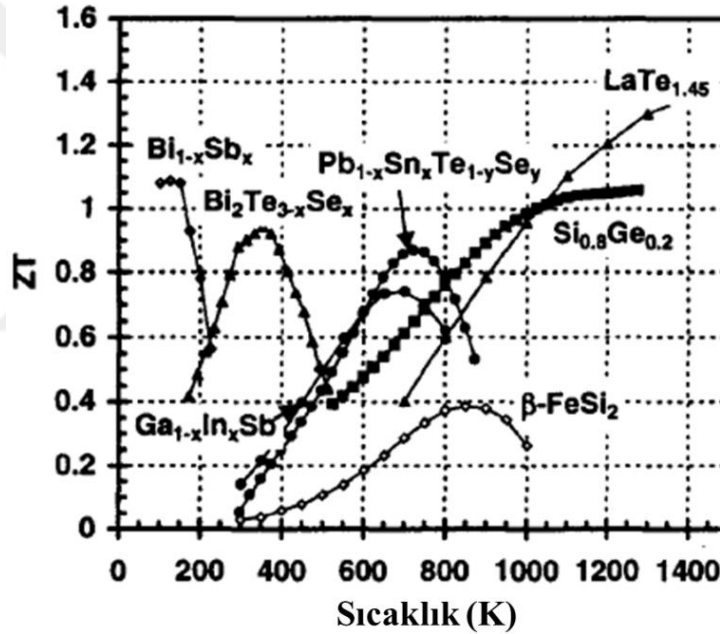


Şekil 2.7 : Bi_2Te_3 'ün kristal yapısı [29].

Son yıllarda yapılan çalışmalar Se ve Sb katkılı Bi_2Te_3 'ün ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$) katkısız göre daha yüksek termoelektrik verime sahip olduğunu göstermiştir. Bi_2Te_3 'ün yanı sıra PbTe, BiSb ve SiGe malzemeleri de yüksek ZT değerlerine sahip

malzemelerdir. PbTe Bi_2Te_3 'ten farklı olarak kübik NaCl yapısında bulunmaktadır ve termoelektrik özellikler izotropiktir. Katkılı PbTe'nin katı çözeltileri oda sıcaklığında düşük ZT değerine sahip olmalarına rağmen 700K'ye çıkıldığında ZT değeri 0.7'ye kadar çıkmaktadır [30].

Si ve Ge elementleri yüksek termal iletkenliğe sahip oldukları için tek başlarına iyi bir termoelektrik özellik göstermeseler de, $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ alaşımı yapıdaki fonon-fonon ve fonon-elektron saçılmalarından dolayı düşük termal iletkenliğe sahiptir ve ZT değeri 0.6-0.7 aralığındadır. Bunun yanı sıra $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 'un yüksek sıcaklıklarda (1200K'ye kadar) kararlı oluşu uzay uygulamalarında kullanılmasını sağlamıştır [30]. Şekil 2.8'de farklı malzemelere ait ZT değerlerinin sıcaklıkla değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : Farklı malzemelere ait ZT değerlerinin sıcaklıkla değişimi [31].

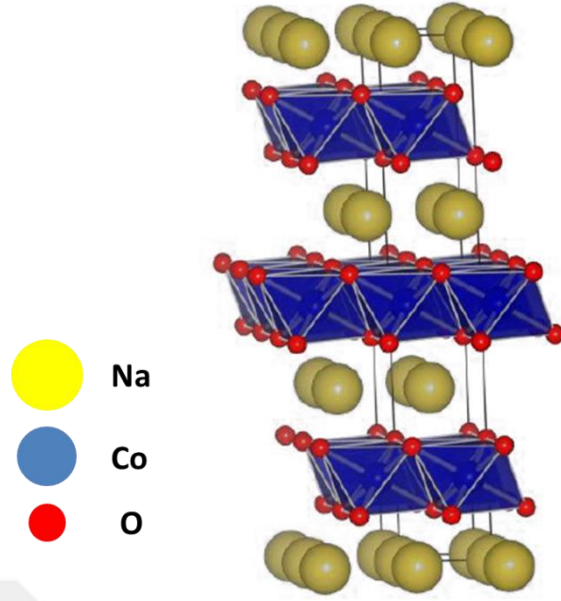
Bi_2Te_3 , PbTe gibi malzemeler yüksek ZT değerlerine sahip olmalarına rağmen bu malzemelerin yüksek sıcaklıklarda dekompozisyon, buharlaşma veya erime tehlikeleri vardır. Bu malzemelerin toksik oluşu üretim sırasında doğaya verdikleri zarardan ötürü kullanım alanlarının azalmasına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra yüksek maliyetleri de pratikte kullanımlarını kısıtlayan bir diğer faktördür [32]. Çizelge 2.2'de bazı malzemelerin kilogram başına maliyetleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Farklı termoelektrik malzemelerin kilogram başına maliyetleri [25].

Malzeme	Maliyet (\$/kg)	
	Hammadde	Saf hali
Bi_2Te_3	110	806
$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	84	581
$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$	371	7081
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{28}\text{Zn}_2$	615	3973
$\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	24	204
$\text{Ti}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{NiSn}$	11	530
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}$	7	191
$(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$	2	50

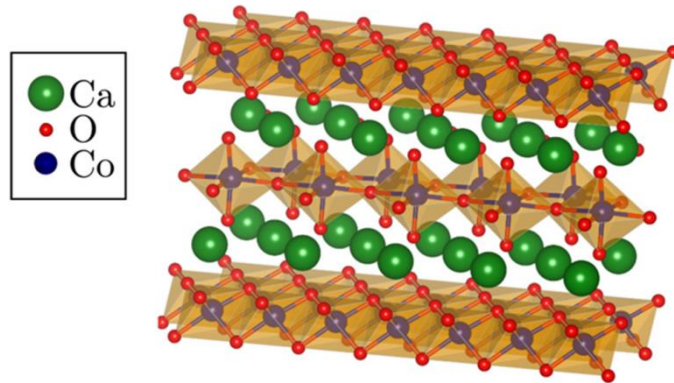
Çizelge 2.2’de de görüldüğü üzere oksit bazlı yarı iletken malzemeler diğer termoelektrik malzemelere oranla çok daha düşük maliyetle üretilebilmektedirler. Sahip oldukları fiyat-performans oranı, yüksek sıcaklıkta kararlı olmaları, toksik olmamaları ve klasik yöntemlerle (katı-hal, sol-jel) sentezlenebilmeleri bu malzemelerin avantajlarıdır.

Düşük bant aralığına, dolayısıyla düşük mobiliteye sahip olduğu düşünülen oksit bazlı termoelektrik malzemeler başlarda bu özelliklerinden dolayı tercih edilmezken katmanlı yapıdaki NaCo_2O_4 ’ün bulunmasıyla bu algı yok olmuştur. 1000K’de 0.7-0.8 aralığında ZT değerine sahip bu malzemenin bulunması Co esaslı katmanlı yapıdaki oksitler üzerine çalışmaları artırmıştır. Na atomları ve CdI tipi CoO_2 bileşiğinin katmanlı olarak dizilmesiyle oluşan bu yapı oksit esaslı malzemelerin de yüksek termoelektrik verime sahip olduğunu kanıtlar niteliktedir. Na atomlarının oluşturduğu katmanda Na’un valans elektronunu vermesiyle CoO_2 bileşiği eksi yüklenir. Stokiyometri gereği Co +3,5 değerine sahip olamayacağı için +3 veya +4 değerlikli olarak bulunur. Co +3 ve Co +4 arasındaki elektronik boşlukların sürekli yer değiştirmesi malzemenin yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasını sağlamaktadır [33]. Şekil 2.9’da NaCo_2O_4 ’ün kristal yapısı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.9 : NaCo_2O_4 'ün kristal yapısı [33].

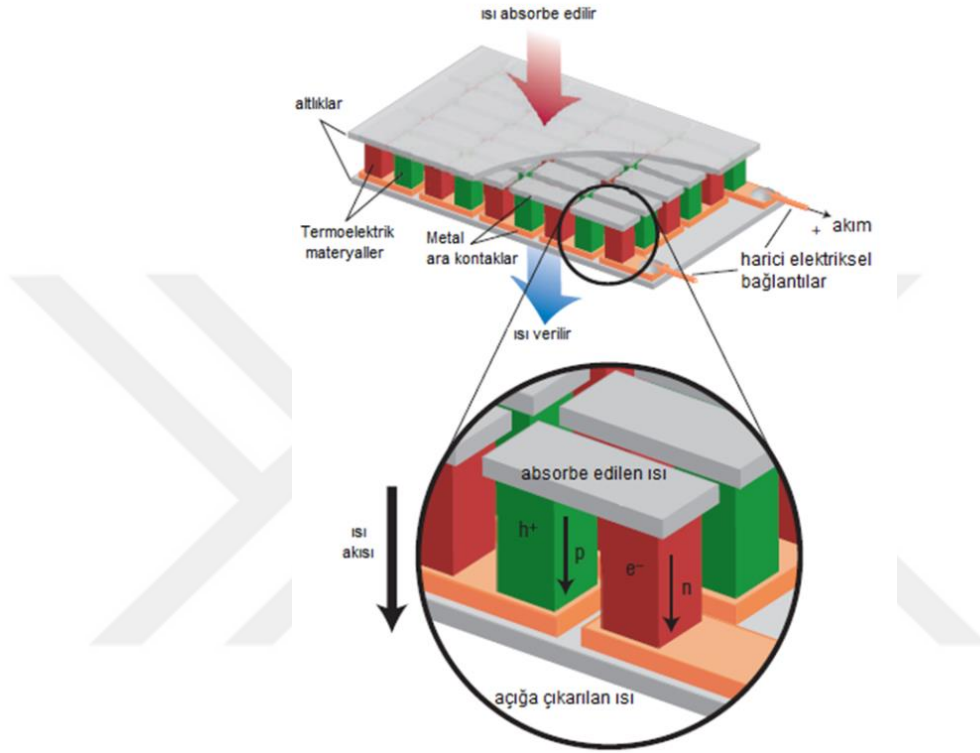
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$ bileşiklerinin de aynı şekilde yüksek termoelektrik verime sahip oldukları anlaşılmıştır [26]. Na ve Bi'un yüksek sıcaklıklarda uçucu özellik göstermeleri bu malzemeler arasından $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bileşiğini diğerlerinden üstün kılmaktadır. CdI_2 tipi CoO_2 ve NaCl tipi Ca_2CoO_3 katmanlarından oluşan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bileşiği, kobaltın elektronik geçişleri sayesinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. CoO_2 ve Ca_2CoO_3 katmanları arası ara yüzeyin fonon saçıcı görevi görmesi ise termal iletkenliğinin düşük olmasını sağlamaktadır [34]. Şekil 2.10'da $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ün kristal yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.10 : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'ün kristal yapısı [35].

2.4 Termoelektrik Malzemelerin Uygulama Alanları

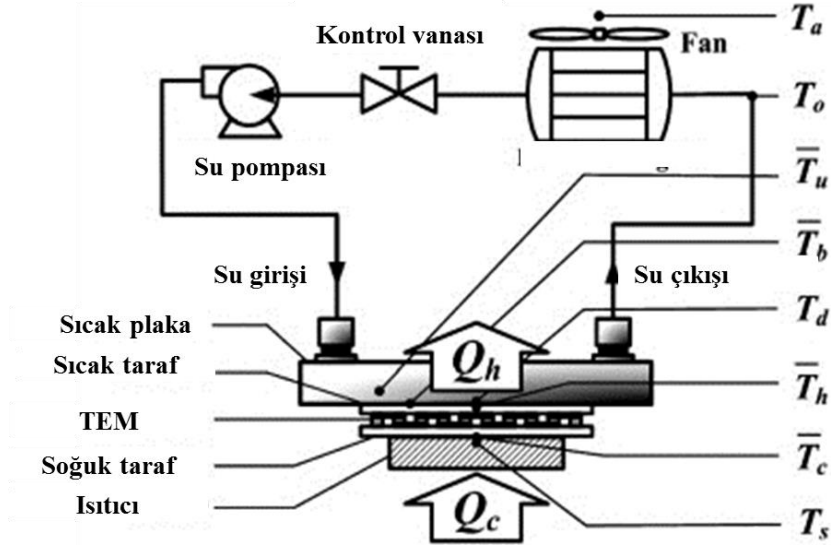
Termoelektrik malzemelerin kullanılmasında birçok P-tipi ve N-tipi yarı iletkenin birbirlerine termal olarak paralel, elektriksel olarak seri bağlanmasıyla oluşturulan termoelektrik modüllerden (TEM) yararlanılır. Şekil 2.11’de bir TEM’in yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.11 : Termoelektrik modüllerin yapısı [8].

1834 yılında Peltier etkisinin keşfedilmesine rağmen 1950’li yılların ortalarına kadar yüksek verimli ($ZT \sim 1$) termoelektrik malzemelerin geliştirilmemiş olması termoelektrik modüllerin (TEM) pratik uygulamalarda kullanılamamasına neden olmaktadır. 1950’li yılların ortalarında ise ağır elementlerle sentezlenen yarı iletken malzemelerin, sahip oldukları düşük termal iletkenlikleri sayesinde yüksek termoelektrik performansa sahip olduklarının anlaşılması üzerine TEM’lerin kullanımı yaygınlaşmıştır [36].

İlk olarak elektronikte çiplerin soğutulmasıyla başlayan kullanımları, malzeme performanslarının geliştirilmesiyle beraber amplifikatör, mikro işlemciler, optik diyotlar ve elektronik devrelerde su soğutma sistemleri gibi alanlarda da yaygınlaşmıştır [37]. Şekil 2.12’de su soğutma sisteminde TEM’lerin kullanımı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.12 : Elektronik devrelerde soğutma amacıyla kullanılan TEM'in şematik gösterimi [37].

Elektronik devrelerin yanı sıra TEM'ler otomotiv endüstrisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. İçten yanmalı bir motorda radyatör ve egzoz sistemi iki önemli ısı kaynağıdır. Radyatör sisteminin görevi soğutucu sıvıyı motor bloğuna pompalayarak aşırı ısınmayı önlemektir. Egzoz sisteminin görevi ise yanma odasından çıkan gazın manifoldlar vasıtasıyla dışarı verilmesidir. Günümüzde TEM'ler basit bir çalışma mekanizmasına sahip olmaları ve motorun çalışma sistemini etkilememeleri nedeniyle genellikle egzoz manifoldlarında kullanılmaktadır. Egzoz sistemine gelen sıcak gaz ısı eşanjöründen geçtikten sonra TEM'lere gelir ve burada atık ısı elektrik enerjisine dönüştürülerek aracın elektriksel güç üretim sistemine katılır. Egzoz sisteminde TEM'lerin fotovoltaik başka bir sistemle birleştirilmesiyle de geri dönüştürülen enerji miktarı daha da artmaktadır [38]. Volvo, Volkswagen, BMW, Ford gibi otomotiv firmaları araçlarda kullanılan TEM'lerle 1kW'a yakın elektrik enerjisi üretmektedir. 1.25 ZT değerine sahip bir termoelektrik modülün sıcak tarafının 250°C olması durumunda egzoz gazından gelen atık ısı %35-40 oranında geri dönüştürülebilir [39].

TEM'lerin kullanım alanlarından biri de havacılık endüstrisidir. Uçakların jet motorları ve helikopterlerin türbin motorlarından elde edilen atık ısının geri dönüştürülmesiyle %0.5'e kadar yakıt tasarrufu sağlanmaktadır. Bu alandaki patentlere göre Bi_2Te_3 'le üretilen TEM'lerin kullanılmasıyla üretilen elektrik enerjisinin yüksek olmasına rağmen ısı eşanjörünün toplam ağırlığını artırıyor oluşu yeni malzeme arayışlarını da beraberinde getirmiştir [40].

Gemicilik sektöründe ise gaz emisyonlarının sürekli artışı atık ısı geri dönüşümünü önemli bir konu haline getirmiştir. Cruise gemileri, yakıt tanker gemileri ve nakliyat gemileri gibi büyük taşıtlarda temel enerji kaynağı motorlardır. Motorların çalışmasından kaynaklı atık ısı yağ ısıtması, kabinlerin ısınması ve temiz su üretiminde kullanılmaktadır. Bu nedenle TEM'ler ağır gemilerde direkt motordan gelen atık ısıyla kullanılamamaktadır. Ana motorun yanı sıra, büyük gemilerde limanlara giriş-çıkış yapılırken devreye giren ikincil yardımcı motorlardan ise elde edilen atık ısı TEM'lerin optimum verimi için uygun değildir. Kazanlardan elde edilen ısı ise TEM için ideal bir kullanım enerjisine sahiptir [40].

