SETSCI Conference Indexing System,
Volume 3 (2018), 1342-1354

ISAS 2018-Winter
2nd International Symposium on Innovative Approaches in Scientific Studies
November 30 – December 2, 2018, Samsun, Turkey

Yenilenebilir Enerji Kaynakları Arasında Yer Alan Termoelektrik ve p-tipi $Ca_3Co_4O_9$ Malzemelerin Enerji Kazanımı Yönünden İncelenmesi

Nihal Derin Coşkun[1] and Veli Uz[2]

[1]Ceramic and Glass/Faculty of fine arts, Ordu University, Ordu, Turkey
[2]Metalurgy and Material Engineering/Engineering Faculty, Kütahya Dumlupinar University, Kütahya, Turkey

*Corresponding author: nihalderincoskun@odu.edu.tr
+Speaker: nihalderincoskun@odu.edu.tr
Presentation/Paper Type: Oral Full Paper

Özet –2018 yılı verilerine göre 7,6 milyarı geçen dünya nüfusu her geçen gün artmaya devam etmekte ve bu artışla birlikte insanların ihtiyaçları da her geçen gün artmaktadır. Enerji ihtiyacı ise temel gereksinimlerin başında yer almaktadır. Enerji geçmişte ve gelecekte insan hayatında önemli bir yeri olan her geçen gün bağımlılığı artan vazgeçilmez bir unsur haline gelmektedir. İnsan yaşamı için enerji en temel ihtiyaçlardan biridir ve yaşamın her unsurunda gerekli elektrik üretiminde temel olmaktadır. Geçmişte elektriğin bulunmasıyla farklı kaynaklardan elektrik üretimi sınırlıyken bugün birçok alternatif enerji kaynakları elektrik üretiminde yer almaktadır. Kömür, doğalgaz ve su, enerji üretiminde kullanılırken bugün nükleer, güneş, rüzgâr, ısı, dalga, gel-git hareketleri gibi kaynaklardan enerji üretimi de artış göstermektedir. Fosil yakıtlar hem maliyet hem de çevreye verilen zararlar açısından değerlendirildiğinde yenilenebilir enerji kaynaklarının insan, çevre ve gelecekte yaşam alanlarımızın korunması yönüyle önemini anlamak mümkündür. Bu çalışmada bu kaynaklar ve bunun yanı sıra özellikle Dünya çapında çevreye atılan atıl ısının değerlendirilmesini sağlayan termoelektrik malzemeler üzerine yapılan araştırmalar incelenmiştir. Termoelektrik malzemelerin son yıllarda yüksek sıcaklıklarda verimliliği yüksek p-tipi ve n-tipi malzeme üretimi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Yüksek sıcaklık termoelektrik malzemelerden olan p-tipi $Ca_3Co_4O_9$ malzemelerin gelecek yıllarda ticarileştirilme ve kullanılma potansiyeli çok yüksektir. Termoelektrik malzemeler ısının olduğu her yerde kullanılabilmekte ve ileride fotovoltaik malzemelerden sonra en önemli enerji üreten malzemeler arasında yer alabileceği öngörülmektedir.

Anahtar kelimeler – Enerji, Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Termoelektrik, $Ca_3Co_4O_9$

Investigation of Thermoelectric and p-type $Ca_3Co_4O_9$ Materials Among Renewable Energy Sources

Abstract **–** According to the data of 2018, the world population, which exceeds 7.6 billion, is increasing day by day and with this increase people's needs are increasing day by day. Energy needs are at the top of the basic requirements. Energy has an important place in human life in the past and future. Energy is one of the most fundamental needs for human life and is essential in the production of electricity in every aspect of life. While electricity generation from various sources was limited by the presence of electricity in the past, today many alternative energy sources are involved in electricity generation.While coal, natural gas and water are used in energy production, energy production from sources such as nuclear, solar, wind, heat, wave, tidal movements is increasing. When the fossil fuels are evaluated in terms of both the cost and the damages to the environment, it is possible to understand the importance of renewable energy sources in terms of protection of human, environment and future life areas. In this study, these sources as well as researches on thermoelectric materials which provide evaluation of the inert heat thrown to the environment around the world have been investigated. In recent years, high-efficiency p-type and n-type material production of thermoelectric materials has been intensively studied. High temperature thermoelectric materials, p-type $Ca_3Co_4O_9$ materials are very high in commercialization and exploitation potential in the years to come. Thermoelectric materials can be used wherever there is heat and it is foreseen to be among the most important energy producing materials after photovoltaic materials.

Keywords – Energy, Renewable Energy Resources, Thermoelectric, $Ca_3Co_4O_9$

1.GİRİŞ

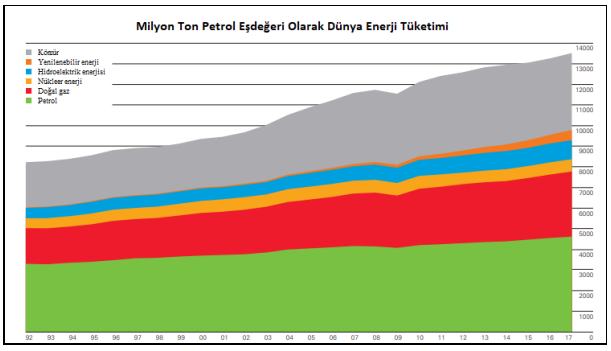
Dünyada enerji üretiminin %90 oranında ısı kullanılmasıyla üretilmesi ve dünya bazında üretilen ısının atıl olması nedeniyle yıllık ~163 TWh enerji tüketimi ve milyon dolarlarca kayıp yaşanmaktadır [1-2].

Her geçen gün artan enerji ihtiyacı elektrik üretiminde kullanılan kömür, petrol ve gaz gibi beraberinde büyük çevresel kirlilikler meydana getirmesine rağmen mecbur kalınan kaynaklarda tükenmeye sebep olmakta ve ucuz yenilenebilir enerji kaynakları arayışına girilmesine neden olmaktadır. Alternatif olarak kullanılabilecek enerji kaynakları incelendiğinde; güneş, rüzgâr ve ısı önümüzdeki yıllarda enerji elde edilecek kaynakların başında gelmektedir [3].

British petrol firmasının 2016 yılında enerji kullanımı üzerine yaptığı araştırmalar incelendiğinde petrol, kömür ve doğalgazın Dünya enerji üretiminin ~%86'sını oluştururken yenilenebilir enerjinin %2,8'lik bir oranla bu pastada çok küçük bir dilime sahip olduğunu göstermektedir [4-5].

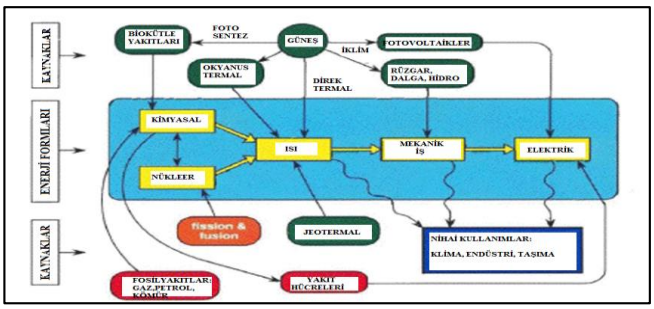
Enerjiyi kullanıldığı alanlar açısından inceleyecek olursak bunun daha çok ısı oluşumu ve bu ısının buhar basıncı etkisiyle mekanik enerjiye dönüşümü ve en fazla kullanılan enerji çeşidi olan elektrik üretiminin sağlanması şeklinde gerçekleştiği görülmektedir. Bu enerjinin doğada hazır şekilde pek çok kaynaktan sağlamak mümkündür. Isı enerji üretiminde kullanılmasının yanı sıra bu aşamalar arasında atık bir ürün olarak da karşımıza çıkmaktadır. Örneğin jeotermal kaynaklar ~200°C'lere kadar ısı sağlamaktadır. Gelişen teknoloji ise bu ısının enerjiye dönüşümüne her geçen gün olanak sağlamaktadır [6].

British Petrol Firması tarafından yapılan araştırmalara göre 2018 yılı için hazırlanan raporda enerji tüketiminin kullanılan kaynaklara göre dağılımı şekil 1.1'de verilmektedir [7].



Şekil 1.1. Milyon ton petrol eşdeğeri olarak Dünya'daki elektrik tüketiminin yıllara göre dağılımı [7]

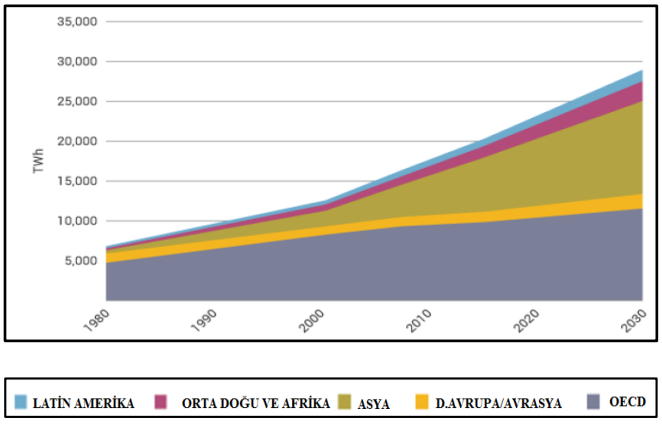
Bu kaynakların kullanım alanlarının tüketim alanlarıyla birlikte değerlendirilmesi yapılacak olursa şekil 1.2.'de ki şema ile ana hatlarıyla en fazla enerji kullanılan alanları görmek mümkündür.



Şekil 1.2. Dünyada kullanılan enerji kaynakları ve tüketim alanlarına göre dağılımı [3-6] .

Yenilenebilir enerji kaynakları tükenebilir kaynaklarla kıyaslanacak olursa tükenebilir kaynaklara oranla çevreye daha az zarar vermektedir. Geri dönüşümsüz olması ve bu alanda alternatif kaynakların çeşitliliği itibariyle yenilenebilir enerji devamlı gelişmekte ve enerji sektöründe aldığı pay büyümektedir. Önümüzdeki dönem çalışmaları ve elde edilen bilgi birikimi göstermektedir ki gelecekte yeni enerji kaynaklarına ulaşmada ve üretim teknolojilerini geliştirmede yapılacak çalışmalarla yenilenebilir enerji hayatımızda daha büyük bir yere sahip olacaktır.

Yaşam standartlarımızı arttıran ve günlük temel ihtiyaçlar içerisinde en önemli yere sahip olan elektrik OECD verilerine göre Dünyada yıllık ~20.000 TWh'lık elektrik tüketim değerlerine ulaşmıştır. Bu değerlerin 2030 yılında ~30.000 TWh'lara ulaşacağı ise yapılan araştırmalar sonucu ortaya konmaktadır. Genel bir ifadeyle ortaya konulan senaryolar ve yapılan hesaplamalar 2015-2040 döneminde Dünya çapında ~% 15-%53 arasında bir elektrik büyümesi değeri sunmaktadır. Şekil 1.3.'te Dünya genelinde bölge bölge değişen elektrik tüketim değerlerini görmek mümkündür [8].



Şekil 1.3. Dünya'daki elektrik tüketiminin yıllara göre dağılımı [3-8].

Bu çalışmaların devamında yapılan fizibilite çalışmaları 2050-2100 yıllarında Dünya'nın ortalama enerji tüketiminin artarak ~50-55 bin TWh değerlerine ulaşacağı, buna bağlı olarak yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmaların artması gerektiği öngörülmektedir. Kullanılan bu elektrik ve enerjinin çoğunluğu ısı olarak açığa çıkmakta ve araştırmalar sonucu yaklaşık olarak Dünya genelinde 8,7 MWh atığa çıkan ısı bulunduğu tahmin edilmektedir [9].

Bu atık ısı kullanılmayı bekleyen büyük bir potansiyele sahip geri dönüştürülmeyi bekleyen enerji kaynağı olarak değerlendirilmek üzere çalışmaları gerektirmektedir [10].

Son yıllarda üzerinde en çok çalışılan konulardan olan güneş ışığı enerjisinden elektrik üretimi ticari anlamda yer bulurken elektrik üretiminde atık ısının değerlendirmeleri üzerine yoğun çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalarda atık ısının geri dönüşümünü sağlayacak malzemelerin başında ise termoelektrik malzemeler gelmektedir. Ve büyük bir kullanım potansiyeli oluşturmaktadır.

Amerika'da çevreye atılan ısıl enerji üzerine Lawrence tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada; kullanılan enerjinin % 57,8'inin atıl ısıdan oluştuğu tespit edilmiştir. Ve devamında bu ısının büyük bir kısmının 40-200 °C arasında kaybedilen ısı olduğu görülmüştür. Fosil ve nükleer yakıtlar Dünya'da üretilen elektriğin %90'ını sağlamakta ve bunun üretimi ısı ile gerçekleşmektedir. Isı enerjisiyle üretilen elektriğin verimi incelendiğinde ~% 30-40'lık değerler hesaplanmıştır. Bu değer ~15 TW gücünde bir enerjinin atıl ısıyla çevreye verildiği gerçeğini göz önüne koymaktadır. Termoelektrik malzemeler bu ısı kayıplarını önlemede büyük önem arz etmektedir. Ayrıca en büyük dezavantajlarından biri verim olan fotovoltaiklere göre daha yüksek verim, kullanımda kolaylık, düşük amortisman ve bakım maliyetleriyle de dikkat çekmektedir. Bunun yanı sıra termoelektrik malzemeler daha küçük alan kaplaması itibariyle yanma sistemlerinin çok büyük maliyetler oluşturduğu yüksek sıcaklıkla çalışan ve ısıtma-soğutmanın birlikte kullanıldığı sanayilerde de değerlendirilme potansiyeliyle de avantaj sağlayan malzemelerdir [3-11-12].

Bir başka çalışmada ise; Dünya yıllık ~163 TWh enerji tüketimi ve çok büyük oranda maliyet kaybı yaşanmakta olduğunu göstermektedir [11]. Üretilen enerjinin %60'lara varan oranının ısı olarak yine çevreye atılmakta olduğunu gösteren araştırmalar bu atık ısının; fabrikalar, otomobiller ve endüstriyel alanlar ile bunlara ilave olarak CO2 emisyonu gibi emisyonların olduğu fosil yakıtların en çok kullanıldığı alanlarda oluşmaktadır [13-14-15] Termoelektrikler bu atık ısıyı elektrik enerjisine çevirerek pek çok alanda çevreyi koruma ve temiz enerji kazanımı sağlamada önemli bir yere sahiptir [16].

Periyodik tabloda birçok element ve bu elementlerle oluşturulan kristal yapılar foto voltaik etkiye sahip olmasına rağmen elektrik üretecek kapasiteye sahip olan yapılar olarak yarı iletken özelliğe sahip elementler öne çıkmaktadır. Termoelektrik malzemelerde verimlilik çalışmaları devam ederken ticari olarak büyük ölçekli denemelerde yapılmaya başlanmış ve fotovoltaik malzemelerden sonra enerji üretiminde önemli bir yer oluşturan ürünler haline gelmeye başlamıştır.

Termoelektrik malzemelerin çalışma alanının ısı enerjisi ve farklı malzemelerle beraber melez (hybrid) malzemeler oluşturabilmesiyle çok farklı alanlarda çalışmayı da kapsaması, farklı ve yeni kullanım alanlarını genişleterek fotovoltaik malzemelere alternatif olmakla kalmayıp ısıtma soğutma gibi daha fazla alanlarda çalışılabilme potansiyeliyle önemli olmaktadır [3].

Maliyetler açısından değerlendirildiğinde; 165 W'lık fotovoltaik panel güneşli günde her gün 0,6 kW/h elektrik üretirken, 25 W'lık termoelektrik güç istasyonu da hergün 0,6 kW/h elektrik üretilebilmekte ve bunu 24 saat kesintisiz olarak yapılabilmekte olduğu ortaya konmuştur. Her iki enerji üretim yöntemi karşılaştırıldığında termoelektrik malzemeler her kW/h için fotovoltaik malzemelerden daha düşük maliyette enerji üretmektedir. 150 W/h'lık enerji üretiminde olan termoelektrik malzemenin ürettiği enerjiyi, fotovoltaik malzeme 990 W'lık bir fotovoltaik paneliyle üretebilmektedir. 990 W'lık fotovoltaik sistemin maliyeti 5000 $ USA olurken, 150W'lık termoelektrik sistemin üretimi 500 $ USA gibi çok düşük maliyete sahiptir. Devamlı bir ısı kaynağı olduğunda termoelektrik malzeme 7 gün 24 saat ve 365 gün kesintisiz enerji üretebilmektedir. Ancak fotovoltaikler yeterli ışık olduğu sürece üretim yapabilmektedir. Bu avantajlarıyla termoelektrik malzemelerin gelecekte fotovoltaiklerden daha önemli hale geleceği de görülmektedir [17-18].

Isı kaynağı olarak kullanılabilecek ısı oluşumunun meydana geldiği birçok alan bulunmakta ve bugün atılan ısıyı elektrik enerjisine çevirmek amacıyla birçok tesiste kojeneratör sistemleri kullanılmaktadır. Termoelektrik atık ısı jeneratörleri düşük ısı kaynaklarının olduğu yerlere dahi yerleştirilerek termoelektrik modüllerle ısıyı kolaylıkla elektrik enerjisine çevirebilen sistemlerdir [19]. Bu nedenle ısıyı tekrar değerlendirmek amacıyla seramik sektörü ve diğer sektörlerde üretiminde yüksek ısı gereksinimi olan yerlerde rejeneratör sistemleri kullanılmaktadır. Bunların yerini gelecekte termoelektrik modüllerin alacağı ve gelecekte ısı olan her yerde bu modüllerin kullanılacağı görülmektedir.

2. TERMOELEKTRİK TEORİSİ VE TERMOELEKTRİK MALZEMELERİN TARİHSEL GELİŞİM SÜRECİ

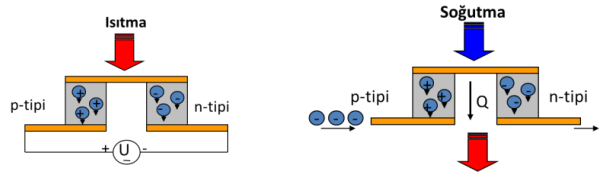
Termoelektrik malzemeler konusunda ilk çalışmalar 1921-1923 yılları arasında Seebeck tarafından Bi ve Ni gibi elementlerle başlamış ve Seebeck termoelektrik özelliklerine göre 35 metalin kullanılabilirliğini belirlemiş, bunların kullanım sıralamasını yapmıştır [20]. Seebeck elektromotor kuvveti olarak bilinen gerilimi hesaplayarak tanımlamalarını genişletmiştir. Termoelektrik etkinin açıklanmasında kendi adını alan Seebeck Etkisi ile elektrik üretiminin nasıl olacağını açıklamıştır. Buna göre, farklı homojen metal bir iletkene ısı uygulandığında iki uç arasında gerilim potansiyeli oluşur. Bu oluşan gerilim farkı Seebeck etkisi olarak bilinir. Kinetik enerjileri sıcaklık arttıkça iletkenin bir ucundaki soğuk kısımda bulunan elektronlar sıcak uçtakinden daha az ısıl enerjiye sahip duruma gelir. Bu durumda oluşan sıcaklık farkıyla iletken elektronlar sıcaktan soğuğa doğru hareket ederler. Seebeck elektromotor kuvveti olarak bilinen gerilim (V0) değerinin hesaplanmasında

$$V0 = \alpha \times (TH - TC)$$

formülü kullanılmaktadır. Burada α malzemelerinin arasındaki Seebeck katsayısı, TH ve TC sıcak ve soğuk bölgenin sıcaklıklarıdır. Seebeck elektromotor kuvvetinin birimidir [21]. Bu Seebeck katsayısı kullanılarak sıcaklığa bağlı termoelektrik malzemenin verimi boyutsuz bir değer olan Figure of Merit katsayısı (ZT) ile hesaplanmaktadır. ZT değerinin uygulamalarda birden büyük olması istenmektedir. Bu nedenlede termoelektrik malzemelerde Seebeck katsayısı ve elektrik iletkenliğinin yüksek fakat termal iletkenliğin düşük olmasıyla ZT=1 ve üzerinde değerlere ulaşmıştır.

Sonrasında Peltier'in çalışmalarıyla; p-n birleşimlerinin seri bağlanmasıyla TEC 'Termo elektrik soğutucu' modüller oluşturulmuştur. P-n tipi termoelektrik malzemelerde yapılan

çalışmalarda p-tipi termoelektrik malzemelerin ZT değeri 1.6 ya kadar, n-tipi malzemelerde ise 1.4 değerine ulaşılmıştır. Kullanılan sıcaklıklar 100-1000°C ler arasında olmuştur. Şekil 2.1.'de peltier ve Seebeck etkilerinin şematik gösterimini görebiliriz [22].



Seebeck Etkisi Peltier Etkisi

Şekil 2.1. Seebeck ve Peltier Etkisinin Oluşumu [22].

1950 yıllarında Thompson [23], Seebeck ve Peltier'in çalışmalarını ilerleterek elektrik akımı ve sıcaklık farkının tek parçalı iletken malzemeden geçerken ısıyı absorbe ettiğini veya yaydığını ortaya çıkarmıştır [24]. Her üç bilimsel teorininde gösterdiği sonuç belirli ısı kaynaklarının kullanılarak elektrik üretilebileceğidir. Bu üç çalışma termoelektrik çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. Seebeck çalışmalarında Zn, Sb içerikli mineraller ve PbS, Co gibi kalkojenik minerallerden oluşan bir sıralamayla çalışmış, daha sonra ZnSb, CdSb gibi elementler çalışmaları izlerken Sb_2Te_3, Bi_2Te_3, $Bi_{O.9}Sb_{O.1}$, SnTe, CuNi alaşımları ile PbTe üzerine çalışmalarla devam edilmiştir [25]. 1920-1970 yılları arasında termoelektrik malzemeler önemli teknojilerde ve sivil kullanımın yanında askeri alanda kullanımı amacıyla gerekli soğutma enerjileri üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Gelişen endüstri ile beraber sıfır derecenin altında soğutma gereksinimi, buzdolapları ve ısı makinalarında kullanılacak termoelektrik malzemeler üzerine yapılan çalışmalarla, bu malzemeler üzerinde çalışmaların yoğunlaşmasına ve laboratuvarlarda ZT>1 olan termoelektrik malzemelerin geliştirilmesi, kullanımı konularında önem kazanmıştır. 1960-1990 arası ZT'nin 1 civarında olan üretimler ticari çalışmalar için en iyi değerlerdi. Bu üretilen malzemeler $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_2$ $(Se_{1-y}Te_y)_3$ alaşımlarından oluşmaktadır. 1990'larda termoelektrik şirketlerin güç üretimi ve ısıtma uygulamalarında kullanım amaçlı yüksek performanslı ileri teknoloji malzemeler üzerinde araştırılmaların artmasına destek sağlaması bu alanda geliştirme çalışmalarının artışında büyük bir etki oluşturmuştur. İlk çalışmalarda ZT değeri ~1 düzeyinde bulunurken, 1980' lerde bu değerler 1.5' lere ulaşmıştır. ZT'nin 1 değerinin üzerinde olabileceği bulunduktan sonra bu değerin arttırılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Verimlilikte üretim sağlanırken yapılan çalışmalarda kazanılan tecrübeler ile Northwestern Üniversitesi'nde ZT= 2.2 düzeyinde ve ısı kaynağı 750-900 Kelvin'den (630-480°C) oda sıcaklığına kadar düşmüştür. Chen v.d yaptıkları çalışmada USA'da her yıl 3000TW atık ısı enerjisi oluştuğunu bununda 1,72 milyar varil petrole eşit olduğunu belirtmekte ve devasa rakamlara eşit olduğunu söylemektedir. Bu enerji dünüşümünün çözümününde termoelektrik malzemeler olduğunu belirtmiştir. 2012 itibariyle termoelektrik malzemelerde henüz ZT ≥ 3'e ulaşılamamıştır. En yüksek ZT değeri Pb, Te, Se, Bi, Sb, Ag element karışımları ile hazırlanan malzemelerde ~2,2'dir [31]. ZT>3 değerine ulaşılması durumunda çalışmalarda çok ileri bir aşamaya gelineceği ve istenilen ölçüde ısı dönüşümü yapılabileceği bununda çok büyük ölçeklerde uygulanabilme potansiyeli oluşturacağı düşünülmektedir [26-27].