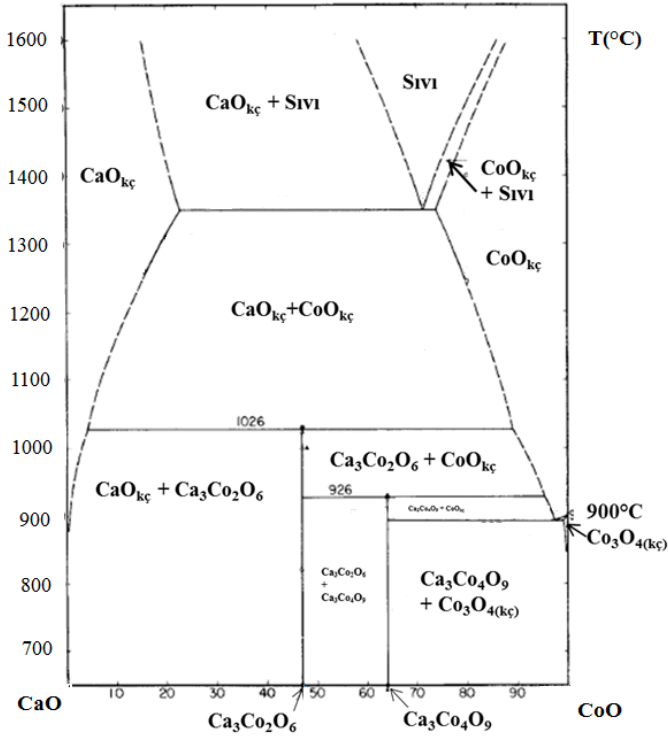




3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1 Literatürdeki Faz Diyagramları

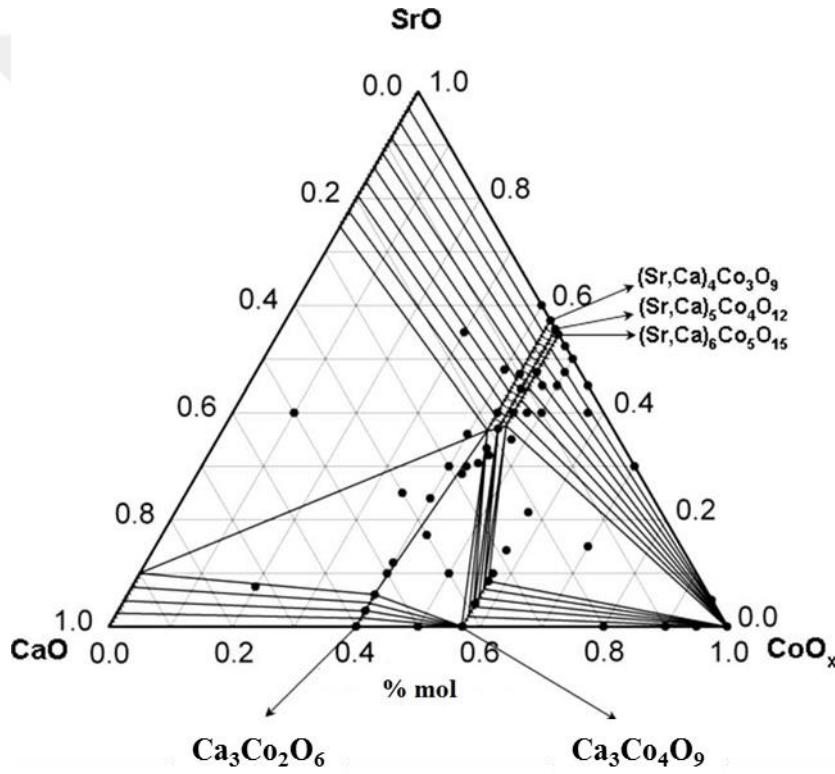
Woerman ve arkadaşları (1969), 800-1500°C sıcaklık aralığında CaO-CoO ikili sisteminin kararlı faz bölgelerini araştırmıştır. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ fazlarının katı hal yöntemiyle termodinamik dengeye gelme süresi uzun olduğu için ilk yöntem olarak Pechini seçilmiştir. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ hammaddeleri saf suda çözülerek karıştırma gerçekleştirilmiş ve ardından kurutma işlemi yapılmıştır. Daha sonra 900°C sıcaklıkta 24 saat açık atmosferde birincil ısıtma işlemi uygulanmıştır. İlk ısıtma işleminden çıkan tozlar agat havanda öğütülerek 800°C sıcaklıkta 5 hafta süreyle ikincil ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Karbonat ve oksit esaslı hammaddeler kullanılarak katı hal yöntemiyle sentezlenen tozlar ise 900°C'de 24 saat, ardından 1300°C'de 24 saat açık atmosferde ısıtma işlemi görmüştür. Üretilen tozlar X-ışınları difraktometresi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Deney sonuçlarına göre oluşturulan CaO-CoO faz diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 : CaO-CoO ikili faz diyagramı [41].

Şekil 3.1’de görüldüğü üzere $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazı 650-926°C sıcaklık aralığında kararlı, 926°C’nin üzerinde ise $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ bileşiği ve CoO katı çözeltisine ayrışmaktadır [41].

W.Wong – Ng ve arkadaşları (2010), 850°C sıcaklıkta ve açık atmosferde CaO, SrO ve CoO bileşiklerinin üçlü faz diyagramlarını deneysel olarak çıkarmıştır. Oksit ve karbonat bazlı hammaddeler harmanlandıktan sonra 24 saat süreyle 750°C sıcaklıkta ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Daha sonra ara öğütmelerle 7 gün boyunca 850°C’de ikincil ısıtılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı kompozisyonlara sahip 54 adet numune ısıtılma işlemlerinin ardından X ışınları difraktometresi (XRD) ile karakterize edilerek kararlı faz bölgeleri belirlenmiştir. Elde edilen faz diyagramı Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

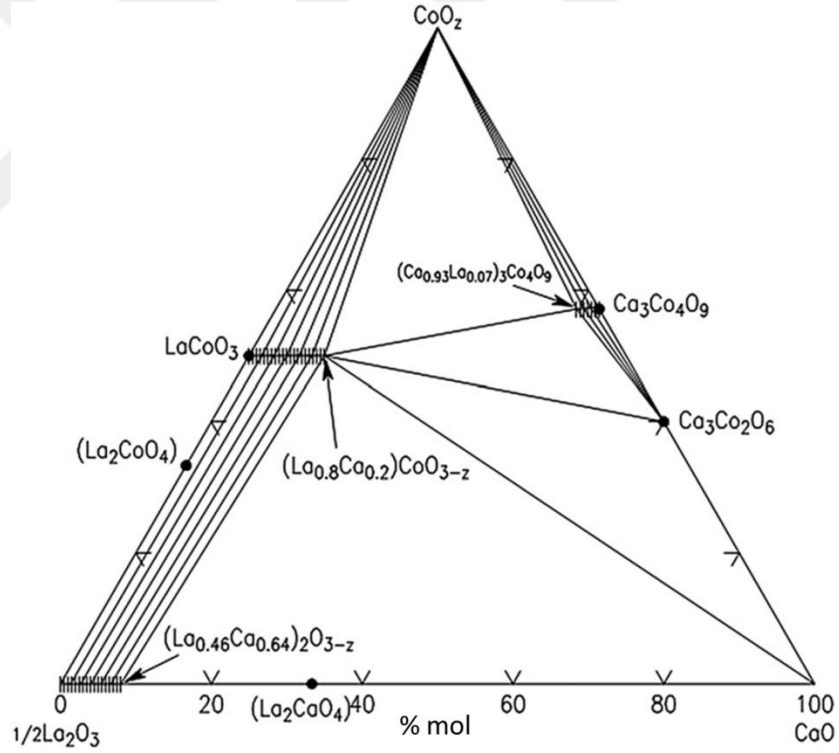


Şekil 3.2 : CaO-SrO-CoO üçlü faz diyagramının 850°C’deki izotermal kesiti [42].

Elde edilen sonuçlara göre 850°C sıcaklıkta SrO ve CaO arasında katı çözeltiler haricinde herhangi bir bileşiğe rastlanmamıştır. SrO içerisinde Ca çözünürlüğü molce $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O}$ ve CaO içerisinde Sr çözünürlüğü molce $(\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{O}$ olarak hesaplanmıştır. CaO-CoO ikili sisteminin 850°C’deki denge durumunda ise $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ara bileşiklerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. SrO-CoO arasında $\text{Sr}_4\text{Co}_3\text{O}_9$, $\text{Sr}_5\text{Co}_4\text{O}_{12}$ ve $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ ara bileşiklerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Çözünürlük limitlerinin tespiti için hazırlanan numunelerin XRD sonuçları

SrO-CoO ve CaO-CoO arasında 850°C’de çözünürlük olmadığını göstermiştir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ içerisinde Sr çözünürlüğü molce $(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ içerisinde Sr çözünürlüğü ise molce $(\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_3\text{Co}_2\text{O}_6$ olarak tespit edilmiştir. Ca’nın SrO-CoO ara bileşiklerindeki çözünürlük sınırları ise $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_4\text{Co}_3\text{O}_9$, $(\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33})_5\text{Co}_4\text{O}_{12}$ ve $(\text{Sr}_{0.725}\text{Ca}_{0.275})_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ olarak hesaplanmıştır [42].

W.Wong-Ng ve arkadaşları (2013), CaO-La₂O₃-CoO üçlü sisteminin açık atmosferde 885°C sıcaklıktaki faz diyagramlarını belirlemiştir. Katı hal üretim yönteminin kullanıldığı çalışmada CaCO₃, Co₃O₄ ve La₂O₃ hammaddeleri kullanılarak farklı bileşimlerde 43 adet numune hazırlanmıştır. Tozlar karıştırılıp peletlendikten sonra ilk olarak 750°C’de 1 gün, ardından 850°C’de 4 hafta ve son olarak 885°C sıcaklıkta 4 hafta ısıtılma tabi tutulmuştur. Her ısıtılma işlemi ara öğütmeyle sürdürülmüştür. Isıl işlemler sonrası numuneler XRD analiziyle karakterize edilmiş, Şekil 3.3’teki faz diyagramı oluşturulmuştur.



Şekil 3.3 : CaO-La₂O₃-CoO üçlü faz diyagramının 885°C’deki izotermal kesiti [43].

Şekil 3.3’te verilen faz diyagramına göre 885°C sıcaklıkta CaO içerisinde La₂O₃ çözünürlüğü bulunmamaktadır. La₂O₃ içerisinde Ca ise molce $(\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08})_2\text{O}_3$ değerine kadar çözünmektedir. Daha önce Cherepanou ve arkadaşlarının (1998) yaptığı çalışmaya göre 1100°C’de oluşan La₂CoO₄ ara bileşiği 885°C sıcaklıkta oluşmamaktadır [44]. La₂O₃-CoO ikilisi arasında herhangi bir katı çözelti

oluşmamakta, yalnızca LaCoO_3 ara bileşiği oluşmaktadır. Bu bileşikte Ca çözünürlüğü molce $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{CoO}_3$ değerine kadardır. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ içerisindeki La çözünürlük sınırı ise $(\text{Ca}_{0.93}\text{La}_{0.07})_3\text{Co}_4\text{O}_9$ olarak tespit edilmiştir [43].

3.2 Katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve Termoelektrik Özellikleri

Bittner ve arkadaşlarının (2017) yaptığı çalışmada katkısız $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termoelektriksel özellikleri incelenmiştir. Sol-jel yöntemiyle 105°C sıcaklıkta sentezlenen tozlar 400°C 'de yanma tamamlanana kadar bekletilmiştir. Yanma reaksiyonunun tamamlanmasının ardından öğütülen tozlar 10 saat süresince 750°C 'de kalsine edilip, preslenmiştir. Preslenen parçalar 900°C 'de açık atmosferde 10 saat sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası numuneler yoğunluk ölçümü, termal iletkenlik, elektriksel iletkenlik ve ZT değerlerinin ölçümüyle karakterize edilmiştir. Yoğunluk ölçümlerine göre teorik yoğunluğu 4.68 gr/cm^3 olan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ % 33.5 poroziteyle üretilmiştir. Dört nokta (prob) yöntemiyle yapılan ölçümde oda sıcaklığında elektriksel iletkenlik 40 S/cm olarak belirlenmiştir. Termal iletkenlik oda sıcaklığında 0.60 W/m.K , ZT değeri ise 0.06 olarak ölçülmüştür [45].

G. Constantinescu ve arkadaşlarının (2013), yaptığı çalışmada Sr katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termoelektriksel özellikleri incelenmiştir. $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ formunda hazırlanan bileşiklerde $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ve 0.1 değerleri kullanılmıştır. Katı hal yöntemiyle hazırlanan numuneler 750°C ve 800°C 'de 12'şer saat açık atmosferde kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası 400 MPa basınç altında tek eksen preslenen numuneler 900°C sıcaklıkta açık atmosferde sinterlenmiştir. İlk olarak XRD ile karakterize edilen numunelerde Sr katkısının ikincil bir faz oluşumuna neden olmadığı görülmüştür. Elektriksel direnç ölçümlerine göre oda sıcaklığında $x = 0.07$ değerine kadar düşüş görülmüş ($15.2 \text{ m}\Omega/\text{cm}$), $x = 0.1$ değerinde ise dirençte bir miktar artış ($15.25 \text{ m}\Omega/\text{cm}$) tespit edilmiştir [46].

F. Delorme ve arkadaşlarının (2011) yaptığı çalışmada $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Co}_4\text{O}_9$ şeklinde hazırlanan bileşiklerin termoelektrik özellikleri incelenmiştir. Katı hal yöntemiyle hazırlanan numuneler 850°C 'de 8 saat kalsine edilmiş, kalsinasyon sonrası spark plazma sinterleme yöntemiyle 850°C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümlerine göre optimum sonuç $x = 0.01$ ($\text{Ca}_{3.97}\text{Sr}_{0.03}\text{Co}_4\text{O}_9$) numunesinde elde edilmiş, bunun üzerindeki Sr katkılarında düşüş gözlemlenmiştir. Termal iletkenlik

ise $x = 0.3$ ($\text{Ca}_{2.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_4\text{O}_9$) değerine kadar ölçülmüş, bu noktaya kadar termal iletkenlikte sürekli düşüş görülmüştür [47].

2002 yılında Gaojie Xu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Na katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un elektriksel direnç ve termal iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Katı hal yöntemiyle üretilen tozlar 850°C 'de 40 saat açık atmosferde kalsine edilmiş, ardından 930°C 'de O_2 atmosferinde sinterlenmiştir. Elektriksel direnç sonuçlarına göre oda sıcaklığında maksimum katkı miktarına kadar ($\text{Ca}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$) dirençte sürekli düşüş gözlemlenmiştir. Termal iletkenlik ise oda sıcaklığında artan Na miktarıyla paralel olarak artış göstermiştir [48].

G.Constantinescu ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada Na katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un tane boyutunu ve elektriksel direncini ölçmüşlerdir. Katı hal yönteminin kullanıldığı çalışmada artan Na katkısıyla beraber tane boyutunun da arttığı belirlenmiştir. Oda sıcaklığında elektriksel direnç $x = 0.07$ ($\text{Ca}_{2.93}\text{Na}_{0.07}\text{Co}_4\text{O}_9$) miktarına kadar düşüş göstermiştir [13].

Zhang Feipeng ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada La ve Ba katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un elektriksel direnç ve termal iletkenliklerini ölçmüşlerdir. Sol-jel yönteminin kullanıldığı deneylerde oda sıcaklığında en düşük termal iletkenlik $\text{Ca}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ numunesinde, en düşük elektriksel direnç ise $\text{Ca}_{2.9}\text{La}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ numunesinde ölçülmüştür [49].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

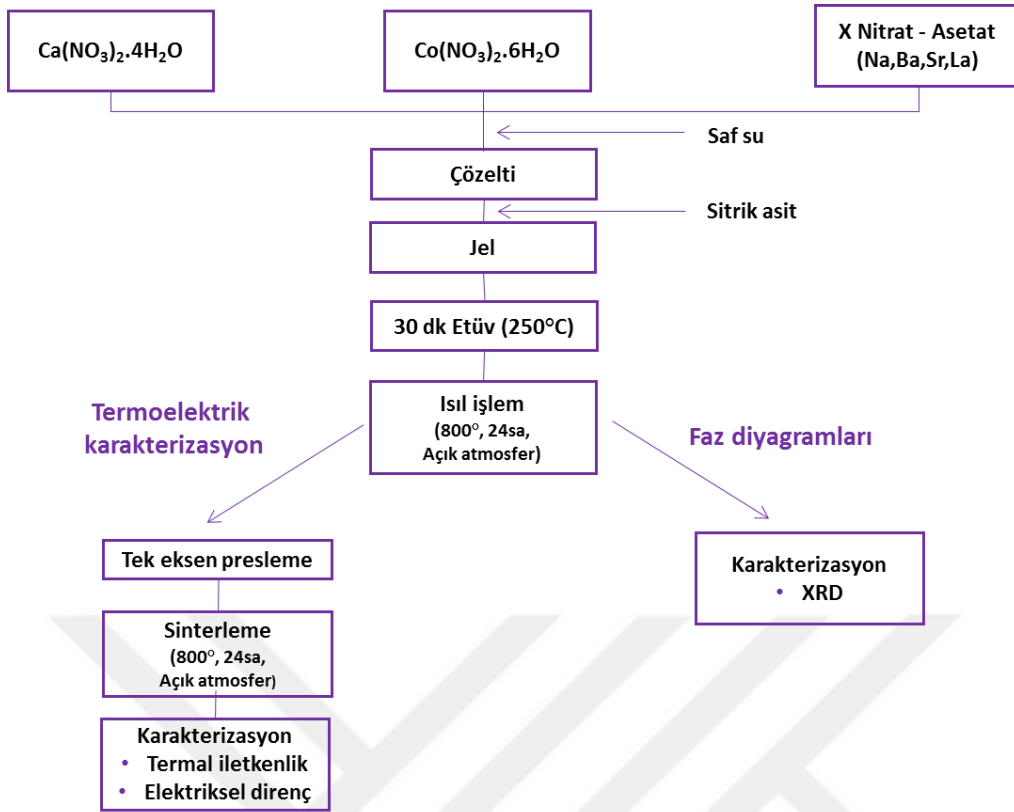
4.1 Numunelerin Hazırlanması

Çalışma kapsamındaki tüm numuneler sol-jel yöntemiyle üretilmiştir. Katkısız $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un sentezinde hammadde olarak kalsiyum nitrat tetrahidrat ve kobalt nitrat hekzahidrat kullanılmıştır. Katkılı numunelerin sentezinde ise kalsiyumdan eksiltiilerek ($\text{Ca}_{3-x}\text{X}_x\text{Co}_4\text{O}_9$) sodyum asetat trihidrat, stronsiyum nitrat, lantan nitrat hekzahidrat ve baryum nitrat tozları kullanılmıştır. CaO-XO-CoO ($\text{X}=\text{Sr, Na, Ba, La}$) üçlü faz diyagramlarının tespiti için üretilen numuneler 0.05 mol ürün olacak şekilde başlangıç kimyasal miktarları hesaplanmıştır. Katkıların $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termoelektrik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek için ise başlangıç kimyasal miktarları 7.5 gr ürün olacak şekilde belirlenmiştir. Çizelge 4.1'de kullanılan başlangıç kimyasalları ve formülleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Kullanılan kimyasal hammaddeler ve formülleri.