1990'lı yıllardan itibaren termoelektrik malzemelere duyulan ilgiyle beraber yeni fikirler ortaya koyulmuştur. Mühendislik çalışmaları ZT değerlerini geliştirmek için umut vermiştir. Bu çalışmalar özellikle son zamanlarda nano teknoloji gelişimi sayesinde nanometre boyutlarında yapılan çalışmalarda artış göstermiştir [27]. Bu çalışmalardan bazıları başarılı, bazıları başarısız olsa bile tüm yapılanlar daha karmaşık termoelektrik malzeme sınıflarının ortaya çıkmasını sağlamıştır [28]. Dünya çapında artan nüfus ve sanayileşmeyle birlikte enerji ihtiyacı da artmaktadır ve bu artış alternatif enerji kaynaklarının ticari uygulamaları için çalışılmasını da sağlamıştır [29]. Bu doğrultuda dünyada yapılan çalışmalar daha düşük maliyetli ve çevre dostu özelliklere sahip termoelektrik malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır.

ZT değerinin yüksek olması malzemenin iyi termoelektrik özelliğe sahip olduğunu göstermemektedir. Yüksek ZT değerine sahip olan bir malzeme dar sıcaklık aralığında çalışmakta ise bu yüksek verim sağlamamaktadır. Bu nedenle üretilen termoelektrik malzemenin gerçek verimi aşağıda verilen formül kullanılarak tespit edilir [30].

$$\omega = \frac{1}{4}\frac{(T_h - T_c)^2}{L}PF$$

Formülde çıkış güç yoğunluğu (PF) ise malzeme ve homojen uçlarla bölünen sıcaklık farkının karesidir. PF=S2.σ. Ayrıca w=W/A bu denklemin çıkış noktasıdır ve çıkış gücünün (W) kesit alanına (A) oranını ifade eder. Bu denklemde birim alandaki güç PF'ye W'nin oranıdır [30].

3. TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLER AÇISINDAN MALZEMELER

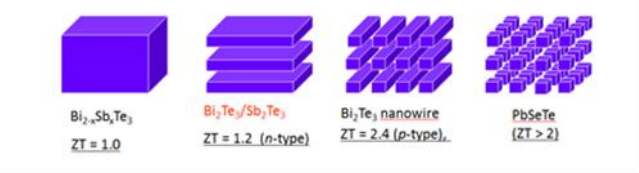
Metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar termoelektrik performansları açısından değerlendirildiğinde birbirinden farklı değerler gösterirler. Yalıtkanlar üzerine yapılan çalışmalar termoelektrik özelliklerinin iyi olmadığını göstermiştir. Yarıiletkenler ele alındığında ise sıcaklıkla Seebeck katsayısı ve termal iletkenlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Metaller termoelektrik özellikleri açısından değerlendirildiğinde ZT değerinin yarıiletkenlerden düşük yalıtkanlardan ise yüksek bir değere ulaşarak bu yalıtkanlar ve yarıiletkenler arası bir performans sergilediği ortaya koyulmuştur [31].

Bugün gelinen noktada en önemli termoelektrik malzemelerin üretiminde; Bi-kalkojenitler (Bi_2Te_3, Bi_2Se_3 gibi), kurşun telluritler (PbTe, Na-doplu $PbTe_{1-x}Se_x$ gibi), inorganik kloratlar ($A_xB_yC_{46-y}$ ve $A_xB_yC_{136-y}$ genel formüllerindeki elementler), 4. Grup magnezyum bileşimleri ($Mg_2B_{IV(BIV=Si,Ge,Sn)}$ bileşikleri), silisidler, sketterudit termoelektrikler $(Co,Ni,Fe)(P,Sb,As)_3$ formunda yapılar vb.), oksit termoelektrikler $((SrTiO_3)_n(SrO)_m$ gibi oksit bileşikleri, Na_xCoO_2 vb.), elektriksel iletken organik malzemeler, silikon-germanyum, fonksiyonel olarak derecelendirilmiş (kademeli) malzemeler, nano malzemeler termoelektrikte kullanılan grupları oluştururken, farklı kristal yapılarda ilk çalışmalara

göre yüksek ZT değerleriyle başarılı uygulamalarının olduğu ispatlanmıştır [32].

Termoelektriklerde ZT değeri boyut değişiminden etkilenmektedir. Bu boyut değişimine göre ZT değerlerindeki farklılıklar Şekil 3.1'de verilmiştir [20]. Yapının tek kristal, tabakalı, fiber veya kübik yapılarda olmasının verimlilikte önemli etkisi bulunmaktadır. En iyi ZT değeri fiber ve kübik şekilli küçük bloklardan oluşan yapılarda olmaktadır.

Malzemede tane boyutu arttıkça nüfuz edilen alan ve kristal yapıda etkileşimler artmaktadır. Elektron alıp veren yapısı nedeniyle değişen özelliklerinden faydalanılan yarıiletken mekanizmalarında malzemenin boyut değişimi iletkenlik, elektriksel özellikler, manyetik özellikler ve güç faktörü gibi mekanizmalara etki etmektedir. Dolayısıyla ZT değeri hesaplanırken kullanılan girdiler değiştiği için malzemenin verimi dolayısıyla ZT değeride değişim göstermektedir [13].



Şekil 3.1. Boyut değişimine göre değişen ZT değerleri [20].

4. TERMOELEKTRİKLERDE YARIİLETKENLERİN ÖNEMİ

Termoelektrik malzemelerde p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin daha verimli ve daha düşük sıcaklıklarda çalışılabileceğinin ortaya çıkması ile termoelektriklerde yarıiletkenler önemli bir yer bulmuştur. Günümüzde elektronik alanında kullanılan kendine has elektriksel özellikler gösteren yarıiletkenler elektronik devrelerin olduğu her yerde kullanım bulmaktadır [25].

Bu malzemeler bilgisayarlardan buzdolaplarına, elektronik devrelerden telefonlara kadar pek çok alanda kullanım imkânı sağlamaktadır. Malzemelerde sahip olması gerekli olan ana özellikler temelde elektriksel, mekanik ve fiziksel olarak kullanım yerine göre belirli aralıklarda bu özellikleri göstermelidir. Termoelektrik malzemelerde sahip olması beklenen ve enerjinin üretiminin temelini oluşturan elektriksel özelliklerdir [26].

Başka bir açıdan bakarsak termoelektrikte olayların meydana gelişi elektron teorisiyle açıklanabilmektedir. Bu da iki iletken malzemenin bir araya getirilmesi sırasında elektronların Fermi enerji seviyelerinin eşit olduğu noktaya kadar akışıyla oluşur. Fermi enerjisi yüksek olan malzemeden Fermi enerjisi düşük olan malzemeye bir akış vardır ve bu akışta Fermi enerjisi düşük olan malzeme diğer malzemeyle karşılaştırıldığında negatif yük aldığı kabul edilir.

Malzemeler birbiriyle bağlantı halinde olursa bu iki malzeme arasında bir kontak oluşur. Bu kontak sıcaklığın değişimiyle değişir. Yani malzemeye verilen artan ısı miktarları elektronların Fermi enerjisini aşmasını sağlar ve daha yüksek seviyelere uyarılmalarına neden olur. Sonuçta enerjisi yüksek pozitif yani Fermi enerji seviyesinin üstündeki malzemeden negatif bölgeye elektronların akışıyla bir akım oluşur. Enerjisi yüksek malzeme zamanla enerjisi azaldıkça da soğuma gösterir.

Elektriksel özellikler açısından malzemeleri kendi içerisinde sınıflandırıldığında özdirençlerine göre üç farklı gruba ayrılır. Özdirencin (ρ) 10^7 ohm.cm olması metallerde, 10^{-10} ile 10^{-20} ohm.cm aralığında yalıtkanlarda ve $\rho \geq 10^{10}$ ohm.cm değerlerini sağlayan yarıiletken malzemelerde olmak üzere üç ayrı grup altında toplanırlar. Metallerin özdirenci sıcaklıkla artarken iletkenlikleri düşmektedir. Ancak yarıiletkenlerde elektronların yoğunluğu sıcaklıkla artmaktadır. Bu davranış yarıiletkenlerin metallerden farklı davranış göstermelerine ve birçok farklı alanda kullanılmalarında önemli hale gelmelerine neden olmaktadır [25-33].

Özdirençle (ρ) elektriksel iletkenlik (σ) arasındaki ilişkiyi gösteren $\rho=1/\sigma$ formülü kullanılmaktadır.

Yarıiletkenler, metaller ve yalıtkanları özdirençlerindeki farklılıklarıyla değerlendirmek her zaman doğru olmamaktadır. Bunun nedeni ise yarıiletkenlerin farklı durumlar karşısında yalıtkanlara veya metallere benzer davranış göstermeleridir. Bu farklılıkların ise band teorileriyle çözümlemesi daha doğru sonuçlar vermektedir [34].

Kullanılan malzemeye bağlı olarak mekanik davranışların yanı sıra elektriksel özellikler yarıiletken tip yapılarda daha etkindir. Elektriksel özellikler çevresel faktörlerden etkilenmektedir. Bu sorunların giderilmesi ve istenilen malzemelerin üretilebilmesi ise periyodik tablodaki atomların elektronik yapılarının ayrıntılı olarak incelenerek yapılarındaki değişimlerinin göz önüne alınmasıyla mümkündür [33-35].

Malzemelerde elektriksel özellikler atomik boyuttaki oluşumları etkileyen elektron dizilimi ve bağ yapısı gibi etkilerle meydana gelen iletkenlik, yalıtkanlık ve yarı iletkenlik özelliklerdir. Elektronik sanayinin temelini oluşturan yarıiletkenler katkılı ve katkısız olarak iki gruba ayrılır. Katkısız yarı iletkenlik kavramı malzemenin ana yapısında bulunan bünyenin temelde sahip olduğu bir özelliktir. Katkısız yapılara atomik boyutta farklı katkılar yapılarak sağlanan ve iletkenlik özelliğinin artışına neden olabilen yapılar katkılı yarıiletken yapılardır [26].

Yarıiletkenler de çalışma prensibi valans bandında yer alan bir elektronun ısıl uyarılma veya farklı bir uyarılma enerjisi sonucu yasak band enerji aralığını aşarak geçmesiyle iletim bandına geçişiyle sağlanabilmektedir. Bunun sonucunda ise valans bandından çıkan bu elektronun yerinde bir delik (hol) oluşur. Çıkan elektronun oluşturduğu boşluk ve karşıdaki elektronun yoğunlukları aynıdır. Bu olay yarıiletkenlerde has yarıiletkenlik olarak adlandırılır. İletim bandında bulunan bu elektronun yoğunluğu (n) ve valans bandında oluşan boşluk yoğunluğu (p) birbirine eşit olduğu gibi çarpımlarıda sabittir. Bu ifade 'mass-action' yasası olarak tanımlanır ve

$$n = p$$

$$n.p = ni^2.(T)$$

Eşitliği ile formüle edilir. Burada ni, has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğudur. Bu ifadede yer alan taşıyıcı yoğunluğu, elektron ve holün etkin kütlelerine, yasak enerji aralığına ve

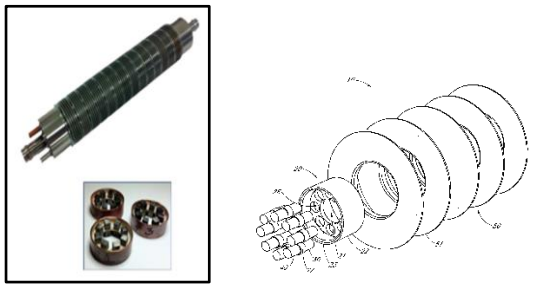
sıcaklığa bağlı olarak değişebilmektedir. Bir yarıiletken için etkin kütleler ve yasak enerji aralığı neredeyse sabit olarak kabul edildiği zaman taşıyıcı yoğunluğu ni (T) sadece sıcaklığa bağlı olarak değerlendirilir. Elektron ve hol etkin kütlelerinin eşit olduğu durumda Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının ortasında yer almaktadır. Ancak etkin kütlelerin farklı olduğu durumda bir banda doğru kayma gösterir [35]. Dolayısıyla sıcaklık artışıyla elektronlar gerekli termal enerjiyi alır ve yarıiletken malzeme atomlarından ayrılarak iletkenlik bandına geçer ve serbest olarak hareket edebilir hale gelirler

5. TERMOELEKTRİKLERİN UYGULAMA ALANLARI

Sıcak su ve buhar içeren termal kaynaklarda ülkemizde de pek çok bölgede atıl durumda doğal bir ısı kaynağı olarak bulunmaktadır. Termal kaynakların ısısı bugün birçok yerde ısıtma amaçlı olarak kullanılmakta, enerji tasarrufu sağlamaktadır. Isının daha yüksek katma değere sahip elektrik enerjisine çevrilmesi için termoelektrik malzemenin kullanımı mümkün olduğu takdirde üretim verimi arttırılması ve termoelektrik elektrik üretim prosesinden geçen ısının diğer kullanım alanlarında ısınma amaçlı kullanılması ile ülkemizdeki termal kaynakların değerlendirilmesiyle ekonomiye büyük katkısı olabilecektir.

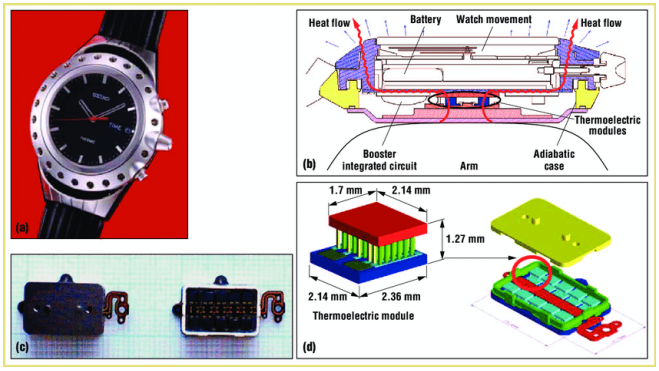
Bu alanda kullanılması amacıyla Termal kaynaklardan ısıyı kullanarak enerji üretilmesi üzerine Gentherm firmasının ürettiği silindirik şekilli termoelektrik jeneratör Şekil 5.1'de verilmiştir.

Termoelektrik malzemelerle yapılan çalışmalarda daha düşük ısı farkları ile oluşan potansiyel fark ile elektrik üretimi temel esas olmakta ve en küçük ısı farklılığında dahi elektrik üretebilmesi amacıyla çalışmalar devam etmektedir. Bu düşük potansiyel fark ile elektrik üretilebilmesi durumunda (ki bu gelecekte mümkün görülmekte) termal kaynakların yanında çok düşük ısı farklılığı ile enerji üretimi mümkün olabilecektir.



Şekil 5.1. Gentherm firması tarafından yapılan silindirik termoelektrik jeneratör ve çizimi [36-37].

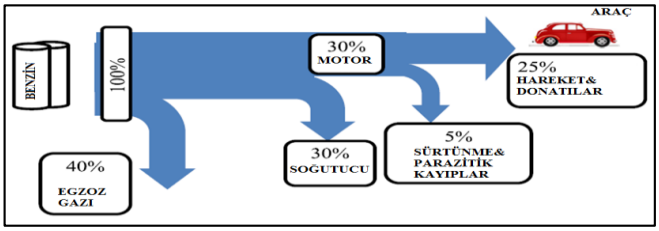
Seiko firmasının ürettiği Şekil 5.2'de verilen saatte termoelektrik enerji kaynağı kullanarak insan vücut ısı farklılığı ile kendi enerjisini üretmekte ve ΔT sıcaklık farkı bir derece olduğu belirtilmektedir. Firmanın 1998 yılında yapmış olduğu ve sadece 500 adet üretilen saat 1000 adet seri bağlı (BiTe) hücrelerden oluşmaktadır. Hücreler bir derecelik sıcaklık farkında 0,2 V üretmektedir. Her bir hücre çubuk şekilli olmakla beraber (80x600µm) iki silisyum altlık arasında yerleştirilen sandviç yapıdadır. Bu da termoelektriklerin hangi noktalara geldiğini gösteren bir örnek olmaktadır [38].



Şekil 5.2. Seiko firmasının ürettiği termoelektrik enerji kaynağı kullanarak insan vücut ısı farklılığı ile kendi enerjisini üreten saat [38].

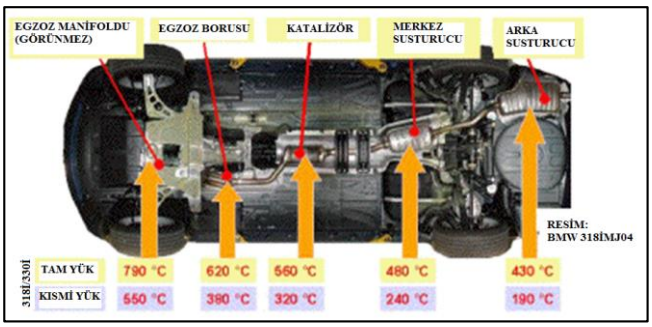
Bugün otomobillerde elektrikli araçların üretiminin başlaması ile depolanabilir enerji önemli hale gelmektedir. Araçlarda kendi elektriğini üreterek depolayabilme özelliği ile şarj edilme süresinin azaltılması amacıyla araç hareket halinde iken meydana gelen sürtünme ile oluşan etkinin elektriğe çevrilmesi, ısınan aksamlarındaki ısının kullanılarak elektriğe çevrilmesi, frenleme sistemlerinde oluşan basınç ile enerji kazanım sistemi gibi birçok elektrik üretebilme potansiyelinin kullanılabilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Buda gelecekte araçların kendi elektriğini hareket halinde iken üretmesine ve şarj etmek için gereken süreninde azalmasına ve daha uzun mesafeye elektrikli çalışan araçların gidebilmesine imkân sağlayacaktır.

Gregory P. Meisner, Haziran 2011'de bir otomobil sisteminde kaybedilen ısının oransal dağılımını gösteren şemayı oluşturmuş ve bu çalışma Şekil 5.3'te verilmiştir. Termoelektrik malzemeler kullanılarak ortaya çıkan atık ısının elektrik enerjisine çevrimi yapıldığında otomobilde yeralan ve elektrikle çalışan pek çok sistemin işleyişinde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Bu çalışmayla büyük bir tasarruf sağlanacağı belirlenmiştir Meisner'e göre, bir otomobilde yakıtın yanmasıyla oluşturulan mekanik enerjiye çevrimi dışında kullanılan enerji ve kaybedilen ısının % 40'ı ekzostan, % 30'u soğutmadan ve 30 motordan olmaktadır. Motorda kaybedilen enerjinin; % 5'i sürtünmede, % 25'i hareket sırasında harcanmaktadır [39].



Şekil 5.3. General Motor firmasının yaptığı çalışmalarla tespiti sonucu otomobillerde kullanılan enerjinin kayıp edilen bölgelere göre dağılım şeması [39-40].

General Motor ve BMW Firmaları otomobillerde termoelektrik jeneratör kullanımı üzerine çalışmalar yapmaktadırlar. BMW firması otomobillerinde açığa çıkan ısının ölçümlerini yapmış ve bölgeye göre sıcaklıkları belirlemiştir. Otomobilde ortaya çıkan ısının sıcaklık olarak dağılımı Şekil 5.4'te verilmiştir.



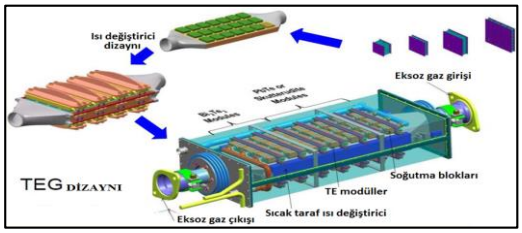
Şekil 5.4. BMW 318i MJ 04 marka araçta açığa sıkan ısının bölgelere göre değerleri [41].

Farklı bölgelerin ısı dağılımları belirlenerek otomobile uygun tasarımda termoelektrik jeneratör üretilmiştir. BMW marka araçta kullanılan termoelektriklerin yerleştirilme bölgesi Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5. BMW marka araçta termoelektriklerin yerleştirilme bölgesi [42].

General Motor Firması otomobilin alt kısmına yerleştirilebilecek şekilde tasarladığı termoelektrik jeneratörün iç görünümü Şekil 5.6'da verilmiştir. Termoelektrik jeneratörde p-tipi ve n-tipi bağlantılar birbirini takip eden şekilde montajlanmıştır. Aracın herhangi bir engel veya çukura girmesiyle oluşan sarsıntıyla termoelektrik jeneratörün zarar görmemesi için sağlam bağlantılar yapılmış ve destekli olarak araca bağlanmıştır.



Şekil 5.6. General Motor'un ürettiği termoelektrik jeneratörün iç görünümü [42].

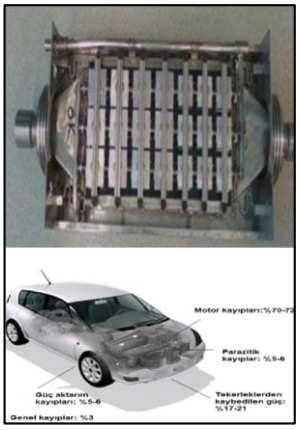
General Motor firması dışımda BMW firması da çalışmalar yapmaktadır. BMW firmasının ürettiği termoelektrik jeneratörün General Motor ürününden farkı ise tasarımda ortaya çıkmaktadır. BMW firması termoelektrik jeneratör içerisinde silindir şeklinde p-tipi ve n-tipi bağlantısı yaparak daha küçük bir alan kaplayan termoelektrik jeneratör üretimini tercih etmiştir.

Otomotiv sektöründe termoelektrik jeneratörlerin kullanıldığı diğer bir alan ise ısıtma ve soğutmalı koltuklardır. Bu termoelektrik jeneratör içeren koltuğun görünümü Şekil 5.7'de verilmiştir. Amerigon Incorporated şirketi 2009 yılında Jaguar XF Mid-Size Sports Sedans marka araç için bu çalışmayı uygulamıştır. Bu koltuklarda Peltier ve Thomson etkisi temeli kullanılarak termoelektrik jeneratör içinden elektrik akımı geçtiğinde elektronların ısıyı sıcak bölgeden soğuk bölgeye taşımakta veya ters akım verildiğinde soğuk bölgeden sıcak bölgeye hareket ederek her iki türde ısıtma ve soğutma yapabilmektedir [43].



Şekil 5.7. Amerigon Incorporated şirketinin ürettiği termoelektrik jeneratör içeren koltuk [44].

Michigan Üniversitesi ve Generals Motors (GM)'un ortak çalıştığı projede termoelektrik modül eksoz çıkışına yerleştirilerek dışarı atılan ısının enerjiye çevrimi çalışması termoelektrik jeneratör Şekil 5.8'de verilmiştir. Bu sistemle atık ısının geri dönüşümü sağlanarak otomobilin elektrikle çalışan kısımlarına enerji sağlayabilmektedir. Bu çalışmada da görüldüğü gibi; termoelektrik malzemelere ihtiyaç duyulan sektörlerin başında otomotiv sektörü de gelmektedir.



Şekil 5.8. GM firmasının ve BMW firmasının yaptığı termoelektrik jeneratör ve araçta kaybedilen ısı yüzdeleri [20-45].