Kimyasal Hammadde	Formülü
Kalsiyum nitrat tetrahidrat (Merck %99.5)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kobalt nitrat hekzahidrat (Merck %99+)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sodyum asetat trihidrat (Merck %99+)	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Stronsiyum nitrat (Merck %99+)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
Lantan nitrat hekzahidrat (Alfa Aesar %99.9)	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Baryum nitrat (Alfa Aesar %99+)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Sitrik asit monohidrat (VWR Chemicals %99+)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Şekil 4.1'de numune üretim ve karakterizasyon akış şeması verilmiştir.



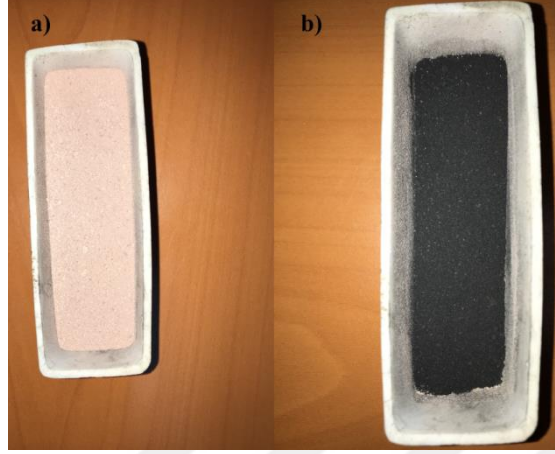
Şekil 4.1 : Numune üretim ve karakterizasyon akış şeması.

Üretilen bileşimin stokiometrisine göre hassas terazide tartılan tozlar manyetik karıştırıcı ile saf suda yaklaşık 100°C sıcaklıkta çözülmüştür. Çözelti homojen hale geldikten sonra bileşimdeki katyon oranına göre hesaplanan sitrik asit ilave edilmiştir. Jelleşmenin başlamasının ardından çözelti 250°C sıcaklıktaki etüvde yarım saat bekletilerek çözeltideki organiklerin bir kısmı uzaklaştırılmış ve reaksiyon tamamlanmıştır. Etüvden çıkarılan tozun görüntüsü Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 : Etüvden çıkarılan tozun görüntüsü.

Etüvden çıkarılan toz öğütülerek 800°C sıcaklıkta 24 saat süreyle açık atmosferde kalsine edilmiştir. Kalsinasyon öncesi ve sonrası tozun durumu Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 : Kalsinasyon a) öncesi ve b) sonrası tozun görüntüsü.

Faz diyagramlarının tespiti için hazırlanan numuneler kalsinasyon sonrası karakterizasyon çalışmalarına tabi tutulmuştur. Termoelektrik özelliklerin incelenmesi için hazırlanan numunelere kalsinasyon sonrası tek eksen preste 22 mm çapında değişken kalınlıklarda disk formu verilmiştir. Şekil 4.4'te presleme sonrası parça görüntüsü verilmiştir.



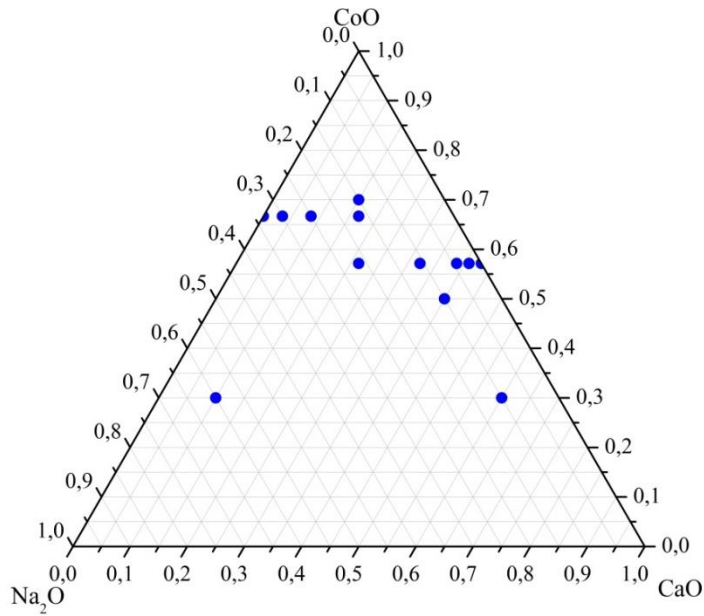
Şekil 4.4 : Presleme sonrası numune görüntüsü.

Preslemenin ardından termoelektrik özelliklerin incelenmesi için hazırlanan numuneler 800°C sıcaklıkta 24 saat süreyle açık atmosferde sinterlenip karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2’de CaO-Na₂O-CoO üçlü faz diyagramının 800°C sıcaklıktaki dengesinin tespiti için üretilen numunelerin kompozisyonları ve isimlendirilmeleri verilmiştir. Numune isimlerinde bulunan sayılar sırasıyla molce %CoO ve %Na₂O miktarını temsil etmektedir. Geriye kalan kısım ise molce %CaO’yu vermektedir. Şekil 4.5’te bu numunelerin faz diyagramı üzerindeki konumları gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 : CaO-Na₂O-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin kompozisyonları.

Numune	CaO (% mol)	CoO (% mol)	Na ₂ O (% mol)
CCN57.14-0	42.86	57.14	0
CCN57.14-2.15	40.71	57.14	2.15
CCN57.14-4.29	38.57	57.14	4.29
CCN57.14-10.72	32.14	57.14	10.72
CCN57.14-21.43	21.43	57.14	21.43
CCN66.67-33.33	0	66.67	33.33
CCN66.67-30	3.33	66.67	30
CCN66.67-25	8.33	66.67	25
CCN66.67-16.67	16.665	66.67	16.665
CCN70-15	15	70	15
CCN50-10	40	50	10
CCN30-10	60	30	10
CCN30-60	10	30	60

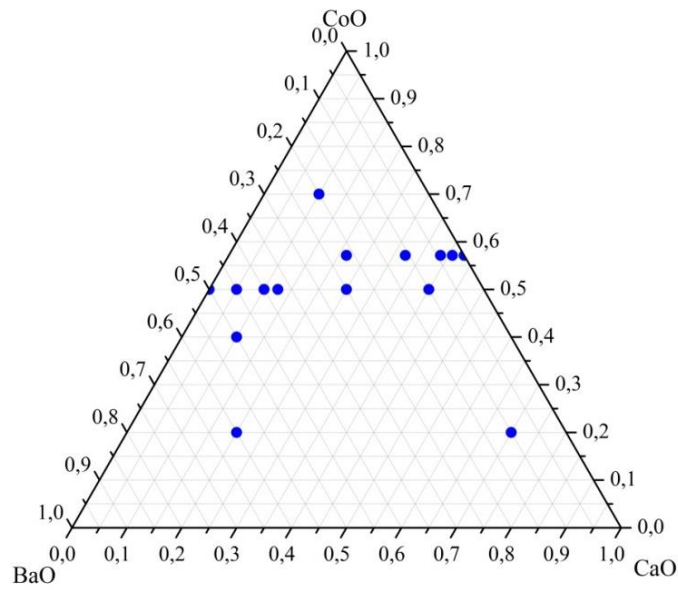


Şekil 4.5 : CaO-Na₂O-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin diyagram üzerindeki konumları.

Çizelge 4.3'te CaO-BaO-CoO üçlü faz diyagramının 800°C sıcaklıktaki dengesinin tespiti için üretilen numunelerin kompozisyonları ve isimlendirmeleri verilmiştir. Numune isimlerinde bulunan sayılar sırasıyla molce %CoO ve %BaO miktarını temsil etmektedir. Geriye kalan kısım ise molce %CaO'yu vermektedir. Şekil 4.6'da bu numunelerin faz diyagramı üzerindeki konumları gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 : CaO-BaO-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin kompozisyonları.

Numune	CaO (% mol)	CoO (% mol)	BaO (% mol)
CCB57.14-0	42.86	57.14	0
CCB57.14-2.15	40.71	57.14	2.15
CCB57.14-4.29	38.57	57.14	4.29
CCB57.14-10.72	32.14	57.14	10.72
CCB57.14-21.43	21.43	57.14	21.43
CCB50-50	0	50	50
CCB50-45	5	50	45
CCB50-37.5	12.5	50	37.5
CCB50-25	25	50	25
CCB50-10	40	50	10
CCB50-40	10	50	40
CCB20-10	70	20	10
CCB20-60	20	20	60
CCB40-50	10	40	50
CCB70-20	10	70	20

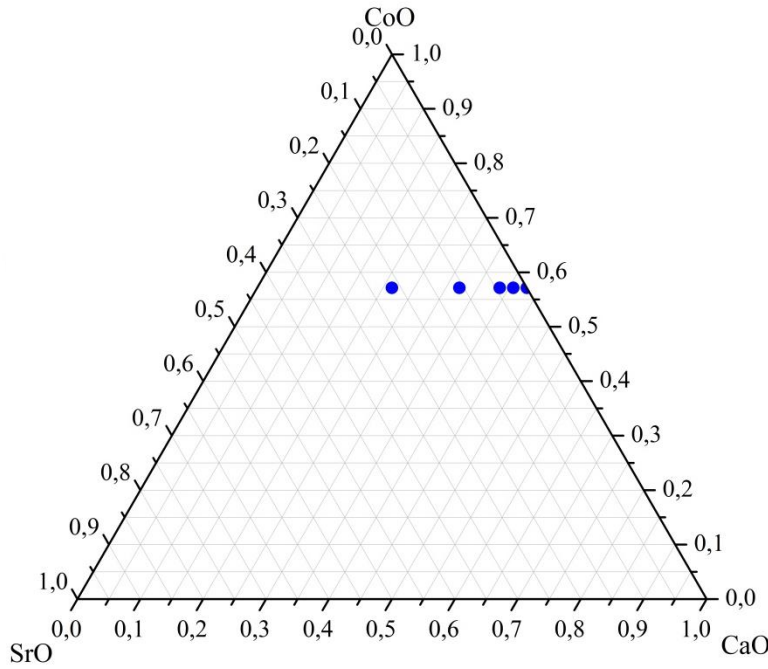


Şekil 4.6 : CaO-BaO-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin diyagram üzerindeki konumları.

Çizelge 4.4'te CaO-SrO-CoO üçlü faz diyagramının 800°C sıcaklıktaki dengesinin tespiti için üretilen numunelerin kompozisyonları ve isimlendirmeleri verilmiştir. Numune isimlerinde bulunan sayılar sırasıyla molce %CoO ve %SrO miktarını temsil etmektedir. Geriye kalan kısım ise molce %CaO'yu vermektedir. Şekil 4.7'de bu numunelerin faz diyagramı üzerindeki konumları gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 : CaO-SrO-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin kompozisyonları.

Numune	CaO (% mol)	CoO (% mol)	SrO (% mol)
CCS57.14-0	42.86	57.14	0
CCS57.14-2.15	40.71	57.14	2.15
CCS57.14-4.29	38.57	57.14	4.29
CCS57.14-10.72	32.14	57.14	10.72
CCS57.14-21.43	21.43	57.14	21.43

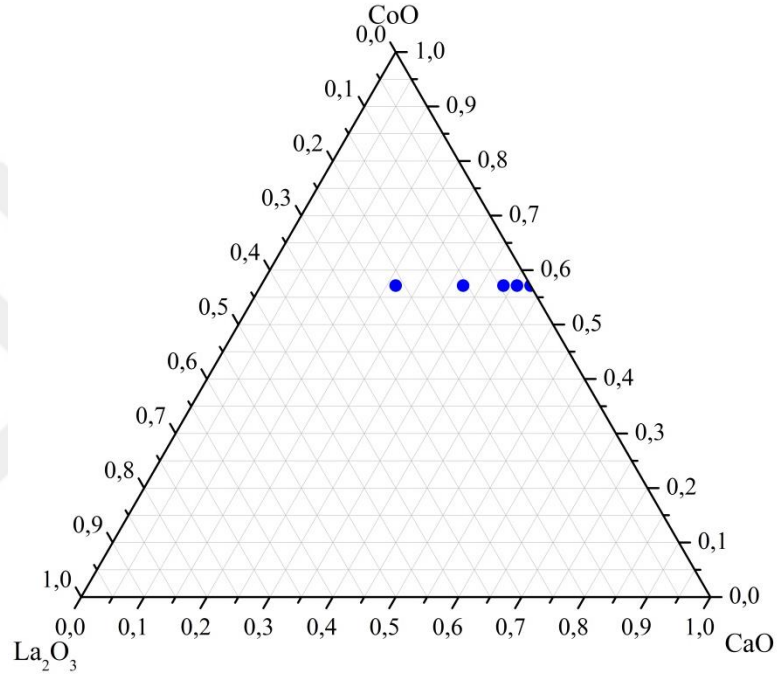


Şekil 4.7 : CaO-SrO-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin diyagram üzerindeki konumları.

Çizelge 4.5'te CaO-La₂O₃-CoO üçlü faz diyagramının 800°C sıcaklıktaki dengesinin tespiti için üretilen numunelerin kompozisyonları ve isimlendirmeleri verilmiştir. Numune isimlerinde bulunan sayılar sırasıyla molce %CoO ve %La₂O₃ miktarını temsil etmektedir. Geriye kalan kısım ise molce %CaO'yu vermektedir. Şekil 4.8'de bu numunelerin faz diyagramı üzerindeki konumları gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 : CaO-La₂O₃-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin kompozisyonları.

Numune	CaO (% mol)	CoO (% mol)	La ₂ O ₃ (% mol)
CCL57.14-0	42.86	57.14	0
CCL57.14-2.15	40.71	57.14	2.15
CCL57.14-4.29	38.57	57.14	4.29
CCL57.14-10.72	32.14	57.14	10.72
CCL57.14-21.43	21.43	57.14	21.43



Şekil 4.8 : CaO-La₂O₃-CoO faz diyagramı için üretilen numunelerin diyagram üzerindeki konumları.

Katkılı Ca₃Co₄O₉'un termoelektrik özelliklerinin incelenmesi için hazırlanan Ca_{3-x}X_xCo₄O₉ formundaki numunelerin bileşimleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : Termoelektrik karakterizasyon için hazırlanan numunelerin kompozisyonları.

	x= 0.01	x= 0.025	x= 0.05	x= 0.1
Na	Ca _{2.99} Na _{0.01} Co ₄ O ₉	Ca _{2.975} Na _{0.025} Co ₄ O ₉	Ca _{2.95} Na _{0.5} Co ₄ O ₉	Ca _{2.9} Na _{0.1} Co ₄ O ₉
Ba	Ca _{2.99} Ba _{0.01} Co ₄ O ₉	Ca _{2.975} Ba _{0.025} Co ₄ O ₉	Ca _{2.95} Ba _{0.5} Co ₄ O ₉	Ca _{2.9} Ba _{0.1} Co ₄ O ₉
Sr	Ca _{2.99} Sr _{0.01} Co ₄ O ₉	Ca _{2.975} Sr _{0.025} Co ₄ O ₉	Ca _{2.95} Sr _{0.5} Co ₄ O ₉	Ca _{2.9} Sr _{0.1} Co ₄ O ₉
La	Ca _{2.99} La _{0.01} Co ₄ O ₉	Ca _{2.975} La _{0.025} Co ₄ O ₉	Ca _{2.95} La _{0.5} Co ₄ O ₉	Ca _{2.9} La _{0.1} Co ₄ O ₉

4.2 Numunelerin Karakterizasyonu

4.2.1 XRD analizleri

CaO – XO – CoO (X= Na, Ba, Sr, La) faz diyagramlarının tespiti için hazırlanan numunelerin XRD analizleri PANanalytical Xpert Pro cihazı ile CuK α radyasyonu kullanılarak (I=40mA ve V=40kV), 2 θ =5-70° aralığında, 0.004°/sn tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.2 Termal iletkenlik katsayısı

Termoelektriksel özelliklerin karakterizasyonu için hazırlanan numunelerin termal iletkenlikleri 30°C sıcaklıkta Anter FlashLine 4010 cihazı ile ölçülmüştür. Referans olarak pyroseramik malzemesi kullanılmıştır.