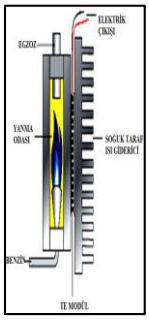
Geleneksel enerji üretiminde mekanik güç oluşturmak amacıyla buhar basıncı, rüzgâr gücü kullanılarak elektrik üretimini sağlayan motorların dönme düzenekleri; bir çekirdekle ayrılmış biri sabit (dış çeper) diğeri hareketli silindirel (iç çeper, rotor), eş eksenli, iki ferro manyetik malzemeden oluşur. Bu motorlar elektriği güçlü bir şekilde dönme hareketine çevirirler. Güçlü dönme yaratmak için sadece mıknatıslardan yararlanır. Motor hiçbir mekanik aksam olmadan iki ana parça; sabit bobin ve rotorla bu işlemi yapar. Dış çeperdeki bobin iki hareketle rotoru döndürür. Önce sabit bobin rotorun içinde parçalar birbirine değmeden elektrik akımı üretir ve bobin hiçbir yere değmeden dönme eğilimi gösterir. Bobinin iç kısmındaki bakır tellerden elektrik geçince bakır teller üzerinde oluşan manyetik alanla bobin mıknatıs davranışı gösterir. Rotor içinde p ve n tipi olarak yerleştirilen her dilimde manyetik alan etkisiyle mıknatıs gibi döner ve rotor çubuklarındaki akım mıknatısla farklı yöne hareket eder. Bu hareketle sistemi çalıştırır. Ortalama saniyede 30, dakika da 1800 devir gibi bir dönme meydana getirir. Bu motorlar pek çok sanayi alanında kullanılır. Bu motorlar elektriği kullanarak; testereleri, taşıma bantlarını, pompaları çalıştıran

dönme gücüne çevirir [46]. Bu motorların görünümü Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9. Elektriği güçlü dönme hareketine çeviren motor görüntüsü [46].

Elektrik akımı ile dönme hareketi oluşturan bu motorlarda (DC Tip Motorlar) rotor tersine döndürüldüğünde ise rotorun oluşturduğu manyetik alanla bobin üzerinde elektronların hareketi sağlanarak elektrik akımı oluşturulabilmektedir. Bu temelde hidroelektrik santrali, kömürle, gazla ve nükleer yakıtla çalışan santraller, rüzgâr, dalga, gel-git hareketli santraller de elektrik üretmek için dönme hareketi sağlanarak mekanik hareketle elektrik enerjisi üretilir. Jeneratörde dönme hareketinin sağlanmasında suyun potansiyel enerjisi, rüzgâr ve dalgaların jeneratör kanatlarına çarparak dönme sağlaması diğer yakıtla ısı oluşturularak suyun buhar basıncının kullanılmasıyla dönme hareketi oluşturulmaktadır. Şekil 5.10'da bir taraftan ısı propan yakıtla çalışan yakma bölümünde elde edilirken, yakılan yakıtın atılmasında eksoz bölümü, diğer tarafında ise soğuk kısım bulunur. Bu şemada görüldüğü gibi termoelektrik modül sıcak ve soğuk bölge arasına yerleştirilmiştir. Son aşamada ise elektrik çıkışı termoelektrik modülden alınır.



Şekil 5.10. Jeneratör iç kesiti [47]

Elektrik üretimini sağlayan bu santrallerde çevrim sağlanarak oluşturulan enerjinin yerini artık güneşten gelen ışık dalgalarının enerjisinin kullanımını esas alan fotovoltaik malzemeler, ısı kaynağını kullanan termoelektrik, basınç etkisini kullanan piezo elektrik malzemeler almaktadır. Araştırmalarla bu malzemelerin elektrik üretim değeri ve verimliliği her geçen gün artmakta ve gelecekte önemli bir pazar haline gelme potansiyeli oluşturmaktadır. Özellikle termoelektrik jeneratör malzemelerin atık enerjinin geri dönüşümünde kullanılabilecek olması bu malzemelere ilginin artmasını sağlamaktadır.

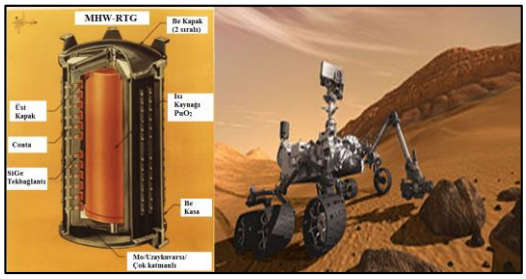
Gelecekte termoelektrik malzemelerin diğer kullanılacağı alan ise tekstil alanındadır. Termoelektrik sisteminin hem otomobillerde enerji üretme de hem de doğrudan koltuk kumaşının altına esnek özellikte çok ince film halinde yerleştirilerek ısıtma-soğutma yapabilme yeteneğinin olduğu koltuklar tasarlanmaktadır. Termoelektrik malzemenin flexible esnek ve çok ince film halinde üretimi sayesinde askeri elbiselerde ısıtma ve soğutma amaçlı kullanımı yani klimalı elbiselerin üretimi çalışmaları da devam etmektedir. Üretilen TEG (Thermoelectric Generator) giysisi Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11. TEG giysisi [48-49]

Uzay araştırmalarında özellikle Mars'tan öte gezegenlerde güneş ışığı fotovoltaik panelleri için çok zayıftır. Bunun yerine ilk çalışmalarda Pu_{238} kullanılarak oluşturulan ısı kaynağından termoelektrikler kullanılarak elektrik dönüşümü sağlanmıştır. Bu üretilen Radyoizotop Termoelektrik Jeneratörler NASA tarafından Apollo, Pioneer, Viking, Voyager, Galileo ve Cassini gibi çeşitli misyonlarda görev alan araçlarda kullanılmıştır.

Voyager'in güç kaynakları çalışmaya başlamasından bugüne kadar 35 yıl geçmesine rağmen hiçbir parçası değiştirilmeden hala uzay çalışmalarında bilimsel keşiflere devam etmesini sağlamaktadır. Voyager'de kullanılan RTG görünümü ve Curiosity'e ait görüntü Şekil 5.12'de verilmiştir. Curiosity Mars'ta çok işlevli RTG termoelektrikler (MMRTG) kullanılarak çalışılan ilk keşif robotudur [50].

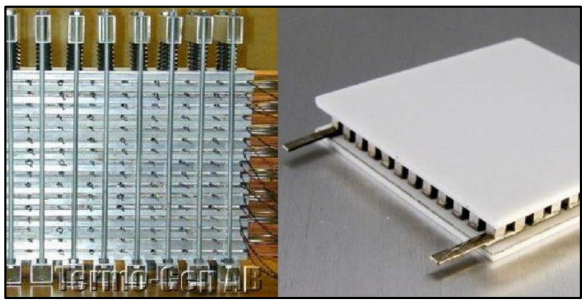


Şekil 5.12. Voyager 1 ve 2'de kullanılan uzay aracında kullanılan radyoizotop termoelektrik jenaratör (RTG) ve Curiosity'e ait görüntü [51].

Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda termoelektrik malzemelerin kullanımının büyük katma değer sağlayabilen ürünler haline geldiği ve gelecekte daha farklı birçok alanda kullanım potansiyeli oluşturacağı görülmektedir. Bunun yanı sıra son yıllarda melez (hybrid) çok işlevli malzemeler üzerine de yoğun çalışılmalar yapılmaktadır. Fotovoltaik malzemeler güneşten gelen ışıkla fotoelektrik uyarılmayla (UV ve IR arası dalga boylarında) çalışmaktadır. Ancak bu sistemlerde güneşten gelen λ=700 nm üzeri boyutlu IR dalgalarının fotovoltaik malzemeyi ısıtması nedeniyle verim azalmaktadır. Bu nedenle fotovoltaik verimin arttırılması ve IR dalgalarının emilerek ısınmayı önlemek amacıyla melez (hibrid) olarak termo-voltaik malzeme geliştirilmesi çalışmaları yapılmaktadır. Termoelektrik malzemelerin uzay çalışmalarında 200.000 saatten fazla devamlı çalışma verimiyle; kullanım alanları gittikçe genişleyen malzemeler olarak gelecekte önemli potansiyele sahiptir. Bununla beraber

diğer alternatif enerji üreten malzemelere de destek olarak kullanımı TEG'lerin değerini arttırmaktadır.

Ticari olarak ençok kullanılan termoelektrik malzemeler bugün Peltier Soğutucu olarak bizmut ve tellürit kullanılarak üretilmektedir. Bu modüllerin 3-4 mm kalınlıkta ve 40/40'tan 65/65 mm'ye kadar değişen ebatlarındaki ürünleri Şekil 5.13'te verilmiştir. Bu modüller de iç kısımda p-tipi ve n-tipi yarıiletken yerleştirilmiş ve üst ile alt kısım dielektrik Al_2O_3 plaka ile kapatılmıştır. Isı alttan üste doğru hareket ederken elektronlar yatay yönde hareket ederek elektrik akımını oluşturmaktadır.



Şekil 5.13. 20 Wattlık termoelektrik modül (Peltier Soğutucusu) [52]

6. TERMOELEKTRİK MALZEMELERİN GELİŞİMİ, OKSİT ESASLI TERMOELEKTRİK MALZEMELER ve $Ca_3Co_4O_9$ YAPILARI

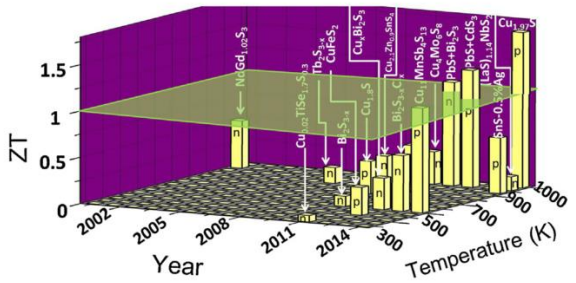
Literatürde termoelektrikler üzerine yapılan çalışmalar içerisinde en yüksek ZT değerlerine sahip termoelektrik malzemeler; insan sağlığına zararlı olan bizmut ve tellürit gibi elementlerle üretilmektedir. Ancak bunun aksine oksit esaslı malzemelerin insan sağlığı üzerinde çok etkisi olmaması bu malzemelere bir avantaj sağlamaktadır.

Tellurit, Sb, Ge ve toprak alkalilerle katkılanan bileşikleri temel alan termoelektrik malzemeler yüksek sıcaklıklarda istikrarlı olmamaları, toksik ağır metallerin çevreyi tehdit etmesi, yüksek çevrim maliyeti gibi dezavantajlar göstermiştir. Bu nedenle gelecek araştırmalarda karmaşık metal oksitler, sülfidler ve nano yapılı silisidler üzerinde çalışmaların devam etmesi gerekliliği belirlenmiştir [23-53]. Bunun yanı sıra yüksek sıcaklıklara dayanımlı ve geniş sıcaklık aralıklarında çalışılabilir ve çevrim maliyeti sağlayan oksit esaslı termoelektrikler alternatif çalışmalara yön vermiştir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalar polikristal ve nano boyutta kristal içeren malzemelerin daha verimli olduğu yönündedir. Ayrıca üretim yönteminin termoelektrik davranışları etkilediği ve belirli oranlarda katkı elementlerinin verimi arttırdığı çalışmalarla tespit edilmiştir.

Bu çalışmalardan yola çok iyi termoelektrik özelliğe sahip olmayan ama kullanım alanları geniş oksit malzemelerle yüksek sıcaklık termoelektrik enerji dönüşümlü malzemeler üretilmiştir. Üretilen malzemeler oksidasyon ortamında daha yüksek kararlılığa sahip olmakta ve daha dayanıklı, uzun ömürlü kullanım sağlamaktadır [54]. Oksit termoelektrik malzemeler p-tipi için tabakalı kobaltitler ($Ca_3Co_4O_9$, Na_xCoO_2,$Ca_{27}Bi_{0,3}Co_4O_9$ v.b.) ve diğer p-tiplerinden ($LaCoO_3$, $LaCuO_4$, $CuAlO_2$ v.b.) oluşurken, n-tipi oksitler $SrTiO_3$, $CaMnO_3$ (samaryum, niobiyum, lantanyum, yitriyum vb katkılı örnekleride dâhil olmak üzere), ZnO (Al veya Sn katkılı örnekleride mevcut) gibi malzemeler termoelektrik malzeme olarak çalışılmıştır. Verimlilik değerlerine göre p-tipi oksitlerle yapılan çalışmalarda verimin yüksek olduğu gözlenmiştir [55].

Termoelektrik malzemelerde kullanılan ilk elementler Bi, Te, Se ve Te iken bugün bu elementlerin insan sağlığına zararlı olması nedeniyle oksit bazlı malzeme üretimi daha öncelikli olmuştur. Kullanılan elementlerin ZT değerine göre grafiği Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Termoelektrik malzemelerde kullanılan elementler ve yıllara göre ZT değerleri grafiği [56].

Bu veriler göz önüne alınarak nano kristal termoelektrik malzemeler üzerinde çalışmalar yapılarak bu malzemelerin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesinde büyük faydaların sağlanabileceği düşünülmüş ve oksit esaslı malzemelere olan ilgiyi artmıştır [57]. Termoelektrik malzemelerin gelişim trendi incelendiğinde literatürde son 15 yıl içerisinde Web of Science verileri baz alınarak yapılan araştırmalar; yıllık yayın sayısının 500'den 2000'lere ulaştığını göstermektedir. Bu çalışmaların enerji üretim sektöründe yoğunlaşarak devam edeceğini göstermiştir [30]. Ayrıca termoelektrik malzemelerle ilgili araştırmalar disiplinler arası çalışmalara zemin sağlayan bir alan olması itibariyle gelişmeye açıktır [58]. Termoelektrik malzemelerde kullanılan elementler ilk başlarda Bi, Te, Se ve Te gibi elementler iken bugün bu elementlerin insan sağlığına zararlı olması nedeniyle oksit bazlı malzeme üretimi daha öncelikli olmuştur.

Termoelektrik malzemelerin elektrik üretim kapasitesi, verimliliği ve maliyetlerinin düşük olması tercih edilmesini sağlamaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda polikristal ve nano boyutta kristal içeren malzemelerin daha verimli olduğu belirlenmiştir. Üretim yönteminin termoelektrik davranışları etkilediği ve belirli oranlarda katkı elementlerinin verimi arttırdığı çalışmalarla tespit edilmiştir. Ancak farklı hammaddelerle sinterleme davranışlarının belirlenerek kontrollü kristalizasyonla üretilen çok küçük nano boyutlarda homojen ve uygun mikroyapıda üretilen termoelektrik malzemeler üzerinde çalışma olmaması ve bazı katkı elementlerinin farklı kristal yapılarda denenmemiş olması literatür araştırmalarıyla belirlenmiştir. Termoelektrik malzemelerle ilgili ilk çalışmalar ve temel yapılar incelendiğinde klasik tellürit yapıların yüksek ZT değerleri sağlamasına rağmen yüksek sıcaklıkta kullanıma uygun olmamaktadır [59]. Ayrıca ilk termoelektrik malzemelerin içerdiği elementlerin insan sağlığına zararlı olması nedeniyle daha çok oksit seramiklere doğru gelişme olmuştur [57]. Oksit içerikli termoelektrik malzemeler üzerine yapılan ilk

çalışmalarda Bi_2Te_3, Bi_2Se_3 ve PbTe gibi çevreye zararlı termoelektrik malzemelere göre avantajları olmasına rağmen ZT değerleri düşük olmuş ve kullanım olanağı bulamamışlardır.

Ancak 1999 yılında Terasaki ve arkadaşları tarafından tabakalı oksit $NaCo_2O_4$ malzemesinin yüksek güç faktörüne sahip olması bu malzemeler üzerine yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. Terasaki ve arkadaşları termoelektrik malzemelerde taşıyıcı yoğunluğunun yüksek termoelektrik güce neden olan tek etmen olmadığını ve farklı mekanizmalarında yüksek termoelektrik etki oluşmasında etkili olduğunu göstermişlerdir. Tabakalı iletken yapıların termoelektrikler için umut vadeden malzemeler olduğunu ve termoelektrik gücün farklı mekanizmalarla arttırılabileceğini göstermişlerdir [56].

2000 yılına gelindiğinde S. Li, R. Funahashi ve arkadaşları $NaCo_2O_4$ yapısındaki sodyumun yüksek sıcaklıklarda buharlaşması ve hava ortamında bu yapının higroskopik özelliği olduğunu tespit etmişlerdir. Bu özellikleri nedeniyle $NaCo_2O_4$'ün güç jeneratörlerinde kullanım alanının sınırlandığı ortaya koyulmuştur [60]. $Ca_3Co_4O_9$, Na_xCoO_2, $SrTiO_3$, $CaMnO_3$ gibi yapıların yüksek performans göstermesi sonrasında yapılan çalışmalar incelendiğinde tabakalı kobalt oksit yapıları üzerine termoelektrik özellikler açısından gelişmeler ortaya konmuş ve bu malzemelere ilgiyi arttırmıştır [61]. Çünkü bu yapılar geniş Seebeck katsayısı göstererek iyi bir termoelektrik malzeme olmaya aday olmuştur [62- 63- 64]. Bunların başında ise uyumsuz yapıda kobalt oksitler ailesinden olan $Ca_3Co_4O_9$ yapıları gelmektedir [61]. İlk sentezlenen $Ca_3Co_4O_9$ yapısı 1968'de elde edilmiş olup $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (δ=0.33) formulasyonuna sahip bu yapıya ait JPDS Card numarası 21-139 olarak oluşturulmuştur. Sonrasında ise tek kristal olarak üretimi 1970'li yıllarda yapılan çalışmalar 2000'li yıllara kadar termoelektrik performans açısından önemli aşama kaydedilememiştir [56]. Bu yapılarla ilgili asıl verimli çalışmalar incelendiğinde Masset vd. (2000), Li vd. (1999) ve Shikano ve Funahashi (2003) gibi çalışmalarda $Ca_3Co_4O_9$ yapısının termoelektrik özellikler açısından yüksek değerler gösterdiği tespit edilmiştir [56-59].

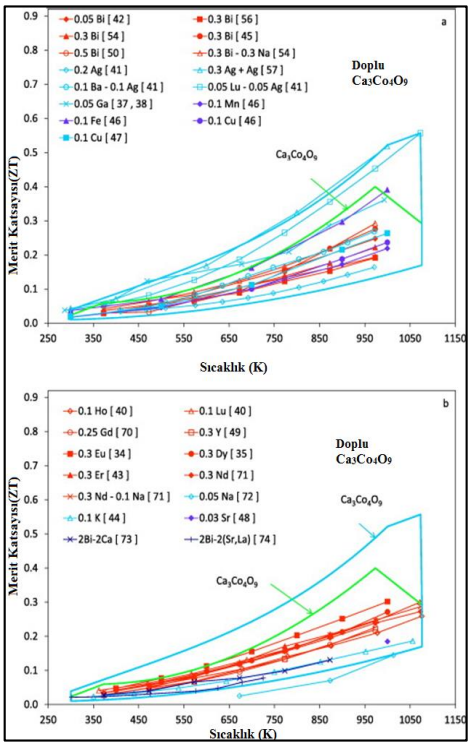
Bu iki monoklinik hücrede kayatuzu tabakası yapısında olan Ca_2CoO_3 yalıtkandır ve farklı yönlerde farklı elektriksel özellikler gösteren önemli bir kristal yapıdır. Bu yapı; sıcaklık, tane boyu, sinterleme, manyetik değişimler ve katyon katkısı gibi pek çok faktörden etkilenmektedir. Bu etkiler termoelektrik özelliklerin değişmesine neden olmaktadır. Değişen özelliklerden faydalanılarak bu malzemelerin termoelektrik değerleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Katı-hal sinterleme ile üretimde Altın vd. 2014'te $Ca_{3-x}B_xCo_4O_9$ ile yapılan çalışmada malzemenin 50-300 °K arasında paramanyetik, 20 °K altında ferromanyetik özellik gösterdiğini ve 0,5'lik bor katkısının direnci arttırdığı sonucunu elde etmişlerdir [65].

Son yıllarda termoelektrik malzemelerde en çok üzerinde durulan yapı ise $Ca_3Co_4O_9$ ve bu yapıların termoelektrik verimini arttırma yönündedir. Geleneksel olarak katı hal sinterleme, sol jel ve spark plazma vb. yöntemlerle üretilen kristallerde elementlerin kaynakları genel olarak Ca için CaO, $CaOH_2$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, CaCl ve kalsiyumlu asetatlar, Co için ise Co_3O_4, CoO, CoCl, CoO_2, Co_2O_2'den sağlanmaktadır [56- 66- 64- 67].

Tabakalı kobaltitlerin sahip olduğu yapısal durumları pek çok faktörden etkilenmektedir. Bunların başında stokiyometri gelmektedir. Bu nedenle başlangıç malzemelerinin doğru seçilmesinin çalışmaların nihai sonuçları üzerinde büyük etkiye sahiptir.

Ca-Co-O'den oluşan termoelektrik oksitler iki çok özel bileşene sahiptir. Bunlar $Ca_3Co_2O_6$ ve $Ca_3Co_4O_9$ yapılarıdır. Bu yapılar termoelektrikler için gelecek vaat eden malzemelerdir. Bu yapılar farklı değişik optik, manyetik ve elektrik özellikler sunarak oksit yarıiletkenler için avantajlı malzemeler haline gelmektedir. Elektriksel özelliklerin önemli olduğu malzemelerin elektriksel, yayınma ve hatalı özelliklerinde tane boyu, morfoloji ve üretim yöntemi gibi değişimler önemli etkiye sahiptir. Bu açıdan bu malzemelerde değiştirilebilen bu özelliklerin termoelektrik gücü artırmasına yönelik çalışma imkânı olması enerjinin dönüşümüne ve depolanmasına da olanak sağlamaktadır. Literatürde genel olarak üretilen $Ca_3Co_4O_9$ kristalleri p-tipi oksit termoelektrik malzemeler olarak kullanılmıştır [68].

Şekil 6.2'de $Ca_3Co_4O_9$ kristal yapısına farklı katkılamalarla elde edilen sıcaklığa bağlı ZT değerleri verilmiştir. Bu yapılara katkı yapılması termoelektrik özelliklerde etkili olmakta, artan sıcaklıkla ZT değerinin de arttığı, bununda verimi arttırdığı görülmektedir.



Şekil 6.2. $Ca_3Co_4O_9$ yapılarının ZT değerinin değişen şartlarda gösterdiği gelişim [69].

Termoelektrik malzeme üretimi çalışmalarında genel olarak katı hal sinterleme sprey biriktirmeli bizmut selenit ince film, sıcak pres, soğuk pres ve sinterleme, sol jel, sprey pirolizle ince film oluşturma ve elektroforez çöktürmeyle ince film oluşturma, spark plazma, ince film kaplama ve reaksiyon sinterleme gibi yöntemlerin tek başına veya birlikte

kullanımıyla üretim çalışmaları yapılmıştır [16-13-60]. Delorme vd. ise 2015'te katı hal reaksiyon ve spark plazma sinterlemeyi birlikte kullanarak $Ca_3Co_4O_9$ yapısına Co_3O_4 ilave etmiştir. Üretilen $(1-x)Ca_3Co_4O_9/xCo_3O_4$ kompozisyonunda stokiyometrik olarak x=0,5 ve 1000 °K'de çalışmışlardır. Termoelektrik verim ise 2,5'luk ZT değerlerine ulaşmıştır[60].