4.2.3 Elektriksel direnç

Termoelektriksel özelliklerin karakterizasyonu için hazırlanan numunelerin elektriksel dirençleri oda sıcaklığında dört nokta (prob) yöntemiyle Wolfcraft FPP-470 cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

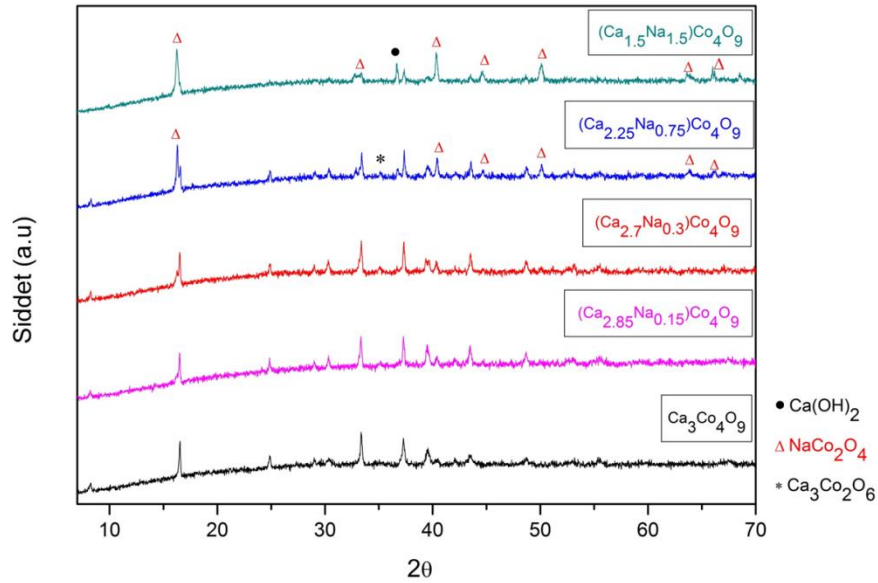
5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Faz Diyagramları

Farklı bileşimlerde sentezlenen numunelerin yapısal karakterizasyonları XRD analizleriyle yapılmış, 800°C sıcaklıkta üçlü sistemlerin çözünürlük sınırları ve faz kararlılık bölgeleri incelenmiştir.

5.1.1 CaO-Na₂O-CoO üçlü sistemi

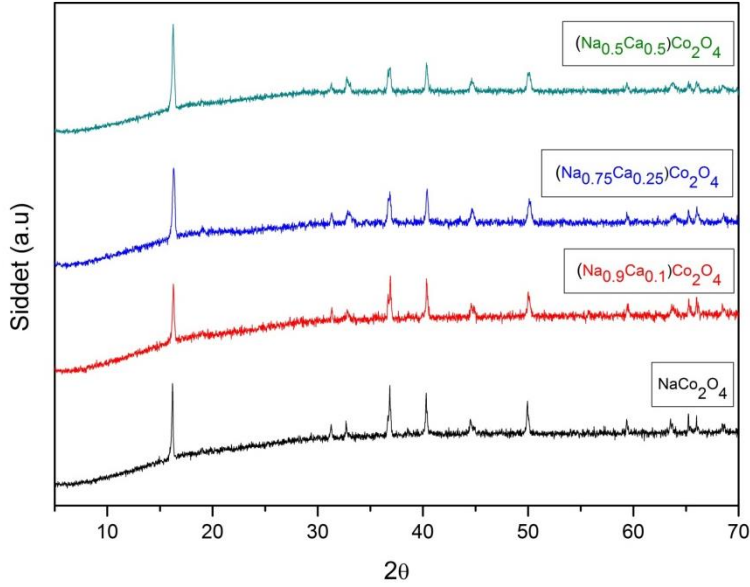
Ca₃Co₄O₉ fazı içerisinde Na çözünürlüğünü saptamak amacıyla üretilen tozların XRD paternleri Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 : Ca₃Co₄O₉ içerisinde Na çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri.

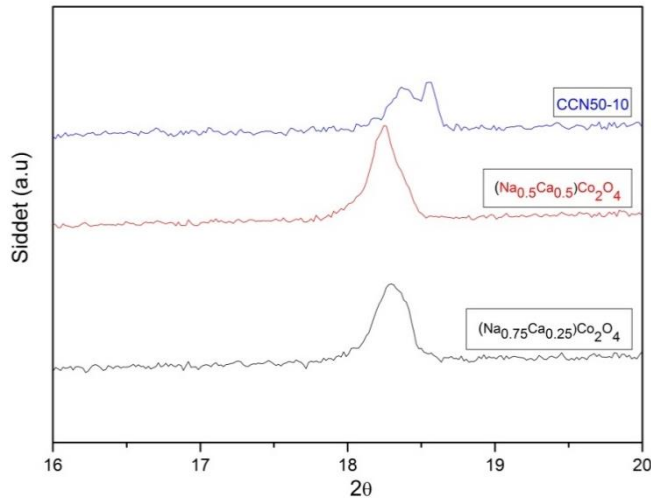
Şekil 5.1’de verilen XRD paternlerine göre Ca₃Co₄O₉ (23-110) fazı içerisindeki Na çözünürlüğü molce 0.3 < x < 0.75 aralığındadır. x=0.75 (Ca_{2.25}Na_{0.75}Co₄O₉) değerine gelindiğinde ise yapıda Ca₃Co₂O₆ (21-0138) fazları da oluşmaya başlamıştır. x=1.5 değerinde yapıda sadece NaCo₂O₄ (27-0682) ve Ca(OH)₂ (04-0732), yani CaO fazları bulunmaktadır. Na₂O-CaO arasında oluşan ve 800°C sıcaklıkta kararlı olan NaCo₂O₄

fazı içerisindeki Ca çözünürlüğünü belirlemek için hazırlanan XRD numunelerinin XRD paternleri Şekil 5.2’de verilmiştir.



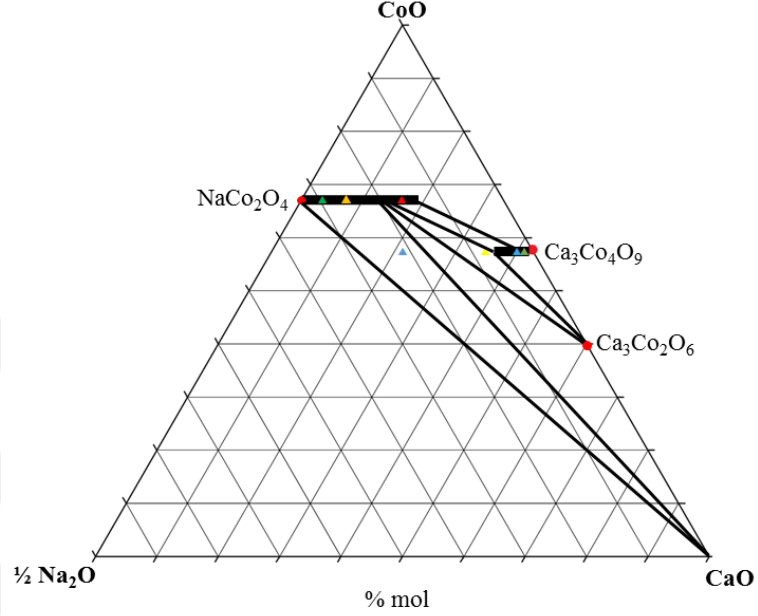
Şekil 5.2 : NaCo_2O_4 içerisinde Ca çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri.

NaCo_2O_4 fazının içerisindeki Ca atomlarının çözünürlük limitini belirlemek için üretilen numunelerin XRD paternlerine göre çözünürlük sınırı $x=0.5$ değerinin üzerindedir. Katı çözelti hatları üzerindeki iki fazlı bölgelerle üç fazlı bölgeleri birbirinden ayıran hatların belirlenmesi için sentezlenen CCN50-10 kodlu numunenin XRD paterninin, $\text{Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_4$ ve $\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4$ numunelerinin XRD paternleriyle karşılaştırılması Şekil 5.3’te verilmiştir.



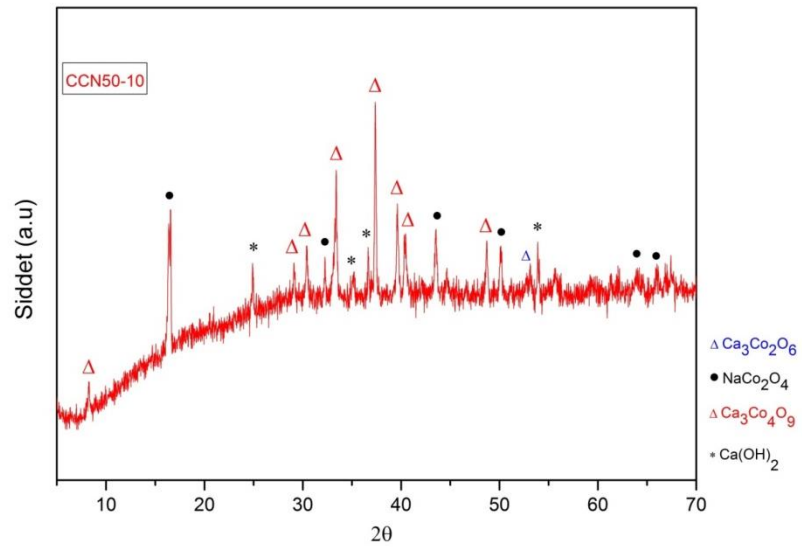
Şekil 5.3 : CCN50-10, $\text{Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_4$ ve $\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4$ numunelerinin XRD paternleri.

Şekil 5.3'teki paternlere göre CCN50-10 numunesinde NaCo_2O_4 pikinin diğer iki numunenin arasında kalması nedeniyle iki fazlı bölgelerin üç fazlı bölgelerden ayrıldığı bileşimin $\text{Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_4$ ve $\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4$ aralığında kaldığı belirlenmiştir. XRD verilerine göre belirlenen çözünürlük sınırları Şekil 5.4'te gösterilmiştir.



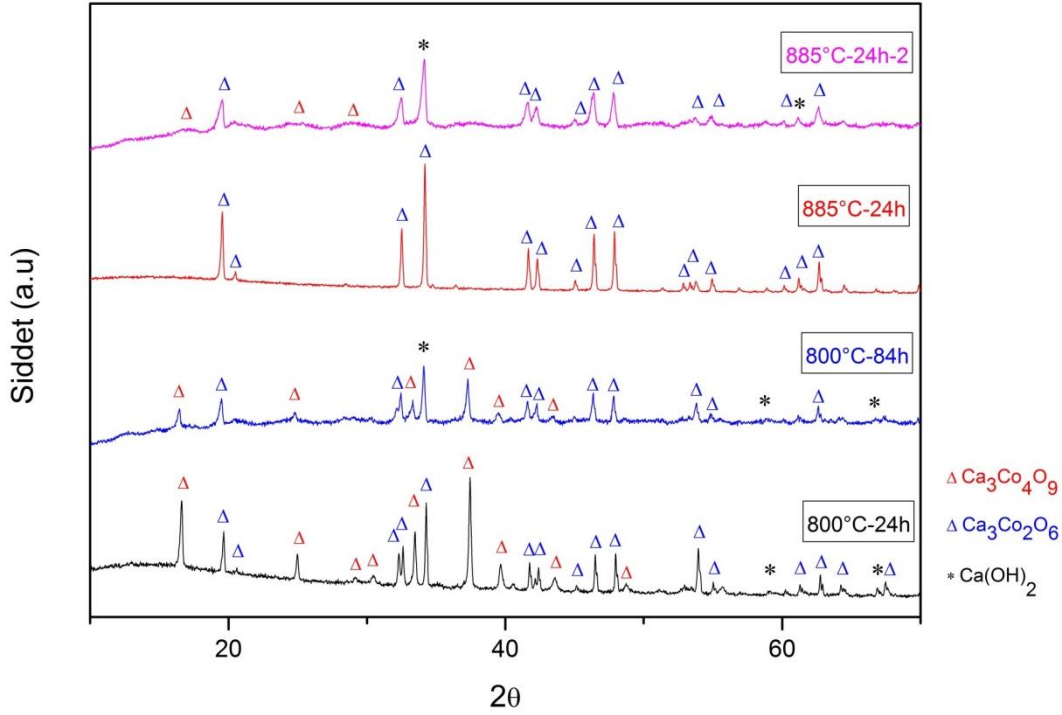
Şekil 5.4 : CaO-Na₂O-CoO üçlü sisteminin 800°C'deki çözünürlük sınırları.

Çözünürlük sınırlarının tespitinin ardından faz kararlılık bölgelerinin saptamak amacıyla hazırlanan bileşimlerden CCN50-10 numunesinin XRD sonuçları Şekil 5.5'te verilmiştir.



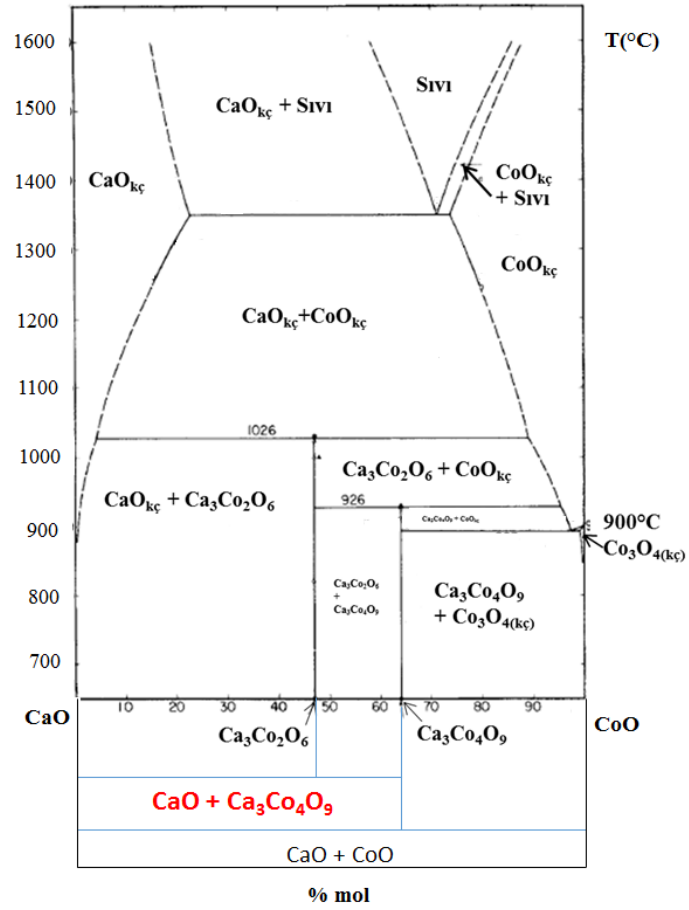
Şekil 5.5 : CCN50-10 kodlu numunenin XRD paterni.

Şekil 5.4'te önerilen diyagramda CCN50-10 kodlu numunede $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve NaCo_2O_4 fazlarının görülmesi beklenirken, Şekil 5.5'te verilen XRD sonuçlarına göre bu numunede öngörülen fazların yanı sıra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazına da rastlanmıştır. Bu sonuçların ardından $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ fazının kararlılığının incelenmesi amacıyla saf olarak sentezlenip sırasıyla 800°C ve 885° sıcaklıklarda kalsine edilen tozların XRD sonuçları Şekil 5.6'da verilmiştir.