Bir diğer çalışmada mikron ve nano boyutta kullanılan başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Sonuçta iki farklı $Ca_3Co_4O_9$ partikül oluşumu elde edilmiştir. Sonuçlar kıyaslandığında en iyi ZT değerleri nano boyutlu CaO ve mikron boyutlu Co_3O_4'ten sentezlenen örnekten elde edilmiştir. 1000 °K'de 0,21 ZT değeri ölçülmüştür. Katı-hal sinterlemedeki öğütme ve hazırlık işlemlerini içeren çalışmalarda ~20 saatlik sürelere ulaşırken, sinterlemede 36 saatlere kadar çıkılmıştır [30]. Tüm bu üretim süreçlerinde öğütme ve kristalizasyon kontrolü zorluğu bulunmaktadır.

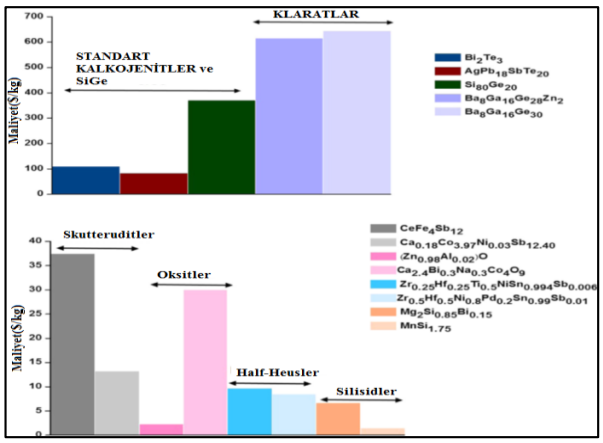
Kullanılan elementler ve geliştirdikleri özellikler açısından literatür incelendiğinde Ou vd. (2012) yaptıkları çalışmada $Ca_{3-x}M_xCo_{4-y}Cu_yO_9$(M=Na,La) kristal yapısında Na ve La katkılarını denemişlerdir. Sol-Jel yöntemiyle ürettikleri tozu spark plazma ile sinterlemişlerdir. Cu ve La katkısının elektrik iletkenliği arttırdığı Seebeek katsayısını az bir değerde azalttığını, Cu ve Na ilavesinin ise elektrik iletkenliği ve Seebeek katsayısının hafif bir oranda azalttığını bulmuşlardır [70].

Na_xCoO_2 tabakalı yapılarında Na_x olarak verilmesi Na içeriğinin artışıyla veya azalmasıyla yapının özelliklerinin farklılık göstermesidir. Na_xCoO_2 yapısının elektriksel iletkenliği $Ca_3Co_4O_9$ yapısından daha yüksektir. Aynı zamanda Na_xCoO_2'ye göre $Ca_3Co_4O_9$ yapısı termoelektrik modüllerde daha iyi kararlılığa sahiptir.

Pinitsoontorn vd. (2010), $Ca_3Co_4O_9$ yapısının termoelektrik özelliğinin geliştirilmesinde katkı atomlarının etkili olduğunu ve Ca yerine Na, Bi, Y, Sr, Ag, nadir toprak elementleri veya Co yerine Mn, Fe, Cu katkılarının katkılandığını belirtmiştir. $Ca_3Co_{4-x}M_xO_9$ yapısında (X=0,05 ve 0,1) Mn, Fe ve Cu katkılarının Co yerine geçmesi halinde ZT değerinin arttığını ve en büyük ZT değerinin 0.4 ile 1000 °K'de olduğunu belirtmiştir [71].

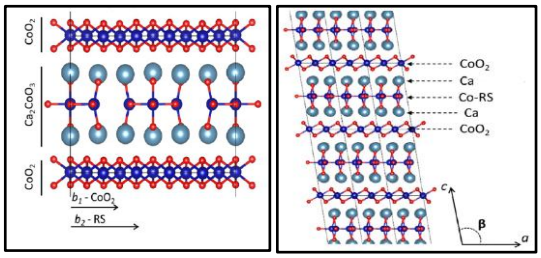
Li vd. (2001) çalışmalarında $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_{9x}S$ yapısında Ca ve Sr oranlarını değiştirerek termoelektrik özellikleri değiştirmişlerdir. Açık porların kafes titreşimlerinde oluşan fonon dalgalarını etkilediği ve termal iletkenliği azaltarak termoelektrik verimi arttırabileceği ancak porların yeterince küçük olması halinde daha başarılı olacağını belirtmişlerdir [72]. Bir diğer kristal yapı ise $CaMnO_3$ n-tipi termoelektrik malzeme olarak kullanılmaktadır. Bu yapıya La, Dy katkılama ile hem elektriksel iletkenlik hemde termoelektrik özellikler gelişmektedir. Bu yapıya lantanitlerin katkılanması ile ZT değerinin belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir.

$Ca_3Co_4O_9$ türü yapılar CdI_2 ve CoO_2 tipte iki tabakadan meydana gelmektedir. Bu uyumsuz tabakalardan oluşan kobalt oksit yapıları termal ve elektriksel olarak farklı özellikler sergilemektedir. Bu nedenle klaratlar, skutterudit yapılar ve antimonun yanı sıra bu yapılar üzerine yapılan çalışmalar artış göstermiştir. Şekil 6.3'te bu çalışmalarla ilgili gelişmeler gösterilmektedir [40].



Şekil 6.3. Farklı termoelektrik malzemelerin başlangıç yapılarına göre maliyet grafiği [40].

Şekil 6.4'te gösterilen $Ca_3Co_4O_9$ yapısının Baran ve arkadaşları 1000 °K'e kadar kimyasal olarak etkilenmeyen ve 300 °K'de yüksek termoelektrik performans gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Kafes parametrelerinde c-ekseni yönünde meydana gelen değişim malzemenin özelliklerinin değişmesinin nedeni olarak açıklanmıştır. Bu iki tabakanın kafes parametrelerinden b-ekseni ile oluşturduğu altın oran (~1.618) yakalandığında c-ekseni yönünde istenilen yığılmanın meydana geldiğini belirlemişlerdir [73].

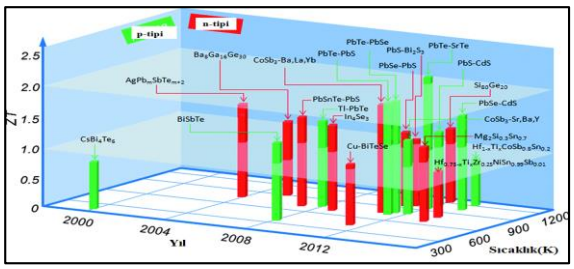


Şekil 6.4. $Ca_3Co_4O_9$ kristal yapısı [73].

$Ca_3Co_4O_9$ kristal yapısını meydana getiren tabakalardan biri olan kaya tuzu tabakası yapısındaki Ca_2CoO_3 yalıtkandır ve farklı yönlerde farklı elektriksel özellikler gösteren önemli bir kristal yapıdır. Bu yapı; sıcaklık, tane boyu, sinterleme, manyetik değişimler ve katyon katkısı gibi pek çok faktörden etkilenmektedir. Bu etkiler termoelektrik özelliklerin değişmesine neden olmaktadır. Literatürde ve ticari uygulamalarda bu değişen özelliklerden faydalanılarak malzemelerin termoelektrik değerleri iyileştirilmeye çalışılmıştır[73].

7. p TİPİ $Ca_3Co_4O_9$ MALZEMELERİN VERİM VE ENERJİ AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

2014 yılına kadar pek çok araştırmacının çalıştığı termoelektrik malzemeler ve bu malzemelerin göstermiş olduğu performansı p-tipi ve n-tipi malzemeler açısından değerlendiren Zhao ve arkadaşlarının (2014) yaptığı çalışmada elde ettikleri verileri gösteren grafik Şekil 7.1'de verilmiştir. Yaptıkları çalışmaya göre 2000-2012 yılları arasında çalışılan malzemeler ve termoelektrik performansları üzerine gelişmeleri belirtmişlerdir [74].



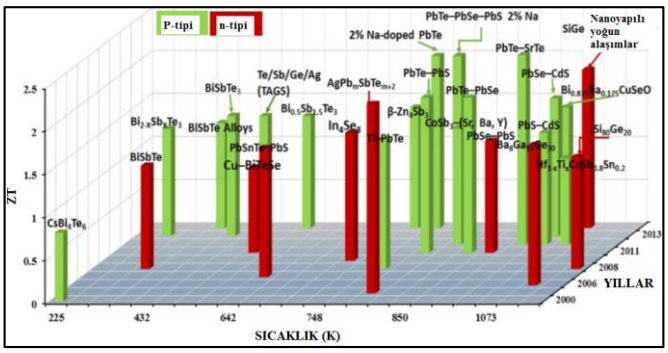
Şekil 7.1. Yüksek performans termoelektrikler ve sıcaklığa ve yıllara göre ZT değerlerinde elde edilen değişim [74].

Zhao termoelektrik malzemelerin veriminin uygulanan sıcaklık ve malzeme tipine göre istatistiksel olarak p ve n tipi yarıiletken malzemelere göre değiştiğini gözlemlemiştir [74].

Literatürde $Ca_3Co_4O_9$ kristalleri p tipi oksit termoelektrik malzemelerdir [75]. Genel olarak katı hal sinterleme, sprey biriktirmeli bizmut selenit ince film , sıcak pres, soğuk pres ve sinterleme, sol jel, sprey pirolizle ince film oluşturma, spark plazma ve reaksiyon sinterleme gibi yöntemlerin tek başına veya birlikte kullanımıyla üretilmiştir [65-76]

p-n tipi bağlanmanın yanı sıra ısının yüksek olduğu bölgeden düşük olduğu bölgeye geçmesi ve p-n tipi bağlanma arasında elektron akışının sağlanarak daha verimli elektrik üretiminde farklı ısı aktarma prosesleri de kullanılmaktadır. Elektrik üretiminde termoelektriklerin çalışabilmesi için gerekli sıcaklıklar daha aşağılara çekilerek elektrik üretimi çalışmaları da devam etmektedir. Isının en verimli şekilde n-tipinden p-tipine aktarılması veya tersi olarak yapılan devrelerde ısının ve elektronların ısı farkıyla oluşan potansiyel farkla akışının sağlanmasında modül tasarımında bağlanma elemanlarının da etkili olduğunu belirlenmiştir.

Fitriani tarafından 2016 yılında yapılan başka bir literatür çalışmasında ZT değerlerinin ikiye kadar ulaştığı malzemelerde özellikle nanoteknolojinin gelişmesi ile daha verimli termoelektrik malzemelerin üretilebileceği görülmektedir. Fotovoltaiklerle birlikte termoelektriklerin kullanımı ile gelecekte melez termovoltaik malzemelerinde artacağını göstermektedir [40]. Kullanılan elementlerin ZT değerine göre grafiği Şekil 7.2'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde p-tipi malzemelerin daha yüksek ZT değerlerine ulaştığı ve daha yüksek sıcaklıklarda kullanım alanı bulduğu görülmektedir. Ayrıca p-tipi malzemeler üzerine daha fazla çalışma yapıldığı ve daha yoğun kullanıldığı elde edilen verilerle görülmektedir. ZT değerleri 2,5'lere ulaştıktan sonra özellikle 750 ila 1100 °K aralığında yapılan çalışmalardan daha yüksek verim elde edildiği görülmektedir. Genellikle; Bi, Te, Pb, Sr, Sb, Cu, Ge, S, Zn, Ba, Hf, Co, Se ve Na gibi malzemelerle çalışılmaktadır. Zehirli etkileri olan elementler geçiş elementleriyle birlikte çalışılmaktadır. Ancak oksit esaslı ve toksik etkileri olmayan malzemelerle çalışılması göstermektedir ki termoelektrik alanında alternatif, ucuz, zehirli olmayan ve kolay ulaşılabilir malzemelerin üretimi her geçen gün artmaktadır.



Şekil 7.2. Termoelektrik malzemelerde kullanılan elementler ve yıllara göre sıcaklığa bağlı olarak değişen ZT değerleri grafiği [40].