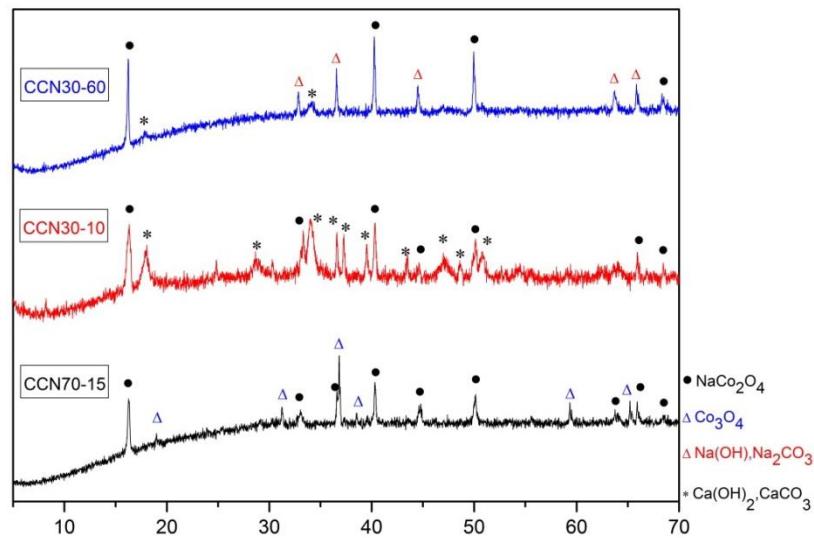
Şekil 5.6 : Farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenen $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ bileşiğinin XRD paterni.

Stokiyometrik olarak sentezlenerek 24 saat 800°C sıcaklıkta kalsinasyonu gerçekleştirilen $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ bileşiğinin oda sıcaklığında XRD analizi yapıldığında yapıda $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ fazlarının yanı sıra $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fazları da tespit edilmiştir. 800°C sıcaklıkta süre 84 saate çıkarıldığında bu ayrışma devam etmekte, 885° sıcaklıkta 24 saat ısıtılmasının ardından direkt olarak XRD analizi yapıldığında ise yapının tamamen $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ fazından oluştuğu gözlemlenmiştir. Aynı numunenin (885°C – 24 saat kalsinasyon) oda sıcaklığında ve açık atmosferde 3 gün beklemesinin ardından yapılan XRD analizlerinin sonuçlarında ise $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ fazının, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fazlarına ayrılmaya başladığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre CaO-CoO ikili faz diyagramında 600°C 'nin altındaki sıcaklıklarda Şekil 5.7'deki gibi bir ayrışma reaksiyonunun gerçekleşeceği belirlenmiştir.



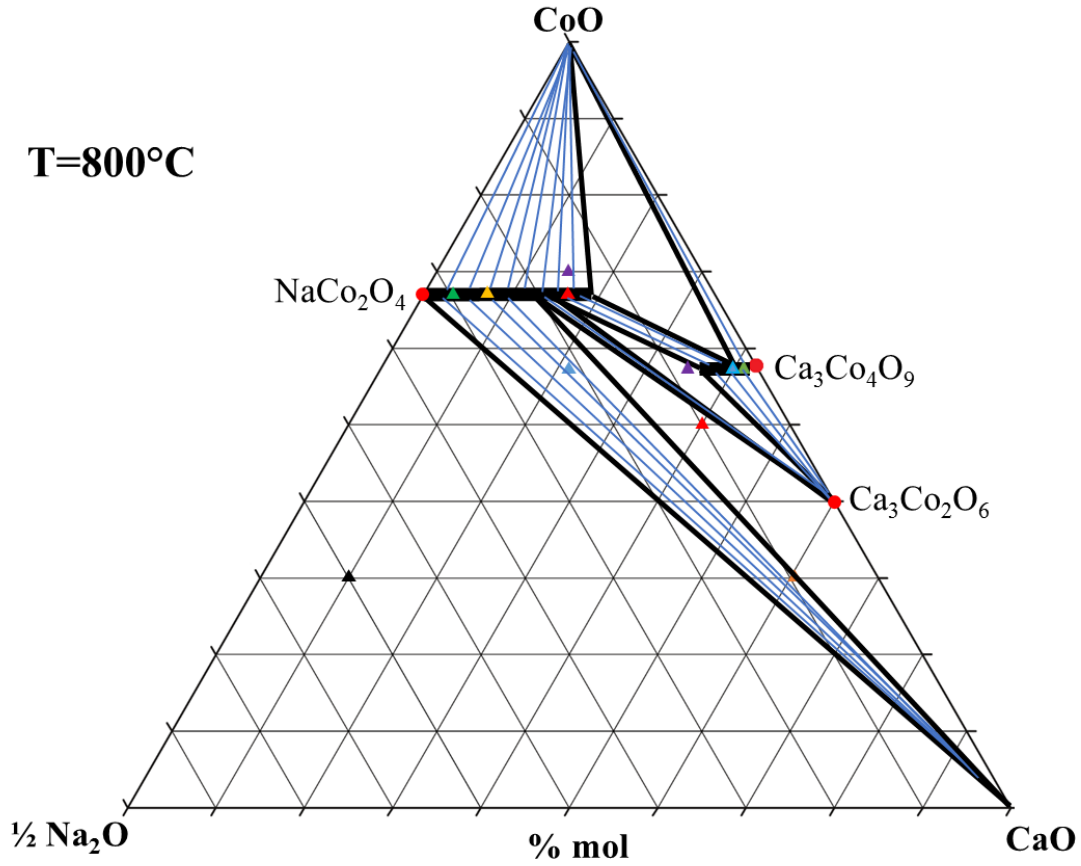
Şekil 5.7 : 600°C'nin altında $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ fazının davranışı.

Diyagram üzerindeki farklı bölgelerdeki faz kararlılıklarını belirlemek için hazırlanan CCN30-60, CCN30-10 ve CCN70-15 numunelerinin XRD sonuçları Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8 : CaO- Na_2O -CoO üçlü faz diyagramının tespiti için farklı kompozisyonlarda sentezlenmiş numunelerin XRD paternleri.

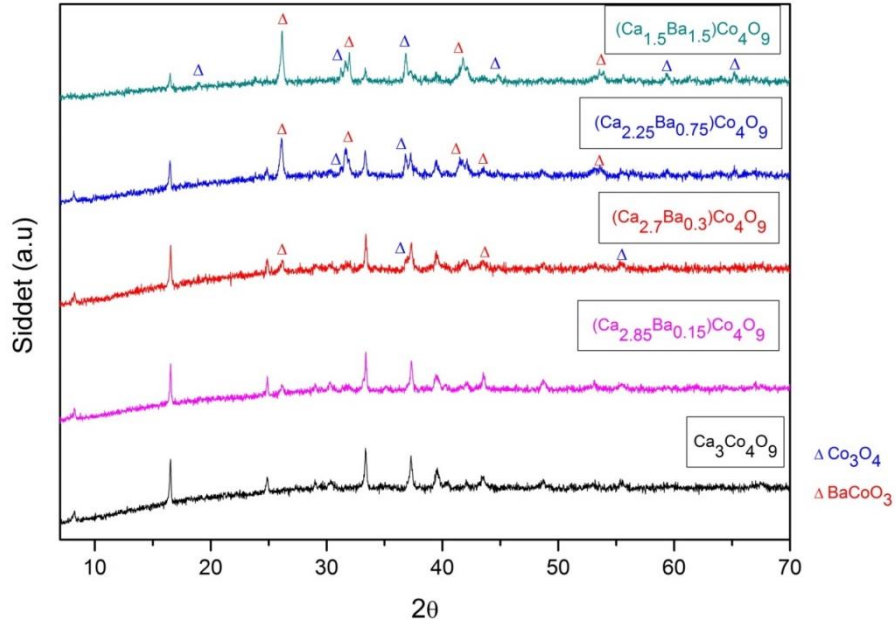
13 farklı bileşimdeki numunelerin XRD paternlerine CaO-Na₂O-CoO sisteminin 800°C’deki izotermal kesiti Şekil 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5.9 : Deneysel olarak belirlenmiş CaO-Na₂O-CoO üçlü faz diyagramının 800°C’deki izotermal kesiti.

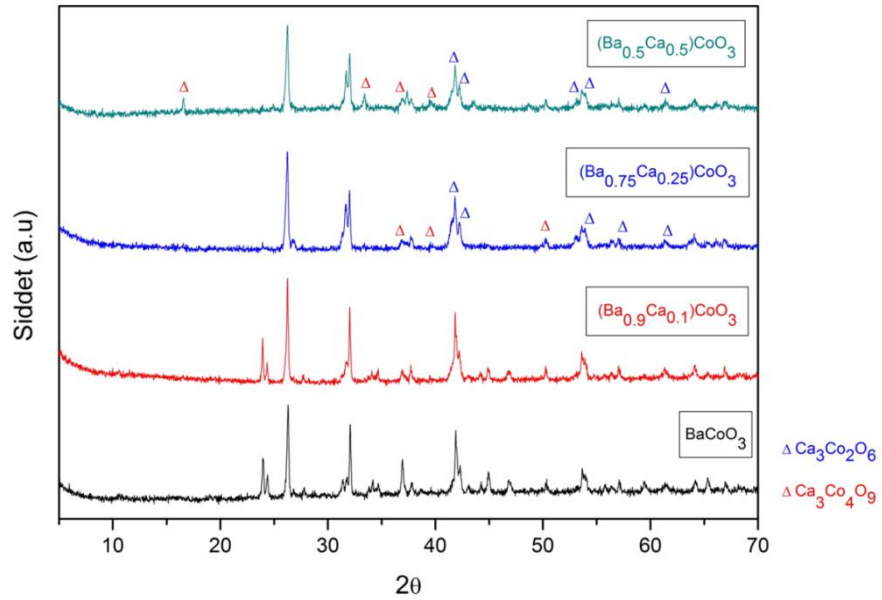
5.1.2 CaO-BaO-CoO üçlü sistemi

Ca₃Co₄O₉ fazı içerisinde Ba çözünürlüğünü saptamak amacıyla üretilen tozların XRD paternleri Şekil 5.10’da verilmiştir. Şekil 5.10’da verilen XRD paternlerine göre Ca₃Co₄O₉ fazı içerisindeki Ba çözünürlüğü molce x=0.15 değerinin altındadır. x=0.15 değerinde yapıda BaCoO₃ (52-0429) fazı oluşmakta, bu değer üzerinde ise BaCoO₃, Co₃O₄ (42-1467) ve Ca₃Co₄O₉ fazları birlikte bulunmaktadır.



Şekil 5.10 : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ içerisinde Ba çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri.

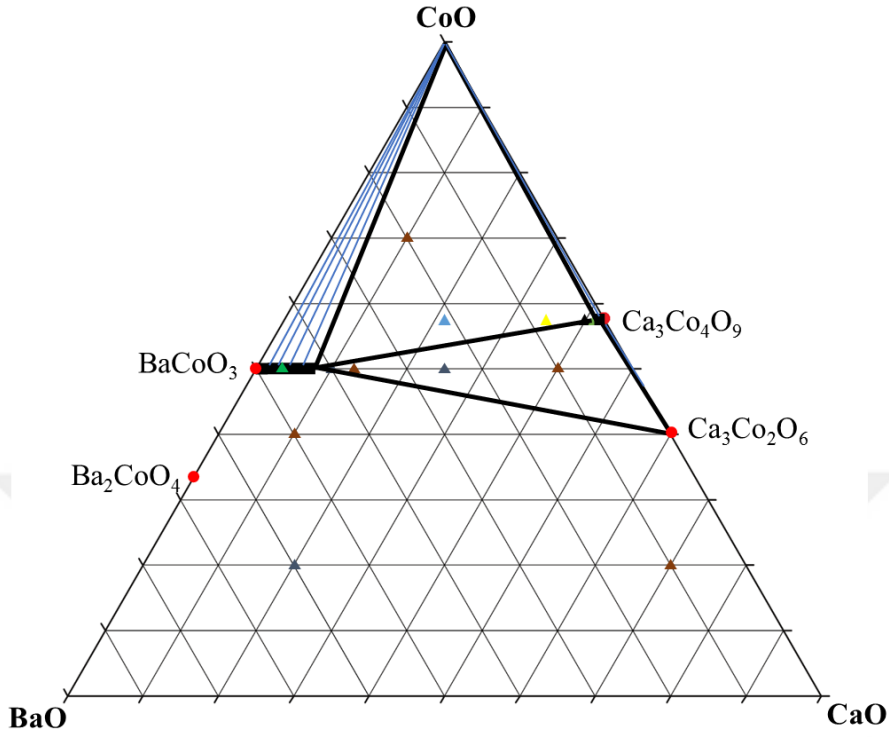
BaO-CaO arasında oluşan ve 800°C sıcaklıkta kararlı olan BaCoO_3 fazı içerisindeki Ca çözünürlüğünü belirlemek için hazırlanan numunelerin XRD paternleri Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.11 : BaCoO_3 içerisinde Ca çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri.

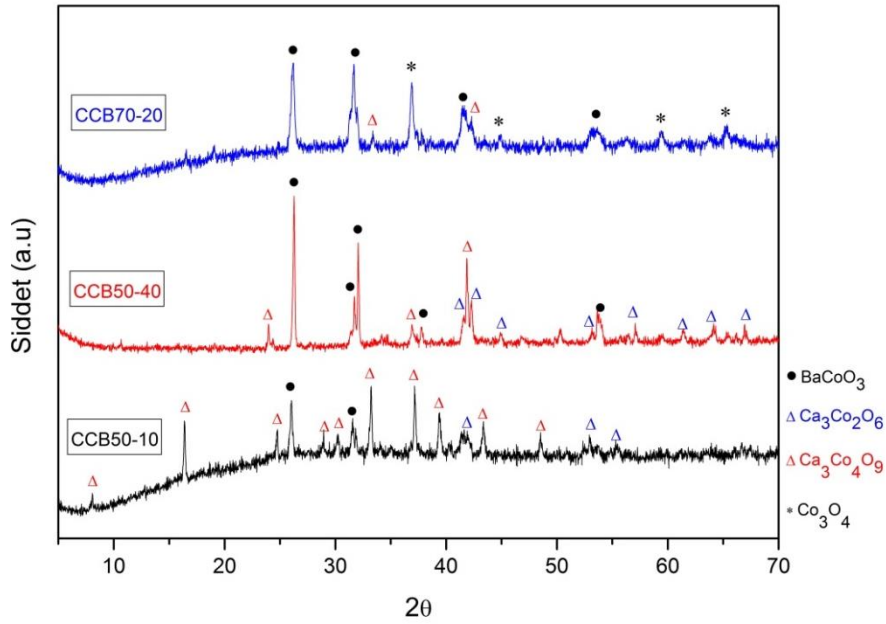
Şekil 5.11’de verilen XRD paternlerine göre BaCoO_3 içerisinde Ca çözünürlüğü $x=0.25$ değerinin altındadır. $x=0.25$ ve $x=0.50$ değerlerinde BaCoO_3 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ fazları birlikte bulunmaktadır. XRD verilerine göre belirlenen çözünürlük sınırları Şekil 5.12’de gösterilmiştir.

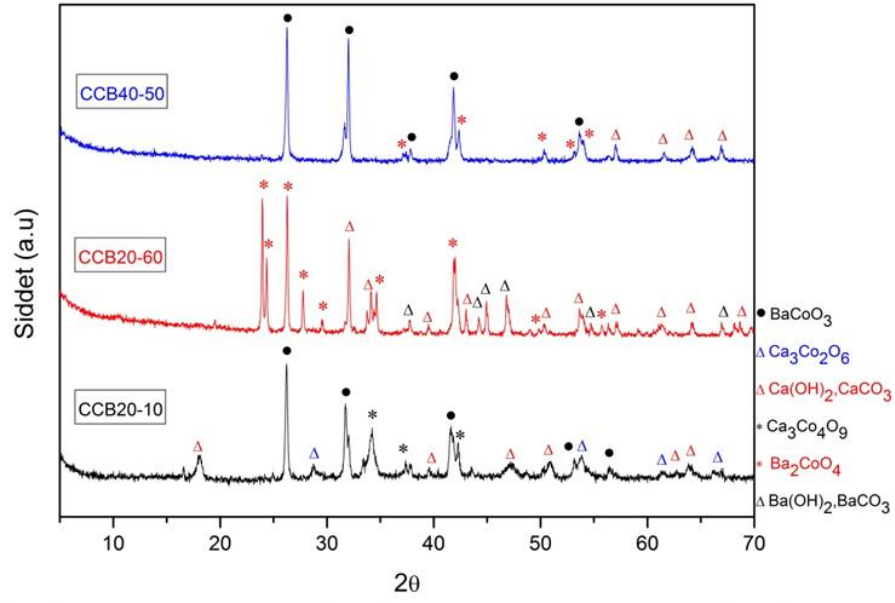


Şekil 5.12 : CaO-BaO-CoO üçlü sisteminin 800°C’deki çözünürlük sınırları.

Diyagramın geri kalan bölgelerindeki fazların belirlenmesi için hazırlanan 6 adet numunenin XRD paternleri Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’te verilmiştir.

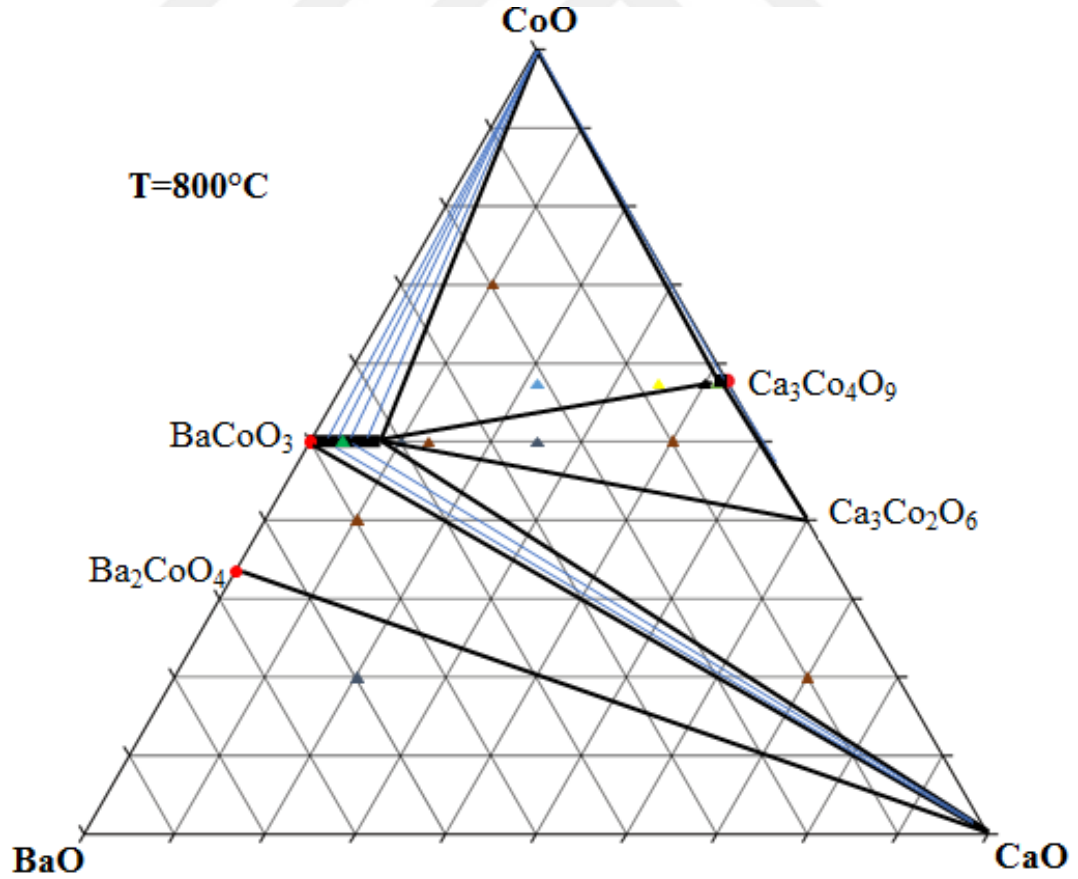


Şekil 5.13 : CaO-BaO-CoO üçlü faz diyagramının tespiti için farklı kompozisyonlarda sentezlenmiş numunelerin XRD paternleri.



Şekil 5.14 : CaO-BaO-CoO faz diyagramının tespiti için farklı kompozisyonlarda sentezlenmiş numunelerin XRD paternleri.

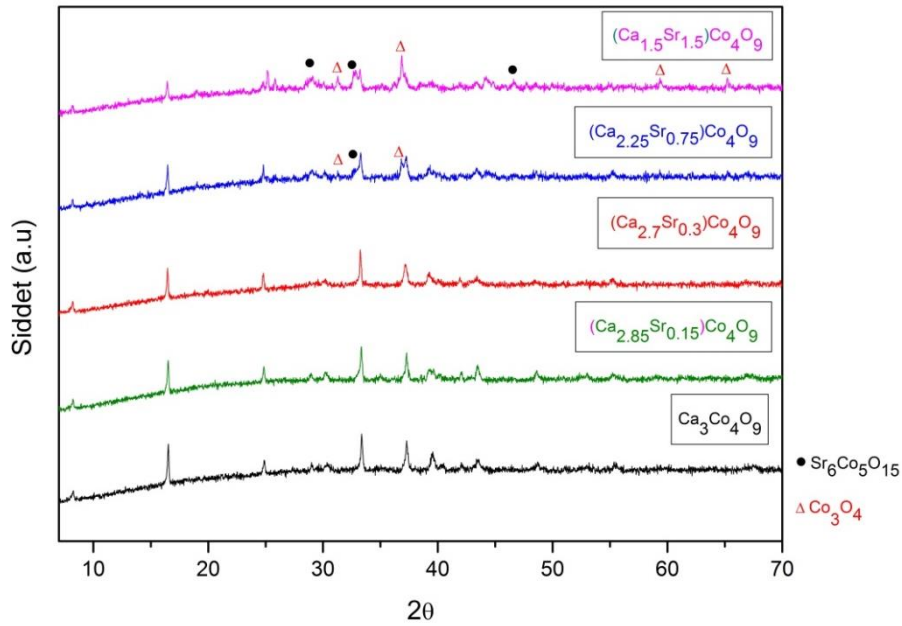
15 farklı bileşimde üretilen numunelerin XRD paternlerine göre 800°C sıcaklıkta incelenen CaO-BaO-CoO faz diyagramının izotermal kesiti Şekil 5.15’te verilmiştir.



Şekil 5.15 : Deneysel olarak belirlenmiş CaO-BaO-CoO üçlü faz diyagramının 800°C’deki izotermal kesiti.

5.1.3 CaO-SrO-CoO üçlü sistemi

Literatürde daha önce 850°C sıcaklıkta izotermal kesiti belirlenmiş olan CaO-SrO-CoO üçlü faz diyagramında, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ içerisindeki Sr çözünürlüğünü 800°C’de incelemek amacıyla sentezlenen 4 farklı bileşimdeki numunelerin XRD sonuçları Şekil 5.16’da verilmiştir.

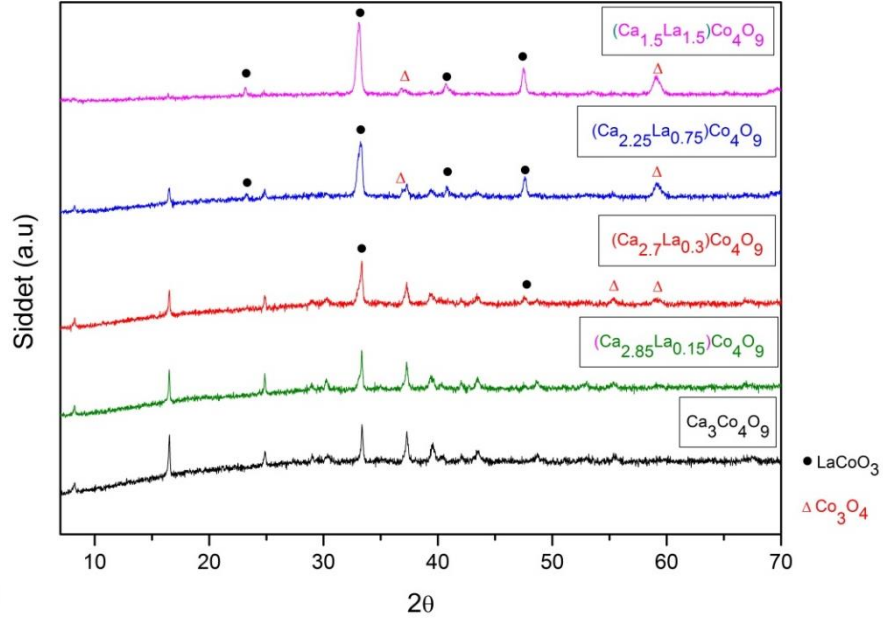


Şekil 5.16 : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ içerisinde Sr çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri.

Şekil 5.16’da gösterilen XRD sonuçlarına göre $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ içerisinde Sr çözünürlüğü molce $0 < x < 0.3$ aralığındadır. Bu değer üzerinde yapıda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının yanı sıra Co_3O_4 ve $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ fazları da tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle tutarlılık göstermektedir.

5.1.4 CaO-La₂O₃-CoO üçlü sistemi

Literatürde daha önce 885°C sıcaklıkta izotermal kesiti belirlenmiş olan CaO-La₂O₃-CoO üçlü faz diyagramında, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ içerisindeki La çözünürlüğünü 800°C’de incelemek amacıyla sentezlenen 4 farklı bileşimdeki numunelerin XRD sonuçları Şekil 5.17’de verilmiştir.



Şekil 5.17 : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ içerisinde La çözünürlüğünü belirlemek amacıyla hazırlanan numunelerin XRD paternleri.

Şekil 5.17’de gösterilen XRD sonuçlarına göre $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ içerisinde La çözünürlüğü molce $0 < x < 0.3$ aralığındadır. Bu değerin üzerinde yapıda $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ fazının yanı sıra Co_3O_4 ve LaCoO_3 fazları da tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle tutarlılık göstermektedir.

5.2 Termoelektrik Karakterizasyon Sonuçları

4 farklı katkı elementinin ZT değeri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 16 farklı bileşimde sentezlenen numunelerin elektriksel direnç ve termal iletkenlik katsayıları ölçülmüştür.

5.2.1 Elektriksel direnç sonuçları

Dört nokta (prob) yöntemiyle oda sıcaklığında gerçekleştirilen elektriksel direnç ölçümleri minimum 3 ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

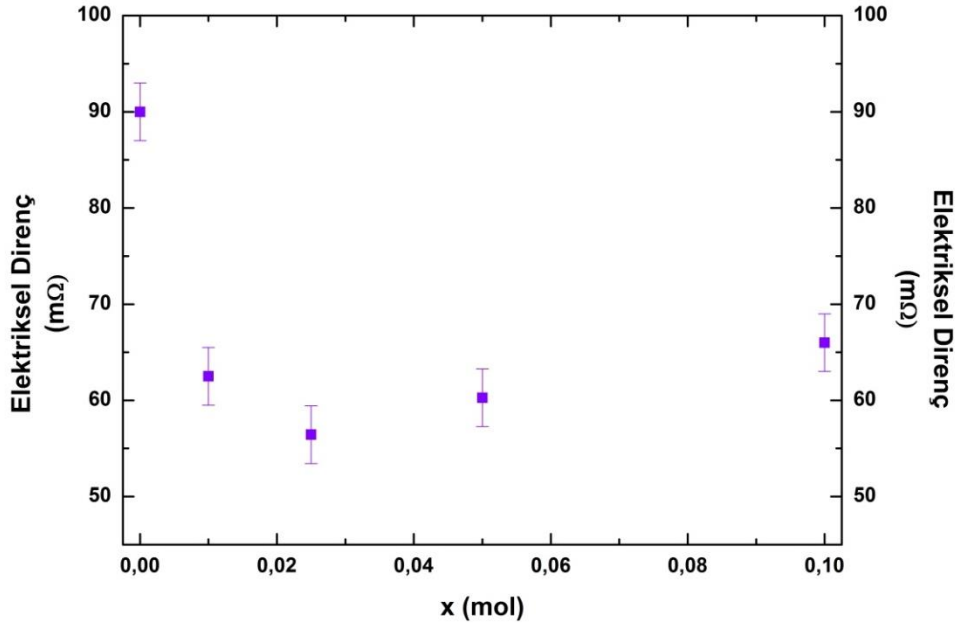
5.2.1.1 Na katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’un elektriksel direnç sonuçları

Dört nokta (prob) yöntemiyle ölçülen $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x = 0.01, 0.025, 0.05, 0.1$) numunelerinin elektriksel direnç ölçüm sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Şekil 5.18’de ise sonuçlar grafiksel olarak gösterilmektedir.

Yapılan ölçümlere göre minimum elektriksel direnç ($56.43\text{m}\Omega$) 0.025 katkılı $\text{Ca}_{2.975}\text{Na}_{0.025}\text{Co}_4\text{O}_9$ numunesinden ölçülmüştür. Bu değerin üzerindeki katkı miktarlarında ($x=0.05$ ve $x=0.1$) elektriksel dirençte artış görülmesine rağmen katkılı numunelerin maksimum elektriksel direnci katkısız $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'a göre daha düşüktür.

Çizelge 5.1 : Na katkılı numunelerin elektriksel dirençleri.

Numune	Elektriksel Direnç ($\text{m}\Omega$)
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	90
$\text{Ca}_{2.99}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_4\text{O}_9$	62.5
$\text{Ca}_{2.975}\text{Na}_{0.025}\text{Co}_4\text{O}_9$	56.43
$\text{Ca}_{2.95}\text{Na}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$	60.27
$\text{Ca}_{2.9}\text{Na}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$	66



Şekil 5.18 : Na katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un elektriksel direnç sonuçları.

5.2.1.2 Ba Katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un elektriksel direnç sonuçları

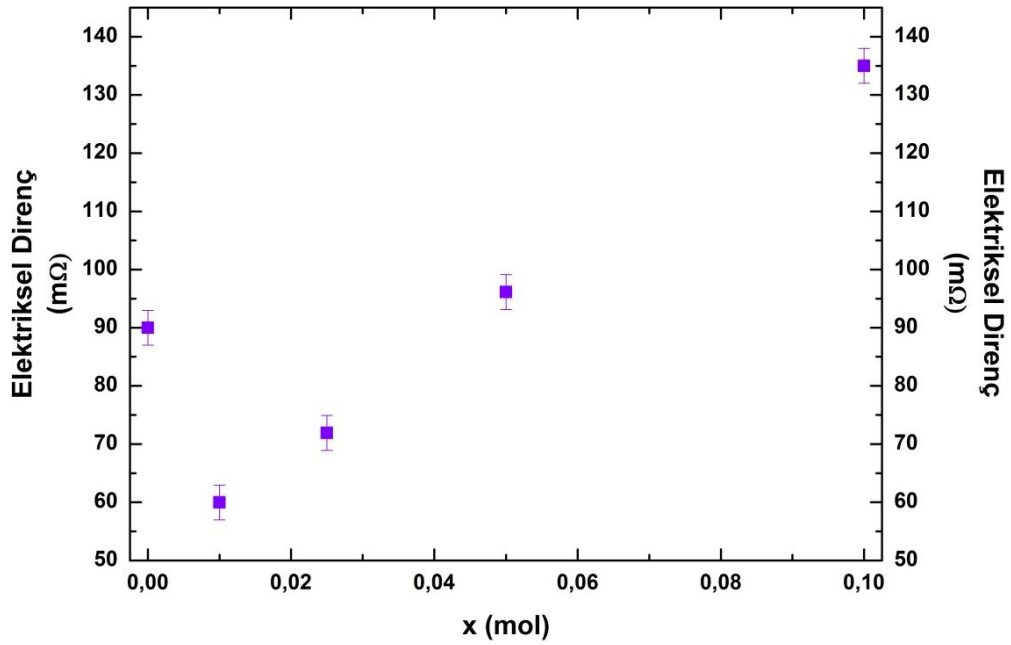
Dört nokta (prob) yöntemiyle ölçülen $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x=0.01, 0.025, 0.05, 0.1$) numunelerinin elektriksel direnç ölçüm sonuçları Çizelge 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.19'da ise sonuçlar grafiksel olarak gösterilmektedir.

Yapılan ölçümlere göre minimum elektriksel direnç ($59.97\text{m}\Omega$) 0.01 katkılı $\text{Ca}_{2.99}\text{Ba}_{0.01}\text{Co}_4\text{O}_9$ numunesinden ölçülmüştür. Bu değerin üzerindeki katkı

miktarlarında ($x=0.05$ ve $x=0.1$) elektriksel dirençte artış görülüp $x=0.1$ katkılı numunenin elektriksel direnci katkısızdan daha yüksek ölçülmüştür.

Çizelge 5.2 : Ba katkılı numunelerin elektriksel dirençleri.

Numune	Elektriksel Direnç ($m\Omega$)
$Ca_3Co_4O_9$	90
$Ca_{2.99}Ba_{0.01}Co_4O_9$	59.97
$Ca_{2.975}Ba_{0.025}Co_4O_9$	71.92
$Ca_{2.95}Ba_{0.05}Co_4O_9$	96.13
$Ca_{2.9}Ba_{0.1}Co_4O_9$	135



Şekil 5.19 : Ba katkılı $Ca_3Co_4O_9$ 'un elektriksel direnç sonuçları.

5.2.1.3 Sr katkılı $Ca_3Co_4O_9$ 'un elektriksel direnç sonuçları

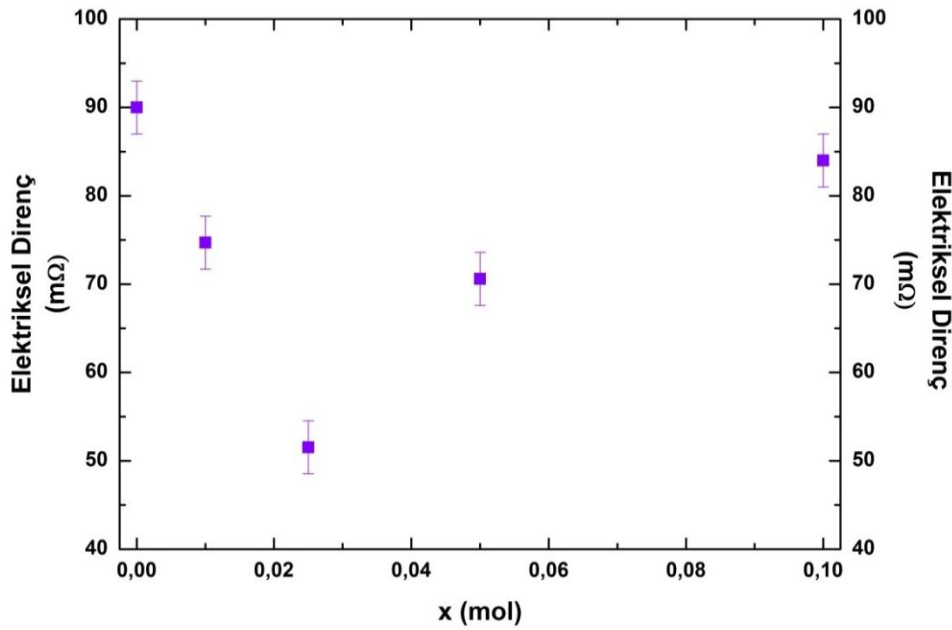
Dört nokta (prob) yöntemiyle ölçülen $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_9$ ($x=0.01, 0.025, 0.05, 0.1$) numunelerinin elektriksel direnç ölçüm sonuçları Çizelge 5.3'de verilmiştir. Şekil 5.20'de ise sonuçlar grafiksel olarak gösterilmektedir.