Kullanılan elementler ve geliştirdikleri özellikler açısından literatürü incelersek Ou vd.(2012) yaptıkları çalışmada Ca3-xMxCo4-yCuyO9(M=Na,La) kristal yapısında Na ve La katkılarını denemişlerdir. Sol-Jel yöntemiyle ürettikleri tozu spark plazma ile sinterlemişlerdir. Cu ve La katkısının elektrik iletkenliği arttırdığı Seebeek katsayısını az bir değerde azalttığını, Cu ve Na ilavesinin ise elektrik iletkenliği ve Seebeek katsayısının hafif bir oranda azalttığını bulmuşlardır [70].

Delorme vd. ise 2015'te katı hal reaksiyon ve spark plazma sinterlemeyi birlikte kullanarak $Ca_3Co_4O_9$ yapısına Co_3O_4 ilave etmiştir. $(1-x)Ca_3Co_4O_9/xCo_3O_4$ kompozisyonunda stokiyometrik olarak x=0,5 ve 1000K'de çalışmışlardır. Termoelektrik verim ise 2,5'luk ZT değerlerine ulaşmıştır. Bir diğer çalışmada micron ve nano boyutta kullanılan başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Sonuçta iki farklı $Ca_3Co_4O_9$ partikül oluşumu elde edilmiştir. Sonuçlar kıyaslandığında en iyi ZT değerleri nano boyutlu CaO ve mikron boyutlu Co_3O_4'ten sentezlenen örnekten elde edilmiştir. 1000K'de 0,21 ZT değeri ölçülmüştür [60].

$Ca_3Co_4O_9$ kristallerin üretilmesinde birçok çalışmada katı hal sinterlemesi tercih edilmiştir. Bu yöntemle hazırlanan birçok çalışmada başlangıç hammaddeleri $CaCO_3$, Co_2O_3, $Co(NO_3)_2$ ve $Ca(NO_3)_2$ vb. malzemeler olmakla beraber, uzun sürelerde tekrar eden ön kalsinasyon işlemine tabii tutulmaktadır. Daha sonra kalsine tozlar şekillendirilerek çok uzun süreler de sinterlenmektedir. Bu süreleri düşüren üretim yöntemleri maliyetlerinde düşmesini sağlamaktadır [30].

Termoelektrik malzemelerde oksit malzemelerin kullanımı üzerine araştırmalarda oksit termoelektrik malzemelerde son çalışmaların, p-tipi tabakalı kobaltitler ($Ca_3CO_4O_9$, Na_xCoO_2, $LaCoO_3$, $LaCuO_4$, $CuAlO_2$), n-tipinde ise $SrTiO_3$, $CaMnO_3$, ZnO oksitleri temel yapı alınarak farklı katkı atomu ilaveleri yapıldığını termoelektrik özelliklerde etkilerinin araştırıldığını belirtmiştir [60].

$Ca_3Co_4O_9$ yapısında ZT değeri üzerinde en büyük etkinin Ag katkılanmasıyla olduğu belirtilmiştir. Cu katkısının Co yerine geçtiğinde elektrik iletkenliğini artırdığı ancak Seebeek katsayısını azalttığı belirtilmiştir. Lantanit grubundaki elementlerin Nd, Eu, Ho, Dy, Er, Yb ve Lu katkısının ise termoelektrik özellikleri geliştirmediği fakat elektrik iletkenliğini azalttığı belirtilmiştir. Na ilavesinin ise iletkenliği arttırdığı ancak Seebeek katsayısının artışının çok düşük olduğu fakat Mn ilave edilmesiyle Seebeek katsayısının arttırılabileceği belirlenmiştir. Na ile beraber Nd ilavesinin

kristalin termoelektrik özelliklerini geliştirdiği, termal iletkenliği azalttığı, K katkısınında Na gibi elektriksel iletkenliği artırdığı fakat Seebeck katsayısında çok daha az artış sağladığı, termal iletkenliği artırdığı belirlenmiştir. Ba ilavesi elektrik iletkenliğinde ve termoelektrik özelliklerinde azalma etkisi yapmıştır. $Ca_3Co_4O_9$ yapısında Eu^{+3}, Nd^{+3}, Bi^{+3}, Y, Yb, Gd katkılanması etkili bir şekilde termoelektrik özelliği geliştirmektedir [77-63].

Ca3-xNdxNayCo4O9XS kristalinin sol-jelle üretilerek ve sıcak preslendiği çalışmada Nd katkısı elektrik ve termal iletkenliği azaltırken Seebeek katsayısını arttırmıştır. Nd ve Na katkısı yer alan atom olarak bulunmasının termal iletkenliği azaltırken ve 1073K°'de ZT'yi 0,29 sonucunu vermiştir [62].

Ca3-xSrxCo4O9xS yapısında Ca ve Sr oranlarını değiştirerek termoelektrik özellikleri değiştirmişlerdir [49]. Noudem vd.(2008) yaptıkları çalışmada $Ca_3Co_4O_9$ ve Ca0.95Sm0.05MnO3 malzemelerini bulk ve köpük malzeme gibi üreterek termoelektrik özellikleri incelenmiştir. Açık porların kafes titreşimlerinde oluşan fonon dalgalarını etkilediği ve termal iletkenliği azaltarak termoelektrik verimi arttırabileceği ancak porların yeterince küçük olması halinde daha başarılı olacağını belirtmiştir [72]. Bir değer kristal yapı $CaMnO_3$ n-tipi termoelektrik malzeme olarak kullanılır. Bu yapıya La,Dy ilavesi ile hem elektriksel iletkenlik hemde termoelektrik özellikler gelişmektedir. Bu yapıya Lantanitlerin katkılanması ile ZT değerinin belirgin arttığı gözlenmiştir. Bunun gibi p tipi malzemelerde de katkılar ZT değerlerinin değişimine neden olmaktadır.

LeBlanc (2014) yaptığı çalışmada termoelektrik malzemelerin maliyetlerini analiz ederek karşılaştırmıştır. Buna göre en ucuz üretim maliyeti oksit termoelektriklerde olmaktadır. Aynı zamanda LeBlanc Termoelektrik malzemeler daha iyi hale geldikçe pazarının 5 Milyon $, Dünya pazarında ise 50 Milyon $'lık bir pazarı olacağını öngörmektedir [36].

7. SONUÇLAR

- Dünya nüfusu arttıkça artan enerji sarfiyatı yeni kaynakların bulunmasından önce mevcut kaynakların verimli kullanımıyla mümkündür. Enerji elde etmek için kullanılan mevcut yöntemlerle kaybedilen enerjiyi kazanmak teknolojinin gelişimi ve yeni malzemelerin kullanımıyla her geçen gün daha fazla enerjinin geri dönüşümünü sağlamaktadır.
- Bu anlamda termoelektriklerin daha düşük maliyetli ve her ortamda yüksek verimle çalışabileceği yapıların önümüzdeki yıllarda enerji sektörü içindeki yeri artacaktır.
- Verimi yüksek malzemelere alternatif malzemelerin getirdiği avantajlardan faydalanmak ise bu malzemelerin verimini arttırmakla mümkün olacaktır.
- Bu alanda pek çok malzeme olmasına rağmen maliyet avantajları ve geniş sıcaklık aralıklarında çalışılabilme avantajı $Ca_3Co_4O_9$ kristallerin tercih edilmesini sağlamaktadır.
- Termoelektriklerin tek başına kullanımının yanı sıra hibrit malzeme yapılarıyla da daha üstün özellikte malzeme üretilmesi için çalışmalar olduğu görülmektedir.
- Günümüzde kompozit malzeme yapılarında malzemelerin ayrı ayrı sahip olduğu üstün özellikler kullanılarak farklı özellikteki malzemelerin üretiminin mümkün olduğu bilindiği gibi termoelektriklerde de bu tür çalışmalar yapılmaktadır. Bu da temiz ve yenilenebilir kaynaklara ulaşımı daha kolay ve elde edilebilir maliyetlere çekecektir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

[1] https://yearbook.enerdata.net/#energy-consumption-data.html.
[2] Lawrance *2006 ARTECH HOUSE*, IN Nanotechnology Applicationsand Markets, Lawrence Gasman,Artech house.
[3] N. D. Coşkun, *Enerji çevriminde P-tipi $Ca_3Co_4O_9$ yapısının sıcaklığa bağlı gelişimi ve termoelektrik verimliliği,* Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2018.
[4] BP (2016) Dünya İst. Raporu.
[5] Jan, M., (2001), *Development of Multilayered Ceramic Components*.
[6] http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/sustainability.html
[7] https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf
[8] http://www.worldnuclear.org/informationlibrary/currentandfuturegeneration/worldenergyneedsandnuclearpower.aspx
[9] https://www.iea.org/media/publications/weo/WEO 2016Chapter1.pdf.
[10] http://www.energycentral.com/c/gn/waste-heat-sleeping-giant-all-energy.
[11] T. Seetawan, K. Singsoog, and Srichai, S., *Thermoelectric Energy Conversion*, 2014.
[12] W. Liu, X. Yan, G. Chen, and Z, Ren, *Recent Advances in Thermoelectric Nanocomposites*, Nano Energy, 1 42–56, 2012.
[13] M. Güneş, and M. Özenbaş, *Effect of Grain Size and Porosity on Phonon Scattering Enhancement of $Ca_3Co_4O_9$*, Journal of Alloys and Compounds, 626, 360–67, 2015.
[14] A. Bhaskar, Z.R. Yang, C.J. Liu, *High Temperature Thermoelectric Properties of Co-Doped $Ca3-xAgxCo3.95Fe0.05O9+\delta$ $(0\leq x\leq 0.3)$'*, Ceramics International, 41.9, 10456–60, 2015.
[15] H. Ohta, *Thermoelectrics Based on Strontium Titanate*, Materials Today, 10.10, 44–49, 2007.
[16] S. Anwar, S, Gowthamaraju, B.K. Mishra, S.K, Singh, A, Shahid, *Spray pyrolysis deposited tin selenide thin films for thermoelectric applications*", Mater. Chem. Phys. 153, 236–242, 2015.
[17] T. Wu, vd., *A Structural Change in $Ca_3Co_4O_9$ Associated with Enhanced Thermoelectric Properties*, 455602, 2012.
[18] https://www.tegpower.com
[19] C. Wu, *Analysis of Waste-Heat Thermoelectric Power Generators*, Applied Thermal Engineering, 16, 63–69, 1996.
[20] Uz, V., "Termolektrik ders notları", yayınlanmamış, 2015.
[21] F. Yıldız, *Potential Ambient Energy-Harvesting Sources and Techniques*, The Journal of technology studies, Volume 35, Number 1, 2009.
[22] www.aydinlatmaenerji@ibb.gov.tr
[23] M. S. Dresselhaus, et al., *New directions for low-dimensional thermoelectric materials",* Adv. Mater. 19, 1043–1053, 2007.
[24] J. He, M.G. Kanatzidis, and V.P. Dravid, *High performance bulk thermoelectrics via a panoscopic approach*, Mater. Today 16, 166–176, 2013.
[25] K. Biswas, *High-performance bulk thermoelectrics with all scale hierarchial architectures*, Nature 489, 414-418 September, 20, 2012..
[26] M. M. Gonzalez, O. Caballero-Calero, and P. Díaz-Chao, *Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field*, Renew. Sustain. Energy Rev. 24, 288–305, 2013.
[27] S. Chen, and Z. Ren, *Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications*, Mater. Today, 16, 387–395, 2013.
[28] Ş. Aydoğan, Katıhal fiziği, Nobel yayınları, 2011.
[29] S. M. Sze, Physics of semiconductor devices, New York: Wiley, 1981.
[30] G.J. Snyder, and E. Toberer, *Complex Thermoelectric Materials*, Nature Materials, 7, 105-114, 2008.
[31] G. Önengüt, Modern fiziğin kavramları Arthur Beiser, 2003 basımından çeviri, Akademi yayıncılık, 2006.
[32] S. Demirel, *Sb ve B katkılı $Ca_3Co_4O_9$ bileşiğinin termoelektrik özelliklerinin incelenmesi*, İnönü FBE fizik anabilim dalı yüksek lisans tezi, 2013.
[33] D. W. Callister, G.D. Retwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc, Utah (USA), 2012.
[34] K. Onaran, *Malzeme bilimi*, Bilim ve Teknik Yayınevi, 2009.