Yapılan ölçümlere göre minimum elektriksel direnç ($51.53m\Omega$) 0.025 katkılı $Ca_{2.975}Sr_{0.025}Co_4O_9$ numunesinden ölçülmüştür. Bu değerin üzerindeki katkı miktarlarında ($x=0.05$ ve $x=0.1$) elektriksel dirençte artış görülmesine rağmen

maksimum Sr katkılı numunelerin maksimum elektriksel direnç değeri katkısız $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'inkinden daha düşüktür.

Çizelge 5.3 : Sr katkılı numunelerin elektriksel dirençleri.

Numune	Elektriksel Direnç ($\text{m}\Omega$)
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	90
$\text{Ca}_{2.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Co}_4\text{O}_9$	74.7
$\text{Ca}_{2.975}\text{Sr}_{0.025}\text{Co}_4\text{O}_9$	51.53
$\text{Ca}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$	70.6
$\text{Ca}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$	84



Şekil 5.20 : Sr katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un elektriksel direnç sonuçları.

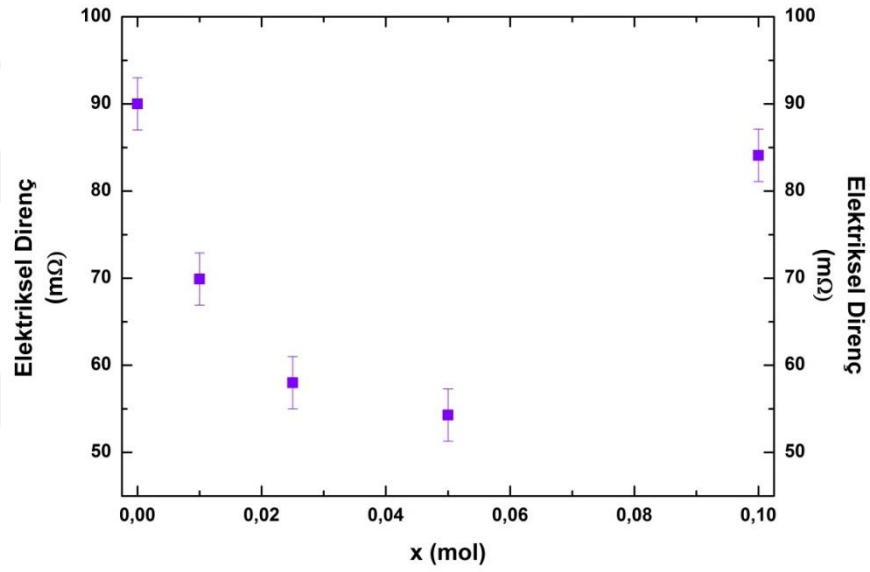
5.2.1.4 La katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un elektriksel direnç sonuçları

Dört nokta (prob) yöntemiyle ölçülen $\text{Ca}_{3-x}\text{La}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ ($x=0.01, 0.025, 0.05, 0.1$) numunelerinin elektriksel direnç ölçüm sonuçları Çizelge 5.4'te verilmiştir. Şekil 5.21'de ise sonuçlar grafiksel olarak gösterilmektedir. Yapılan ölçümlere göre minimum elektriksel direnç ($54.29\text{m}\Omega$) 0.05 katkılı $\text{Ca}_{2.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$ numunesinden ölçülmüştür. Bu değer üzerinde katkı miktarlarında ($x=0.1$) elektriksel dirençte artış görülmesine rağmen katkısız $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un elektriksel direncinden daha

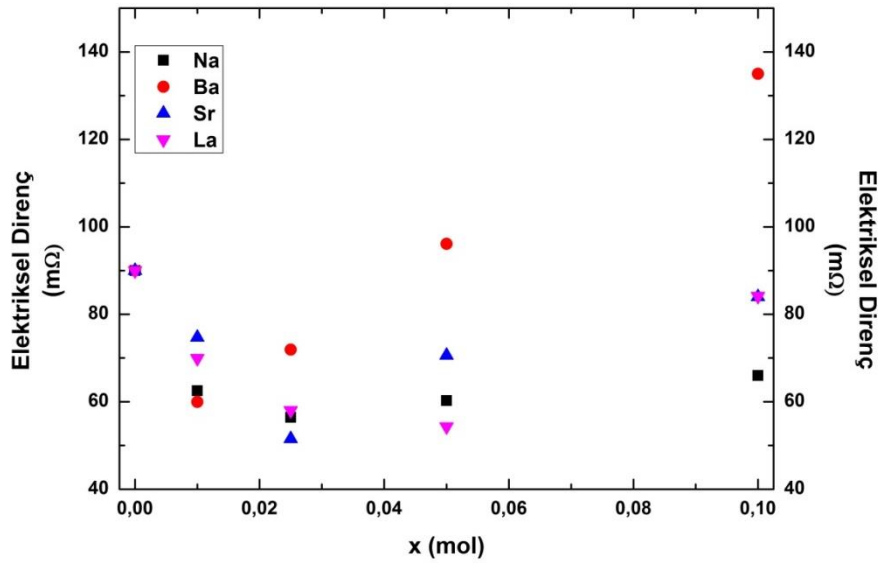
düşüktür. Tüm katkıların elektriksel direnç ölçüm sonuçları ise Şekil 5.22’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 : La katkılı numunelerin elektriksel dirençleri.

Numune	Elektriksel Direnç (mΩ)
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	90
$\text{Ca}_{2.99}\text{Ba}_{0.01}\text{Co}_4\text{O}_9$	69.9
$\text{Ca}_{2.975}\text{Ba}_{0.025}\text{Co}_4\text{O}_9$	58
$\text{Ca}_{2.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$	54.29
$\text{Ca}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$	84.1



Şekil 5.21 : La katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’un elektriksel direnç sonuçları.



Şekil 5.22 : Katkılı numunelerin elektriksel dirençleri.

5.2.2 Termal iletkenlik katsayısı sonuçları

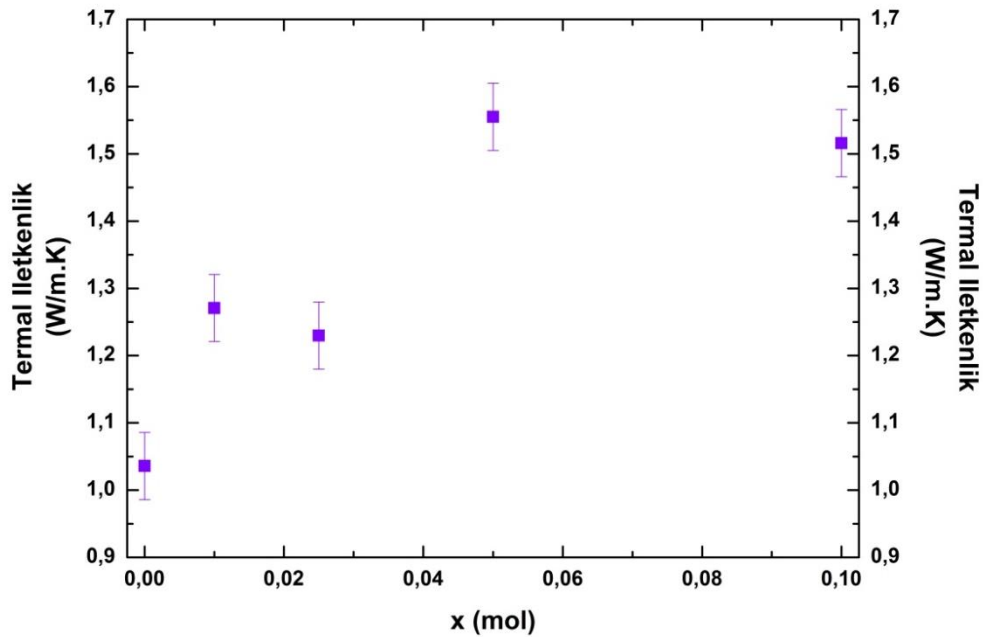
16 farklı bileşimde sentezlenen katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerinin termal iletkenlik katsayıları oda sıcaklığında lazer flaş yöntemiyle ölçülmüştür.

5.2.2.1 Na katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termal iletkenlik katsayısı sonuçları

Lazer flaş yöntemiyle termal iletkenliği ölçülen Na katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerinin ölçüm sonuçları Çizelge 5.5'te verilmiştir. Şekil 5.23'te ise sonuçlar grafiksel olarak gösterilmektedir. Yapılan ölçümlere göre Na katkısının termal iletkenlikte artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.5 : Na katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları.

Numune	Termal İletkenlik Katsayısı (W/m.K)
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	1.0358
$\text{Ca}_{2.99}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.2708
$\text{Ca}_{2.975}\text{Na}_{0.025}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.2298
$\text{Ca}_{2.95}\text{Na}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.5551
$\text{Ca}_{2.9}\text{Na}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.516



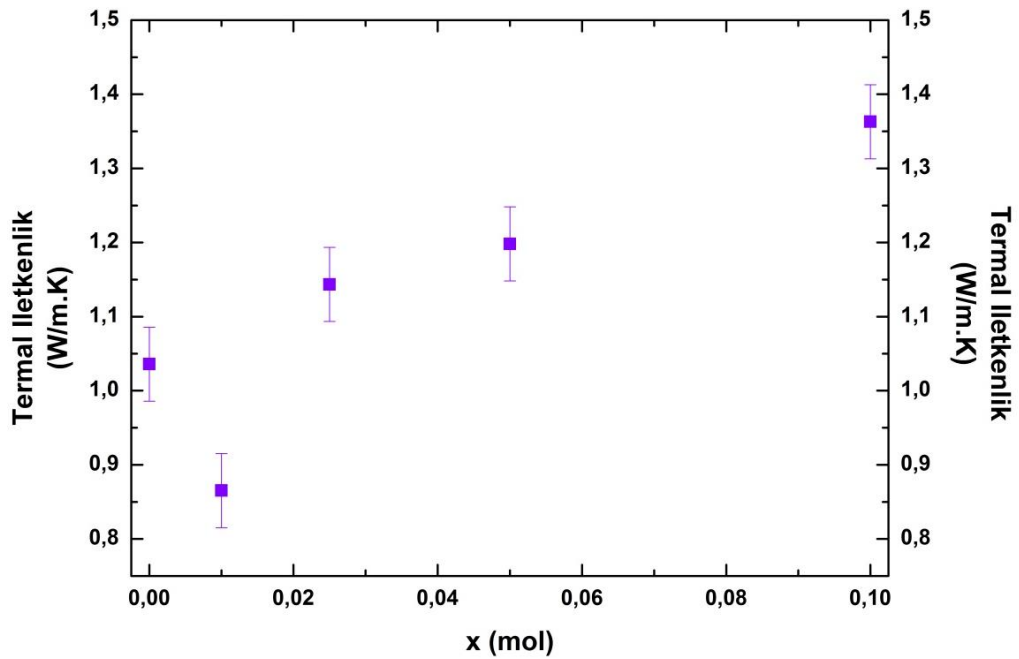
Şekil 5.23 : Na katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları.

5.2.2.2 Ba katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termal iletkenlik katsayısı sonuçları

Ba katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerinin ölçüm sonuçları Çizelge 5.6'da verilmiştir. Şekil 5.24'te ise sonuçlar grafiksel olarak gösterilmektedir. Yapılan ölçümlere göre Ba katkısının $x=0.01$ değerine kadar termal iletkenlik katsayısında düşüşe, bunun üzerindeki katkı değerlerinde ise artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.6 : Ba katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları.

Numune	Termal İletkenlik Katsayısı (W/m.K)
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	1.0358
$\text{Ca}_{2.99}\text{Ba}_{0.01}\text{Co}_4\text{O}_9$	0.8652
$\text{Ca}_{2.975}\text{Ba}_{0.025}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.1435
$\text{Ca}_{2.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.1982
$\text{Ca}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.3629



Şekil 5.24 : Ba katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları.

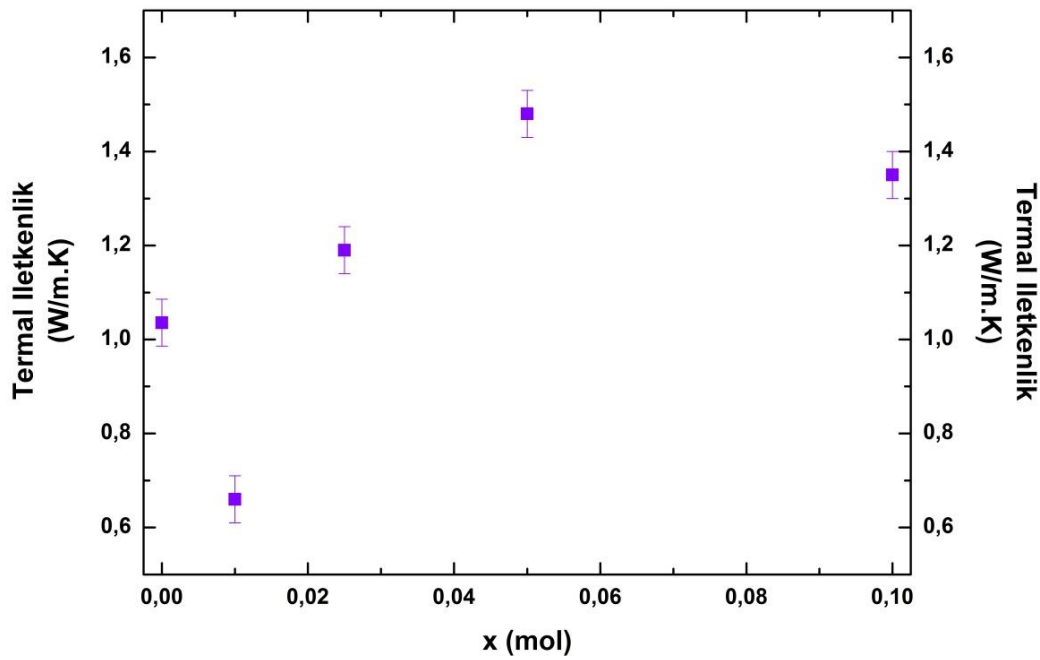
5.2.2.3 Sr katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termal iletkenlik katsayısı sonuçları

Sr katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerinin ölçüm sonuçları Çizelge 5.7'de verilmiştir. Şekil 5.25'te ise sonuçlar grafiksel olarak gösterilmiştir. Yapılan ölçümlere göre

x=0.01 miktarına kadar yapılan Sr katkıları termal iletkenlikte düşüşe neden olurken, bu değerin üzerindeki Sr katkıları termal iletkenlikte artışa neden olmaktadır.

Çizelge 5.7 : Sr katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları.

Numune	Termal İletkenlik Katsayısı (W/m.K)
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	1.0358
$\text{Ca}_{2.99}\text{Sr}_{0.01}\text{Co}_4\text{O}_9$	0.66
$\text{Ca}_{2.975}\text{Sr}_{0.025}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.19
$\text{Ca}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.48
$\text{Ca}_{2.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.35



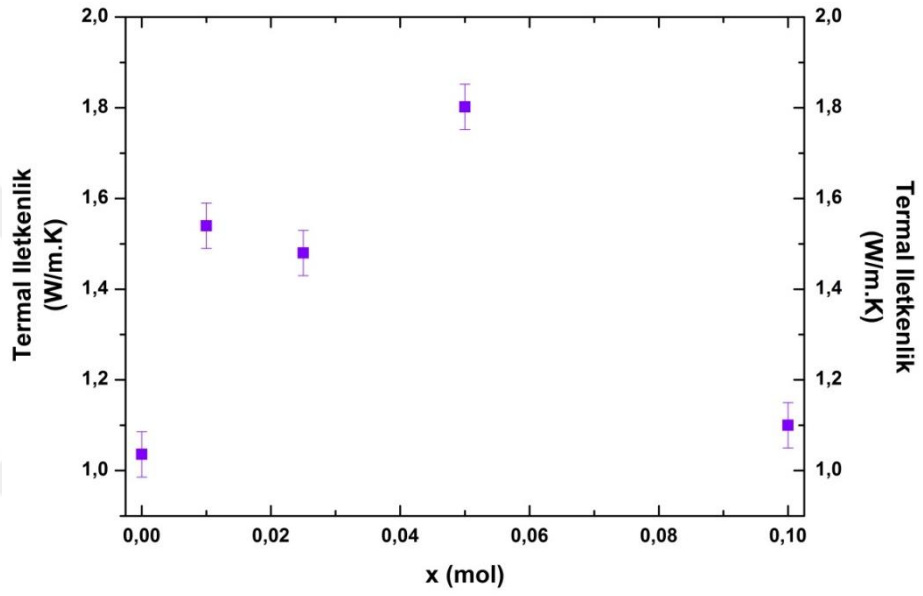
Şekil 5.25 : Sr katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları.

5.2.2.4 La katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un termal iletkenlik katsayısı sonuçları

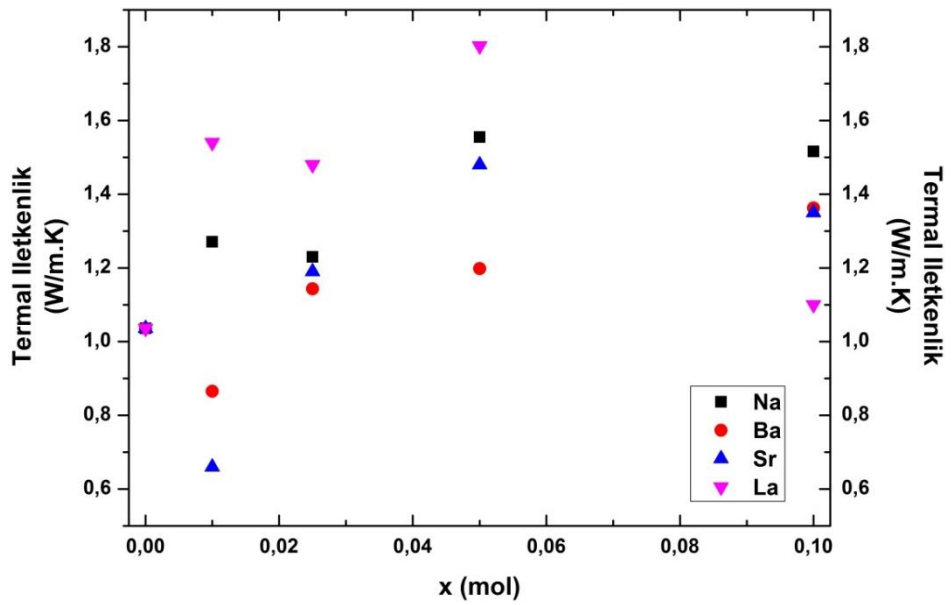
La katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerinin ölçüm sonuçları Çizelge 5.8'de verilmiştir. Şekil 5.26'da ise sonuçlar grafiksel olarak gösterilmiştir. Yapılan ölçümlere göre La katkılı tüm numunelerin termal iletkenlik katsayıları katkısızınkine göre daha yüksektir. Şekil 5.27'de tüm katkıların termal iletkenlik katsayısı ölçümleri birlikte verilmiştir.

Çizelge 5.8 : La katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları.

Numune	Termal İletkenlik Katsayısı (W/m.K)
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	1.0358
$\text{Ca}_{2.99}\text{La}_{0.01}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.54
$\text{Ca}_{2.975}\text{La}_{0.025}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.48
$\text{Ca}_{2.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.802
$\text{Ca}_{2.9}\text{La}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$	1.1



Şekil 5.26 : La katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları.



Şekil 5.27 : Katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayıları.



6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmanın ilk aşamasında literatürde ilk kez CaO-CoO-Na₂O ve CaO-CoO-BaO üçlü sistemlerinin 800°C sıcaklıktaki faz dengeleri incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Ca₃Co₄O₉ içerisindeki Na çözünürlüğü molce (Ca_{3-x}Na_xCo₄O₉) 0.3<x<0.75 aralığında, NaCoO₂ içerisindeki Ca çözünürlüğü ise molce (Na_{1-x}CoO₂) x>0.5 olarak tespit edilmiştir. Sentezlenen numunelerin XRD analizlerine göre Ca₃Co₂O₆ fazının 24 saat 800°C sıcaklıkta ısıtılmasına tabi tutularak termodinamik dengeye ulaşmadığı gözlemlenmiş, artan sıcaklık ve ısıtılma süresiyle termodinamik dengeye ulaşılmıştır.

Ca₃Co₄O₉ fazı içerisindeki Ba çözünürlüğü molce 0.15<x<0.1 (Ca_{3-x}Na_xCo₄O₉), BaCoO₃ fazı içerisindeki Ca çözünürlüğü ise molce x<1 (Ba_{1-x}Co_xO₃) olarak belirlenmiştir.

Literatürde daha önce deneysel olarak incelenen 850°C sıcaklıktaki CaO-CoO-SrO ve 885°C sıcaklıktaki CaO-CoO-La₂O₃ faz diyagramlarındaki değişimleri incelemek amacıyla sentezlenen numunelerin XRD paternlerine göre 800°C sıcaklıkta da fazların aynı kararlılık bölgelerine sahip olduğu ve çözünürlük sınırlarında bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir.

XRD sonuçlarına göre Ca₃Co₂O₆ fazının 600°C sıcaklık değerinin altında kararlı kalmadığı, CaO ve Ca₃Co₄O₉ fazlarına ayrıştığı tespit edilmiştir.

İncelenen faz diyagramlarının yanı sıra çalışma kapsamında sentezlenen (Ca_{3-x}X_x)Co₄O₉ (X= Na, Ba, Sr, La ve x=0.01, 0.025, 0.05, 0.1) numunelerinin termal iletkenlik katsayıları ve elektriksel dirençleri ölçülerek termoelektrik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Dört nokta (prob) yöntemiyle gerçekleştirilen elektriksel direnç ölçümlerine göre Na katkılı numuneler arasında en düşük elektriksel direnç x=0.025 katkılı numunede 56.43mΩ olarak ölçülmüştür.

Ba katkılı numuneler arasında en düşük elektriksel direnç x=0.01 katkılı numunede 59.97 mΩ olarak ölçülmüştür.

Sr katkılı numuneler arasında en düşük elektriksel direnç $x=0.25$ katkılı numunede $51.53 \text{ m}\Omega$ olarak ölçülmüştür.

La katkılı numuneler arasında en düşük elektriksel direnç $x=0.05$ katkılı numunede $54.29 \text{ m}\Omega$ olarak ölçülmüştür.

Elektriksel direnç ölçüm sonuçlarına göre tüm katkılar (Na, Ba, Sr, La) taşıyıcı konsantrasyon miktarını ve Co^{+3} - Co^{+4} geçişlerini artırarak elektriksel dirençte düşüşe neden olmuşlardır. En düşük elektriksel direnç molce $x=0.25$ Sr katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'da belirlenmiştir.

Lazer flaş yöntemiyle yapılan termal iletkenlik katsayısı ölçümlerine göre Na ve La katkıları $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ malzemesinin termal iletkenlik katsayısını artırıcı etki göstermektedir. Yapıya giren Na atomları Ca atomlarıyla yer değiştirerek toplam atom kütlelerinde ve kafes ayırıt uzunluklarında düşüşe neden olup, termal iletkenlik katsayısını artırıcı etki yapmıştır. Yapıya giren La atomlarının ise elektriksel direnç sonuçlarıyla paralellik göstererek, termal iletkenlikte de miktara göre aynı eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir.

Ba katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayı ölçümlerinde en düşük termal iletkenlik $x=0.01$ katkı değerinde 0.8652 W/m.K olarak belirlenmiştir.

Sr katkılı numunelerin termal iletkenlik katsayı ölçümlerinde en düşük termal iletkenlik $x=0.01$ katkı değerinde 0.66 W/m.K olarak belirlenmiştir.

Yapılan ölçümlere göre Ca atomlarının daha büyük atomik yarıçapa sahip Sr ve La atomlarıyla yer değiştirmesi termal iletkenlik katsayısında düşüşe neden olmuştur. Minimum termal iletkenlik katsayısı molce 0.01 Sr katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'da tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Sajid, M., Hassan, I., & Rahman, A.** (2017). An overview of cooling of thermoelectric devices. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 78, 15-22.
- [2] **Kunt, A.** (2016). İçten yanmalı motor atık ısılarının geri kazanımında termoelektrik jeneratörlerin kullanımı. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 3, 192-203.
- [3] **Wang, Y., Dai, C., & Wang, S.** (2013). Theoretical analysis of a thermoelectric generator using exhaust gas of vehicles as heat source. *Applied Energy*, 112, 1171-1180.
- [4] **He, W., Zhang, G., Zhang, X., Ji, J., Li, G., & Zhao, X.** (2015). Recent development and application of thermoelectric generator and cooler. *Applied Energy*, 143, 1-25.
- [5] **Cusack, N.** (1958). *The electrical and magnetic properties of solids*. New York, Wiley.
- [6] **Onaran, K.** (1986). *Malzemelerin Yapı ve Özellikleri*. İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.
- [7] **Hummel, R.** (1998). *Understanding materials science*. New York, Springer.
- [8] **Demirel, S.** (2013). Sb ve B Katkılı $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'un Termoelektrik Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek lisans tezi), İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [9] **Yıldız, Y.** (2010). Güneş Pili Termoelektrik Modüllü Ev Tipi Soğutucunun İmalatı ve Performansının Ölçülmesi (Yüksek lisans tezi), Karabük Üniversitesi, Karabük.
- [10] **Zhang, X., Zhao, L.** (2015). Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*, 92, (92-105).
- [11] **Sade, K.** (2017). Pr^{3+} Katkılı Kalsiyum Titanat Seramiklerin Kırmızı Fosforesans Özelliklerinin Geliştirilmesi (Yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [12] **Tervo, J., Manninen, A., Ilola, R., Hanninen, H.** (2009). *State-of-the-art of the thermoelectric materials processing*. Espoo: VTT
- [13] **Constantinescu, G., Rasekh, S., Torres, M., Bosque, P., Diez, J., Madre, M., & Sotelo, A.** (2015). Effect of Na doping on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric performance. *Ceramics International*, 41(9), 10897-10903.
- [14] **Misse, P., Berthebaud, D., Lebedev, O., Maignan, A., & Guilmeau, E.** (2015). Synthesis and Thermoelectric Properties in the 2D $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_3$ Trichalcogenides. *Materials*, 8(5), 2514-2522.

- [15] **McCarty, R.** (2012). Thermoelectric Power Generator Design for Maximum Power: It's All About ZT. *Journal of Electronic Materials*, 42(7), 1504-1508.
- [16] **Krumhansl, J.** (1959). *Thermal conductivity in semiconductors*. Ohio: Pergamon.
- [17] **Jain, A., & McGaughey, A.** (2014). Thermal conductivity of compound semiconductors: Interplay of mass density and acoustic-optical phonon frequency gap. *Journal of Applied Physics*, 116(7), 073503.
- [18] **Loeb, A.** (1954). Thermal Conductivity: VIII, A Theory of Thermal Conductivity of Porous Materials. *Journal Of The American Ceramic Society*, 37(2), 96-99.
- [19] **Li, S., Funahashi, R., Matsubara, I., Ueno, K., Sodeoka, S., & Yamada, H.** (2000). Synthesis and Thermoelectric Properties of the New Oxide Materials $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0.0 < x < 0.75$). *ChemInform*, 31(47).
- [20] **Nolas, G., Sharp, J.** (1962). *Thermoelectrics*. Dallas: Springer
- [21] **Zide, J., Vashaee, D., Bian, Z., Zeng, G., Bowers, J., Shakouri, A., & Gossard, A.** (2006). Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.19}\text{As}$ superlattices. *Physical Review B*, 74(20).
- [22] **Shi, X., Lu, N., Xu, G., Cao, J., Han, Z., & Yang, G.** (2017). An analytical Seebeck coefficient model for disordered organic semiconductors. *Physics Letters A*, 381(40), 3441-3444.
- [23] **Quoc, H.** (2012). Matériaux thermoélectriques du type $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma (Doktora tezi), Université de Grenoble, Grenoble.
- [24] **Zheng, J.** (2008). Recent advances on thermoelectric materials. *Frontiers Of Physics In China*, 3(3), 269-279.
- [25] **LeBlanc, S.** (2014). Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications. *Sustainable Materials And Technologies*, 1-2, 26-35.
- [26] **Barber, E.**, (2015). *Thermoelectric materials advances and applications*. Boca Raton, Pan Stanford Publishing.
- [27] **Tritt, T. M.** (2012). *Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications*. ChemInform, 43(10).
- [28] **Twaha, S., Zhu, J., Yan, Y., & Li, B.** (2016). A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 698-726.
- [29] **Sootsman, J. R., Chung, D. Y., & Kanatzidis, M. G.** (2009). New and Old Concepts in Thermoelectric Materials. *ChemInform*, 40(52).
- [30] **Tritt, T. M., & Subramanian, M. A.** (2006). Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. *MRS Bulletin*, 31(03), 188-198.

- [31] **Fleurial J.**, (1998). Design and Discovery of Highly Efficient Thermoelectric Materials. *California Institute of Technology*, 277-207.
- [32] **Ohta, H., Sugiura, K., & Koumoto, K.** (2008). Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: p-Type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-Type SrTiO_3 . *Inorganic Chemistry*, 47(19), 8429-8436.
- [33] **Sparks, T.**, (2012). Oxide Thermoelectrics The Role of Crystal Structure on Thermopower (Doktora tezi), Harvard University, Massachusetts.
- [34] **Yin, Y., Tudu, B., & Tiwari, A.** (2017). Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules. *Vacuum*, 146, 356-374.
- [35] **Lemal, S., Varignon, J., Bilc, D., & Ghosez, P.** (2017). Thermoelectric properties of layered calcium cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ from hybrid functional first-principles calculations. *Physical Review B*, 95(7).
- [36] **Chu, R., & Simons, R.** (1999). Application of thermoelectrics to cooling electronics: review and prospects. *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99*.
- [37] **Tiwari, P., Gupta, N., & Gupta, K.** (2013). Advanced Thermoelectric Materials in Electrical and Electronic Applications. *Advanced Materials Research*, 685, (161-165).
- [38] **Saidur, R., Rezaei, M., Muzammil, W., Hassan, M., Paria, S., & Hasanuzzaman, M.** (2012). Technologies to recover exhaust heat from internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5649-5659.
- [39] **Twaha, S., Zhu, J., Yan, Y., & Li, B.** (2016). A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 698-726.
- [40] **Champier, D.** (2017). Thermoelectric generators: A review of applications. *Energy Conversion And Management*, 140, 167-181.
- [41] **Woermann, E., & Muan, A.** (1970). Phase equilibria in the system CaO -cobalt oxide in air. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32(5), 1455-1459.
- [42] **Wong-Ng, W., Liu, G., Martin, J., Thomas, E. L., Lowhorn, N., & Kaduk, J. A.** (2010). Phase compatibility and thermoelectric properties of compounds in the Sr-Ca-Co-O system. *Journal of Applied Physics*, 107(3), 033508.
- [43] **Wong-Ng, W., Laws, W. J., & Yan, Y. G.** (2013). Phase diagram and crystal chemistry of the La-Ca-Co-O system. *Solid State Sciences*, 17, 107-110.
- [44] **Cherepanov, V. A., Gavrilova, L. Y., Barkhatova, L. Y., Voronin, V. I., Trifonova, M. V., & Bukhner, O. A.** (1998). Phase Equilibria in the La-Me-Co-O ($\text{Me} = \text{Ca, Sr, Ba}$) Systems. *Ionics*, 4(3), 309-315.

- [45] **Bittner, M., Helmich, L., Nietschke, F., Geppert, B., Oeckler, O., & Feldhoff, A.** (2017). Porous $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ with enhanced thermoelectric properties derived from Sol–Gel synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(13), 3909-3915.
- [46] **Constantinescu, G., Rasekh, S., Torres, M. A., Diez, J. C., Madre, M. A., & Sotelo, A.** (2013). Effect of Sr substitution for Ca on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 511-515.
- [47] **Delorme, F., Martin, C. F., Marudhachalam, P., Ovono, D. O., & Guzman, G.** (2011). Effect of Ca substitution by Sr on the thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2311-2315.
- [48] **Xu, G., Funahashi, R., Shikano, M., Pu, Q., & Liu, B.** (2002). High temperature transport properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ system. *Solid state communications*, 124(3), 73-76.
- [49] **Zhang, F., Qingmei, L. U., Tingxian, L. I., Zhang, X., Zhang, J., & Xiaoyan, S.** (2013). Preparation and thermoelectric transport properties of Ba-, La-and Ag-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ oxide materials. *Journal of Rare Earths*, 31(8), 778-783.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Anıl Demirkese
Doğum Tarihi ve Yeri : 18.08.1992 / İstanbul
E-posta : demirkese16@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği