



**OKSİT TERMOELEKTRİK MODÜLÜN ÜRETİMİ,
ANALİZİ VE GÜÇ ÜRETİM PERFORMANSININ
İNCELENMESİ**

Furkan KILIÇ

**2022
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Enes KILINÇ**

**OKSİT TERMOELEKTRİK MODÜLÜN ÜRETİMİ, ANALİZİ VE GÜÇ
ÜRETİM PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

Furkan KILIÇ

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Enes KILINÇ**

**KARABÜK
Temmuz 2022**

Furkan KILIÇ tarafından hazırlanan “OKSİT TERMOELEKTRİK MODÜLÜN ÜRETİMİ, ANALİZİ VE GÜÇ ÜRETİM PERFORMANSININ İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Enes KILINÇ

.....

Tez Danışmanı, Enerji Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Makine Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 29/07/2022

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Kamil ARSLAN (KBÜ)

.....

Üye : Prof. Dr. Hüseyin KURT (NEÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Enes KILINÇ (KBÜ)

.....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Furkan KILIÇ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OKSİT TERMOELEKTRİK MODÜLÜN ÜRETİMİ, ANALİZİ VE GÜÇ ÜRETİM PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Furkan KILIÇ

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Enes KILINÇ

Temmuz 2022, 91 sayfa

Bu çalışmada, yenilikçi yaklaşımlar kullanılarak figure of merit (zT) değeri yüksek yeni TE yarıiletken malzemelerden yüksek sıcaklıklarda çalışabilen termoelektrik modül (TEM) tasarımı ve üretimi gerçekleştirilerek yüksek çıkış gücü elde edilmesi amaçlanmıştır. Farklı oranlarda katkılama işlemi yapılmış olan p- tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ - ve n-tipi CaMnO_3 -esaslı bileşiklerin termoelektrik özellikleri belirlenmiş, en uygun zT değerine sahip p-tipi $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ ve n-tipi $\text{Ca}_{0,96}\text{Dy}_{0,02}\text{Ho}_{0,02}\text{MnO}_3$ bileşikleri kullanılarak TEM üretimi gerçekleştirilmiştir. Dairesel kesitli 4 çift ayağa sahip olarak üretilen TEM'in güç üretim performansı deneysel olarak belirlenmiş, ayrıca TEM'in ısı, ısı-elektrik ve Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) analizleri yapılarak sıcaklık dağılımları belirlenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Deneysel ölçümler sonucunda TEM'in $I-V$ ve $I-P$ eğrileri incelendiğinde 340 °C sıcaklık farkı ve 540 °C sıcak yüzey sıcaklığı için maksimum açık devre voltajı 513,79 mV, maksimum çıkış gücü ise 2,2 mW olarak elde edilmiştir. HAD analizleri sonucunda 15 m/s akış hızında TEM'in sıcak taraf alümina plaka üzerinde oluşan maksimum sıcaklık 274,9 °C, alümina plaka yüzeyleri arasında oluşan sıcaklık farkı 70,4 °C ve sıcak yüzeydeki ortalama ısı transfer hızı 33,77 W olarak elde edilmiş ve akış hızının sıcak dağılımına etkisi incelenmiştir. TEM'in akışkan giriş hızları 15 m/s'de sabit tutularak, 800 °C sıcak hava giriş sıcaklığında sıcak taraf alümina plaka üzerinde oluşan maksimum sıcaklık 432,8 °C, alümina plaka yüzeyleri arasında oluşan sıcaklık farkı 114,9 °C ve sıcak yüzeydeki ortalama ısı transfer hızı 55,09 W olarak analiz edilmiş ve sıcak hava giriş sıcaklığının sıcaklık dağılımına etkisi incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler : Termoelektrik, oksit termoelektrik modül, termoelektrik güç üretimi, ısı-elektrik analiz, akış analizi.

Bilim Kodu : 91408

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PRODUCTION, ANALYSIS AND INVESTIGATION OF POWER GENERATION PERFORMANCE OF OXIDE THERMOELECTRIC MODULE

Furkan KILIÇ

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Mechanical Engineering

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Dr. Enes KILINÇ

July 2022, 91 pages

In this study, it is aimed to achieve high output power by designing and producing thermoelectric module (TEM) that can operate at high temperatures from new TE semiconductor materials with high figure of merit (zT) using innovative approaches. Thermoelectric properties of p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ - and n-type CaMnO_3 -based compounds, which were doped at different doping ratios, were specified and TEM production was carried out using p-type $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-type $\text{Ca}_{0,96}\text{Dy}_{0,02}\text{Ho}_{0,02}\text{MnO}_3$ compounds having the most appropriate zT values. Power generation performance of the TEM, which has 4 pairs of circular legs, was experimentally investigated, temperature distribution of the TE module were determined by performing thermal, thermal-electrical and CFD analyzes and the results were compared.

As a result of the experimental measurements, when the *I-V* and *I-P* curves of the TEM were examined, maximum open circuit voltage and maximum output power were obtained as 513.79 mV and 2.2 mW, respectively for a temperature difference of 340 °C and a hot side temperature of 540 °C. According to the CFD analysis, at a flow rate of 15 m/s, maximum temperature on the hot side alumina plate of the TEM, temperature difference between the alumina plate surfaces and average heat transfer rate on the hot side were obtained as 274.9 °C, 70.4 °C, and 33.77 W, respectively, and effect of the flow rate on the heat distribution was investigated. By keeping the fluid inlet velocities of the TEM constant at 15 m/s, at 800 °C hot air inlet temperature, the maximum temperature formed on the hot side alumina plate, the temperature difference between the alumina plate surfaces, and the average heat transfer rate on the hot side were analyzed as 432.8 °C, 114.9 °C and 55.09 W, respectively and the effect of the hot air inlet temperature on the temperature distribution was investigated.

Keywords : Thermoelectrics, oxide thermoelectric module, thermoelectric power generation, thermal-electric analysis, flow analysis.

Science Code : 91408

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın ilk gününden itibaren bilgi, birikim ve yardımları ile bana destek olan, her türlü sorunda önümü açarak yanımda olan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Enes KILINÇ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

TÜBİTAK tarafından desteklenmiş olan tez çalışmamda proje araştırmacısı olarak görev alan Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi öğretim üyesi Dr. Öğr. Üyesi Fatih UYSAL'a, HAD analizi çalışmalarımnda yardımını esirgemeyen ve sürekli destek olan Dr. Öğr. Üyesi Erhan KAYABAŐI'ya, literatür taraması aşamasında yardımcı olan arkadaşlarım Sümeyye Pınar ÖZTEKİN'e ve Derya İLYASOĞLU REÇBER'e teşekkür ederim.

Son olarak maddi manevi yardımlarını esirgemedен daima yanımda durdukları için aileme tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 120R009 numaralı proje kapsamında ve Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından KBÜBAP-21-YL-052 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	9
TERMOELEKTRİK DAVRANIŞ.....	9
2.1. TERMOELEKTRİK ETKİ	9
2.1.1. Seebeck Etkisi.....	9
2.1.2. Peltier Etkisi.....	12
2.1.3. Thomson Etkisi.....	12
2.1.4. Elektriksel İletkenlik.....	13
2.1.5. Isıl İletkenlik.....	14
2.1.6. Boyutsuz Termoelektrik Verim Değeri (zT).....	16
2.2. TERMOELEKTRİK GÜÇ ÜRETİMİ	17
BÖLÜM 3	19
MATERYAL VE METOT	19
3.1. ÇALIŞMANIN AMACI.....	19
3.2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.2.1. Termoelektrik Oksit Malzemeler.....	20
3.2.2. Termoelektrik Malzemelerin Üretimi.....	23

	<u>Sayfa</u>
3.2.2.1. Tozların Sentezlenmesi	23
3.2.2.2. Termoelektrik Ayak Üretimi.....	24
3.2.3. Termoelektrik Özelliklerin Belirlenmesi	25
3.2.4. Termoelektrik Modül Üretimi	27
3.2.5. Termoelektrik Güç Ölçümleri.....	28
3.3. SAYISAL ANALİZ	29
3.3.1. Isıl ve Isıl-Elektrik Analiz	30
3.3.2. Akış Analizi	35
BÖLÜM 4	38
BULGULAR VE TARTIŞMA	38
4.1. DENEYSSEL BULGULAR.....	38
4.1.1. Termoelektrik Özellikler	38
4.1.1.1. Seebeck Katsayısı	38
4.1.1.2. Elektriksel Direnç	40
4.1.1.3. Isıl İletkenlik	42
4.1.1.4. Boyutsuz Termoelektrik Verim Değeri (zT).....	44
4.1.2. Güç Üretim Ölçüm Sonuçları	46
4.2. SAYISAL BULGULAR	48
4.2.1. Isıl Analizler	48
4.2.2. Isıl-Elektrik Analizler	49
4.2.3. Akış Analizleri.....	54
4.2.3.1 Akış Hızının Sıcaklık Dağılımına Etkisi.....	56
4.2.3.2. Sıcak Akış Giriş Sıcaklığının Sıcaklık Dağılımına Etkisi	66
BÖLÜM 5	78
SONUÇ VE ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Seebeck etkisi şematik gösterimi [62].	11
Şekil 2.2. Thomson etkisi şematik gösterimi.	13
Şekil 2.3. π şekilli bir TEM tasarımı [83].	18
Şekil 3.1. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ geometrisinin şematik gösterimi [88–90].	21
Şekil 3.2. CaMnO_3 geometrisinin şematik gösterimi [91].	22
Şekil 3.3. MnO_6 oktahedron (A) ve Mn–O bağlama uzunlukları ve O–Mn–O bağlama açılarının (B) çizimleri [91].	22
Şekil 3.4. Seebeck katsayısı ve elektriksel direnç ölçüm sistemi.	26
Şekil 3.5. Üretilen TEM'in güç üretim ölçümleri için kurulan ölçüm sistemi.	29
Şekil 3.6. Dairesel kesitli ayağa sahip TEM modeli.	31
Şekil 3.7. Akış analizi gerçekleştirilmiş olan TEM modeli.	36
Şekil 4.1. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısı değerleri.	39
Şekil 4.2. CaMnO_3 numunelerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısı değerleri.	40
Şekil 4.3. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerinin sıcaklığa bağlı elektriksel direnç değerleri.	41
Şekil 4.4. CaMnO_3 numunelerinin sıcaklığa bağlı elektriksel direnç değerleri.	42
Şekil 4.5. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerinin sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik değerleri.	43
Şekil 4.6. CaMnO_3 numunelerinin sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik değerleri.	44
Şekil 4.7. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerinin sıcaklığa bağlı zT değerleri.	45
Şekil 4.8. CaMnO_3 numunelerinin sıcaklığa bağlı zT değerleri.	46
Şekil 4.9. TEM için 145 °C, 235 °C ve 340 °C sıcaklık farklarında I - V eğrileri ve çıkış güçleri.	47
Şekil 4.10. 145 °C sıcaklık farkı ve 240 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki sıcaklık dağılımı.	49
Şekil 4.11. 235 °C sıcaklık farkı ve 385 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki sıcaklık dağılımı.	49
Şekil 4.12. 340 °C sıcaklık farkı ve 540 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki sıcaklık dağılımı.	49
Şekil 4.13. 145 °C sıcaklık farkı ve 240 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki elektrik akım çizgileri.	50
Şekil 4.14. 235 °C sıcaklık farkı ve 385 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki elektrik akım çizgileri.	51

Şekil 4.15. 340 °C sıcaklık farkı ve 540 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki elektrik akım çizgileri.	51
Şekil 4.16. Isıl-elektrik analizler sonucunda, TEM için <i>I-V</i> eğrileri ve çıkış güçleri.	52
Şekil 4.17. Bir Termoelektrik Modülün Görünümü [106].	54
Şekil 4.18. 1 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.	57
Şekil 4.19. 1 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.	57
Şekil 4.20. 1 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.	58
Şekil 4.21. 3 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.	58
Şekil 4.22. 3 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.	59
Şekil 4.23. 3 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.	59
Şekil 4.24. 5 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.	60
Şekil 4.25. 5 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.	60
Şekil 4.26. 5 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.	61
Şekil 4.27. 10 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.	61
Şekil 4.28. 10 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.	62
Şekil 4.29. 10 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.	62
Şekil 4.30. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.	63
Şekil 4.31. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.	63
Şekil 4.32. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.	64
Şekil 4.33. Akış hızının modül plakaları üzerindeki sıcaklık dağılımına etkisi.	65
Şekil 4.34. 15 m/s hava hızı ve 400 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.	67
Şekil 4.35. 15 m/s hava hızı ve 400 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.	68

Şekil 4.36. 15 m/s hava hızı ve 400 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.....	68
Şekil 4.37. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.....	69
Şekil 4.38. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.....	69
Şekil 4.39. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.....	70
Şekil 4.40. 15 m/s hava hızı ve 600 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.....	70
Şekil 4.41. 15 m/s hava hızı ve 600 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.....	71
Şekil 4.42. 15 m/s hava hızı ve 600 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.....	71
Şekil 4.43. 15 m/s hava hızı ve 700 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.....	72
Şekil 4.44. 15 m/s hava hızı ve 700 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.....	72
Şekil 4.45. 15 m/s hava hızı ve 700 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.....	73
Şekil 4.46. 15 m/s hava hızı ve 800 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.....	73
Şekil 4.47. 15 m/s hava hızı ve 800 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.....	74
Şekil 4.48. 15 m/s hava hızı ve 800 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.....	74
Şekil 4.49. 15 m/s hava hızı altında sıcaklık değişimlerinin modül plakaları üzerindeki sıcaklık dağılımına etkisi.	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Literatürde çalışılmış olan bazı malzemelerin belli sıcaklıklardaki zT değerleri.	3
Çizelge 1.2. Literatürde çalışılmış olan bazı TEM ve değerleri.	5
Çizelge 3.1. Çalışmada sentezlenen p- ve n-tipi kompozisyonlar.	22
Çizelge 3.2. TEM'in p- ve n-tipi ayaklarının TE özellikleri.	31
Çizelge 3.3. TEM için Seebeck elektrik potansiyelleri.	32
Çizelge 4.1. TEM için ısı-elektrik analiz sonuçları ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması.	52
Çizelge 4.2. TEM'in sıcak ve soğuk yüzeylerindeki ortalama ısı transfer hız değerleri	65
Çizelge 4.3. TEM'in sıcak ve soğuk yüzeylerindeki ortalama ısı transfer hız değerleri	76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

- α : Seebeck katsayısı [$\mu\text{V/K}$]
 A : Kesit alanı [m^2]
 A_{toplam} : Termoelektrik ayakların toplam kesit alanı [m^2]
 A_{ayak} : Termoelektrik ayağın kesit alanı [m^2]
 c_p : Özgül ısı kapasitesi [J/kg.K]
 D : Elektrik akı yoğunluğu [C/m^2]
 dT/dx : Sıcaklık gradyanı
 $\dot{e}_{\text{üretim}}$: Isı üretim hızı [W/m^3]
 E : Elektrik alan şiddeti [V/m]
 I : Akım [A]
 J : Akım yoğunluğu [A/m^2]
 k : Isıl iletkenlik [W/mK]
 k_E : Elektronik ısıl iletkenlik [W/mK]
 k_L : Kafes ısıl iletkenlik [W/mK]
 L : Lorenz sayısı [$\text{J}^2/\text{K}^2\text{C}^2$]
 L : Uzunluk [m]
 M : Molar kütle
 N : Termoelektrik ayak çiftlerinin sayısı
 P : Çıkış gücü [W]
 R : Direnç [Ω]
 $R_{iç}$: İç direnç [Ω]
 $R_{iç-ideal}$: İdeal çalışma durumundaki iç direnç [Ω]
 R_{temas} : Temas direnci [Ω]
 Ru : Universal gaz sabiti [J/mol.K]
 T : Mutlak sıcaklık [K]
 T_h : Sıcak yüzey sıcaklığı [K]

T_c	: Soğuk yüzey sıcaklığı [K]
V	: Potansiyel fark [V]
zT	: Figure of merit
\dot{Q}	: Isı transfer hızı [W]
\dot{q}	: Isı akısı [W/m^2]
ρ	: Elektriksel direnç [$m\Omega cm$]
ρ_p	: P-tipi ayakların elektriksel direnci [$m\Omega cm$]
ρ_n	: N-tipi ayakların elektriksel direnci [$m\Omega cm$]
ρ	: Yoğunluk [kg/m^3]
η	: Verim
σ	: Elektriksel iletkenlik [S/m]
Π	: Peltier katsayısı [V]
τ	: Thomson katsayısı [V/K]
∇T	: Isıl gradyan [K/m]
ΔT	: Sıcaklık farkı [K]

KISALTMALAR

CP	: Soğuk Presleme
CIP	: Soğuk Eş Basıncılı Presleme
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
HAD	: Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği
HIP	: Sıcak Eş Basıncılı Presleme
PVA	: Polivinil Alkol
SPS	: Kıvılcım Plazma Sinterleme
TE	: Termoelektrik
TEM	: Termoelektrik Modül
TG	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X Işını Kristalografisi
XPS	: X Işını Fotoelektron Spektroskopisi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde enerjiye olan talebin artması ve fosil kaynakların giderek tükenmesi sonucu yenilenebilir enerji kaynaklarının ve atık ısının geri kazanılmasının önemi de giderek artmaktadır [1,2]. 21. yüzyılda endüstriyel faaliyetlerden dolayı çok çarpıcı bir oranda artan fosil yakıt tüketimi ciddi atmosferik ve çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Enerji ile ilgili dünya çapında ortaya çıkan bu sorunlar, bilim insanlarının alternatif enerji kaynaklarının kullanılması ve depolanması üzerine çalışmaya yöneltmiştir. Doğrudan veya geri dönüşümlü olarak elektrik enerjisine dönüştürebilen ısı, yüksek performanslı termoelektrik (TE) malzemelerin enerji alanındaki önemini arttırmıştır ve üretim çalışmalarının da hızlanmasını sağlamıştır [3]. Bu aygıtların enerji geri kazanımı açısından mevcut ortam sıcaklıklarında verimleri düşük olmasına rağmen, atık ısının bulunduğu yüksek sıcaklıklarda kullanılmaları önemlidir [4]. Bununla birlikte, termoelektrik modüllerin (TEM'lerin) diğer ısı makinalarına göre hareketli parçalarının olmaması, bakım gerektirmemeleri, kompakt, sessiz ve çevreci olmaları gibi avantajları da vardır [5,6].

Metal oksitler, atık ısı geri kazanımı için yüksek sıcaklıkta, düşük maliyetle ve çevreye en az zarar veren etkiyle havadaki oksidasyona dayanıklılık sağlamaktadır. Bu amaçla, yüksek teknoloji ile ısıl dönüşüm güç üretimi, sıcaklık kontrolü ve sabit sıcaklık ölçümü gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Oksit TE malzemelerin yüksek sıcaklıklarda hem ısıl hem de kimyasal olarak daha kararlı oldukları için yüksek sıcaklık uygulamaları için daha uygun oldukları belirlenmiştir [7,8]. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklara dayanıklı, zT değeri yüksek oksit TE malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi çok önemlidir. TEM'lerin tüm bu üstün özelliklerine rağmen iyileştirilmesi gereken problemi ise düşük verimlilikleridir. [9].

TEM'lerin, bir sıcaklık farkı uygulandığında, Seebeck etkisi ile ısı enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürürler [10]. P- ve n-tipi ayakların elektriksel olarak seri ve ısı olarak paralel bir şekilde alümina plakalar arasına yerleştirilmeleri ile geçerli bir voltaj ve elektriksel güç elde edilmektedir [11,12]. TEM'lerin performanslarının artırılmasında önemli bir kriter TE malzemelerin verim ifadesi olan zT değeridir ve şu şekilde ifade edilmektedir [13].

$$zT = \frac{\alpha^2}{\rho k} T \quad (1.1)$$

Burada; α Seebeck katsayısı, ρ elektriksel direnç, k ısı iletkenlik ve T mutlak sıcaklıktır. Eşitlik 1.1'den de anlaşılacağı gibi zT değerinin artması için Seebeck katsayısının artması ve elektriksel direnç ve ısı iletkenliğin ise azalması gerekmektedir [13].

Günümüzde ticari olarak üretilen TEM'lerin çalışma sıcaklıkları maksimum 300-350°C aralıklarındadır ve bu TEM'lerde metaller arasında Bi_2Te_3 esaslı bileşikler kullanılmaktadır [14,15]. Dolayısıyla yüksek sıcaklık uygulamalarında çalışabilecek TE malzemelerin geliştirilmesi ve bu malzemelerden TEM üretilmesi büyük önem arz etmektedir [16].

Oksit TE malzemelerin performansının geliştirilmesi için son 20 yıldır yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan p-tipi TE malzeme için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve n-tipi TE malzeme için ise CaMnO_3 ön plana çıkmaktadır [17,18]. Kabir vd. [19] yaptıkları çalışmada $\text{Ca}_{0,97}\text{Bi}_{0,03}\text{MnO}$ 'in 973 K'de zT değeri yaklaşık olarak $\sim 0,25$ olarak bulunmuştur. Katkılanmamış $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'in 1000 K'de zT değeri 0,3 olarak bulunmuştur [18]. Bununla birlikte $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'in TE özelliklerinin artırılması için birçok katkılama çalışması yapılmıştır. Bu katkılama çalışmalarına en iyi örnek olarak Cu, Ba, Ag ve Bi verilebilir [20]. Su vd. [21] yaptıkları çalışmada $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ için 973 K'de zT değerini 0,27 olarak elde etmişlerdir. Zhang vd. [22] tarafından çok kristalli $\text{Ba}_{0,1}\text{Ag}_{0,1}\text{Ca}_{2,8}\text{Co}_4\text{O}_9$ numuneler hazırlanmış ve 973 K'de $zT=0,29$ değeri elde edilmiştir. Diğer yandan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 'in TE özelliklerinin artırılması için nadir toprak elementleri de kullanılmıştır

Çizelge 1.1. Literatürde çalışılmış olan bazı malzemelerin belli sıcaklıklardaki zT değerleri.

Malzeme	Sıcaklık [K]	zT	Referans
$\text{Ca}_{0,97}\text{Bi}_{0,03}\text{MnO}$	973	~ 0,25	[19]
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	1000	0,3	[18]
$\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$	973	0,27	[21]
$\text{Ba}_{0,1}\text{Ag}_{0,1}\text{Ca}_{2,8}\text{Co}_4\text{O}_9$	973	0,29	[22]
$\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,025}\text{Ce}_{0,075}\text{MnO}_3$	1073	0,17	[23]
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \text{B}_4\text{C}$ 0,25 wt. %	1073	0,24	[24]
CaMn_2O_4	1073	0,083	[25]
$(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0,7}\text{CoO}_2$	973	~ 0,87	[26]
$\text{Ca}_{0,94}\text{La}_{0,02}\text{Sr}_{0,04}\text{MnO}_3$	973	0,22	[27]
$\text{MnSi}_{1,75}$	473	0,23	[28]
$\text{Ca}_{2,7}\text{Sm}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	1073	0,175	[29]

TE uygulamalar için bir diğer umut verici malzeme de yüksek Seebeck katsayısı ve düşük ısıl iletkenlik değerlerine sahip olan n-tipi CaMnO_3 'tür. Yüksek zT değerine sahip olan CaMnO_3 , elektriksel direncinin yüksek olmasına rağmen n-tipi TE malzeme olarak kullanılmaktadır [30]. CaMnO_3 'e uygun elementlerle ve uygun oranlarda katkılama yapıldığında metalik davranış göstermektedir. Ca'nın nadir toprak elementleri ile ve Mn'nin geçiş metalleri ile ikamesi geniş çapta araştırılmıştır. Tüm nadir toprak elementi katkılı CaMnO_3 malzemeleri arasında, iterbiyum (Yb) katkılı CaMnO_3 'ün 1000 K'de 0,16 civarında olan en yüksek zT 'yi gösterdiği bildirilmiştir [31]. Zhu vd. [32] yapmış oldukları çalışmada da n-tipi TE malzeme için Dy ile birlikte Er veya Ho katkılı CaMnO_3 kullanılmıştır.

TEM'lerde genellikle çıkış gücünü arttırmak için birbirine bağlı birçok ayak çifti kullanılmaktadır [33,34]. Her ayak çifti, elektriksel olarak seri ve ısıl olarak paralel bağlanmış birçok TE ayaktan oluşturulmuştur. Ayak çiftleri, uçlarında birbirine zıt Seebeck katsayısına sahip p- ve n-tipi malzemedan yapılmıştır. Çok sayıda ayak çiftinin, modüllerin verdiği voltajı arttıracak olsa da iç direnç üzerindeki etkisi olumsuzdur. Seri bağlantılı ayak çiftlerinin sayısının artması, TEM'lerin iç direncinin yükselmesine yol açacaktır. TE ayak kesitinin de TEM'in performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. TE ayakların toplam kesit alanını (A_{toplam}) arttırmak için iki yaklaşım vardır; birincisi her bir TE ayağın kesit alanını (A_{ayak}) arttırmak, ikincisi ise TE ayak çiftlerinin sayısını (N) arttırmaktır [35].

Funahashi vd. [36] yaptıkları çalışmada 140 çift p-tipi $Ca_{2,7}Bi_{0,3}Co_4O_9$ ve n-tipi $La_{0,9}Bi_{0,1}NiO_3$ kullanarak TEM üretmişlerdir. Ayak boyutları 1,3x1,3x5 mm olan modülden $\Delta T=551$ K sıcaklık farkında 150 mW çıkış gücü elde edilmiştir aynı zamanda Funahashi vd. [37] yaptıkları çalışmada ise 8 çift p-tipi $Ca_{2,7}Bi_{0,3}Co_4O_9$ n-tipi $La_{0,9}Bi_{0,1}NiO_3$ kullanarak üretmiş oldukları 3,7x4–4,5x4,7 ayak boyutlarındaki TEM'in sıcak yüzey sıcaklığı (T_H) 1073 K, yüzeyler arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) 500 K ve üretilen maksimum güç 94 mW olarak ölçülmüştür. Choi vd. [38] ise yaptıkları çalışmada 44 çift p-tipi $Ca_3Co_4O_9$ ve n-tipi $(ZnO)_7In_2O_3$ kullanarak TEM üretimi gerçekleştirmişlerdir. Modüldeki p-tipi $Ca_3Co_4O_9$ ayaklarının boyutları 15x15x27 mm, n-tipi $(ZnO)_7In_2O_3$ ayakların boyutları ise 15x15x18 mm'dir. Çalışmada $T_H=1100$ K sıcak taraf sıcaklığı ve $\Delta T=673$ K sıcaklık farkında 423 mW çıkış gücü elde edilmiştir. Park ve Lee [39] yaptıkları çalışmada p-tipi $Ca_{2,76}Cu_{0,24}Co_4O_9$ ve n-tipi $Ca_{0,8}Dy_{0,2}MnO_3$ kullanarak TEM üretmişlerdir. Ayak boyutları 7x9x25 mm'dir ve 1, 2 ve 4 çift TE ayak kullanarak ayak sayıları arasında karşılaştırma yapmışlardır. Tek çift ayak kullandıklarında $T_H=611$ K sıcak taraf sıcaklığı ve $\Delta T=305$ K sıcaklık farkında 5,70 mW çıkış gücü, 2 çift ayak kullandıklarında $T_H=594$ K sıcak taraf sıcaklığı ve $\Delta T=311$ K sıcaklık farkında 16,14 mW çıkış gücü ve 4 çift ayak kullandıklarında $T_H=664$ K sıcak taraf sıcaklığı ve $\Delta T=321$ K sıcaklık farkında 31,12 mW çıkış gücü elde etmişlerdir. Van ve Pryds [40] yaptıkları çalışmada 8 çift p-tipi $Ca_3Co_4O_9$ ve n-tipi $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ kullanarak $T_H=906$ K sıcak taraf sıcaklığı ve $\Delta T=496$ K sıcaklık farkında 65,3 mW çıkış gücü

elde etmişlerdir. Urata vd. [41] ise yaptıkları çalışmada 8 çift p-tipi $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ ve n-tipi $\text{CaMn}_{0,98}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$ kullanarak TEM üretmişlerdir. Ayak boyutları $5 \times 5 \times 4,5$ mm olan modülden $T_H=897$ K sıcak taraf sıcaklığında $\Delta T=565$ K sıcaklık farkında 170 mW çıkış gücü elde etmişlerdir. Bu çalışmada, p-tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve n-tipi CaMnO_3 bileşikleri esaslı 8 çift TE ayaktan oluşan TEM üretimi gerçekleştirilerek farklı yüzey sıcaklıkları ve sıcaklık farklarına göre güç üretim performansları değerlendirilmiştir.

Çizelge 1.2. Literatürde çalışılmış olan bazı TEM ve değerleri.

Malzeme	Çift Sayısı	Ayak Boyu [mm ³]	ΔT [K]	T_H [K]	Üretilen Açık Devre Voltajı [mV]	$P_{\text{maks.}}$ [mW]	Referans
P-tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ N-tipi $(\text{ZnO})_7\text{InO}_3$	44	P:15x15x27 N:15x15x18	673	1100	1800	423	[38]
P- tipi $\text{Na}(\text{Co}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_2\text{O}_4$ N- tipi $\text{Zn}_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{O}$	-	7x7x17	422	650	141	0,027	[42]
P- tipi $\text{Ca}_{2,76}\text{Cu}_{0,24}\text{Co}_4\text{O}_9$ N- tipi $\text{Ca}_{0,8}\text{Dy}_{0,2}\text{MnO}_3$	4	7x9x25	346	713	77,3	8,42	[39]
P- tipi $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ N- tipi $\text{CaMn}_{0,98}\text{Mo}_{0,02}\text{O}_3$	8	5x5x4,5	565	897	1000	170	[41]
P- tipi $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ N- tipi $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{NiO}_3$	140	1,3x1,3x5	551	1072	4500	150	[36]
P- tipi $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ N- tipi $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{NiO}_3$	8	3,7x4- 4,5x4,7	500	1073	1000	94	[37]
P- tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ N- tipi $\text{Zn}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}$	8	3x3x8	496	906	700	65,3	[40]
P- tipi $\text{MnSi}_{1,75}$ N- tipi $\text{Mg}_{1,98}\text{Ag}_{0,02}\text{Si}$	30	2x2x3	140	473	483,3	4,69	[28]
P-tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ N-tipi CaMnO_3	12	0,5x0,5x3	200	473	800	1,98	[43]
P-tipi ZnO N-tipi $\text{Zn}_{0,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}$	120	Ø10x17	873	1073	105	1,4	[44]

TEM'in pratik kullanımı, sadece malzeme ve modül seviyelerinde değil, aynı zamanda sistem seviyesindeki zorlukların da ele alınmasını gerektirir. Sistem performansının sıcak ve soğuk yüzey ısı kuyuları ve ısııl ara yüz malzemeleri gibi diğer bileşenlere bağlı olması, sistem performansının genellikle öngörülen modül performansından çok daha kötü olduğunu göstermektedir [45]. Bu nedenle, TEM üzerine monte edilmiş sıcak ve soğuk yüzey ısı kuyularına sahip tipik bir TE sistem için, sistem düzeyinde tasarım ve optimizasyon büyük önem taşımaktadır [46].

TEM'in sıcak ve soğuk yüzey kanallarında basınç düşüşünü elde etmek için TEM hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) ile birleştirilerek üç boyutlu bir model oluşturulabilir ve TEM'lerin hem sistem seviyesindeki hem de modül seviyelerindeki güç üretim performansları tahmin ve optimize edilebilir [47]. HAD yazılımı tarafından desteklenen ve sonlu farklar yöntemine dayanan model, Fourier yasası ve sıcaklığa bağlı özellikler de dahil olmak üzere Seebeck, Peltier, Joule ve Thomson etkilerinden oluşan denklem sistemini çözer. Ayrıca, model mimarisi, herhangi bir bileşeni daha yüksek doğrulukla simüle etmek veya daha karmaşık olanları dahil etmek için yeni analitik ifadelerin ve/veya prosedürlerin dahil edilmesine izin verir. İstatistiksel çalışmalar, ana çıktılarının deneysel ve simüle edilmiş değerleri arasındaki maksimum sapmanın %12'sini gösterir [48].

Chen vd. [49], HAD ile TEM'lerden üretilen akımı ve sıcaklık dağılımını gözlemlemek için üç boyutlu bir model oluşturmuştur. Bejjam vd. [50], sırasıyla 800 K ve 350 K sıcak ve soğuk giriş sıcaklıklarında üç boyutlu modelleme ve ısı transferi analizi için HAD aracılığıyla TEM'lerin performansı üzerinde ısı eşanjörünün malzemesini ve çıkış boşluğunun değiştirilmesinin etkisini incelemiştir. Luo vd. [51], otomotiv TEM sistemlerinin performansını araştırmak ve sabit durumlu sayısal simülasyonun çıkış gücünü ve otomobil TEM sistemini değerlendirmek için daha iyi bir model önermek için geçici sayısal simülasyonun çıkış gücünü karşılaştırmak için geçici HAD ve ısııl elektrik alanının çok fiziksel bir kavrama sayısal modelini önerdi. Bu çalışmalara dayanarak, HAD'nin TEM sistemlerinin performansını tahmin etmek için verimli ve güvenilir bir araç olduğu bilinmektedir.

Uygulamalarda TEM'in sıcak ve soğuk yüzeylerinden farklı akışkanlar geçebilmektedir. Akışkanın türü, hızı ve diğer parametreler sıcak ve soğuk yüzeydeki sıcaklık dağılımlarını, ısı transferini ve dolayısıyla TEM'den elde edilecek elektriksel gücü etkilemektedir. Bell [52] (karşı akım akışı) seri yaptığı çalışmada daha geniş sıcaklık aralıkları elde etmek için TEM'leri zıt yönlerde akan sıvı akışlarıyla bağlanmasının gereğinden bahsetmiştir. Temizer ve Ilkilic [53] yaptıkları çalışmada Ansys 12.0 Fluent programı aracılığı ile içten yanmalı motorun farklı devir ve yüklerde egzoz gazı debi ve sıcaklıklarını ve egzoz gazı ısısından TE güç üretimini incelemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda soğutucu olarak kullanılan suyun sıcaklığının yüzey boyunca yükseldiği, soğutma veriminin düştüğü görülmüştür. Egzoz gazının basınç ve debi değerlerinde ise TEM sistemine girdiğinde belirli bir mesafede düşme eğilimi olsa da çok fazla değişim görülmemiş ve girişe göre herhangi bir kayıp olmamıştır. He vd. [54] yaptıkları çalışmada TEM'in iki tarafında farklı akış türlerini incelemişlerdir. Sıcak akışkan ve soğuk akışkanın farklı akış yönlerine göre, çıkış güçleri analiz edilmiştir.

Eldesoukey ve Hassan [55] yaptıkları çalışmada akış rejimlerinin TEM'in üzerindeki performansı incelemek için bir 3 boyutlu model kullanmıştır. Ayrıca, baca içindeki ve dışındaki sıcak akış gazlarının ve soğutucu havanın giriş akış hızının sırasıyla TEM'in ısı transferi ve çıkış gücü üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tasarlanmış olan TEM 127 ayak çiftine sahip olan TEC1-12706 cinsinde bir modüldür. TEM'in boyutları 0,04m x 0,04m x 0,003m ve her bir p- ve n-tipi ayak boyutları 0,0014m x 0,0014m x 0,0016m olarak tasarlanmıştır. Çalışma baca içi gaz akışı sıcaklığında (T_h) 600 K ve dış hava sıcaklığında (T_c) 300 K'da gerçekleştirilmiştir. Çalışma, dış akış gazlarının ve iç havanın farklı hızları için yapılmıştır. İçeri akış gazlarının özellikleri hava özellikleri olarak kabul edilir. Çalışma baca içi ve baca dışı giriş akış hızları için 5, 10, 12,5 ve 20 m/s olarak yapılmıştır.

Martínez vd. [48] yaptıkları çalışmada Ansys-Fluent yazılımı ile kanatlı dağıtıcı ve dağıtıcının bir rüzgar tüneli arasındaki hava hacmini farklı hız ve hacimsel debiler ile analiz etmiş olup sıcaklık farklarını incelemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada bağıl değişken olarak dağıtıcının ısı direnci ile basınç düşüşleri de analiz edilmiştir. Analizler hız ve hacimsel debiye bağlı olarak 0 m/s hız ve 0 m³/h hacimsel debide

57,0 K, 0,5 m/s hız ve 6,23 m³/h hacimsel debide 20,9 K, 1 m/s hız ve 12,46 m³/h hacimsel debide 13,3 K, 2 m/s hız ve 24,93 m³/h hacimsel debide 9,5 K ve 3 m/s hız ve 37,39 m³/h hacimsel debide 8,1 K değerlerinde yapıp sırasıyla her bir sınır şartı için farklı sıcaklık değerlerine ulaşılmıştır. Yapılan çalışma bir soğutma çevrimi olması nedeniyle artan hız ile düşen sıcaklık farkı açık bir şekilde görülmektedir.

Bu çalışmada, ANSYS DesignModeler yazılımında tasarımı yapılmış olan TEM'in sıcak ve soğuk yüzeyleri üzerinden akışkan olarak sırasıyla sıcak ve soğuk hava geçirilerek TEM'in sıcak yüzey sıcaklığı, sıcak ve soğuk yüzeyi arasındaki sıcaklık farkı ve ısı transfer hızı incelenmiştir. TEM'in sıcak ve soğuk yüzeylerinden akış simülasyonu ANSYS Fluent yazılımı üzerinde HAD analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık farkının daha fazla çıkması ve ısı transferinin artırılması amacı ile sıcak ve soğuk akışkan zıt yönlü akacak şekilde modellenmiştir. Sıcak hava giriş sıcaklığı 500 °C ve soğuk hava giriş sıcaklığı 25 °C'de sabit tutularak, 1 m/s, 3 m/s, 5 m/s, 10 m/s ve 15 m/s akışkan hızlarında akış hızının TEM'in alümina plakaları üzerindeki ve modül içerisindeki sıcaklık dağılımına etkisi ve ortalama ısı transfer hızı incelenmiştir. TEM'in soğuk hava giriş sıcaklığı 25 °C'de ve akışkan giriş hızları 15 m/s'de sabit tutularak, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarında sıcak akış giriş sıcaklığının TEM'in alümina plakaları üzerinde ve modül içerisindeki sıcaklık dağılımına etkisi ve ortalama ısı transfer hızı incelenmiştir.

BÖLÜM 2

TERMOELEKTRİK DAVRANIŞ

2.1. TERMOELEKTRİK ETKİ

TE etkiler, ısı enerjisinin elektriğe dönüştürülebileceği ve elektriğin ısı pompalama veya soğutma için kullanılabileceği bir yol sağlar. Thomas Johann Seebeck, iki farklı metalden oluşturulan bir devrede metallerin bağlantı yerlerinin farklı ısı değerleri aralıklarında iken pusulanın iğnesinde sapmalar meydana geldiğini gözlemlemiştir [56]. Seebeck oluşturmuş olduğu bu devreden akım geçtiğini düşünmediği için bu olayı termomanyetik etki olarak adlandırmıştır. 1820 yılında elektrik akımı ile manyetizma arasındaki ilişkiyi bulan Danimarkalı fizikçi Hans Christian Orsted “termoelektrik” kavramını kullanmıştır. TE etkiler, Seebeck, Peltier ve Thomson etkileridir [57].

Bir sıcaklık gradyanı uygulandığında Seebeck etkisi ile bir elektrik potansiyeli üretilirken, Peltier etkisi TE malzemeden bir akım geçtiğinde bir sıcaklık gradyanı oluşturur. Seebeck katsayısı sıcaklığa göre değişirse Thomson ısı bir malzemede dahili olarak salınır veya emilir. Bu etkiler, yük taşıyıcılar tarafından ısı taşınması ile ilgilidir ve TE enerji dönüşüm cihazlarının ve bunların çalışmasının temelini oluşturur [58,59].

2.1.1. Seebeck Etkisi

Thomas Johann Seebeck, 1821'de ilk kez, iki farklı metal içeren bir elektrik devresinin iki bağlantısı farklı bir sıcaklıkta tutulursa bir mıknatısın saptığını gözlemlemiştir. Kısa süre sonra, devrenin bir sıcaklık gradyanına maruz kalması durumunda bir elektrik akımının indüklendiği anlaşılmıştır. Bu etki, keşfeden kişinin

adını alarak Seebeck etkisi olarak adlandırılmıştır. Seebeck etkisi, bir sıcaklık gradyanının bir TE



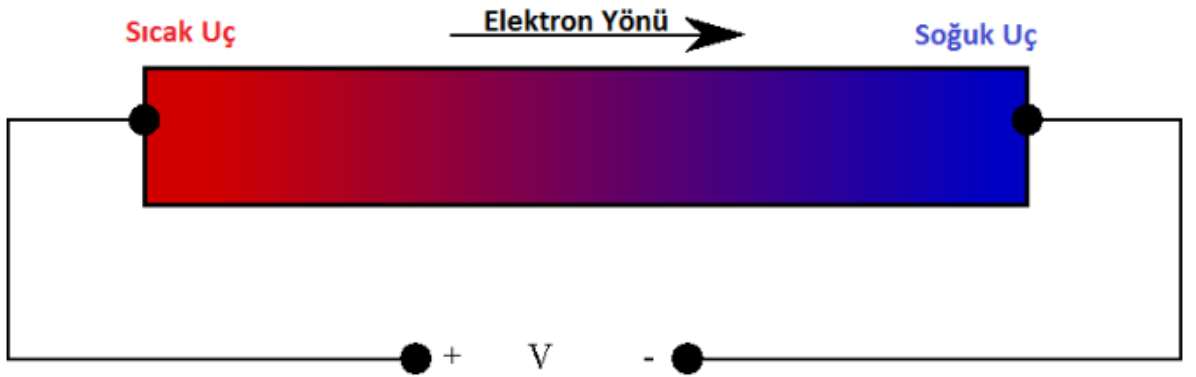
malzeme içindeki elektriksel potansiyel farkına doğrudan dönüştürülmesi olarak da tanımlanabilir [60].

Malzemenin sıcak tarafındaki mobil yük taşıyıcıları (elektronlar veya delikler), soğuk taraftaki taşıyıcılardan daha fazla ısı enerjisiye sahiptir ve bu da mobil taşıyıcıların soğuk tarafa net bir şekilde yayılmasına neden olur. Soğuk tarafta sıcak taraftan daha fazla hareketli taşıyıcı olduğundan, homojen olmayan yük dağılımı difüzyona karşı çıkan bir elektrik alanı oluşturur. Malzeme açık devrede ise, taşıyıcıların difüzyon nedeniyle sıcak taraftan soğuk tarafa hareket etme hızı, taşıyıcıların soğuk taraftan sıcak tarafa geçme oranı ile dengelendiğinde elektrik alanı dengeye ulaşacaktır. Dolayısıyla, dengede bir sıcaklık gradyanına tepki olarak bir elektrokimyasal potansiyel oluşacaktır; bu elektrokimyasal potansiyel Seebeck voltajı olarak bilinir ve birim sıcaklık gradyanı başına üretilen voltaj miktarı Seebeck katsayısı olarak adlandırılır ve Seebeck etkisi şu şekilde verilir:

$$\alpha = \frac{V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

Burada, α Seebeck katsayısı [$\mu\text{V}/\text{K}$], V potansiyel fark [μV], ΔT ise sıcaklık farkını [K] göstermektedir [61].

Seebeck katsayısı, p-tipi yarı iletken malzemelerde pozitif, n-tipi yarı iletken malzemelerde negatiftir ve malzemelerin özelliklerine göre farklılık göstermektedir.



Şekil 2.1. Seebeck etkisi şematik gösterimi [62].

2.1.2. Peltier Etkisi

Seebeck etkisinin tersine, Peltier etkisi, iki farklı iletkenin elektrikli bağlantı noktasında ısıtma veya soğutmanın varlığıdır ve bir doğru akım farklı malzemelerden oluşan bir devreden geçtiğinde, akımın yönüne bağlı olarak ısının absorbe edildiğini veya geri çevrildiğini belirtir. Adını 1834'te keşfeden Fransız fizikçi Jean Charles Athanase Peltier'den almıştır [63,64].

$$\Pi = \frac{I}{\dot{q}} \quad (2.2)$$

Burada, Π Peltier katsayısı, I akım, \dot{q} ısı akısıdır [64].

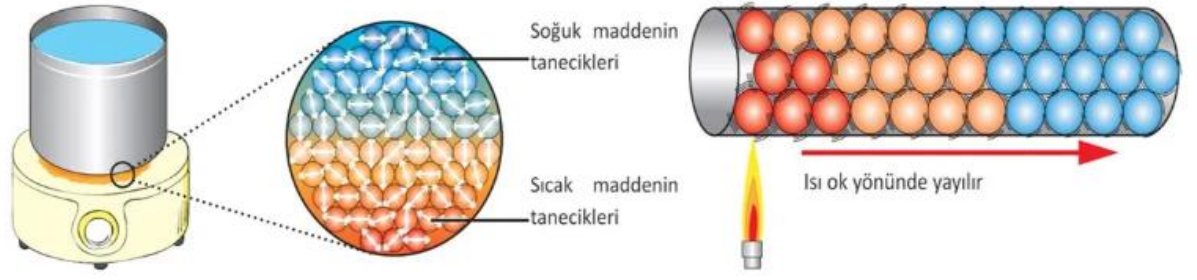
2.1.3. Thomson Etkisi

TE cihazlarda meydana diğer önemli olay ise Thomson etkisidir. Thomson etkisi, aynı anda sıcaklık gradyanına ve elektrik akımına maruz kalan homojen bir malzemede ısının tersine çevrilebilir emilimi veya serbest bırakılması (joule dağıtımını I^2R 'den fazla) olduğunu belirtir:

$$\dot{q} = \tau I \Delta T \quad (2.3)$$

Burada, \dot{q} ısı akısı, τ Thomson katsayısı, I akım, ΔT sıcaklık farkıdır.

Thomson etkisi genellikle Joule ısıtmasından çok daha küçüktür [65,66]. Thomson katsayısının deneysel olarak elde edilmesi zordur, bu nedenle literatürde sıklıkla ihmal edilmektedir [67].



Şekil 2.2. Thomson etkisi şematik gösterimi.

2.1.4. Elektriksel İletkenlik

TE bir malzemenin elektriksel iletkenliği sıcaklığın bir fonksiyonu olarak önemli bir özelliktir. Yarı iletken malzemelerin iletkenlikleri, yalıtkan malzemeler ile ve metal malzemelerin arasındadır bunun birlikte yarı iletkenlerin serbest elektron sayıları da aynı şekilde yalıtkan ve iletkenlerdeki serbest elektron sayılarının arasındadır.

Kovalent bağlardan birinin bozulması durumunda bağ oluşumunda daha önceden var olan elektron arkasında boş bir yer bırakır ve bu boş bıraktığı yer delik olarak adlandırılır. Bir elektron önceki konumundan çıkarak bu boşluğu doldurmak için hareket ettiğinde arkasında yeni bir boşluk bırakacaktır. İkinci delik oluşturulduğunda, diğer bitişik bağın elektronu, arkasında yeni bir delik bırakarak ikinci deliği doldurmaya gelebilir. Dolayısıyla, bu deliklerin elektronların tersi yönde hareket ettiğini söylemek mümkündür [20].

Yukarıdaki açıklamaya bakıldığında; elektronların ve deliklerin aynı anda ters yönde hareket ettiği söylenebilir. Sıcaklık yükselirse, elektron deliği çifti oluşumunun miktarı artar ve sıcaklık düştüğünde, kristaldeki deliklerin ve elektronların rekombinasyonu nedeniyle elektron deliği çiftlerinin konsantrasyonu tekrar azalır. Bir elektron deliği çifti üretildiğinde, iki yük taşıyıcı olacaktır. Bunlardan biri elektronla ilgili negatif yük taşıyıcı, diğeri ise deliğe ilişkin pozitif yük taşıyıcıdır. Elektronlar her zaman uygulanan elektrik alanının tersi yönde hareket etme eğilimindedir.

Elektriksel iletkenlik, bir malzemenin elektrik akımını iletme kapasitesini ölçmek için kullanılır ve şu şekilde tanımlanır:

$$I = \frac{\sigma VA}{L} \quad (2.4)$$

Burada, σ elektriksel iletkenlik, I elektrik akımı, A sabit kesit alanı, L uzunluk, V uygulanan voltajdır.

Elektriksel iletkenlik şu şekilde de ifade edilebilir.

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2.5)$$

Burada, J , akım yoğunluğu [A/m^2] ve E elektrik alan şiddetidir [V/m].

Bu nedenle, elektriksel iletkenliğin artırılması, elektrik akımını iletme kabiliyetinin iyileştirilmesi anlamına gelir [68].

2.1.5. Isıl İletkenlik

Günlük yaşam deneyimlerimizden bildiğimiz gibi metallerin iyi ısı iletkenleri olduğu bilinmektedir. Bir maddenin ısı transfer edebilme yeteneğine ısı iletkenlik denir. Örneğin; Uzun süre sıcak çaya maruz kalan metal bir kaşığı kolay tutamayız. Aksine, plastikler ve cam gibi metal olmayanların çoğu, zayıf elektrik iletkenleri oldukları için zayıf ısı iletkenlerdir.

Metaller için ısı iletkenlik oldukça yüksektir ve en iyi elektrik iletkenleri olan metaller aynı zamanda en iyi ısı iletkenlerdir. Belirli bir sıcaklıkta, metallerin ısı ve elektriksel iletkenlikleri orantılıdır, ancak ısının yükseltilmesi, elektrik iletkenliğini azaltırken ısı iletkenliği artırır. Isıl ve elektriksel iletim arasındaki uyumlu ilişkiyi dikkate alırsak, elektronların hareketinin ısı iletme katkıda bulunduğu yaygın bir fikirdir [69].

Isıl iletkenlik Fourier denklemi ile şu şekilde ifade edilebilir:

$$\dot{Q} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (2.6)$$

Burada, \dot{Q} ısı transfer hızı [W], k ısı iletkenlik [W/mK], A ısı transfer alanı [m²], dT/dx sıcaklık gradyanıdır.

Katılarda ısı, hem fonon adı verilen kafes titreşim dalgaları hem de elektronlar veya delikler adı verilen serbest yük taşıyıcıları tarafından aktarılır. Isıl iletkenlik mekanizması bu iki mekanizmadan oluşur ve toplam iletkenlik, denklem ile bu iki katılımın toplamı olarak verilir.

$$k = k_E + k_L \quad (2.7)$$

Burada, k_E ve k_L sırasıyla kafes titreşiminden ve serbest yük taşıyıcılarından kaynaklanan elektronik ve kafes ısı iletkenliği olarak adlandırılır. Bir malzemenin sıcak tarafındaki serbest elektronlar kinetik enerji alır ve bu kinetik enerjinin bir kısmını atomlara fononlarla veya diğer yabancı maddelerle etkileşim yoluyla aktarır. Böyle bir etkileşim, toplam ısı iletkenliğe yük taşıyıcıların katkısıdır ve elektronik ısı iletkenlik olarak adlandırılır. Wiedemann-Franz Yasasına göre elektronik ısı iletkenlik şu şekilde verilebilir:

$$k_E = L\sigma T \quad (2.8)$$

Burada, σ elektriksel iletkenlik, T sıcaklık, L serbest elektronlar için $2,45 \times 10^{-8}$ J²/K²C² olarak verilen Lorenz sayısıdır.

Ancak Lorenz sayısı sıcaklığa ve malzemeye göre değişebilir. Kafes ısı iletkenliğinin katkısı, sıcaklık gradyanlı bir katı boyunca fononların yüksek sıcaklık bölgelerinden düşük sıcaklık bölgelerine hareketlerinin sonucudur. k_L denklem 2.7 kullanılarak toplam ısı iletkenlik ile elektronik ısı iletkenlik arasındaki farktan

hesaplanır. Bu nedenle, κ_E denklem 2.8'deki deneysel elektrik iletkenliği kullanılarak doğru bir şekilde değerlendirilmelidir. κ_E elektriksel iletkenlik ile doğru orantılı olduğundan, κ_E 'nin azaltılması elektrik iletkenliğini azaltacak ve bu da zT 'de bir azalma ile sonuçlanacaktır. Ancak, ısı transferinde daha fazla şarj taşıyıcı mevcut olduğundan şarj taşıyıcı konsantrasyonunun artırılması toplam ısı iletkenliğinin göreceli olarak artmasına neden olur. Denklem 2.7 ve denklem 2.8'den, kafes ısı iletkenliğini en aza indirmenin zT 'yi iyileştiren tek parametre olduğu görülebilir. Kafes ısı iletkenliğini azaltmanın bir yöntemi, daha düşük ısı iletkenliğe ve daha yüksek bir zT değerine yol açan nadir toprak veya diğer ağır atomları katkılama yoluyla boşluklar veya nokta kusurları oluşturarak birim hücre içindeki fononları dağıtmaktır [30,69–71].

2.1.6. Boyutsuz Termoelektrik Verim Değeri (zT)

Isıl çift imalatında birçok iletken ve yarı iletken malzeme kullanılmaktadır. Bununla birlikte, daha iyi elektriksel performans, yani yüksek çıkış voltajı, düşük iç elektrik direnci ve yüksek elektrik gücü elde etmek için bu malzemeler arasından dikkatlice seçim yapmak gerekir. Bir TE malzemenin uygunluğu, kalite faktörünü yansıtan boyutsuz TE verim değeri, Z ile değerlendirilir ve şu şekilde ifade edilir:

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho k} \quad (2.9)$$

α , ρ ve k sırasıyla malzemenin Seebeck katsayısı [V/K], elektriksel özdirenci [Ωm], ısı iletkenliğidir [W/mK] [72].

Boyutsuz TE verim değeri, ısının elektriğe dönüştürülmesi sırasında bir TE malzemenin etkinliğinin bilinmesini sağlar. Bununla birlikte, bu faktör ne kadar yüksekse, malzeme o kadar verimli olur. Dahası, faktör sıcaklığa bağlıdır ve her malzeme belirli bir sıcaklık aralığında yüksek zT değerini gösterir. Bir TE malzemesi için boyutsuz TE verim değeri şekli şu şekilde ifade edilir [73,74]:

$$zT = \frac{\alpha^2}{\rho k} T \quad (2.10)$$

Burada T , malzemenin [K] mutlak sıcaklığıdır.

İyi TE malzemeler yüksek bir Seebeck katsayısı, düşük elektrik direnci ve düşük ısı iletkenlik sunmalıdır. Metaller düşük elektrik direnci, yüksek ısı iletkenlik ve düşük Seebeck katsayıları sunduğundan, düşük bir değer katar. Aksine, en yüksek boyutsuz TE verim değeri rakamı yarı iletkenler sınıfına aittir. En çok kullanılan TE malzemeler, zT 'yi 1 civarında sağlayan Bi_2Te_3 , PbTe ve CoSb_3 'tür [75–77].

TE malzeme özellikleri sıcaklığa bağlı olduğundan, genellikle belirli bir sıcaklık aralığında en yüksek zT 'yi sunarlar. Bu nedenle, maksimum fayda sağlamak için, son çalışmalar, en yüksek zT 'yi korurken gerekli ısı kaynağının sıcaklığına dayanmak için çalışma sıcaklığına dayalı olarak bölümlenmiş malzemelerle ısı çiftler tasarlamaya ve üretmeye odaklanmaktadır [76,78,79].

2.2. TERMOELEKTRİK GÜÇ ÜRETİMİ

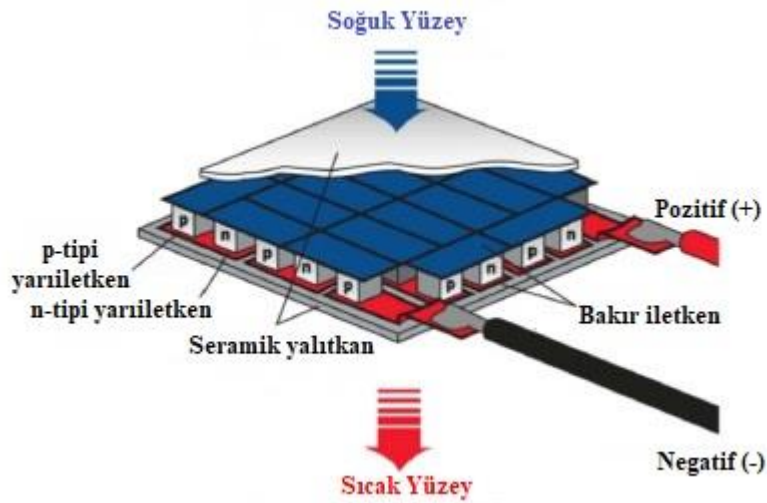
Yüksek zT 'ye sahip yüksek verimli TE malzemeler, atık ısının elektrik enerjisine dönüştürülmesi bakımından güç üretim cihazları için büyük önem arz etmektedir. TEM'ler, ısı enerjisiyi elektrik enerjisine dönüştüren aktif cihazlardır [80]. TEM'ler, elektriksel olarak seri ve ısı olarak paralel olarak bağlanan Seebeck etkisine dayanan farklı ısı çiftlerinden yapılmıştır. TEM'ler, enerji verimliliği, ücretsiz bakım ve uzun ömür gibi çekici özellikleri nedeniyle birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, boyuta, sağlanan güce ve kullanılan malzemelere bağlı olarak büyük ve hatta küçük uygulama türleri için enerji hasadı alanında bir ilgi alanı haline geldiler [81].

Bir sıcaklık gradyanı uygulandığında Seebeck etkisinden dolayı bir elektrik akımını harekete geçiren bir voltaj üretmek için ısı bir TEM'in bir yüzeyinden diğer yüzeyine akar. Çıkış gücü, sıcaklık farkından dolayı sağlanan voltajdan ve ısı akışı tarafından harekete geçirilen elektrik akımından belirlenir. Dönüşüm verimliliği, Carnot veriminin $((T_H - T_C) / T_H)$ ve kullanılan malzemelerin boyutsuz değer faktörünün fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir [73,74]:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \left[\frac{\sqrt{1+zT}-1}{\sqrt{1+zT}+T_c/T_h} \right] \quad (2.11)$$

Burada, T_H ve T_C sırasıyla sıcak taraf ve soğuk taraf sıcaklıklarıdır ve zT , TE malzemesinin sırasıyla ortalama ve maksimum dönüşüm verimlilikleri için ortalama veya yüksek sıcaklıklardaki değeridir. Dönüşüm verimliliği zT ile ilgili olduğundan, iyi TE malzemeler yüksek Seebeck katsayısı, düşük elektrik direnci ve düşük ısı iletkenlik göstermelidir. Metaller düşük elektrik dirençleri, yüksek ısı iletkenlikler ve düşük Seebeck katsayıları sunduğundan, düşük bir değere yol açarlar. Aksine, en yüksek zT değeri yarı iletkenler sınıfına aittir. En çok kullanılan TE malzemeler, 1 civarında zT sağlayan Bi_2Te_3 , PbTe ve CoSb_3 'tür [75–77].

TE cihazlar, sırasıyla serbest elektronlar ve serbest delikler içeren birçok p- ve n-tipi TE malzeme çiftinden oluşacaklarından aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi genellikle π -şeklinde tasarlanırlar. Bu tasarımda, p- ve n-tipi TE malzemeleri bir metal ara bağlantı ile elektriksel olarak seri ve ısı olarak paralel olarak bağlanmıştır. Ayak adı verilen bu p ve n tipi malzemeler, bir ısı kaynağı ile bir soğutucu arasında yerleştirilir. Bu ayaklar bir uçta elektriksel olarak bağlandığında, modülün diğer ucundaki potansiyel fark iki voltajın toplamı olacaktır [82].



Şekil 2.3. π şekilli bir TEM tasarımı [83].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada, zT değeri yüksek TE yarıiletken malzemelerden yüksek sıcaklıklarda çalışabilen çıkış gücü yüksek TEM tasarımı ve üretimi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, TEM üretiminde kullanılacak p-tipi oksit TE malzeme için $Ca_3Co_4O_9$ bileşiği katkılanarak katkı oranları en iyi hale getirilmiştir. Bununla birlikte, $CaMnO_3$ bileşiği de katkılanarak n-tipi malzemenin zT değeri p-tipi malzemenin zT değerine yaklaştırılmıştır. Bu kapsamda, toz ve bulk malzemelerin üretilmesinde sol-jel ve soğuk presleme yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen toz ve bulk numunelerin yapısal, mikro yapısal ve TE özellikleri karakterize edilmiştir. En yüksek zT değerine sahip p- ve n-tipi TE malzemenin TEM üretimi yenilikçi bir yaklaşımla gerçekleştirilmiştir.

TEM'de ayaklar ile gümüş iletkenler arasında oluşacak elektriksel ve ısı dirençlerinin azaltılması için TEM'in alümina plakaları, tasarlanan mekanik bir sistemle sıkıştırılarak güç ölçümleri alınmıştır. Ölçümler sonucu TEM'in $I-V$ karakteristikleri ve çıkış güçleri farklı sıcak ve soğuk yüzey sıcaklıkları ve sıcaklık farklarına göre belirlenmiştir. Ayrıca TEM'in ısı, ısı-elektrik ve HAD analizleri gerçekleştirilmiştir.

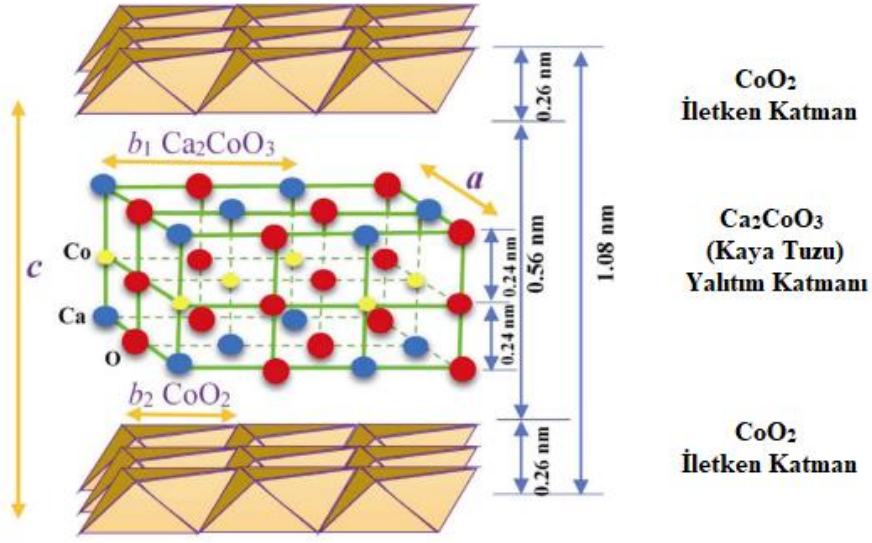
TEM'in sıcak ve soğuk yüzey HAD analizleri için Ansys Fluent yazılımı kullanılmıştır. Yapılan analizlerde TEM'in her iki yüzeyi için de akışkan türü olarak hava kullanılmıştır. Analizlerde sıcak ve soğuk yüzeyler için farklı akışkan hızlarında ve akışkan sıcaklıklarında yüzeylerdeki sıcaklık dağılımı ve ısı transferi incelenmiştir. Analiz çalışmalarında ANSYS DesignModeler yazılımında oluşturulan TEM tasarımı kullanılmıştır. Analizler için uygun mesh yapısı elde edilmiş ve malzeme ve akışkan özellikleri Ansys Fluent yazılımında tanımlanarak sınır şartları belirlenmiştir. Analiz sonucunda akışkan hızının ve sıcaklığının TEM'in sıcak ve soğuk yüzeyindeki sıcaklık dağılımına ve ısı transferine etkileri araştırılmıştır.

3.2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.2.1. Termoelektrik Oksit Malzemeler

P-tipi oksit TE malzemeler içerisinde en umut verici olanları katmanlı yapılar oluşturan alkali ve toprak alkali kobaltit bileşiklerine dayananlardır [84–86]. Tabakalı bir yapıya sahip olan ve katkılındığında yüksek bir verim elde edilen oksit TE malzemeler arasında $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ vardır. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bileşiği karmaşık bir yapıda yerleşmiş olan iki CoO_2 arasında kaya tuzu tipi yapıya sahip Ca_2CoO_3 bileşiklerinden oluşmaktadır ve bu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bileşiği Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

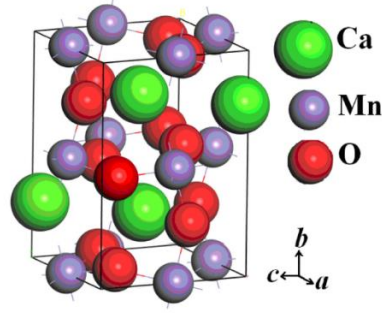
Kenarlarda bulunan CoO_2 tabakaları elektriksel iletkenliği yükselttiği düşünülürken, kaya tuzu tipi yapıya sahip Ca_2CoO_3 tabakalarının elektronların güçlü bir şekilde bağlandığı CoO_2 tabakalarına yük taşıdığı ve şarj deposu görevini üstlendiği tespit edilmiştir. Ca^+ ayrıca $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 'yı da oluşturabilir [87]. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ yüksek bir Seebeck katsayısına sahip olmasına rağmen elektriksel iletkenliği düşüktür bu nedenle TE uygulamalar içerisinde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ daha yaygın olarak kullanılmıştır [30].



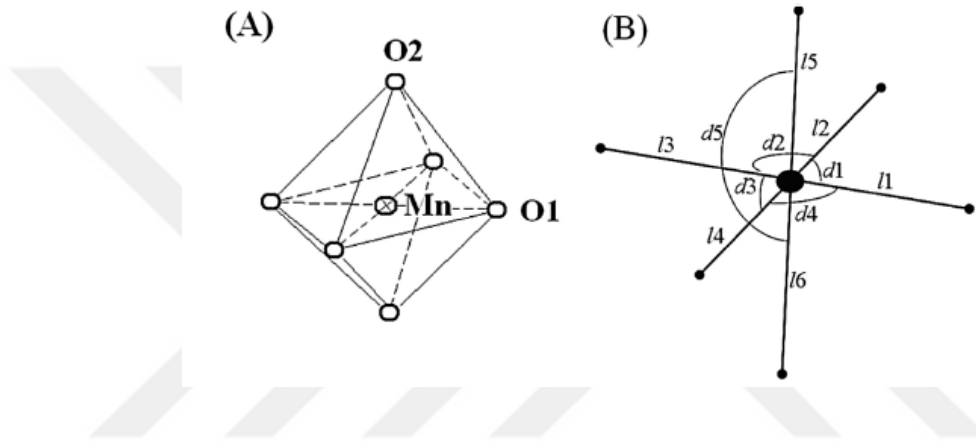
Şekil 3.1. Ca₃Co₄O₉ geometrisinin şematik gösterimi [88–90].

TE uygulamalar için umut vaat eden bir başka oksit de n-tipi CaMnO₃'tür. CaMnO₃ tipik olarak katkılıdır ve her iki bölgede de katkılanabilir. CaMnO₃ genellikle, kalsiyum bölgesinde iterbiyum, manganiz bölgesinde niyobyum ile katkılanır. İterbiyum katkısı, daha yüksek elektrik iletkenliğine ve Seebeck katsayısına yol açar, bu da daha büyük bir zT değeri ile sonuçlanır. Birkaç lantanit katkı maddesi üzerinde yapılan bir araştırma, zT değerini arttırmada iterbiyum ilavelerinin en etkili olduğunu göstermiştir. İterbiyum, ısı iletkenliğe fonon katkılarında bir azalmaya atfedilen ısı iletkenliği azaltmada özellikle faydalıdır. Niyobyum ilavelerinin elektriksel iletkenlikte bir artışa ve ısı iletkenlikte azalmaya yol açtığı, aynı zamanda Seebeck katsayısında da bir düşüşe yol açtığı gösterilmiştir. Tantal ilavelerinde benzer eğilimler gözlenmiş, ancak niyobyum ilaveleri daha yüksek bir elektrik iletkenlik ile sonuçlanmıştır.

CaMnO₃'ü takviye etmek için başka lantanit oksitler kullanılmıştır. Lantan ve disprosyum ilaveleri, CaMnO₃'ün hem elektriksel iletkenliğinde hem de ısı gücünde artışlara yol açarken, praseodimyum ilaveleri ısı iletkenlikte düşümlere yol açar.



Şekil 3.2. CaMnO_3 geometrisinin şematik gösterimi [91].



Şekil 3.3. MnO_6 oktahedron (A) ve Mn–O bağlama uzunlukları ve O–Mn–O bağlama açılarının (B) çizimleri [91].

Bu çalışmada, TEM'lerin p- ve n-tipi ayakları için $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ - ve CaMnO_3 -esaslı TE malzemeler sentezlenmiştir. Bu amaçla, Ag ile birlikte Eu ve Sm nadir toprak elementlerinin katkıları 0,1, 0,2 ve 0,3 oranlarında değiştirilerek p-tipi malzemelerin zT değerleri en iyi hale getirilmiştir. Aynı şekilde; n-tipi oksit TE malzeme için CaMnO_3 'e Ho ve Er elementleri Dy ile birlikte 0,02 ve 0,04 oranlarında katkılanmıştır. Çalışmada sentezlenen tozların kompozisyonları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada sentezlenen p- ve n-tipi kompozisyonlar.

p-tipi Kompozisyonlar	n-tipi Kompozisyonlar
$\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$	$\text{Ca}_{0,96}\text{Dy}_{0,02}\text{Er}_{0,02}\text{MnO}_3$
$\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$	$\text{Ca}_{0,94}\text{Dy}_{0,02}\text{Er}_{0,04}\text{MnO}_3$

$\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$	$\text{Ca}_{0,96}\text{Dy}_{0,02}\text{Ho}_{0,02}\text{MnO}_3$
$\text{Ca}_{2,6}\text{Ag}_{0,3}\text{Sm}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_9$	$\text{Ca}_{0,94}\text{Dy}_{0,02}\text{Ho}_{0,04}\text{MnO}_3$
$\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Sm}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$	
$\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{Sm}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$	

3.2.2. Termoelektrik Malzemelerin Üretimi

3.2.2.1. Tozların Sentezlenmesi

Literatürde oksit malzemelerin sentezlenmesi için birçok yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerden bazıları kimyasal çökeltme, sinter-dövme, kıvılcım plazma sinterleme (SPS), sol-jel ve katı hal reaksiyon yöntemleridir. Kullanılmakta olan bu sentez yöntemleri arasında en çok kullanılanlar SPS ve sol-jel üretim yöntemidir.

Bu çalışmada, oksit TE tozların sentezlenmesi için diğer kullanılan toz üretim yöntemlerine göre daha ucuz, oksit seramik malzemelerin daha saf üretilmeye elverişli olması, üretim sıcaklıklarının daha düşük ve kontrol edilebilir seviyelerde olması nedeniyle sol-jel üretim yöntemi tercih edilmiştir.

Sol-jel yönteminde, solüsyonların hazırlanması aşamasında belirli stokiyometrik oranlarda hazırlanmış olan p- ve n-tipi malzemeler, çözücü ve katalizör görev alır ve her bir stokiyometre için ayrı sollar hazırlanır. Öncelikle solü oluşturana yapısına göre p- ve n-tipi malzeme çözelti içerisine ilave edilir. Çözelti önce bir miktar karıştırılır. Daha sonra manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı yardımı ile homojen bir çözelti elde edilene kadar karıştırma işlemi devam eder. Bu sırada jelleşme işlemi hızlandırmak için çözeltiye katalizör görevini üstlenmiş olan sitrik asit belirli bir oranda ilave edilir. Çözelti homojen duruma gelince karıştırma işlemi son bulur ancak çözelti ısıtma işlemi devam eder. Isıtma işleminin sonucunda yeni oluşan jel ayrı bir yapı halini alır. Bu yöntemin başlangıç noktası olan sıvı form ne kadar dikkatli bir şekilde elde edilir ve karakterize edilirse hedeflenen son yapı bir o kadar başarılı olacaktır. Sol-jel işlemi ile birçok jel malzeme üretilir. Elde edilen malzeme daha sonra fırında kurutma ve ısıtma işlemlerinin ardından toz sentezleme işlemi tamamlanmış olur.

Bu çalışmada sol-jel yöntemi ile üretilen p- ve n-tipi tozların diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analizleri (DTA/TG) sonucunda ısıl işlem sıcaklıkları belirlenmiş ve kademeli olarak bu sıcaklıklara çıkılarak $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve CaMnO_3 fazları elde edilmiştir. Doğru fazların elde edildiği X-ışını kristalografisi (XRD) karakterizasyonları ile teyit edilmiştir.

3.2.2.2. Termoelektrik Ayak Üretimi

Bulk numune üretiminde sıcak eş basınçlı presleme (HIP), soğuk eş basınçlı presleme (CIP) ve soğuk presleme (CP) yöntemleri arasından bu çalışmada CP yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, CP ve sinterleme ile düşük ısıl iletkenliğe, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip TE malzemelerin üretilmesi için kullanılmaktadır [92]. CP yönteminde daha önce üretilmiş olan toz numuneleri toplu olarak üretme imkânı sunar. Bu yöntemde kullanılacak olan kalıpların yapısı, şekli ve boyutları tasarlanarak, hangi sıcaklık değerleri arasında çalışılacaksa ihtiyaca uygun sıcaklık değerleri ayarlanarak çeşitli 3 boyutlu TE ayaklar geliştirilebilir.

P- ve n-tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve CaMnO_3 esaslı tozların üretiminden sonra tozlar CP yöntemiyle Specac marka 25 tonluk manuel hidrolik pres yardımıyla 1250 MPa basınç altında sıkıştırılmıştır. TE ayak üretimi gerçekleştirilirken en önemli sorunlardan birisi düşük yoğunlukta CP işlemine uğramış olan TE malzemenin kırılabilirliğidir. Bulk numunelerin sertliği uygulanacak olan basınçla doğru orantılıdır. Bu nedenle malzemenin kırılabilirliğinin önlenmesi için daha yoğun hacimli malzemeler kullanılmalıdır. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ esaslı tozlar için sıkıştırma esnasında bağlayıcı kullanılmazken CaMnO_3 esaslı tozlar için bağlayıcı olarak %2'lik polivinil alkol (PVA) çözeltisi kullanılmıştır. Sıkıştırma esnasında kalıplar %1'lik stearik çözeltisi ile yağlanmıştır. Sıkıştırma işleminden sonra p- ve n-tipi numuneler 900 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca ısıl işleme tabi tutularak yoğunlaştırılmıştır.

Üretilen numune ve ayakların yoğunlukları Radwag marka yoğunluk ölçme kiti kullanılarak Arşimet prensibine göre belirlenmiştir. Elde edilen yoğunluk sonuçları

incelendiğinde $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve CaMnO_3 esaslı numuneler için bağıl yoğunluk değerleri %75-%80 seviyelerinde elde edilmiştir.

3.2.3. Termoelektrik Özelliklerin Belirlenmesi

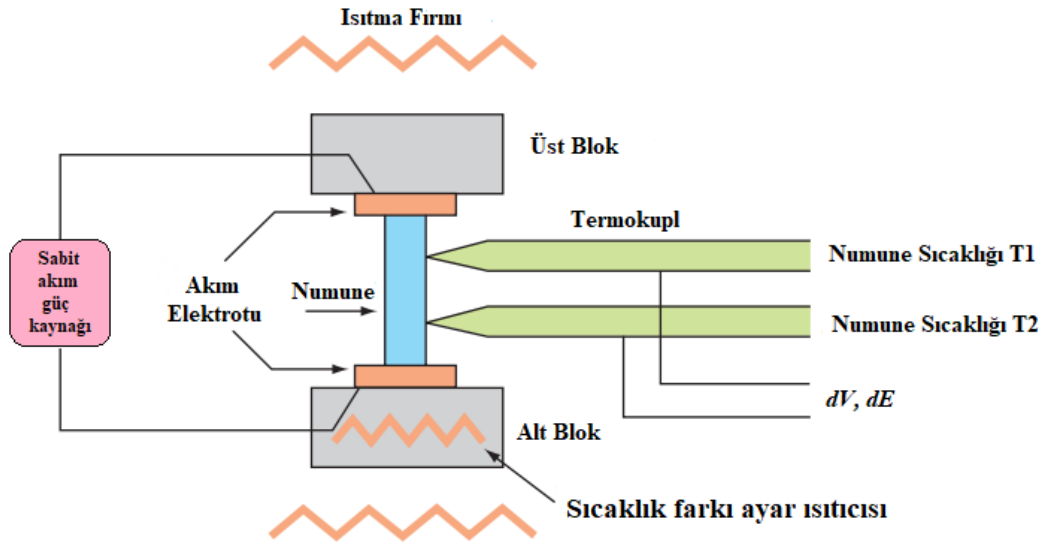
Üretilmiş olan oksit TE bulk malzemelerin TE özelliklerinin belirlenmesi için Seebeck katsayısı ölçüm cihazı kullanılarak elektriksel direnci ve Seebeck katsayısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin k ısıl iletkenliği; özgül ısı kapasitesi, ısıl yayılım katsayısı ve yoğunluk değerlerinden hesaplanmıştır [93]. Özgül ısı kapasitesi ve ısıl yayılım katsayısı lazer parlama yöntemi ile ölçülmüş ve yoğunlukları Arşimet prensibi ile belirlenmiştir.

Seebeck katsayısı ölçümleri için, voltajın uygulanan bir sıcaklık farkına oranını veren iki yöntem bulunmaktadır. Eğim metodunda sıcaklık, sabit ortalama bir sıcaklık farkı oluşacak şekilde değiştirilir ve $V/\Delta T$ eğrisinin eğimi Seebeck katsayısını verir. Diğer yöntem ise sadece $V/\Delta T$ 'nin ölçüldüğü tek nokta ölçüm metodudur. Yapılan ölçümlerde ya her ölçümden önce belirli bir sıcaklık farkı sabit olacak şekilde sağlanır (kararlı durum) ya da sıcaklık farkı yavaşça değiştirilir (yarı kararlı durum). Kararlı durumda yapılan ölçümler daha uzun süre alır. Yapılan bir çalışmada, elektriksel ve ısıl temas iyi bir şekilde sağlandığında iki durum ölçümleri arasında çok az bir fark olduğu bildirilmiştir. Eğim metodu, sıcaklık farkının her ölçümden önce dengelendiği kararlı durumlarda Seebeck katsayısının belirlenmesi için ticari ölçüm sistemleri tarafından çokça kullanılır [94].

Bu projede Seebeck katsayısı ve elektriksel direnç ölçümleri Koç Üniversitesi Akkim Bor Tabanlı Malzemeler ve İleri Teknoloji Kimyasallar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Ulvac marka ZEM-3 sistemi ile ölçülmüştür. CP yöntemi ile elde edilen numuneler 2.5x2.5x6 mm ölçülerinde prizma şeklinde kesilerek sisteme yerleştirilmiştir. Eksen dışı 4 nokta geometrisi olarak adlandırılan bu yerleştirmede ısıl çiftler ve voltaj uçları numunenin yan yüzeylerine değdirilerek tek seferde hem Seebeck katsayısı hem de elektriksel direnç ölçülmüştür.

Bu sistemde, prizmatik veya silindirik numune ısıtma fırınında üst ve alt bloklar arasına dikey bir konumda yerleştirilir (Şekil 3.4). Numune belirli bir sıcaklıkta

tutulurken, bir sıcaklık gradyanının sağlanması için alt bloktaki ısıtıcı tarafından ısıtılır. Seebeck katsayısı, bir taraftan numunenin kenarına yerleştirilen ısı çiftleri ile T1 ve T2 üst ve alt numune sıcaklıklarının ölçülmesi, diğer taraftan ısı çiftinin bir tarafında aynı teller arasındaki elektromotor kuvvetinin dE ölçülmesi ile belirlenir. Elektriksel direnç ise, dc dört nokta metodu ile ölçülmüştür. Bu yöntemde, numunenin her iki ucuna sabit bir I akımı uygulanır. Isıl çiftin aynı uçları arasındaki voltaj düşüşü, uçlar arasındaki elektromotor kuvvetinin çıkarılması ile hesaplanarak elektriksel direnç belirlenir.



Şekil 3.4. Seebeck katsayısı ve elektriksel direnç ölçüm sistemi.

Isıl iletkenlik ölçümleri için, Fourier denklemini kullanarak ölçüm yapan direkt ölçümleri de içeren birçok metot bulunmaktadır. Bugün en çok kullanılan metot, özgül ısı kapasitesi ve yoğunluğun ölçülmesini gerektiren lazer parlama yöntemidir. Bu metotta ısıl iletkenlik

$$k = \alpha \rho c_p \quad (3.1)$$

ile hesaplanır. Burada; k ısıl iletkenlik, α ısıl yayılım katsayısı, ρ yoğunluk ve c_p özgül ısı kapasitesidir. Bu yöntemde, numunenin bir tarafı lazer parlama ile kısa bir süre ısıya tabi tutulur ve diğer tarafın sıcaklığı, sıcaklık maksimum bir değere ulaşır azalana kadar ölçülür. Lazer parlama yönteminde malzemelerin özgül ısı

kapasitelerinin ve yoğunluklarının ölçülmesi gereklidir. Ticari bir lazer parlama sisteminde özgül ısı kapasitesi belirlenebilir. Bugün, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ısı kapasitesinin belirlenmesinde en çok kullanılan metottur [94].

Düzenli kafes yapısına sahip katıların ısı kapasitesinin bulunmasının diğer bir yöntemi de Dulong ve Petit kanunudur. Bu kanuna göre, eğer katıların özgül ısıları mol başına enerji olarak ifade edilirse, atomların molar ısı kapasitesi 24,94 J/mol K olmalıdır. Buna göre katıların özgül ısıları yüksek sıcaklıklarda

$$c_v = \frac{3RuN}{M} \quad (3.2)$$

şeklinde verilebilir. Burada; Ru universal gaz sabiti 8,3145 J/mol.K, N bileşikteki atom sayısı ve M bileşiğin molar kütesidir [95].

Bu çalışmada, numunelerin ısı iletkenlikleri Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Burada, numunelerin ısı yayılım katsayıları Netzsch marka LFA 457 model ve LFA 467 HT model cihazlar ile ölçülmüş, yoğunlukları ise Arşimet prensibi kullanılarak hesaplanmıştır. Özgül ısı kapasitesi için Dulong ve Petit kanunu uygulanmıştır. Burada Dulong ve Petit ile elde edilen özgül ısı kapasitesinin ısı iletkenliğinin hesaplanmasında özellikle yüksek sıcaklıklarda değeri üzerinde fazla tahmine neden olabileceği göz önüne alınmalıdır.

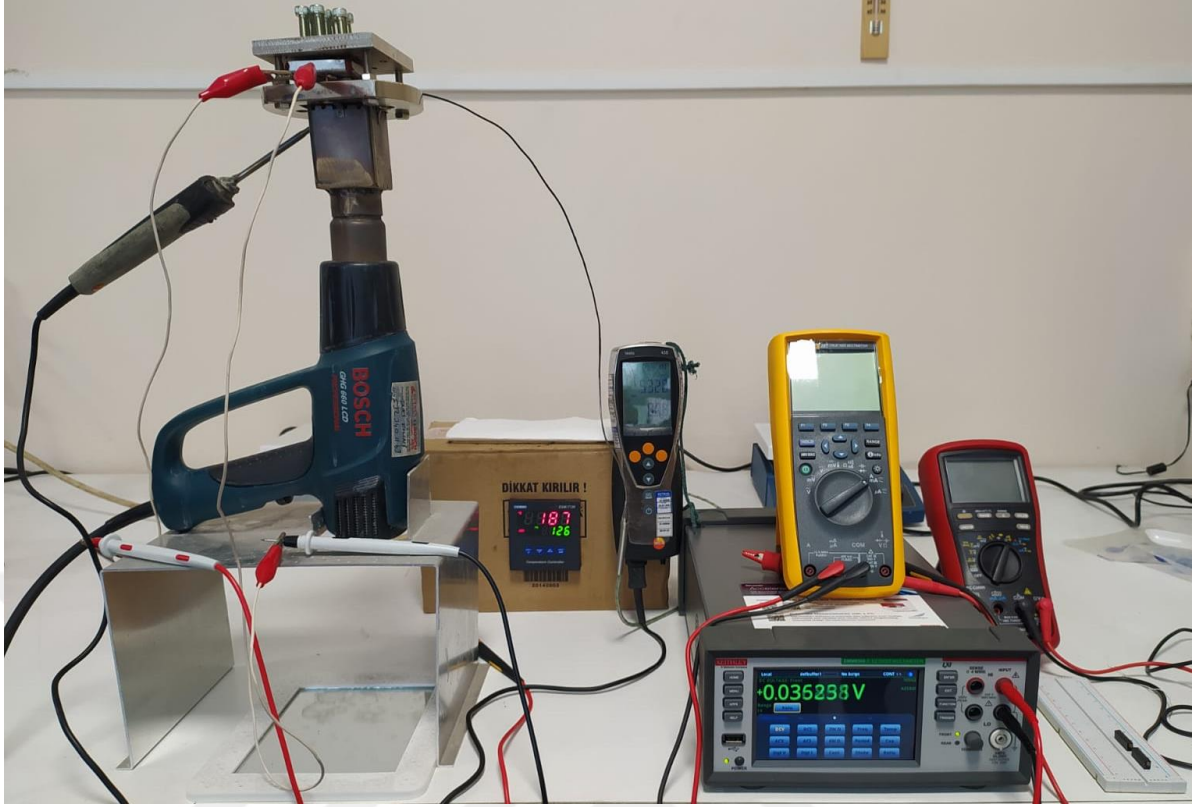
3.2.4. Termoelektrik Modül Üretimi

Bu çalışmada, elektrik üretim performansının değerlendirilmesi amacı ile dairesel kesitli ayaklara sahip TEM üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha öncesinde CP yöntemi ile üretilmiş olan bulk numunelerin TE ölçümleri sonucunda en yüksek zT değerine sahip olan $Ca_{2,4}Ag_{0,3}Sm_{0,3}Co_4O_9$ ve $Ca_{0,94}Dy_{0,02}Ho_{0,04}MnO_3$ 'dan oluşan 4 çift p- ve n-tipi ayak üretimi gerçekleştirilmiştir.

Tasarımı ANSYS DesignModeler yazılımı ile yapılmış olan termoelektrik modülün p- ve n-tipi ayakları elektriksel olarak seri ve ısı olarak paralel bir şekilde birbirlerine bağlanmıştır. $\text{Ca}_{2,4}\text{Ag}_{0,3}\text{Sm}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ ve $\text{Ca}_{0,96}\text{Dy}_{0,02}\text{Ho}_{0,02}\text{MnO}_3$ ayakların boyutları $\text{Ø}8 \times 5$ mm ve ayaklar arasındaki mesafe ise 3 mm'dir. Üretilmiş olan 4 çift p- ve n-tipi ayaklar $50 \times 50 \times 1$ mm boyutlarındaki alümina plakalar arasına yerleştirilmiştir. TE ayaklar ve alümina plaka arasında elektriksel iletkenliğin sağlanması amacıyla gümüş iletken pasta-gümüş folyo-gümüş iletken pastadan elektrotlar kullanılmıştır ve kullanılmakta olan gümüş folyonun kalınlığı 0,5 mm'dir. Montaj işlemi gerçekleştirilmiş olan TEM 3 saat boyunca $200\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kurutulmuştur.

3.2.5. Termoelektrik Güç Ölçümleri

Termoelektrik güç ölçümlerinde, ilk olarak sıcak havanın TEM'in sıcak yüzeyine yönlendirilmesi için Bosch marka GHG 660 LCD model hava tabancasının nozuluyla uyumlu olarak imal ettirilmiş olan hava yönlendiricisi yerleştirilmiştir. Tasarlanmış olan mekanik bir sistemle TEM'in alümina plakaları sıkıştırılarak güç ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Isı tabancası, modülün sıcak yüzey sıcaklığı sabit tutulacak şekilde çalıştırılmıştır. Birbirlerine monte edilmiş olan modül ve mekanik sıkıştırma sistemi, hava yönlendiricinin üzerine yerleştirilmiştir. Modülün sıcak ve soğuk yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkı ortam havası ile sağlanmıştır. Ayrıca ısı tabancası, ölçümler sırasında ekranının görünebilmesi için paslanmaz bir plaka üzerine yerleştirilmiştir. TEM'in güç üretim ölçümleri için bir ölçüm sistemi kurulmuş ve Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Üretilen TEM'in güç üretim ölçümleri için kurulan ölçüm sistemi.

TEM'in + ucuna Fluke marka 287 model bir multimetre ampermetre olarak seri bağlanmıştır. Keithley marka DMM6500 model dijital multimetre voltmetre olarak yük dirençlerinin uçlarına paralel olarak bağlanmıştır. Akım ve gerilim değerleri, farklı yüzey sıcaklıkları ve sıcaklık farklarında ampermetrenin μA kademesinde, voltmetrenin ise V kademesinde kaydedilmiştir. Yük direnci olarak 1000 k Ω 'luk potansiyometre kullanılmıştır. Her bir sıcaklık farkında yük direnci 1000 Ω ile 5 Ω arasında değiştirilerek 12 farklı direnç değerinde ölçümler alınmıştır. UNI-T marka UT50C model bir multimetre ile her bir kademedeki direnç değeri ölçülüp sisteme bağlanmıştır. Ayrıca açık devre gerilimi ve kısa devre durumunda çekilen akım değerleri her bir sıcaklık kademesinde kayıt altına alınmıştır.

3.3. SAYISAL ANALİZ

Bu çalışmada, dairesel kesitli ayaklardan oluşmuş 4 adet p- ve n-tipi TE ayak çiftinden oluşturulmuş olan bir TEM'in ısı ve ısı-elektrik analizi için sonlu

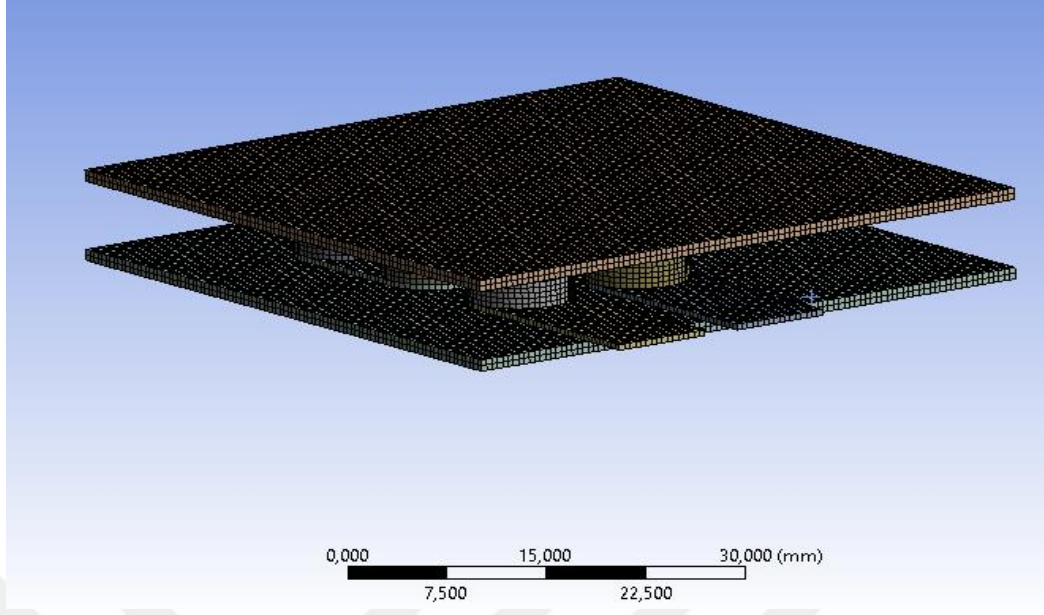
elemanlar yöntemi; akış analizi (HAD) yapılarak güç üretim performanslarını, sıcaklık dağılımlarını değerlendirmek için sonlu hacimler yöntemi kullanılmıştır.

TEM modeli ANSYS DesignModeler yazılımında oluşturulmuştur. Çalışmada kullanılan TEM'lerin fiziksel olarak ayakları, $\text{Ø}8 \times 5$ mm ölçülerinde tasarlanmıştır. Alümina plakaların boyutları 50 mm x 50 mm, plaka kalınlığı 1 mm ve biri altta biri üstte olacak şekilde 2 adet plaka kullanılmıştır. TEM'de ayaklar ve alümina plakalar arasında iletkenliğin sağlanması amacıyla 0,5 mm kalınlığında gümüş iletken folyolar kullanılmıştır. Alümina plakaların üzerine yukarıda bahsedildiği mesafe ve ayak ölçülerinde 4 çift TE ayak yerleştirilmiştir.

3.3.1. Isıl ve Isıl-Elektrik Analiz

Alümina plakaların arasında bulunan dairesel kesitli ayaklardan oluşmuş ve 4 çift TE ayak şeklinde modellenmiş olan TEM tasarlanmıştır. Tasarlanmış olan bu TEM'in güç üretim performanslarının ve sıcaklık dağılımlarının belirlenmesi için sonlu elemanlar yöntemi kullanılmıştır. Sıcaklık dağılımı ve güç üretimi analizi için Ansys Workbench'te ısı-elektrik modülü kullanılarak kararlı durum ısı-elektrik analiz yapılmıştır. Tepki yüzeyi optimizasyonları sonucunda, ayakların genişliği veya çapı arttığında ve ayaklar arasındaki mesafe azaldığında maksimum elektrik akımının oluştuğu bulunmuştur [96].

TEM'in sıcak yüzey sıcaklıkları sırasıyla ortam havasında 240 °C, 385 °C ve 540 °C, soğuk yüzey sıcaklıkları ortam havasında 95 °C, 150 °C ve 200 °C sıcaklıklarda sabit tutulmuş ve böylece yüksek sıcaklıklarda güç üretimi yapabilmek için sırasıyla 145 °C, 235 °C ve 340 °C'lik sıcaklık farkları oluşturulmuştur. Tüm model için ortam sıcaklığı 22 °C olarak kabul edilmiş ve tüm dış yüzeyler için ısı taşınım katsayısı 10 W/m²K olarak tanımlanmıştır. Ağ örgü özelliğinin ortalama eleman kalitesi 0,50 olarak elde edilmiştir. TEM'in ağ örgülü modeli Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Dairesel kesitli ayağa sahip TEM modeli.

Isıl-elektrik analizlerde TE ayak malzemeleri olarak $\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$ ve $\text{Ca}_{2,96}\text{Dy}_{0,02}\text{Ho}_{0,02}\text{MnO}_3$ malzemelerinin TE özellikleri kullanılmıştır. TE ayakların ölçülen ve hesaplanan Seebeck katsayısı, elektriksel direnç ve ısı iletkenlik değerleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. TEM’in p- ve n-tipi ayaklarının TE özellikleri.

Sıcaklık [°C]	$\text{Ca}_{2,5}\text{Ag}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_9$			$\text{Ca}_{2,96}\text{Dy}_{0,02}\text{Ho}_{0,02}\text{MnO}_3$		
	Seebeck Katsayısı [$\mu\text{V/K}$]	Elektriksel Direnç [$\text{m}\Omega\text{cm}$]	Isıl İletkenlik [W/mK]	Seebeck Katsayısı [$\mu\text{V/K}$]	Elektriksel Direnç [$\text{m}\Omega\text{cm}$]	Isıl İletkenlik [W/mK]
50	189,32	52,20	3,58	-129,56	481,87	0,80
100	190,59	48,54	3,01	-135,19	367,80	0,80
200	191,66	41,77	2,70	-142,45	219,27	0,78
300	197,27	38,95	2,52	-147,92	165,14	0,74
400	205,41	37,57	2,46	-154,33	142,25	0,66
500	212,68	34,54	2,19	-158,10	123,77	0,75
600	217,69	31,81	2,14	-160,10	105,04	0,71
700	215,55	28,35	2,01	-158,35	89,43	0,69

800	211,70	28,18	1,84	-146,91	76,14	0,66
-----	--------	-------	------	---------	-------	------

Modellerin Seebeck elektrik potansiyelleri

$$V = NS(T_H - T_C) \quad (3.3)$$

ile hesaplanmıştır. Burada; N TEM'deki ayak sayısı, S p- ve n-tipi ayakların ortalama Seebeck katsayısı ve T_H ve T_C ise sırasıyla TEM'lerin sıcak ve soğuk taraf sıcaklıklarıdır [97]. Isıl-elektrik analizlerde, elektrik yükü olarak modelin Seebeck elektrik potansiyelleri 0 V olarak girilmiştir. Bunun nedeni, analiz sonucu elde edilecek olan akım değerlerinin Seebeck elektrik potansiyeli 0 olduğunda maksimum olmasıdır. N-tipi malzemeler için ise düşük elektrik potansiyeli yine 0 V olarak girilmiştir.

Oluşturulan modelin Seebeck elektrik potansiyelleri Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 3.3'de ısıl-elektrik analiz sonucu elde edilen Seebeck elektrik potansiyelleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Isıl-elektrik analizlerde Seebeck elektrik potansiyelleri modele sıcaklık farkı uygulanarak elde edilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi hesaplanan ve analiz sonucu elde edilen Seebeck elektrik potansiyelleri arasında küçük bir fark bulunmaktadır. Bu küçük farkın nedeni hesaplama esnasında yaklaşık değerlerin kullanılmasıdır. Bu projede ısıl-elektrik analizlerde, analiz sonucu elde edilen Seebeck elektrik potansiyelleri kullanılmış ve bu Seebeck elektrik potansiyelleri analizlere yüksek elektrik potansiyeli olarak 20 adımda tanımlanmıştır. Tanımlama yapılırken Seebeck elektrik potansiyelleri, $I-V$ ve $I-P$ eğrilerinin elde edilebilmesi için 20'ye bölünmüş ve her adımda elde edilen değer kadar artırılarak sisteme tanımlanmıştır. Bu durum, her bir analiz için ısıl-elektrik analizlerin 20 defa tekrarlandığı anlamına gelmektedir.

Çizelge 3.3. TEM için Seebeck elektrik potansiyelleri.

T_H [°C]	T_C [°C]	ΔT [°C]	V (hesaplanan) [mV]	V (analiz edilen) [mV]
------------	------------	-----------------	--------------------------	-----------------------------

240	95	145	152	200,21
385	150	235	269,5	338,15
540	200	340	404	513,79

Sonlu elemanlar ısı-elektrik analizleri sonucunda Çizelge 3.3’de verilen farklı sıcaklık farkı değerleri için TEM’deki sıcaklık dağılımları, elektrik akım değerleri ve ısı emilim değerleri elde edilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

TEM’lerin çıkış güçleri, analiz sonucu elde edilen elektrik akımı değerleri kullanılarak analitik olarak:

$$P = N[S(T_H - T_C)I - I^2 R_{iç}] \quad (3.4)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Burada; P çıkış gücü, N TEM’deki ayak sayısı, S Seebeck katsayısı, T_H ve T_C sırasıyla TEM’in sıcak ve soğuk yüzey sıcaklıkları, I elektrik akımı ve R_{in} iç dirençtir. Buna göre, R_{in}

$$R = \frac{L}{A}(\rho_n + \rho_p) \quad (3.5)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada; A TE ayakların kesit alanı, L TE ayakların yüksekliği ve ρ_p ve ρ_n p- ve n-tipi ayakların elektriksel direnç değerleridir. Bununla birlikte TEM’in gerçek çalışma şartları için hesaplamalarında temas dirençleri de göz önüne alınmaktadır. Bu durumda $R_{iç}$

$$R_{iç} = R_{iç-ideal} + R_{temas} \quad (3.6)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada; $R_{iç-ideal}$ ideal çalışma durumundaki iç direnç ve R_{temas} ise TE ayaklar ile gümüş iletkenler ve alümina plakalar arasındaki temas direncidir. Maksimum güç üretimi, yük direnci $R_{iç}$ ’e eşit olduğunda elde edilir. Ayrıca, eşitlik 3.4 kullanılarak çıkış gücü hesaplanırken p- ve n-tipi ayakların iç elektriksel dirençlerinden kaynaklanan Joule ısı da göz önüne alınmaktadır [97]. Bu

çalışmada, TEM'lerin çıkış güçleri, analiz sonucu elde edilen akım ve voltaj değerleri kullanılarak analitik olarak

$$P = VI \quad (3.7)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Burada; P çıkış gücü, V voltaj ve I elektrik akımıdır. Bu çalışmada p- ve n-tipi ayakların iç dirençlerinden kaynaklanan Joule ısı analizler esnasında yazılım tarafından hesaplandığından, TEM'lerin çıkış güçleri hesaplanırken göz önüne alınmamıştır.

Isıl-elektrik analizinin temel denklemleri, ısı akışı ve elektrik yükünün sürekliliği denklemleri ile verilir.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \dot{q} = \dot{e}_{\text{üretim}} \quad (3.8)$$

$$\nabla \cdot (J + \frac{\partial D}{\partial t}) = 0 \quad (3.9)$$

ρ yoğunluk (kg/m^3), c_p özgül ısı kapasitesi (J/kg.K), T mutlak sıcaklık (K), \dot{q} ısı akışı vektörü (W/m^2), $\dot{e}_{\text{üretim}}$ ısı üretim hızı (W/m^3), J elektrik akım yoğunluğu (A/m^2) ve D elektrik akı yoğunluğudur (C/m^2) [98]. Birleştirilmiş TE yapısal ifadeleri Denklem (3.8) ve (3.9)'da gösterilmiştir.

$$[\dot{q}] = [H][J] - [k] \cdot [\nabla T] \quad (3.10)$$

$$[J] = [\sigma]([E] - [\alpha][\nabla T]) \quad (3.11)$$

Denklem (3.10) ve (3.11) arasındaki eşleşmeyi göstermek için $[H]$ 'nin $T[\alpha]$ ile değiştirilmesi ile Denklem (3.12) ortaya çıkmaktadır.

$$[\dot{q}] = T[\alpha][J] - [k] \cdot [\nabla T] \quad (3.12)$$

Burada, Π Peltier katsayı matrisi (V), k ısı iletkenlik matrisi (W/mK), ∇T ısı gradyan (K/m), σ elektriksel iletkenlik matrisi (S/m), E elektrik alan şiddeti (V/m) ve α Seebeck katsayı matrisidir (V/K) [98]. Burada Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve ısı iletkenlik matrisleri şu şekilde verilmektedir:

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

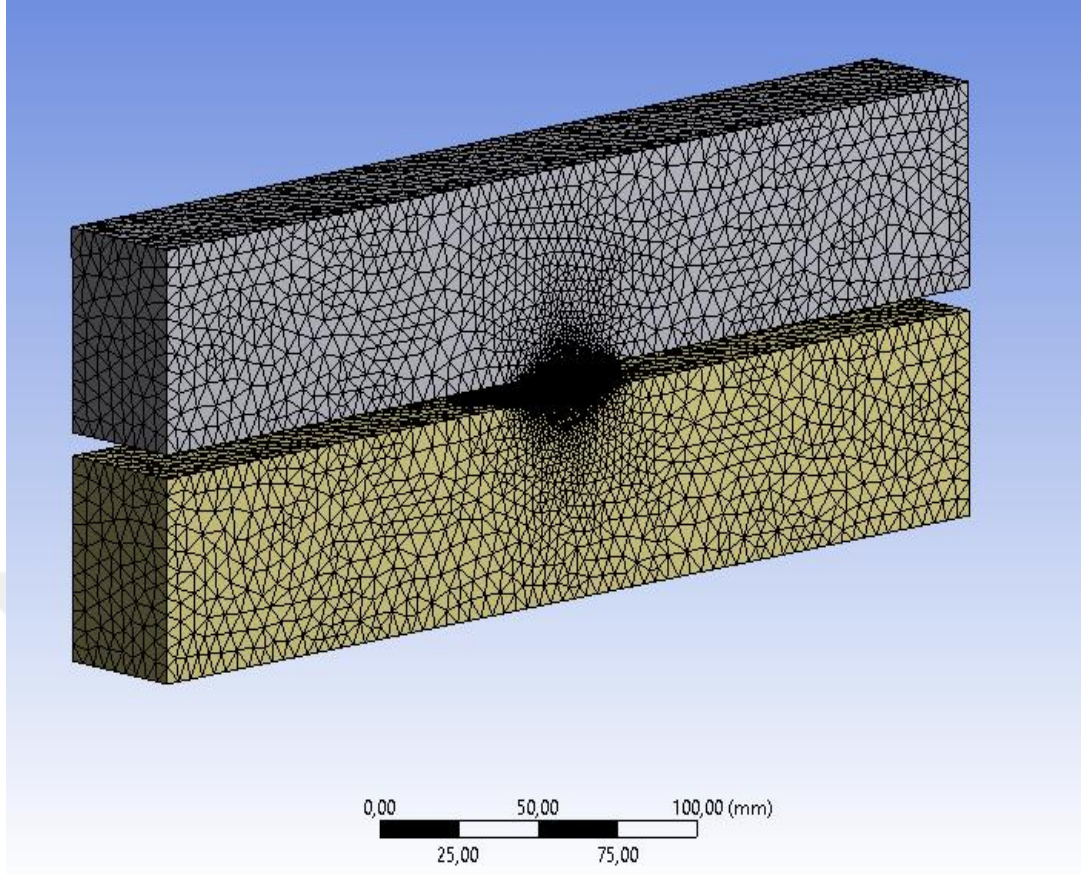
$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \frac{1}{\rho_{xx}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\rho_{yy}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\rho_{zz}} \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

$$[k] = \begin{bmatrix} k_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & k_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & k_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

Burada α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} Seebeck katsayılarını, k_{xx} , k_{yy} , k_{zz} ısı iletkenlikleri, ρ_{xx} , ρ_{yy} , ρ_{zz} direnç katsayılarını ifade etmektedir.

3.3.2. Akış Analizi

TEM'in sıcak ve soğuk yüzeylerine temas eden kanallarda basınç düşüşünün elde edilmesi ve TE sistemin performansının belirlenmesi ve optimize edilmesi amacıyla yukarıda özellikleri belirtilen TEM üzerinde sonlu hacimler yöntemi kullanılarak akış analizi işlemi gerçekleştirilmiştir. TEM'in ağ örgülü modeli Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Akış analizi gerçekleştirilmiş olan TEM modeli.

Gerçekleştirilmiş olan akış analizleri için öncelikle ANSYS Workbench yazılımı üzerinde üç boyutlu modelleme ile tasarımı yapılmış olan TEM'in alt ve üst yüzeylerine akışkan kanallarını tasarlanmıştır. Tasarımı yapılmış olan TEM ANSYS Fluent yazılımına aktarılmıştır. Çalışmada, TEM'in sıcak yüzeyinden geçen ortalama ısı transfer hızlarının ve sıcaklık dağılımının belirlenmesi için ANSYS Workbench 19.2 yazılımı üzerinde HAD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tasarlanan akış kanalları, içerisinde sıcak ve soğuk akışkan geçecek şekilde modellenmiştir. Kanal duvarları ve yan yüzeyleri TEM'in sınır koşullarının sağlanabilmesi için adyabatik kabul edilmiştir. Kanalların içerisinde akmakta olan akışkanlar için ANSYS Fluent yazılımı üzerinde kanal duvarlarında kaymama sınır koşulu oluşturulur ve analiz işlemi daha net bir sonuç verir.

TEM'in alt ve üst yüzeylerinden farklı türlerde akışkanlar geçebilmektedir. Kanallardan geçmekte olan akışkanların cinsi, hızı ve diğer değişken özellikleri yüzeyler üzerindeki ısı transferini, sıcaklık dağılımlarını ve dolayısıyla TEM'de oluşacak olan elektriksel gücü etkilemektedir.

Bell [52] karşı akım akışı ile yaptığı çalışmada daha geniş sıcaklık aralıkları elde etmek için TEM'lerin zıt yönlerde akan sıvı akışları ile bağlanması gereğinden bahsetmiştir. Bu nedenle bu çalışmada sıcaklık dağılımlarının daha net bir şekilde gözlemlenebilmesi ve ısı transferinin artırılması amacı ile zıt yönlü akışlar modellenmiş ve sıcaklık dağılımları karşılaştırılmıştır.

Temizer ve Ilkılıc [53] yaptıkları çalışmada Ansys 12.0 Fluent programı aracılığı ile içten yanmalı motorun farklı devir ve yüklerde egzoz gazı debi ve sıcaklıklarını ve egzoz gazı ısısından TE güç üretimini incelemişlerdir. 50 N.m ve 100 N.m yüklerde çalıştırılan motorun 1500, 2000, 2500, 3000 ve 3500 1/dk aralıklarında akışkan hızlarıyla TEM'in alt ve üst yüzeylerinde bulunan farklı türdeki akışkanlar kanallardan geçirilmiştir. Bu işlem 50 N.m de belirtilen akış hızlarıyla ve 100 N.m de belirtilen akış hızlarıyla yapılmıştır. Aynı yönde akışta yapılan bu işlemlerin hepsi zıt yönde akış işlemi için de gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, TEM'in her iki yüzeyi için de akışkan türü olarak hava kullanılmıştır. Akışkanın hızı değiştirilerek akış hızının sıcaklık dağılımına etkisi, sıcak akış giriş sıcaklığı değiştirilerek sıcak akış giriş sıcaklığının sıcaklık dağılımları ve aynı zamanda ortalama ısı transfer hızı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 4

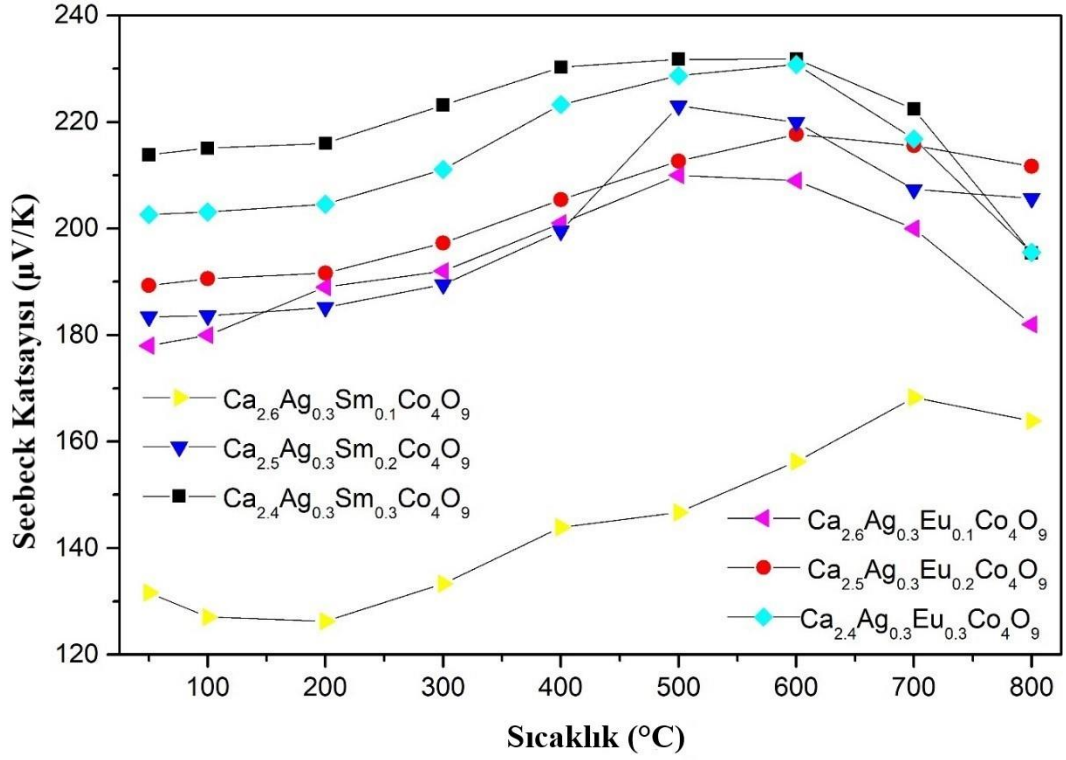
BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. DENEYSEL BULGULAR

4.1.1. Termoelektrik Özellikler

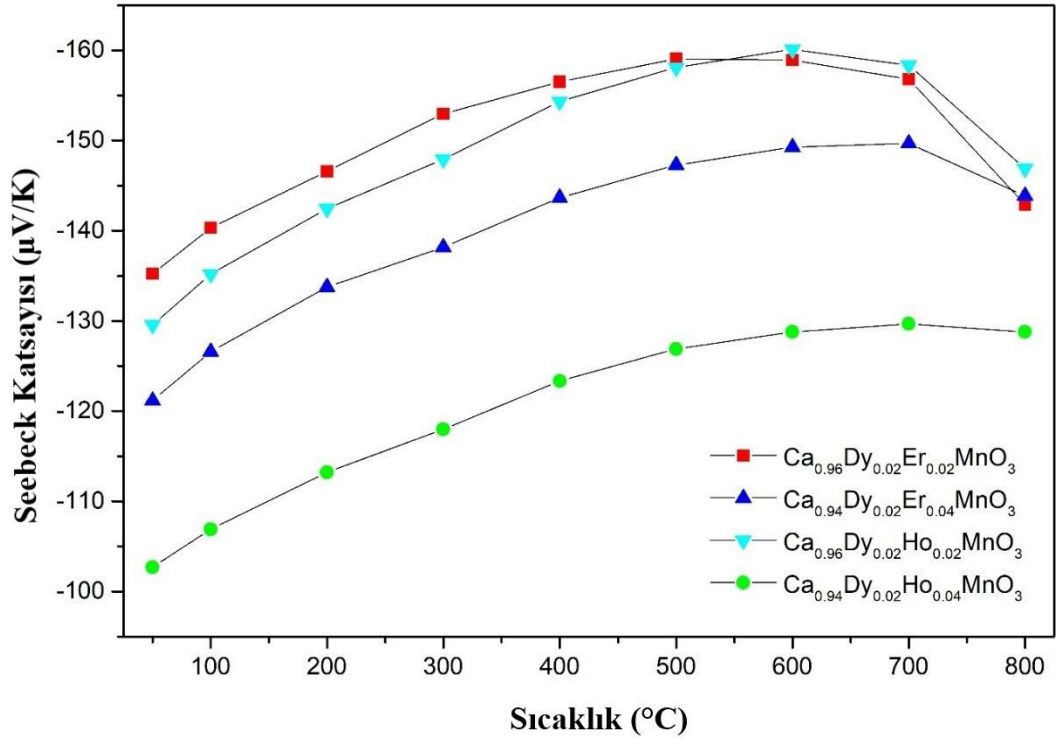
4.1.1.1. Seebeck Katsayısı

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerin Seebeck katsayısı değerleri incelenmiştir. Ölçümler 50-800 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. Sonuçların her bir numune için pozitif olması üretilmiş olan malzemelerin p-tipi olduklarını ve baskın yük taşıyıcılarının delikler olduğunu göstermektedir. Seebeck katsayısı eğrileri incelendiğinde 126-232 $\mu\text{V}/\text{K}$ arasında değiştiği gözlenmiştir. Seebeck katsayıları 500-600 °C'ye kadar yükselmiş, bu sıcaklıklardan sonra ise azalmaya başlamıştır. Bu durumun numunelerin düşük bağıl yoğunluklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ için Ca^{+2} yerine Sm^{+3} ve $\text{Eu}^{+2, +3}$ katkılanması numunelerdeki delik yoğunluğunu azaltmış, dolayısıyla numunelerin Seebeck katsayısının yükselmesine neden olmuştur. Seebeck katsayıları 600 °C'ye kadar literatür değerlerinin üzerinde iken bu sıcaklıktan sonra literatür değerlerinin altında kalmıştır [99]. Sonuçlar değerlendirildiğinde en yüksek Seebeck katsayısı değerini 600 °C'de 232 $\mu\text{V}/\text{K}$ ile $\text{Ca}_{2.4}\text{Ag}_{0.3}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ almıştır. P-tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısı değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Ca₃Co₄O₉ numunelerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısı değerleri.

CaMnO₃ numunelerin Seebeck katsayısı değerleri incelenmiş ve sonuçların her bir numune için negatif olması üretilmiş olan malzemelerin n-tipi olduklarını ve baskın yük taşıyıcılarının elektronlar olduğunu göstermektedir. Ölçümler 50-800 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde numunelerin Seebeck katsayıları 600-700 °C'ye kadar artmakta, sonrasında ise azalmaktadır. CaMnO₃ için Ca⁺² yerine Dy^{+2, +3}, Er⁺³ ve Ho⁺³ katkılanması numunelerdeki elektron konsantrasyonunu artırmış, dolayısıyla numunelerin Seebeck katsayısının azalmasına neden olmuştur. Elde edilen Seebeck katsayısı değerleri literatür değerleri ile benzerlik göstermektedir [93]. Numuneler arasında en yüksek Seebeck katsayısı değeri 600 °C'de -160 μV/K ile Ca_{0.986}Dy_{0.02}Ho_{0.02}MnO₃ için elde edilmiştir. N-tipi CaMnO₃ numunelerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısı değerleri Şekil 4.2'de verilmiştir.

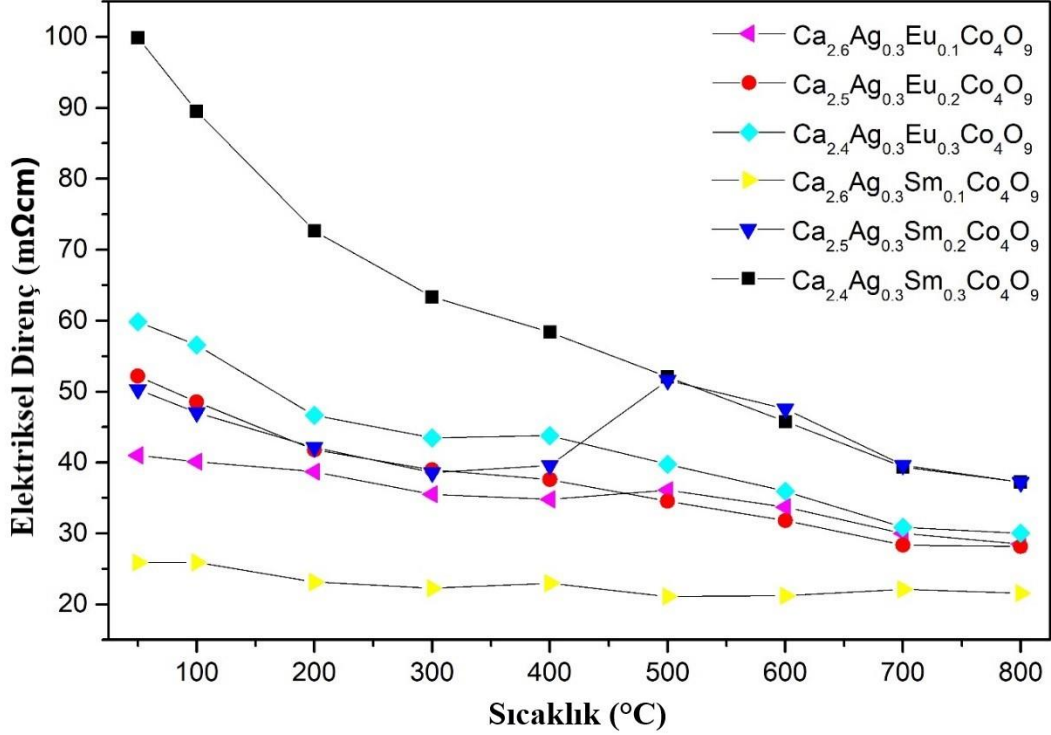


Şekil 4.2. CaMnO₃ numunelerinin sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısı değerleri.

4.1.2.2. Elektriksel Direnç

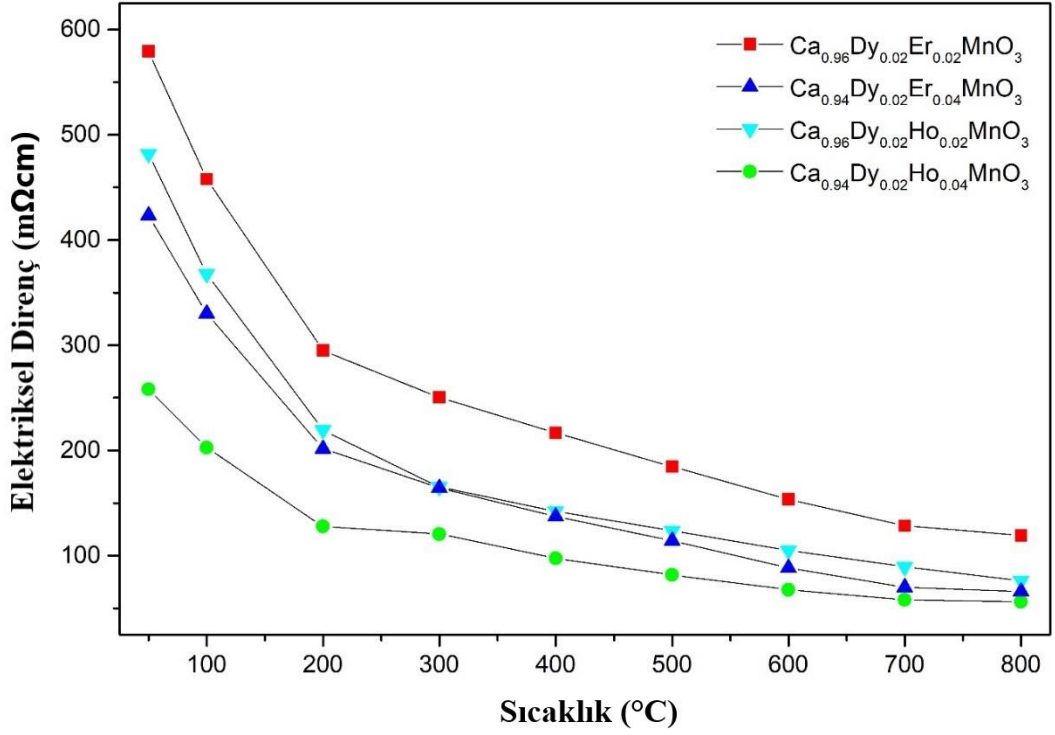
Elektriksel direnç ölçümleri 50-800 °C aralığında gerçekleştirilmiş olan p-tipi Ca₃Co₄O₉ numunelerinde Şekil 4.3’de görüldüğü üzere Ca_{2.5}Ag_{0.3}Sm_{0.2}Co₄O₉ hariç tüm numuneler yarıiletken davranış göstermektedir. Ca_{2.5}Ag_{0.3}Sm_{0.2}Co₄O₉ numunesinin elektriksel direnç değeri 400 °C’ye kadar düşmüş, 400-500 °C arasında aniden yükselerek tekrar azalmaya başlamıştır. Bunun numune üretiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanında numunelerin düşük bağlı yoğunluklarından dolayı tüm numunelerin elektriksel direnç değerleri literatür değerlerinin üzerindedir. Bu durum göz önünde tutularak, Ca₃Co₄O₉ için Ca⁺² yerine Sm⁺³ ve Eu^{+2, +3} katkılanması sonucu numunelerdeki delik yoğunluğu azalmasının numunelerin elektriksel dirençlerine olumlu yönde etki ettiği ve numunelerin elektriksel dirençlerinin azaldığı söylenebilir. Bu sonuçlar arasında en düşük elektriksel direnç değeri 800 °C’de 21,6 mΩcm ile Ca_{2.6}Ag_{0.3}Sm_{0.1}Co₄O₉ için elde edilmiştir. Bununla birlikte proje kapsamında ölçülen elektriksel direnç değerleri,

literatür değerleri ile aynı seviyededir [100,101]. P-tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numuneleri için sıcaklığa bağlı elektriksel direnç değerleri Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ numunelerinin sıcaklığa bağlı elektriksel direnç değerleri.

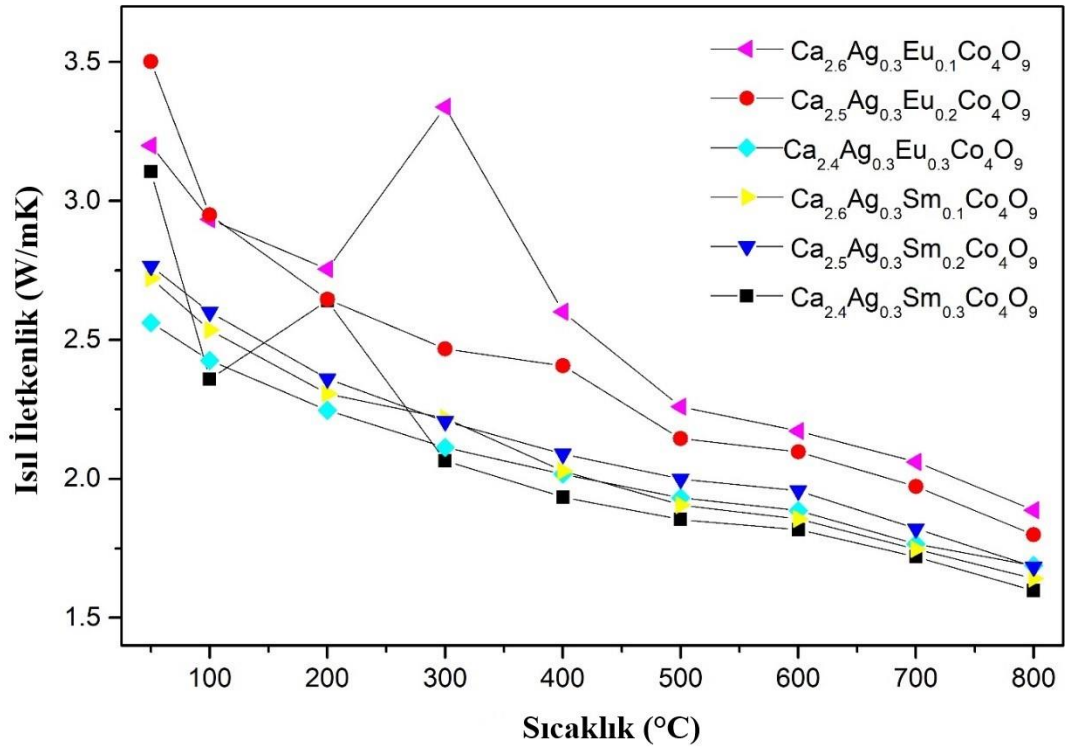
Elektriksel direnç ölçümleri 50-800 °C aralığında gerçekleştirilmiş olan n-tipi CaMnO_3 için Ca^{+2} yerine $\text{Dy}^{+2, +3}$, Er^{+3} ve Ho^{+3} katkılanması sonucu numunelerdeki elektron yoğunluğu artmış ve elektriksel direnç değerleri düşmüştür. Elde edilen sonuçlar literatür değerinin altındadır [102]. Numunelerin elektriksel dirençlerinin literatür değerlerinin üzerinde olmasının nedeni numunelerin düşük bağlı yoğunluklarıdır. Elde edilen sonuçlar arasında en düşük elektriksel direnç değeri 800 °C’de 56,4 mΩcm ile $\text{Ca}_{0.94}\text{Dy}_{0.02}\text{Ho}_{0.04}\text{MnO}_3$ için elde edilmiştir. N-tipi CaMnO_3 numuneleri için sıcaklığa bağlı elektriksel direnç değerleri Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4. CaMnO₃ numunelerinin sıcaklığa bağlı elektriksel direnç değerleri.

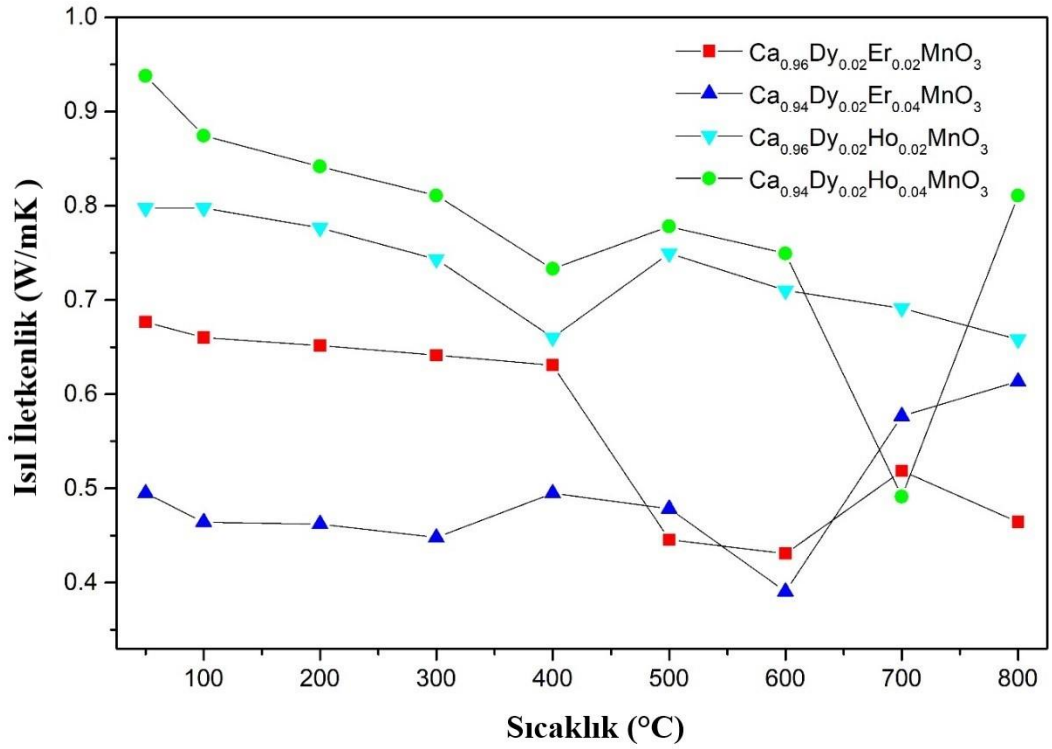
4.1.1.3. Isıl İletkenlik

Ölçümler 50-800 °C aralığında gerçekleştirilmiş olan p-tipi Ca₃Co₄O₉ numunelerinin ısı iletkenlik değeri Şekil 4.5’de incelendiğinde tüm numunelerde sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır. Her iki grafikten de görüldüğü gibi numunelerin ısı iletkenlik değeri literatür değeri altında [103]. Bunun nedeni numunelerin düşük bağ iletkenlikleridir ve bu durum zT değeri olumlu olarak etkilemektedir. Düşük ısı iletkenliğinin diğ er bir nedeni de ikili katkıının sonucu olan alaşım saçılımıdır (farklı yoğunluklardaki atomların aynı kristal yapıya katılması). Sonuç olarak, en düşük ısı iletkenlik değeri Ca_{2.4}Ag_{0.3}Sm_{0.3}Co₄O₉ için 800 °C’de 1,6 W/mK olarak elde edilmiştir. P-tipi Ca₃Co₄O₉ numuneleri için sıcaklığa bağlı toplam ısı iletkenlik değeri Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. Ca₃Co₄O₉ numunelerinin sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik değerleri.

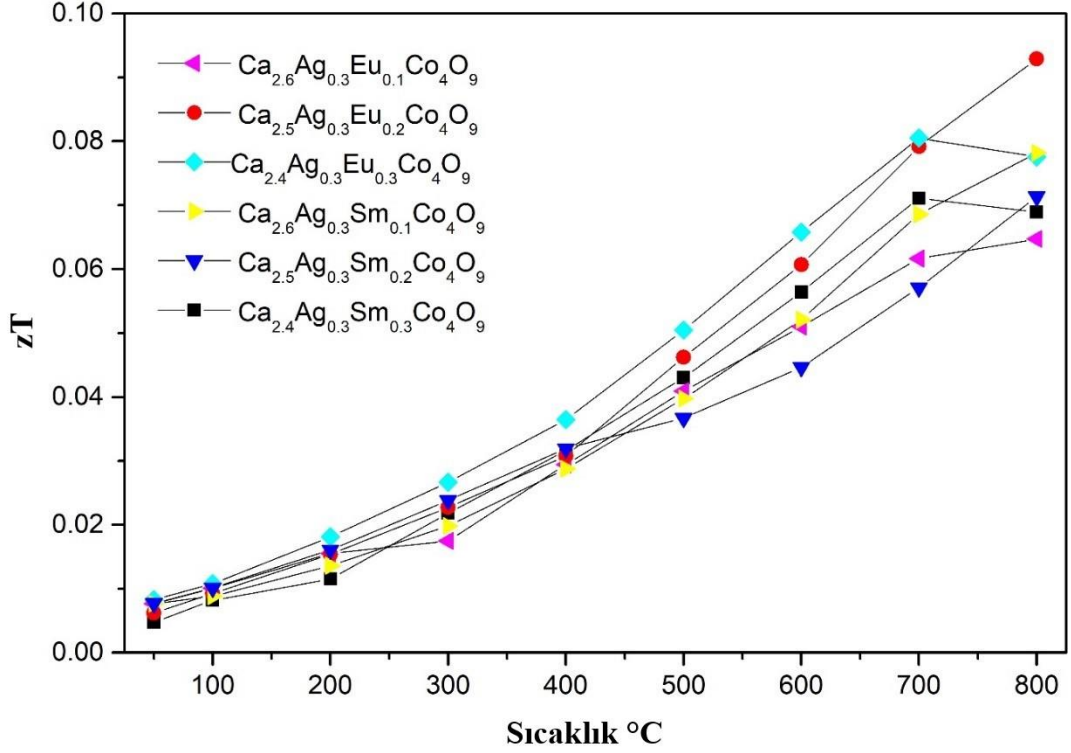
Ölçümleri 50-800 °C aralığında gerçekleştirilmiş olan n-tipi CaMnO₃ numunelerinin ısı iletkenlik değerleri Şekil 4.6 incelendiğinde tüm numunelerin ısı iletkenlik değerleri sıcaklıkla birlikte azalırken 500 °C'den sonra salınımlar gerçekleştirmiştir. Bununla birlikte ısı iletkenlik değerleri literatür değerlerinin çok altındadır [93]. Bunların nedeni numunelerin düşük bağlı yoğunluklarıdır. Düşük ısı iletkenliğin diğer bir nedeni de ikili katkının sonucu olan alaşım saçılımıdır (farklı yoğunluklardaki atomların aynı kristal yapıya katılması). Sonuç olarak, en düşük ısı iletkenlik değeri Ca_{0.96}Dy_{0.02}Er_{0.02}MnO₃ için 800 °C'de 0,46 W/mK olarak elde edilmiştir. N-tipi CaMnO₃ numuneleri için sıcaklığa bağlı toplam ısı iletkenlik değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. CaMnO₃ numunelerinin sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik değerleri.

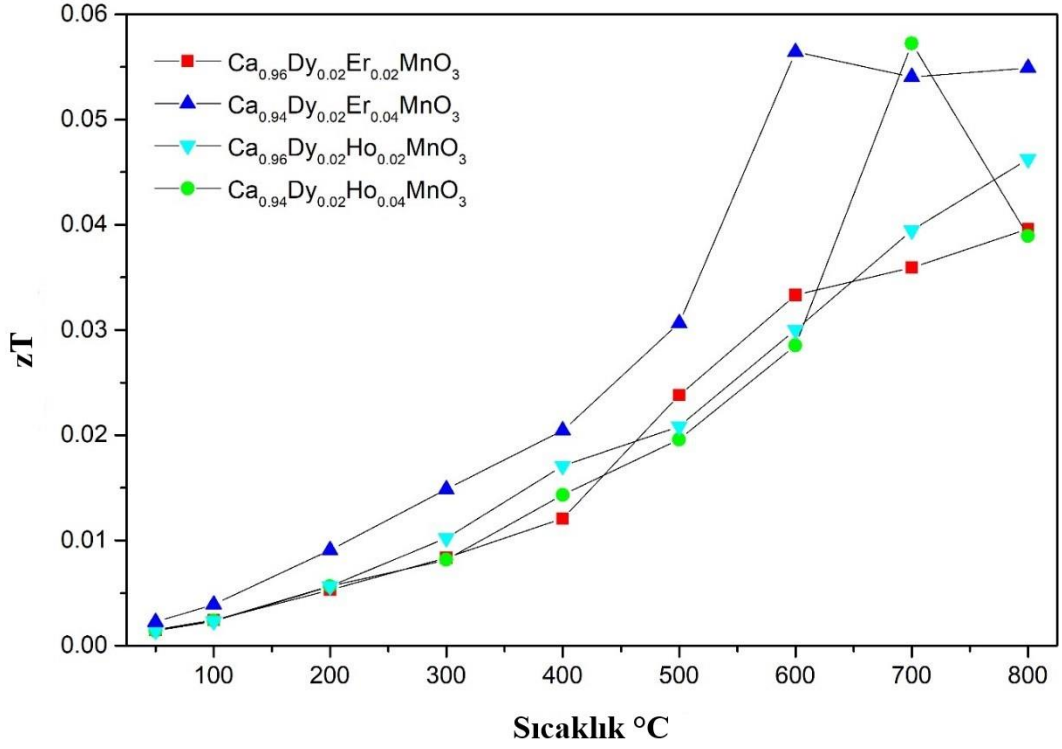
4.1.1.4. Boyutsuz Termoelektrik Verim Değeri (zT)

P-tipi Ca₃Co₄O₉ numunelerinin zT değerleri Seebeck katsayısı, elektriksel direnç ve ısı iletkenlik değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen zT değerleri literatür değerlerinin altındadır [99]. Bunun nedeni numunelerin düşük bağıl yoğunluklarıdır. Sonuç olarak, en yüksek zT değeri Ca_{2.5}Ag_{0.3}Eu_{0.2}Co₄O₉ için 800 °C'de 0,09 olarak hesaplanmıştır. P-tipi Ca₃Co₄O₉ numunelerine ait sıcaklığa bağlı zT değerleri 50-800 °C arasında ölçülmüş ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Ca₃Co₄O₉ numunelerinin sıcaklığa bağlı zT değerleri.

N-tipi CaMnO₃ numunelerinin zT değerleri Seebeck katsayısı, elektriksel direnç ve ısı iletkenlik değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi zT değerlerinin birçoğu literatür değerinin altındadır [102]. Bu numuneler arasında en yüksek zT değeri Ca_{0.94}Dy_{0.02}Er_{0.04}MnO₃ için 800 °C’de 0,05 olarak hesaplanmıştır. N-tipi CaMnO₃ numunelerine ait sıcaklığa bağlı zT değerleri 50-800 °C arasında ölçülmüş ve Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



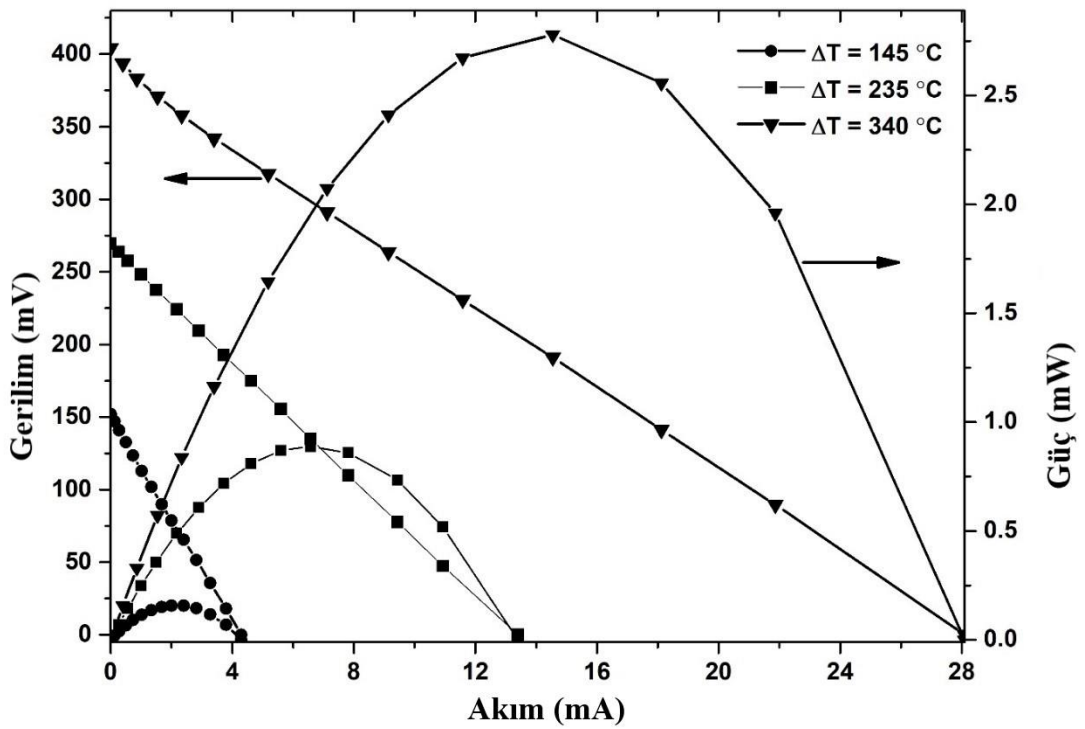
Şekil 4.8. CaMnO₃ numunelerinin sıcaklığa bağlı zT değerleri.

4.1.2. Güç Üretim Ölçüm Sonuçları

Çalışmada üretilen TEM, TE ölçümler sonucunda en iyi katkı oranlarında katkılanmış olan p-tipi $\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ ve n-tipi $\text{Ca}_{2.96}\text{Dy}_{0.02}\text{Ho}_{0.02}\text{MnO}_3$ malzemelerinden oluşan dairesel kesitli 4 çift ayaktan imal edilmiştir. Üretilmiş olan TEM'in I - V eğrileri ve çıkış güçleri farklı sıcak ve soğuk yüzey sıcaklıkları ve sıcaklık farklarına göre elde edilmiştir. Modüllere uygulanmış olan sıcaklık farkları sıcak yüzey üzerinde sıcaklık değerleri arttırılacak şekilde, soğuk yüzey üzerinde ise ortam sıcaklığında soğutularak sınır şartları belirlenmiştir.

TEM'de 145 °C, 235 °C ve 340 °C sıcaklık farkları için elde edilmiş I - V eğrileri ve çıkış güçleri Şekil 4.9'da verilmiştir. TEM'in, 145 °C sıcaklık farkı ve 240 °C sıcak yüzey sıcaklığı için açık devre voltajı ve maksimum çıkış gücü şeklinde de görüldüğü gibi sırasıyla 152 mV ve 0,07 mW olarak ölçülmüştür. Sıcaklık farkı 235 °C'ye çıkarıldığında 385 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'in açık devre voltajı ve maksimum çıkış gücü sırasıyla 269,5 mV ve 0,56 mW olarak ölçülmüştür. TEM'in,

340 °C sıcaklık farkı ve 540 °C sıcak yüzey sıcaklığı için açık devre voltajı ve maksimum çıkış gücü ise sırasıyla 404 mV ve 2,2 mW olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, tüm sıcaklık farklarında, I - V eğrilerinde de görüleceği gibi akımın artması ile birlikte voltajda lineer bir düşüş gözlenmiş ve açık devre voltajı ve maksimum çıkış gücü artan sıcaklık farkına bağlı olarak artmıştır. Diğer yandan, akım arttıkça çıkış gücü önce artmış, daha sonra maksimum noktadan itibaren $P \propto I^2$ oranına bağlı bir davranış göstererek azalmaya başlamıştır.



Şekil 4.9. TEM için 145 °C, 235 °C ve 340 °C sıcaklık farklarında I - V eğrileri ve çıkış güçleri.

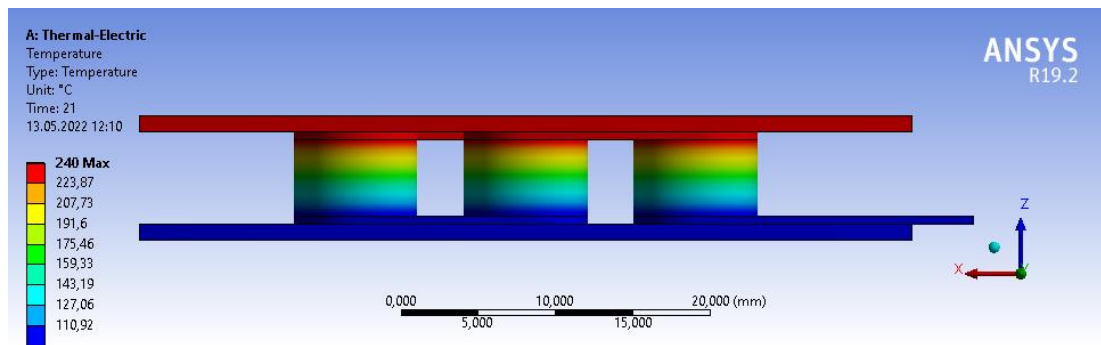
TEM ölçümlerinde, dairesel kesitli ayağa sahip TEM'in iç direnci 20 Ω olarak ölçülmüş olup hesaplanan iç dirençten fazladır. İç direncin yüksek olmasının nedeni TE ayaklar ile gümüş iletkenler arasındaki temas dirençleridir. Eğer temas dirençleri minimize edilebilirse bu modülden daha yüksek çıkış güçleri elde edilebilir. Yapılan mekanik sıkıştırma sistemi ile bu temas dirençlerinin azaltılması hedeflenmiş, önceki çalışmamızdaki dirençlere göre daha düşük modül direnci elde edilmiştir. Gelecekte,

TEM'in daha yüksek açık devre voltajı ve çıkış gücünün elde edilebilmesi için temas dirençlerinin azaltılması yönündeki çalışmalara devam edilmelidir.

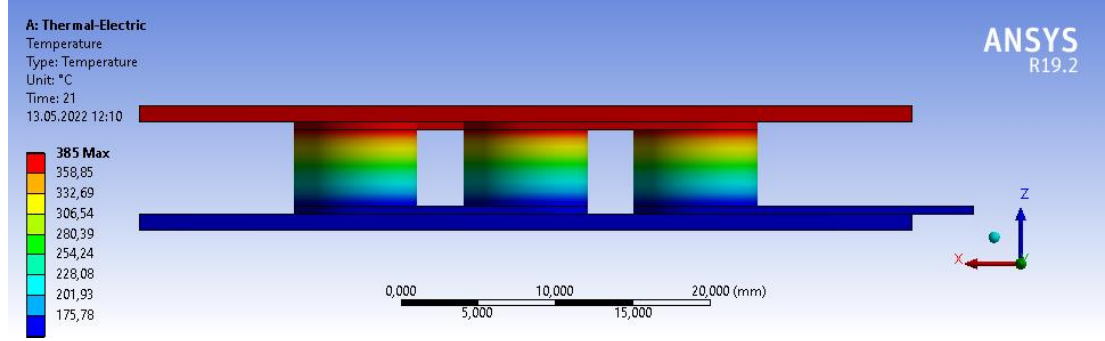
4.2. SAYISAL BULGULAR

4.2.1. Isıl Analizler

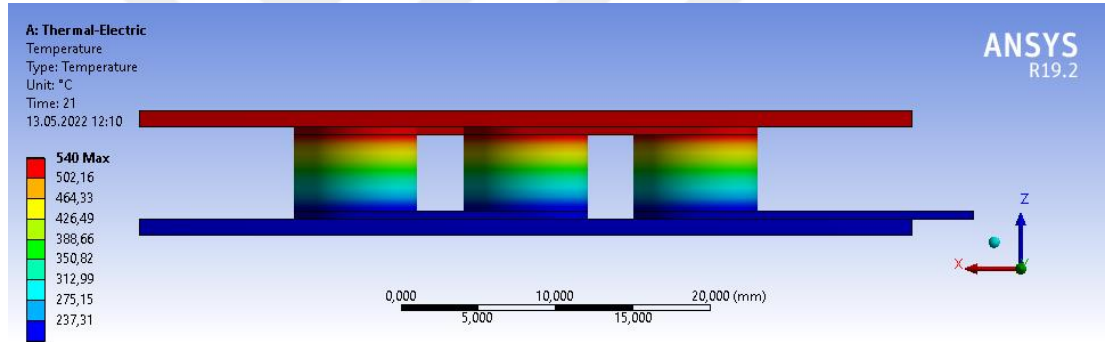
Dairesel kesitli 4 çift ayağa sahip TEM'in sıcaklık dağılımları, farklı sıcak ve soğuk yüzey sıcaklıkları ve farklı sıcaklık farklarına göre kararlı hal ısıl analizi ile elde edilmiştir. Analizler, 240 °C, 385 °C ve 540 °C sıcak yüzey sıcaklıkları ve 145 °C, 235 °C ve 340 °C sıcaklık farkları için gerçekleştirilmiştir. Modülün sıcak ve soğuk yüzeylerindeki sıcaklık sınır şartları Şekil 4.10 ile Şekil 4.12 arasında gösterildiği gibi modül içerisinde bir ısı geçişine neden olmuştur. İncelenmiş olan literatür çalışmalarından da beklenildiği üzere TEM'in sıcak yüzeyinde maksimum sıcaklıklar gerçekleşirken minimum sıcaklıklar modülün soğuk yüzeyinde gerçekleşmiştir. TEM'in sıcak ve soğuk yüzeyleri arasında 3 sınır şartı için de artan yüzey sıcaklığı ile stabil bir artış olduğu net bir şekilde görülmektedir. Ayakların içerisindeki ısı geçişi kesit alınarak incelendiğinde, ayakların içerisindeki sıcaklıkların ayakların yan yüzeylerindeki sıcaklıklardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, ayak içerisinde Joule ısısından kaynaklanan ısı üretimi, ayak içerisindeki sıcaklığı artırmaktadır. Diğer yandan, p- ve n-tipi ayakların farklı ısıl iletkenlik ve elektriksel direnç değerlerine sahip olmalarından dolayı ayakların sıcaklık profilleri de farklı karakteristik özellikler göstermektedir. Şekil 4.10 ile Şekil 4.12 arasındaki TEM şekillerinden de görüldüğü üzere 3 farklı sınır şartı için de sıcaklık dağılımları benzer karakteristik özelliklere sahiptir.



Şekil 4.10. 145 °C sıcaklık farkı ve 240 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki sıcaklık dağılımı.



Şekil 4.11. 235 °C sıcaklık farkı ve 385 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki sıcaklık dağılımı.

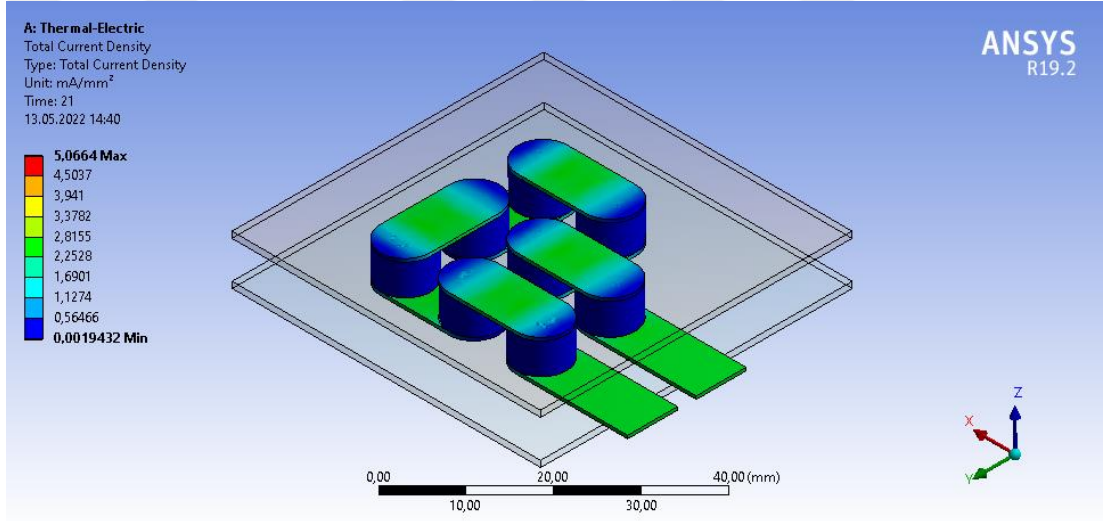


Şekil 4.12. 340 °C sıcaklık farkı ve 540 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki sıcaklık dağılımı.

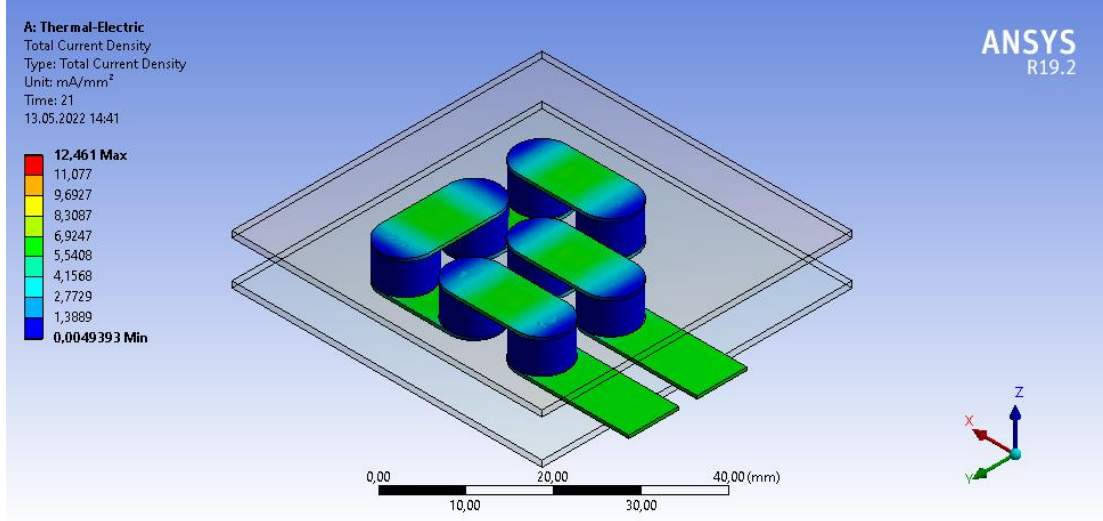
4.2.2. Isıl-Elektrik Analizler

Dairesel kesitli 4 çift ayağa sahip TEM'in güç üretim performanslarının ve elektrik akımı ve ısı girişlerinin belirlenebilmesi için sonlu elemanlar ısıl-elektrik analizler gerçekleştirilmiştir. Sonlu eleman analizleri ANSYS Workbench yazılımı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Analizler, 240 °C, 385 °C ve 540 °C sıcak yüzey sıcaklıkları ve 145 °C, 235 °C ve 340 °C sıcaklık farkları için gerçekleştirilmiştir. TEM'in sıcak ve soğuk yüzeyleri arasında uygulanan sıcaklık farkından dolayı p- ve n-tipi ayakları boyunca seri elektrik akımı geçmektedir. TEM'de oluşan bu seri elektrik akımı Şekil 4.13 ile Şekil 4.15 arasında gösterilmiştir. İncelenmiş olan literatür çalışmalarından

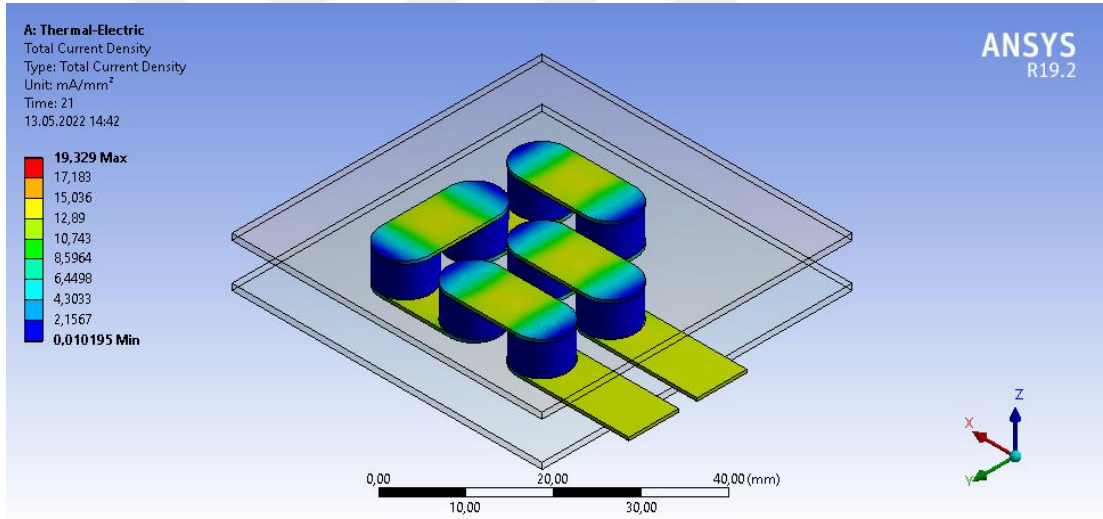
da beklenildiği üzere kesit alanlarından dolayı maksimum akım yoğunlukları gümüş iletkenlerde gerçekleşmiştir. 3 farklı sınır şartı için gerçekleştirilen analizlerde artan sıcaklık farkı ve alümina plakanın sıcak yüzey sıcaklığı ile akım yoğunluğunun da arttığı sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda, akımın yoğun olduğu bölgeler sıcak taraf sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Aynı akım çizgisinde farklı akım yoğunluklarının olmasının nedeni p- ve n-tipi ayakların özgül dirençlerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Özgül direnci yüksek olan p-tipi ayaklarda, akım, ayak içerisinden homojen olarak geçerken diğer yandan akım, özgül direnci düşük olan n-tipi ayaklarda homojen olmayan bir şekilde geçmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi tüm sıcaklık farklarında elektrik akımı çizgileri benzer karakteristik göstermektedir.



Şekil 4.13. 145 °C sıcaklık farkı ve 240 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki elektrik akım çizgileri.



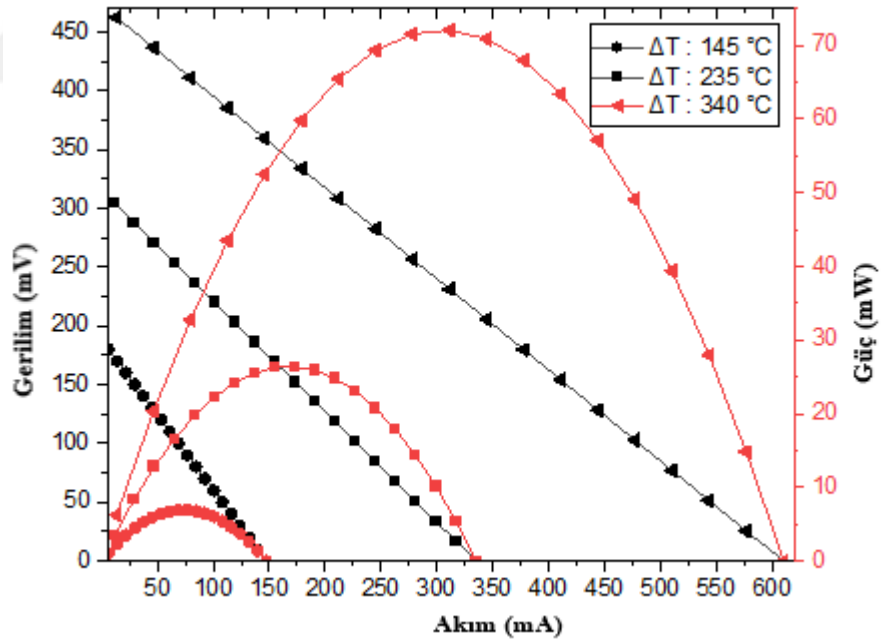
Şekil 4.14. 235 °C sıcaklık farkı ve 385 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki elektrik akım çizgileri.



Şekil 4.15. 340 °C sıcaklık farkı ve 540 °C sıcak yüzey sıcaklığı için TEM'deki elektrik akım çizgileri.

Isıl-elektrik analizler sonucunda, dairesel kesitli 4 çift ayağa sahip TEM'in *I-V* eğrileri ve çıkış güçleri farklı sıcak ve soğuk yüzey sıcaklıkları ve sıcaklık farklarına göre elde edilmiştir. Modülün sıcak yüzey sıcaklıkları üretilen TEM'in çalışma şartlarına uygun olarak 240 °C, 385 °C ve 540 °C, sıcaklık farkları ise 145 °C, 235 °C ve 340 °C olarak belirlenmiştir. Modülün çalışma şartları, açık devre voltajları ve maksimum çıkış güçleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Modülün sıcak ve soğuk

yüzeylerine sıcaklık sınır şartı tanımlanırken sıcak taraf sıcaklığı ile birlikte sıcaklık farkı da artırılmıştır. Modülün I - V eğrileri ve çıkış güçleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Analizlerden önce modülün açık devre voltajları farklı sıcaklık farkları için hesaplanmıştır. TEM'in, 145 °C sıcaklık farkı ve 240 °C sıcak yüzey sıcaklığı için açık devre voltajı 200,21 mV olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık farkında modülün maksimum çıkış gücü şekilde de görüldüğü gibi 6,92 mW ve sıcak yüzeye verilen toplam ısı transfer hızı 28,59 W olarak elde edilmiştir. Aynı anda, I - V eğrilerinde de görüleceği gibi akımın artması ile birlikte voltajda lineer bir düşüş gözlenmiştir. 235 °C sıcaklık farkı ve 385 °C sıcak yüzey sıcaklığı için modülün açık devre voltajı 338,15 mV olarak belirlenmiştir. Aynı şartlarda modülün maksimum çıkış gücü 26,37 mW ve sıcak yüzeye verilen toplam ısı transfer hızı 44,62 W olarak elde edilmiştir. TEM'in 340 °C sıcaklık farkı ve 540 °C sıcak yüzey sıcaklığı için açık devre voltajı 513,79 mV olarak belirlenmiş, maksimum çıkış gücü ise 72,06 mW ve sıcak yüzeye verilen toplam ısı transfer hızı 62,10 W olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.16. Isıl-elektrik analizler sonucunda, TEM için I - V eğrileri ve çıkış güçleri.

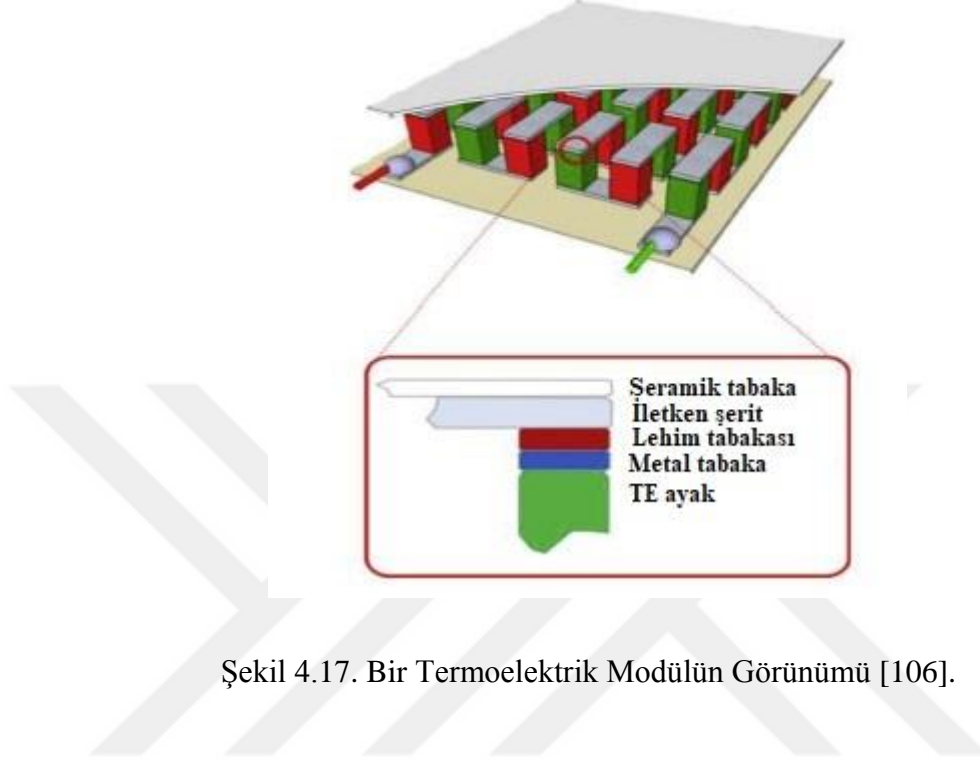
Çizelge 4.1. TEM için ısıl-elektrik analiz sonuçları ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması.

T_H [°C]	T_C [°C]	ΔT [°C]	V_{OC} [mV]	Q_H [W]	$P_{maks.}$ [mW] (Deneysel)	$P_{maks.}$ [mW] (Analiz Sonucu)
240	95	145	200,21	28,6	0,07	6,92
385	150	235	338,15	44,6	0,56	26,37
540	200	340	513,79	62,1	2,20	72,06

Elde edilen sonuçlara göre açık devre voltajı ve maksimum çıkış güçleri artan sıcaklık farkına bağlı olarak artmıştır. Tüm şartlar için akım arttıkça voltajda lineer bir düşüş gözlenmiştir. Diğer yandan, akım arttıkça çıkış gücü önce artmış, daha sonra maksimum noktadan itibaren $P \propto I^2$ oranına bağlı bir davranış göstererek azalmaya başlamıştır.

Isıl-elektrik analiz sonuçları, üretilen TEM'in deneysel sonuçları ile karşılaştırıldığında, üretilen TEM'in çıkış güçleri, ısıl-elektrik analizler sonucu elde edilen çıkış güçlerinden yaklaşık 33 kat daha düşüktür (Çizelge 4.1) Çıkış gücü kayıplarının yüksek olmasının nedeni ayaklar ile gümüş iletkenler arasındaki temas dirençleridir. TEM üretiminde kurutma işlemi 200 °C sıcaklıkta 3 saat süre ile yapılmıştır. Bu yüzden oluşan metal ile iletken arasındaki lehim tabakasının direnci dolayısı ile TEM'in iç direnci yüksek kalmıştır (Şekil 4.17). Temas dirençlerinin azaltılması için TEM'e uygulanan baskı sistemindeki parçaların zarar görmemesi amacı ile kurutma işlemi daha yüksek sıcaklıklarda yapılamamıştır. Bu yüzden analiz sonucunda elde edilen güç değeri ile deneysel değerler arasında 33 kat fark oluşmuştur. Sinterleme sıcaklığının yükseltilmesi ve sinterleme ortamının havadan ayrıştırılması durumunda TEM'in iç dirençleri de azaltılabildiği için analiz sonucunda elde edilen güç değerleri ile deney sonucunda elde edilen güç değerleri birbirine yaklaşmaktadır. Örneğin, Han vd. yaptıkları çalışmada, TEM üretiminde elektrotların metalleşmesi için TEM'i 800 °C'de 2 saat boyunca ısıl işleme tabi tutmuşlardır [104]. Bunun sonucunda analiz sonuçları ile deneysel sonuçlar arasında yaklaşık 3 kat bir fark oluşmuştur. Yine, Hung vd. yaptıkları çalışmada elektrotların metalleşmesi için TEM'i 700 °C'de Ar atmosferinde ısıl işleme tabi tutmuşlardır [105]. Çalışmanın sonucunda, analiz sonuçları ile deneysel sonuçlar arasında

yaklaşık 4 kat bir fark oluşmuştur. Sonuç olarak, TEM'lerden daha yüksek çıkış gücü elde edilebilmesi için temas dirençlerinin minimize edilmesi gerekmektedir.



Şekil 4.17. Bir Termoelektrik Modülün Görünümü [106].

4.2.3. Akış Analizleri

Dairesel kesitli 4 çift ayağa sahip TEM'in yüzeylerindeki sıcak dağılımları ve ısı transferlerinin belirlenebilmesi amacı ile sonlu hacimler yöntemi kullanılarak HAD analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonlu hacim analizleri ANSYS Workbench yazılımı üzerinde gerçekleştirilmiştir.

TEM'in bulunduğu bölge, sıcak yüzey ve soğuk yüzey bölgeleri enclosure komutuyla 3 farklı parçaya bölünmüştür. TEM'in üst bölgesinde oluşturulan hacimde sıcak akışkan ve alt bölgesinde oluşturulan hacimde ise soğuk akışkan hareketleri gerçekleştirilmiş olup sıcaklık farkının ve ısı transferinden daha fazla yararlanabilmek için zıt yönlü akış türü tercih edilmiştir. TEM'in bulunduğu hacimde ise ortam sıcaklığı 25 °C oda sıcaklığı olarak belirlenmiş olup dış yüzeyler için ısı taşınım katsayısı 10 W/m²K olarak tanımlanmıştır.

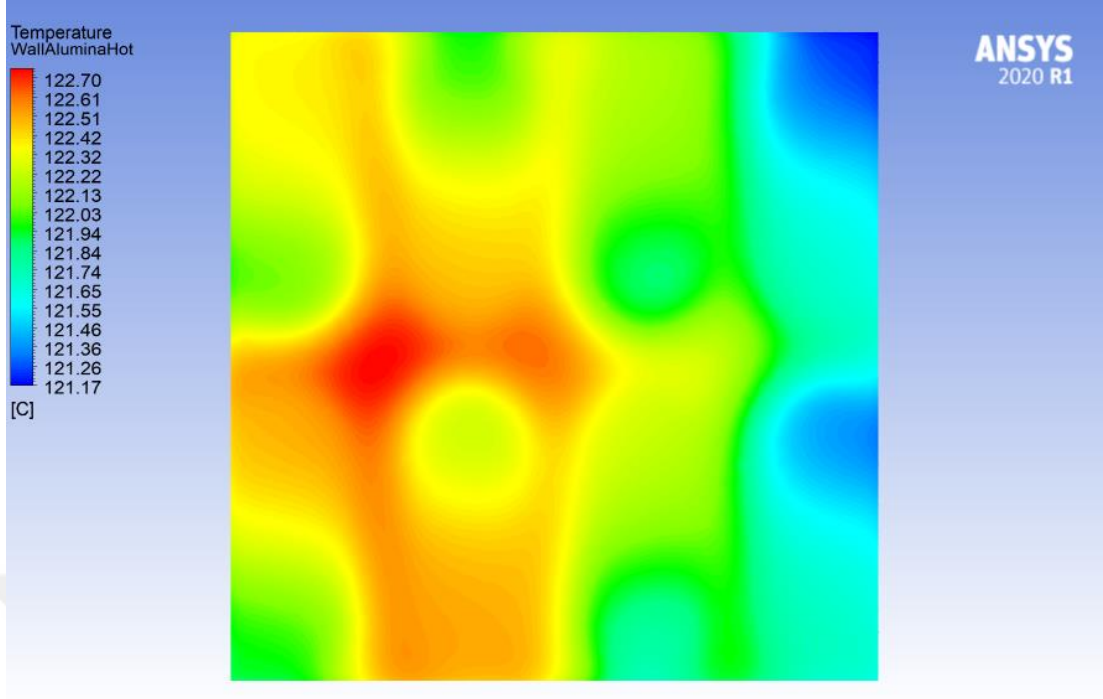
ANSYS Fluent programında mesh sayısı ve mesh kalitesi gerçeğe daha yakın sonuçlar alınması açısından çok önemlidir. ANSYS yazılımı üzerinde tasarlanmış olan TEM'e uygun olan mesh ağ örgüsü nodes ve elements sayılarının yeterli olması meshleme işleminin kalitesini belirler. Aynı zamanda yazılım, bilgisayar içerisinde çok fazla CPU kullanılmasına neden olduğundan dolayı mesh optimize işleminin gerçekleştirilmesi zaman tasarrufu açısından büyük önem taşımaktadır. Sistemin daha verimli ve hızlı kullanılması amacıyla mesh işleminin alt sekmesine 2 farklı body sizing tanımlanmış olup malzeme kalınlıkları ve hassasiyetlerine göre farklı ağ örgü özellikleri tanımlanmıştır. Tanımlanmış olan ilk tip body sizingde TEM içerisinde bulunan gümüş iletkenler, p- ve n-tipi ayaklar bulunurken ikinci tip body sizingde ise alümina plakalar bulunmaktadır. İlk tip body sizing yapıldığı bölümün ağ örgü özelliğinin ortalama eleman kalitesi 0,25 mm, ikinci tip body sizing yapıldığı bölümün ağ örgü özelliğinin ortalama eleman kalitesi 0,5 mm ve enclosure bölümlerinin bulunduğu bir diğer örgü özelliğinin ortalama eleman kalitesi ise 5 mm olarak tespit edilmiştir.

ANSYS Fluent yazılımı üzerinde, tasarlanmış olan TEM'in her bir parçası; alümina plaka, gümüş iletken ve p- ve n- tipi ayakların yoğunluk, ısı kapasite ve ısı iletkenlik değerleri ve kanallardan geçen akışkan havanın ise bunun yanında viskozite değerleri girilerek malzeme ve akışkan özellikleri tanımlanmıştır. Sınır şartları girilerek akışkan giriş-çıkış sıcaklık ve hız değerleri tanımlanmış ve TEM ortam sıcaklığı, ısı transfer katsayısı ve bulunduğu bölge tanımlamaları yapılmıştır. Basitleştirilmiş denklem sisteminin 20 kez yineleyerek çözmesini ve böylece akış değişkenleri için daha iyi bir tahmin elde edilmesi için Hybrid Initialization yapılmıştır. 500 iterasyonda çözümlenmiş ve analiz sonuçları elde edilmiştir.

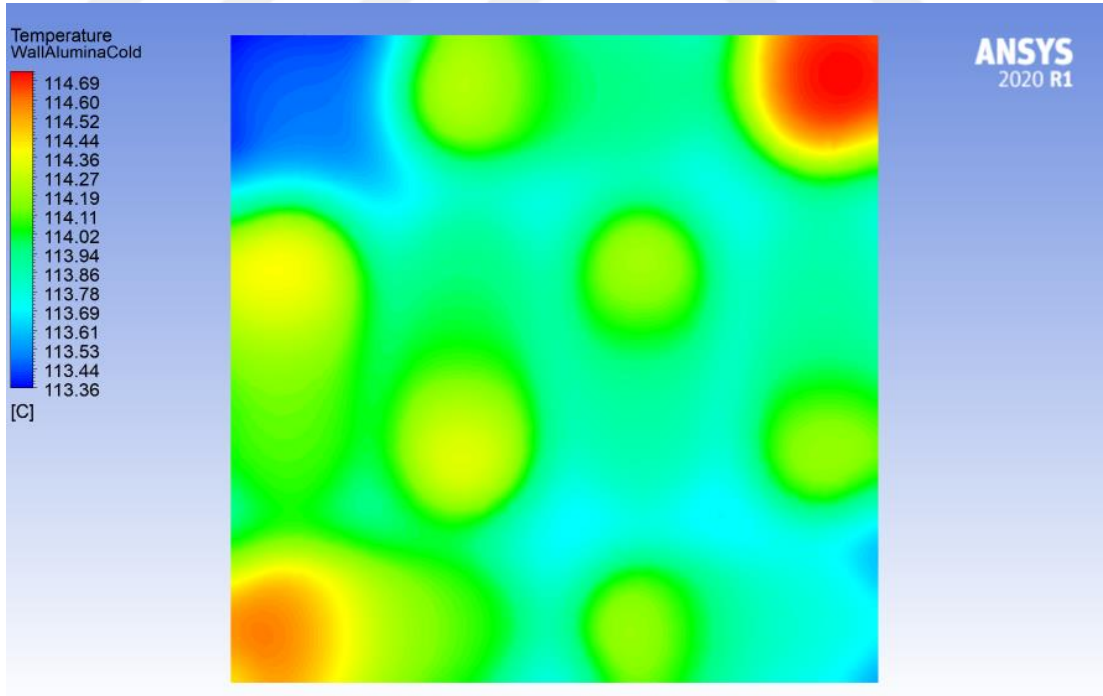
ANSYS Fluent yazılımı HAD-Post ekranında TEM'in enine kesiti alınarak modül içerisindeki sıcaklık dağılımları, alümina plakanın sıcak ve soğuk yüzeyi üzerindeki lokal sıcaklık dağılımı ve ortalama ısı transfer hız değerleri incelenmiştir.

4.2.3.1 Akış Hızının Sıcaklık Dağılımına Etkisi

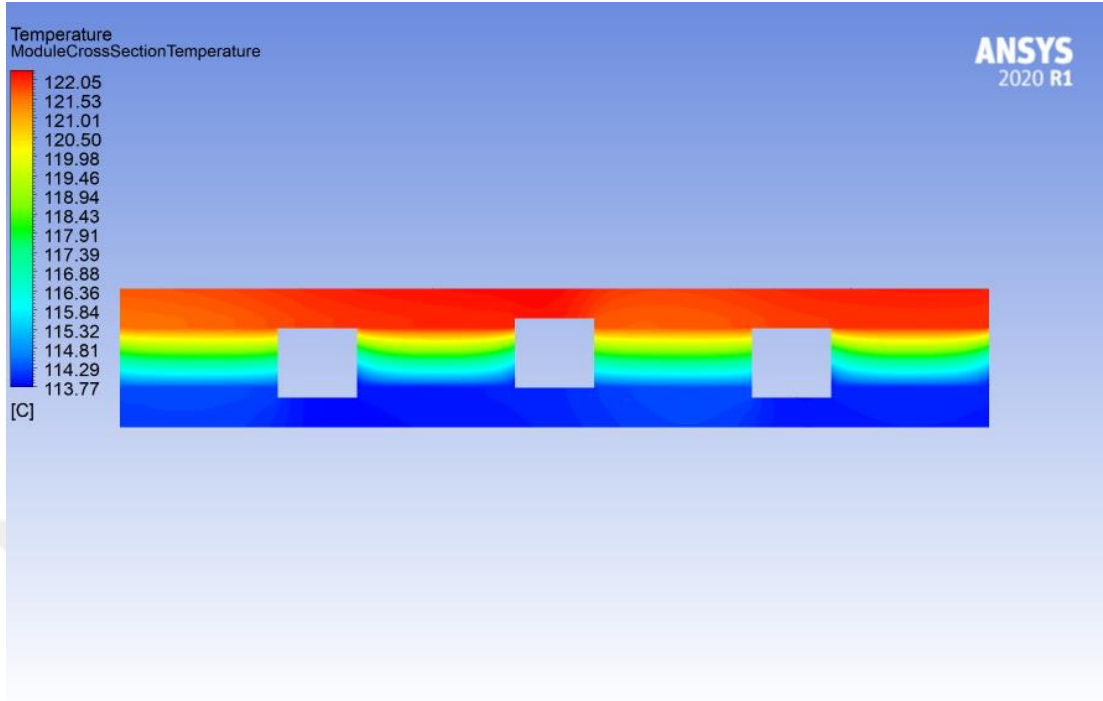
Farklı akış hızlarında alümina plakalar üzerinde sıcaklık dağılımlarının belirlenebilmesi için HAD analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonlu hacim analizleri ANSYS Workbench yazılımı üzerinde gerçekleştirilmiş olup, HAD analizlerinde alümina plakaların, p- ve n-tipi ayakların ve gümüş iletkenlerin ısıl iletkenlikleri, yoğunlukları ve özgül ısı değerleri girilerek TEM'in sıcak yüzey, soğuk yüzey ve modül içerisindeki sıcaklık dağılımları analiz edilmiştir. Dairesel kesitli 8 çift ayağa sahip TEM'in sıcak hava giriş sıcaklığı 500 °C, soğuk hava giriş sıcaklığı 25 °C sınır şartlarında sabit tutulup bu sıcaklık koşullarında hava giriş hızlarına göre alümina plaka üzerinde sıcaklık dağılımları incelenmiştir. TEM'in alt ve üst yüzeyinde bulunan kanallardan geçmekte olan her iki akışkan hızı için de aynı hızlar belirlenmiş olup kullanılan akışkanın hızları 1 m/s, 3 m/s, 5 m/s, 10 m/s ve 15 m/s'dir. TEM'in üst yüzeyine sıcak hava, alt yüzeyine ise soğuk hava temas etmektedir. TEM'de oluşan bu sıcaklık dağılımları Şekil 4.18 ile Şekil 4.32 arasında gösterilmiştir. İncelenmiş olan literatür çalışmalarından da beklenildiği üzere sıcak ve soğuk havanın temas ettiği alümina plakaların üzerinde sıcaklık farkları gözlemlenmiş ve aşağıda bulunan şekillerde ve grafikte ayrıntılı olarak gösterilmiştir. 5 farklı sınır şartı için de havanın alümina plakaya temas ettiği bölgelerde giriş ve çıkışı arasında sıcaklık düşüşü gözlemlenmiştir. Aynı zamanda alümina plaka üzerinde sıcak ve soğuk yüzey aralığında stabil bir düşüş gözlemlenmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi tüm akış hızlarında sıcaklık dağılımları benzer karakteristik özellikler göstermektedir.



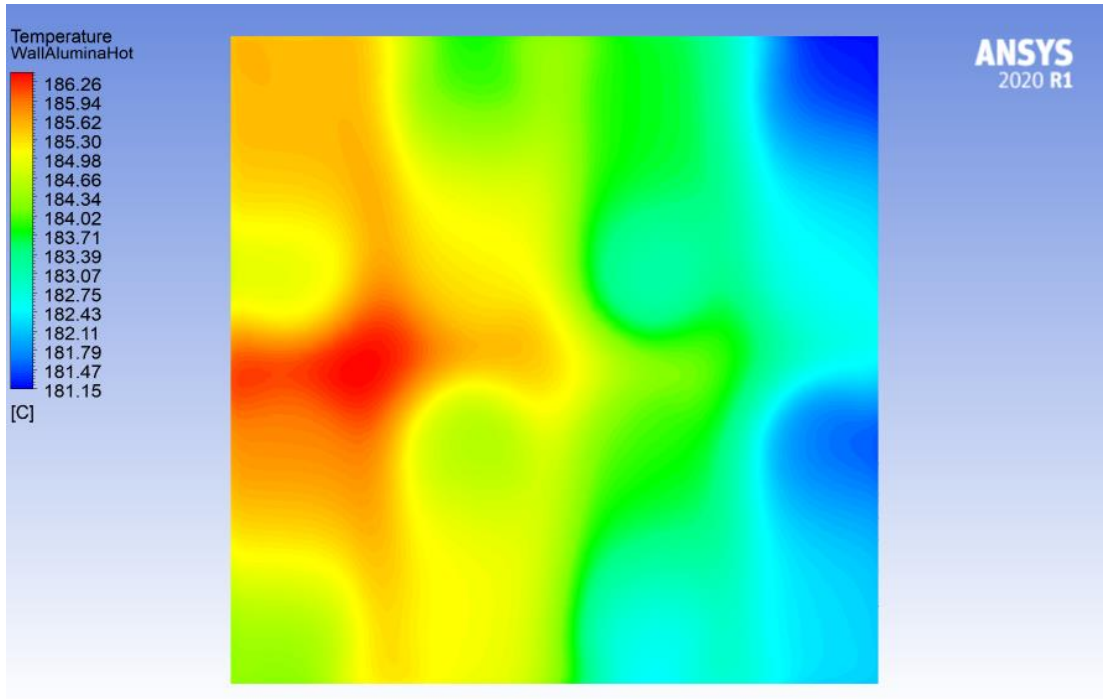
Şekil 4.188. 1 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.



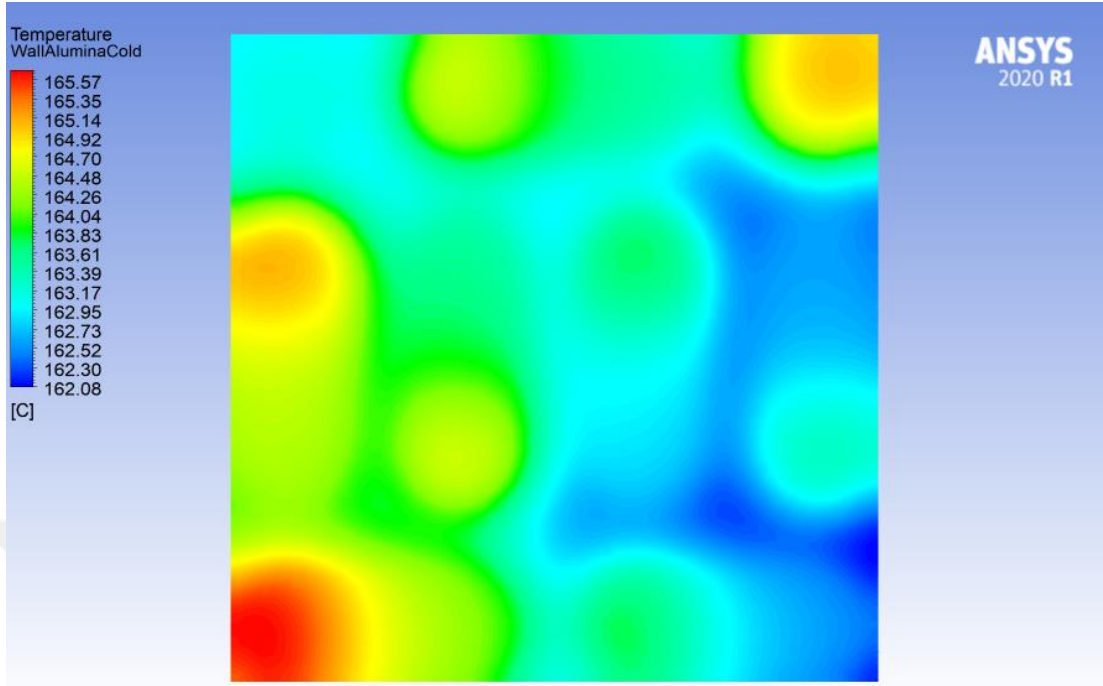
Şekil 4.199. 1 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.



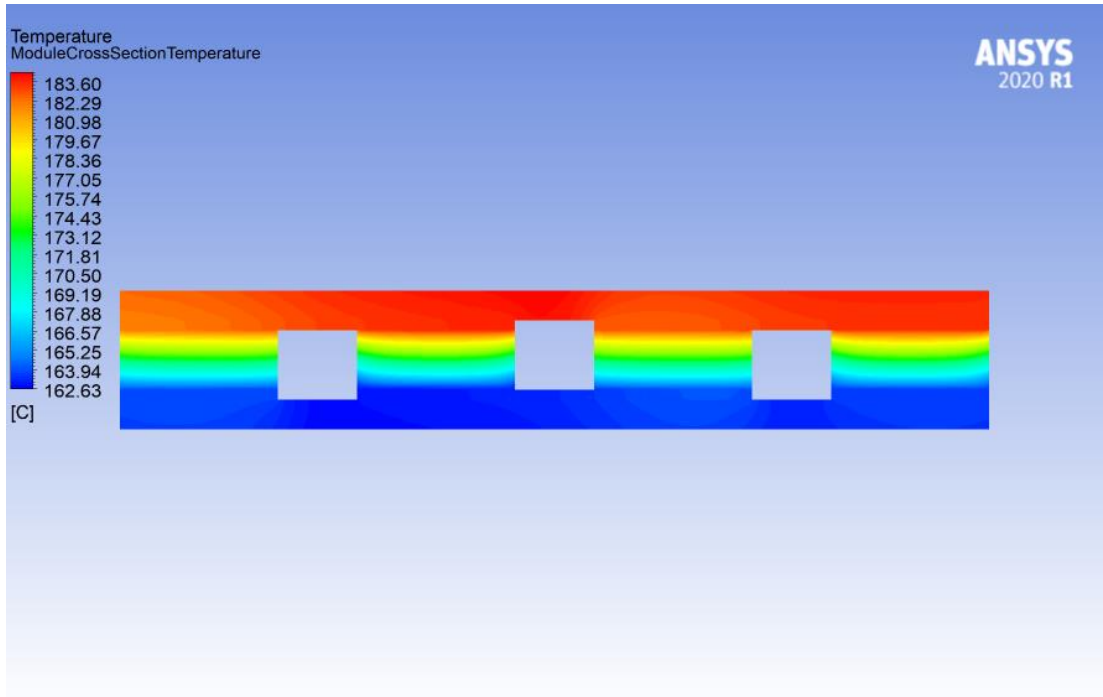
Şekil 4.200. 1 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.



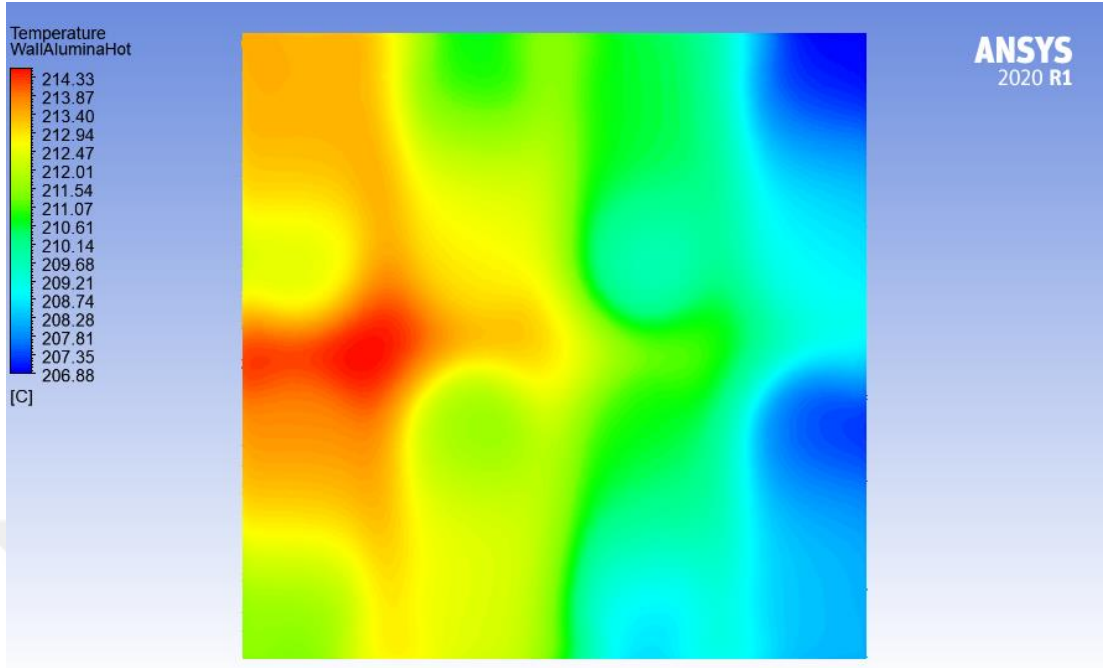
Şekil 4.211. 3 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.



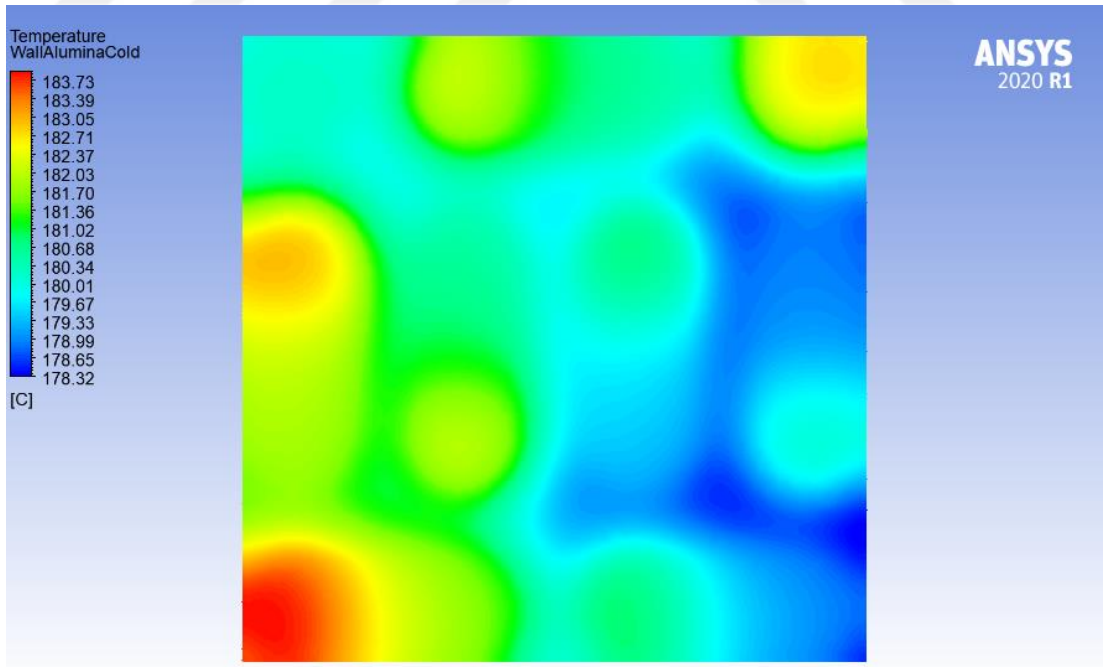
Şekil 4.222. 3 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.



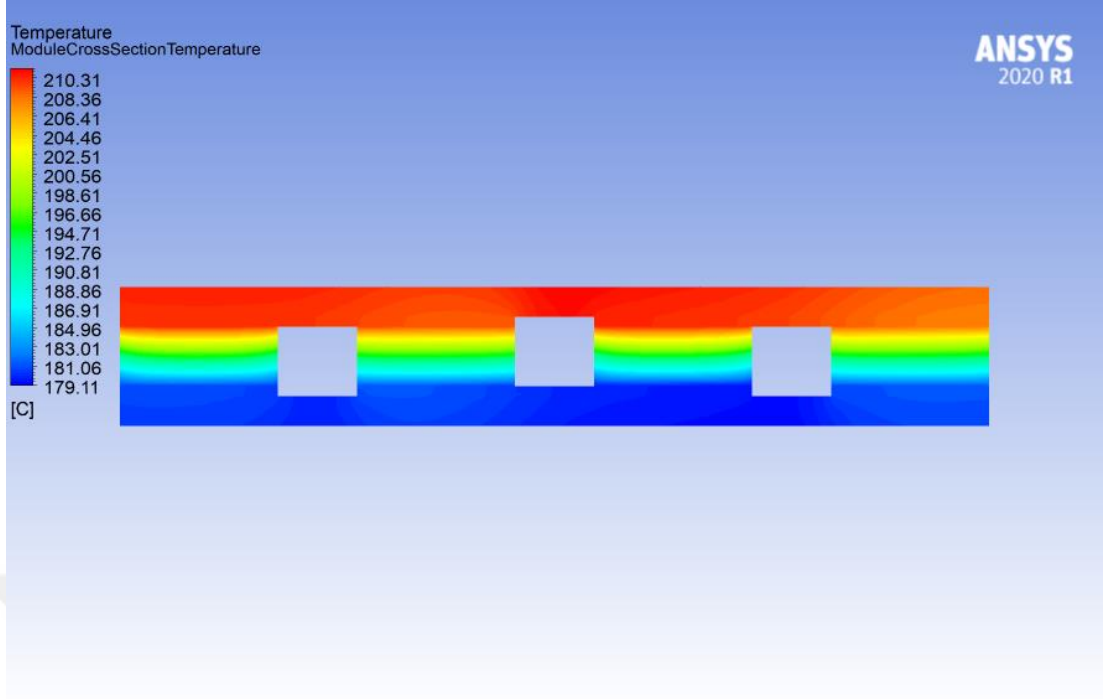
Şekil 4.233. 3 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.



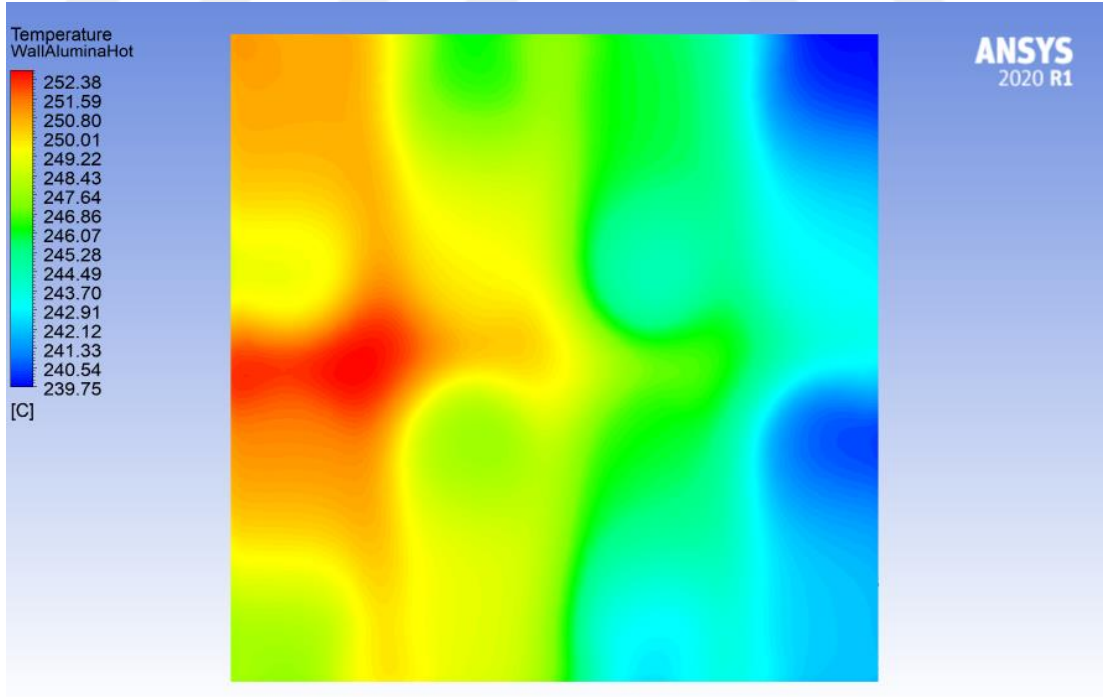
Şekil 4.244. 5 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.



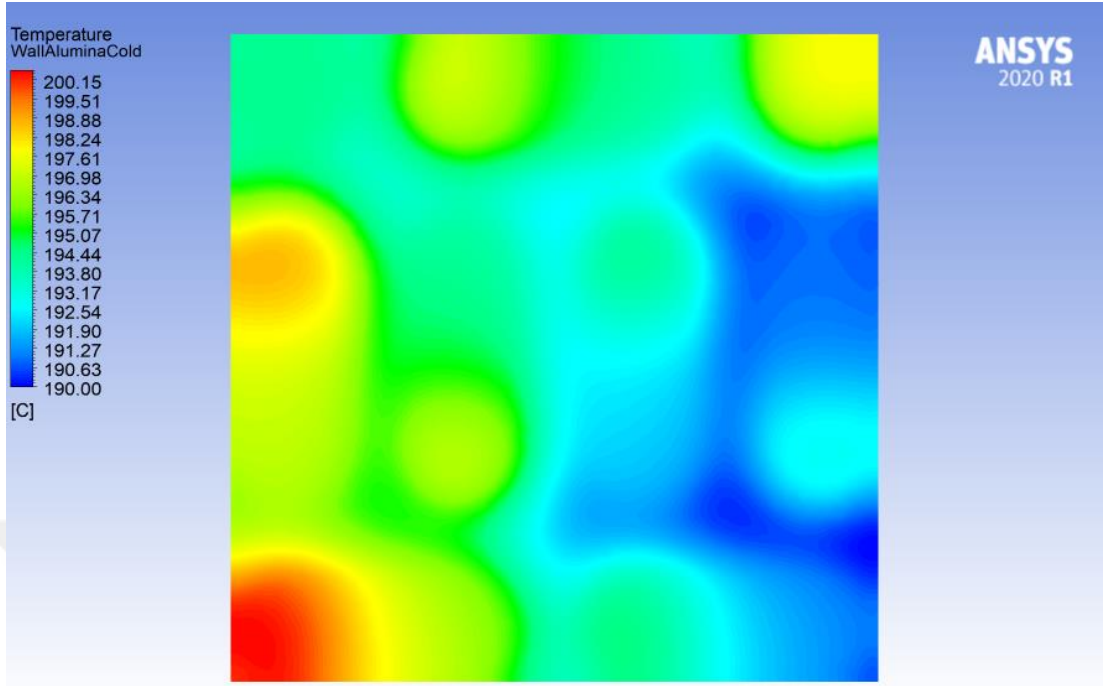
Şekil 4.255. 5 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.



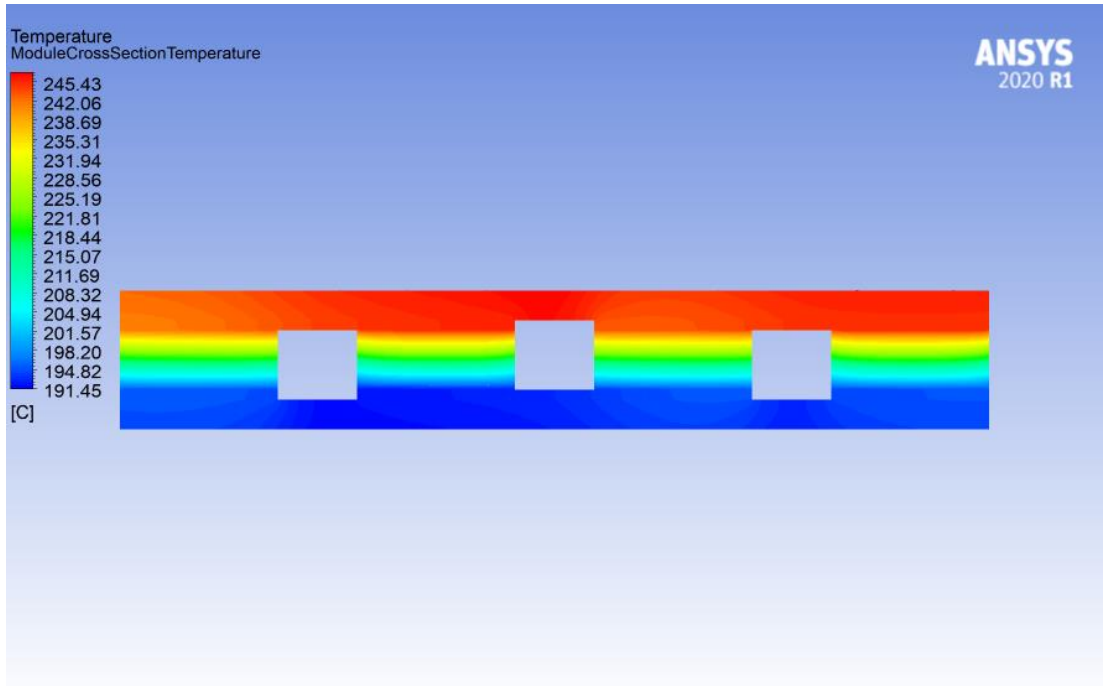
Şekil 4.266. 5 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.



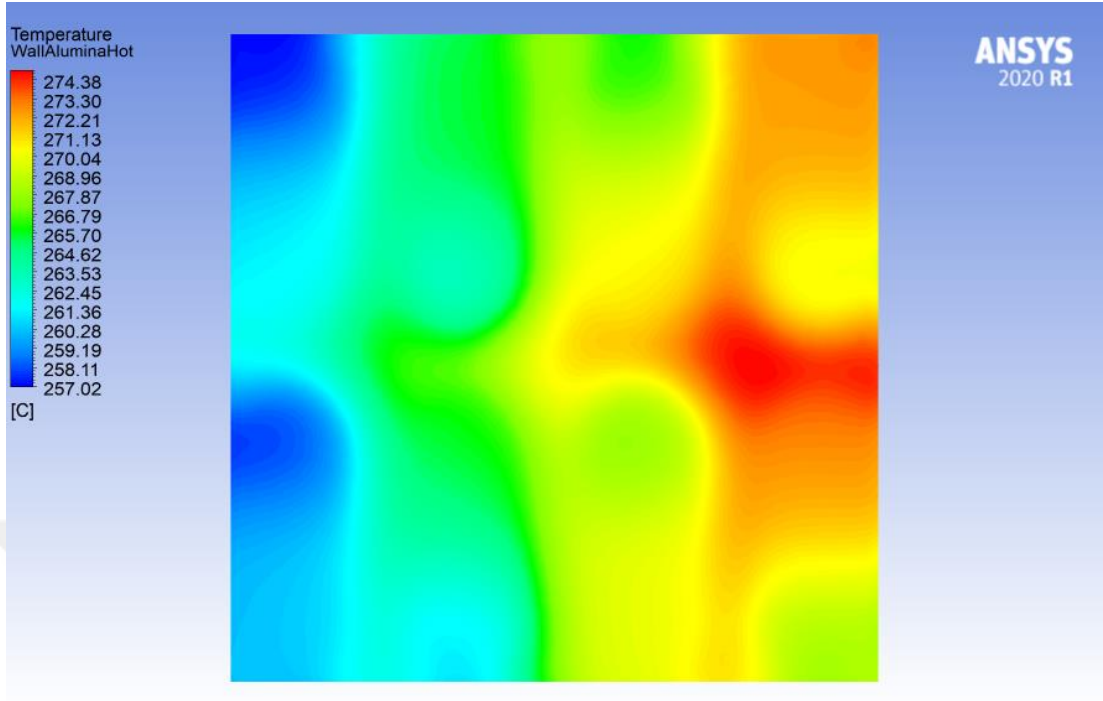
Şekil 4.277. 10 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.



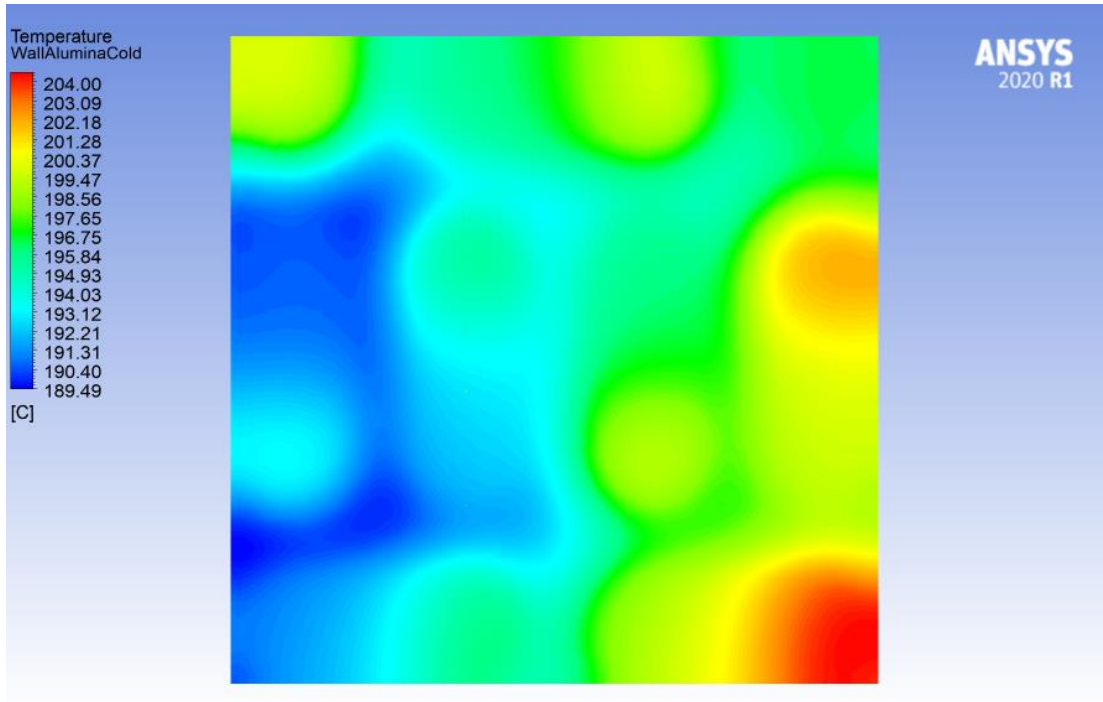
Şekil 4.288. 10 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.



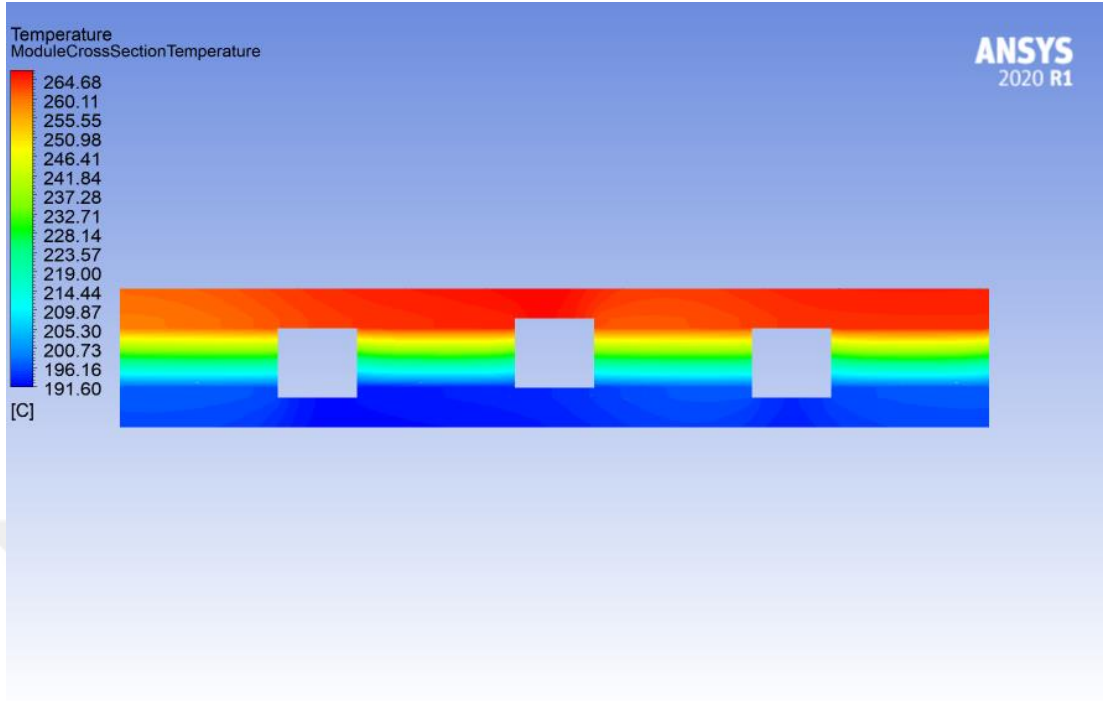
Şekil 4.299. 10 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.



Şekil 4.300. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.



Şekil 4.311. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.

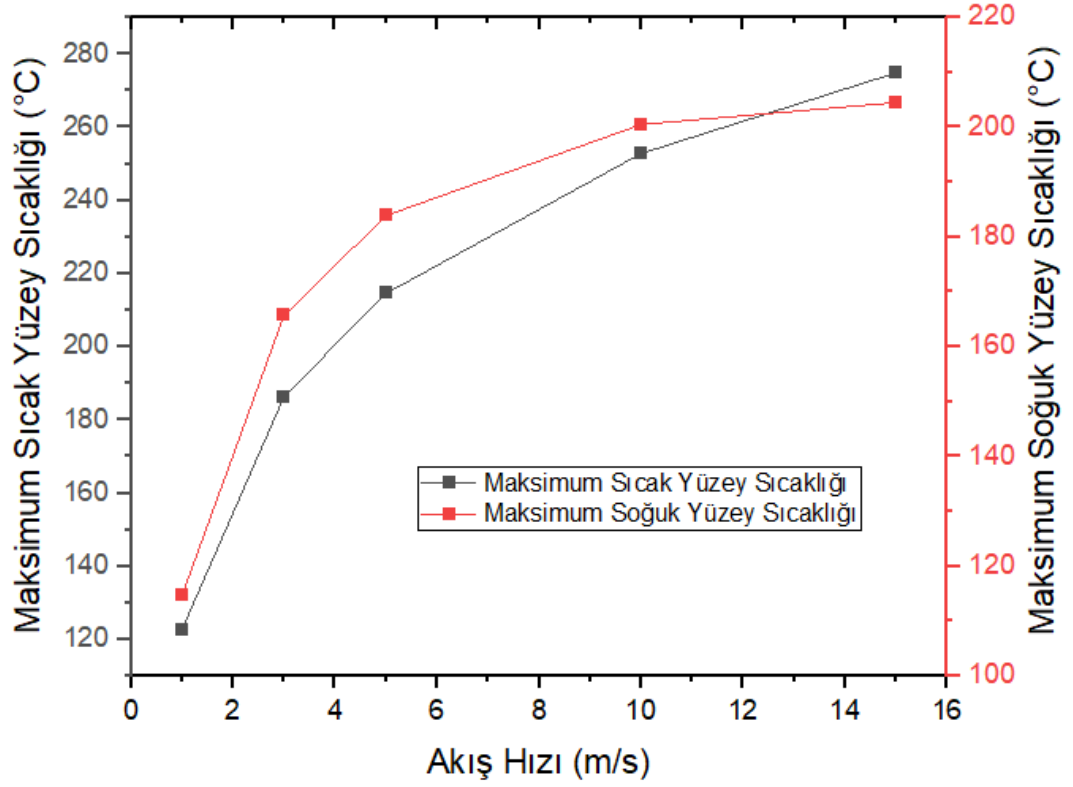


Şekil 4.322. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.

HAD analizleri sonucunda, dairesel kesitli 8 çift ayağa sahip TEM'in farklı akışkan hızları altında sıcak ve soğuk havanın temas ettiği alümina plakaların ve modül içerisindeki sıcaklık dağılımları elde edilmiştir. TEM'in sıcak hava giriş sıcaklığı 500 °C, soğuk hava giriş sıcaklığı 25 °C olarak belirlenmiştir. Modülün sıcak ve soğuk yüzeylerinin üzerinde bulunan kanallara akış hızı sınır şartı tanımlanırken akış hızının artması ile birlikte sıcaklık farkı da artmıştır. 1 m/s hava hızı için TEM sıcak yüzey sıcaklığı maksimum 122,7 °C, soğuk yüzey sıcaklığı maksimum 114,7 °C ve modül içerisindeki maksimum sıcaklık değeri 122,3 °C'dir. 3 m/s hava hızı için TEM sıcak yüzey sıcaklığı maksimum 186,4 °C, soğuk yüzey sıcaklığı maksimum 165,7 °C ve modül içerisindeki maksimum sıcaklık değeri 184,2 °C'dir. 5 m/s hava hızı için TEM sıcak yüzey sıcaklığı maksimum 214,6 °C, soğuk yüzey sıcaklığı maksimum 183,9 °C ve modül içerisindeki maksimum sıcaklık değeri 211,3 °C'dir. 10 m/s hava hızı için TEM sıcak yüzey sıcaklığı maksimum 252,8 °C, soğuk yüzey sıcaklığı maksimum 200,5 °C ve modül içerisindeki maksimum sıcaklık değeri 247,1 °C'dir. 15 m/s hava hızı için TEM sıcak yüzey sıcaklığı maksimum 274,9 °C, soğuk

yüzey sıcaklığı maksimum 204,5 °C ve modül içerisindeki maksimum sıcaklık değeri 266,9 °C'dir.

Akışkan hızının artması ile birlikte sıcaklık farkı değerlerinin de arttığı analiz edilmiştir ve sabit sıcak hava girişi ve sabit soğuk hava giriş sınır şartları altında 15 m/s hava giriş hızlarında 70,4 °C sıcaklık farkı elde edilmiştir.



Şekil 4.333. Akış hızının modül plakaları üzerindeki sıcaklık dağılımına etkisi.

TEM'in akışkan sıcaklıkları sabit tutulup, hava giriş hızları 1 m/s, 3 m/s, 5 m/s, 10 m/s ve 15 m/s olacak şekilde alümina plakanın sıcak ve soğuk yüzeyleri üzerinde ortalama ısı transfer hız değerleri incelenmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. TEM'in sıcak ve soğuk yüzeylerindeki ortalama ısı transfer hız değerleri

Sıcak	Soğuk	Sıcak Yüzey	Soğuk Yüzey	Maksimum	Maksimum	Yüzeyler
-------	-------	-------------	-------------	----------	----------	----------

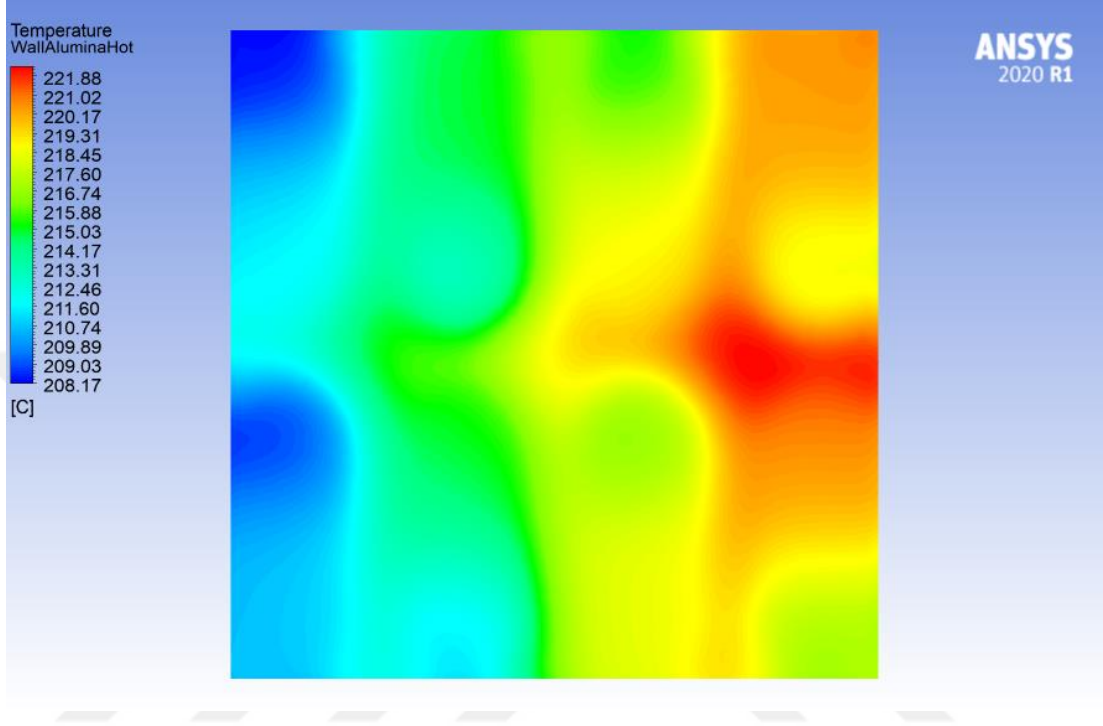
Hava Hızı [m/s]	Hava Hızı [m/s]	Ortalama Isı Transfer Hızı [W]	Ortalama Isı Transfer Hızı [W]	Sıcak Yüzey Sıcaklığı [°C]	Soğuk Yüzey Sıcaklığı [°C]	Arası Sıcaklık Farkı [°C]
1	1	4,59	1,84	122,7	114,7	8,0
3	3	11,27	6,69	186,4	165,7	20,7
5	5	16,05	10,87	214,6	183,9	30,7
10	10	25,59	20,04	252,8	200,5	52,3
15	15	33,77	28,18	274,9	204,5	70,4

Sıcak ve soğuk hava hızlarının artması ile birlikte her iki yüzey için de ortalama ısı transfer hızlarında artış görülmektedir. Beklenildiği üzere, en fazla ortalama ısı transferi sıcak hava giriş sıcaklığının maksimum olduğu değerde sonuçlanmıştır.

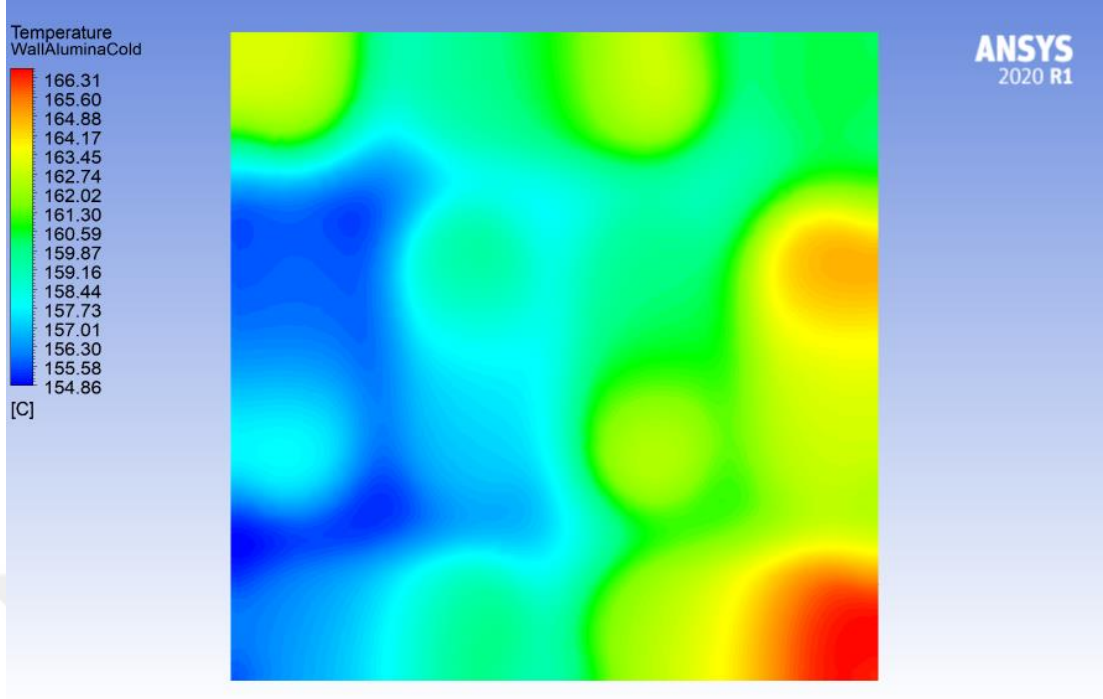
4.2.3.2. Sıcak Akış Giriş Sıcaklığının Sıcaklık Dağılımına Etkisi

Dairesel kesitli 8 çift ayağa sahip TEM'in sıcak ve soğuk hava giriş hızları 15 m/s'de sabit tutulup sıcak hava giriş sıcaklıkları arttırılarak alümina plaka üzerinde sıcaklık dağılımları incelenmiştir. Soğuk yüzey giriş sıcaklığı 25 °C'de sabit tutulup, sıcak hava giriş sıcaklıkları 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C olarak belirlenmiştir. TEM'in üst yüzeyine sıcak hava, alt yüzeyine ise soğuk hava temas etmektedir. Farklı sıcak hava giriş sıcaklıkları için alümina plakalar üzerinde sıcaklık dağılımlarının belirlenebilmesi için HAD analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonlu eleman analizleri ANSYS Workbench yazılımı üzerinde gerçekleştirilmiştir. HAD analizlerinde alümina plakaların, p- ve n-tipi ayakların ve gümüş iletkenlerin ısı iletkenlikleri, yoğunlukları ve özgül ısı değerleri girilerek TEM'in sıcak yüzey, soğuk yüzey ve modül içerisindeki sıcaklık dağılımları analiz edilmiştir. TEM'de oluşan bu sıcaklık dağılımları Şekil 4.34 ile Şekil 4.48 arasında gösterilmiştir. İncelenmiş olan literatür çalışmalarından da beklenildiği üzere sıcak ve soğuk havanın temas ettiği alümina plakaların üzerinde sıcaklık farkları gözlemlenmiş ve aşağıda bulunan şekillerde ve grafikte ayrıntılı olarak gösterilmiştir. 5 farklı sınır şartı için de havanın alümina plakaya temas ettiği bölgelerde giriş ve çıkışı arasında sıcaklık düşüşü gözlemlenmiştir. Aynı zamanda alümina plaka üzerinde sıcak ve

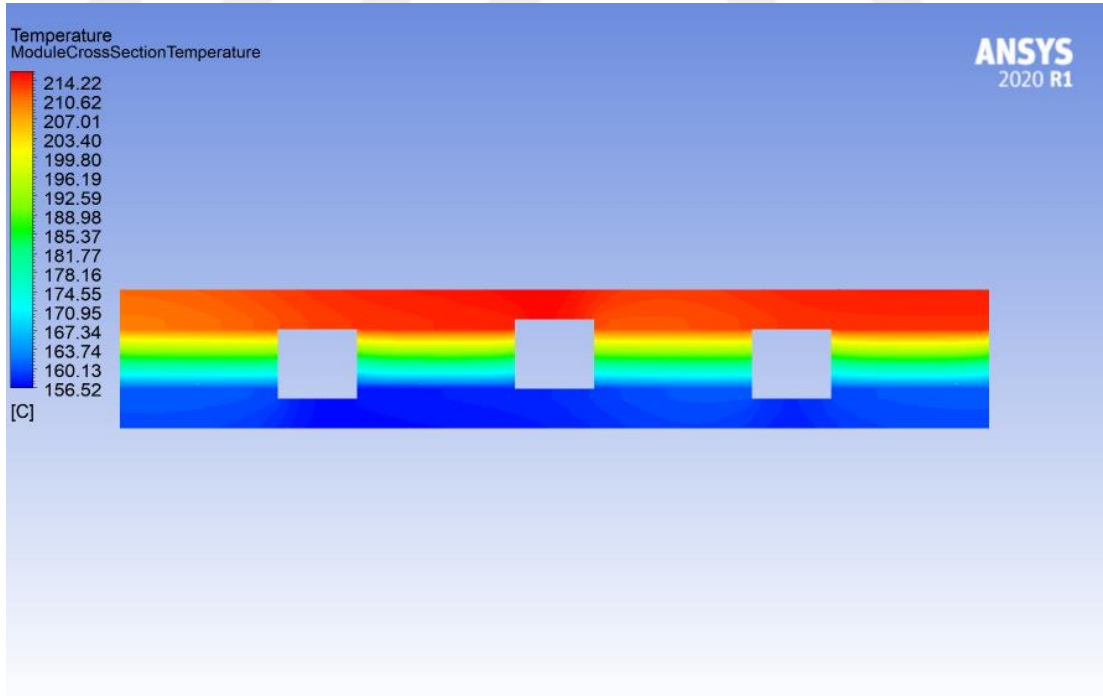
soğuk yüzey aralığında stabil bir düşüş gözlemlenmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi tüm akış hızlarında sıcaklık dağılımları benzer karakteristik özellikler göstermektedir.



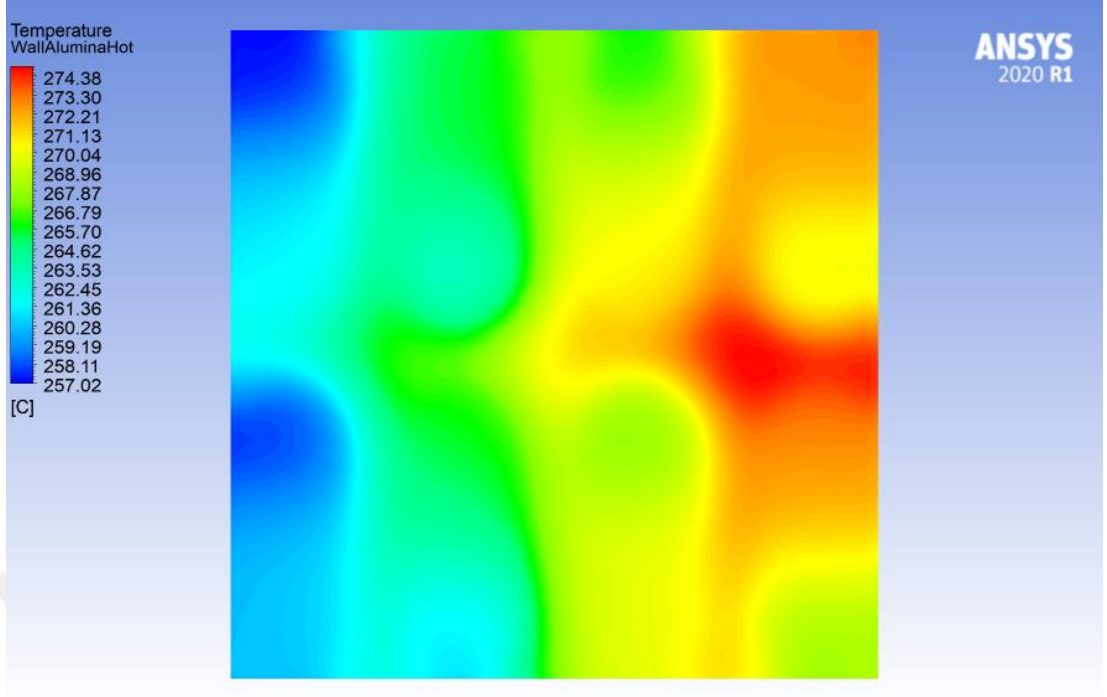
Şekil 4.344. 15 m/s hava hızı ve 400 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.



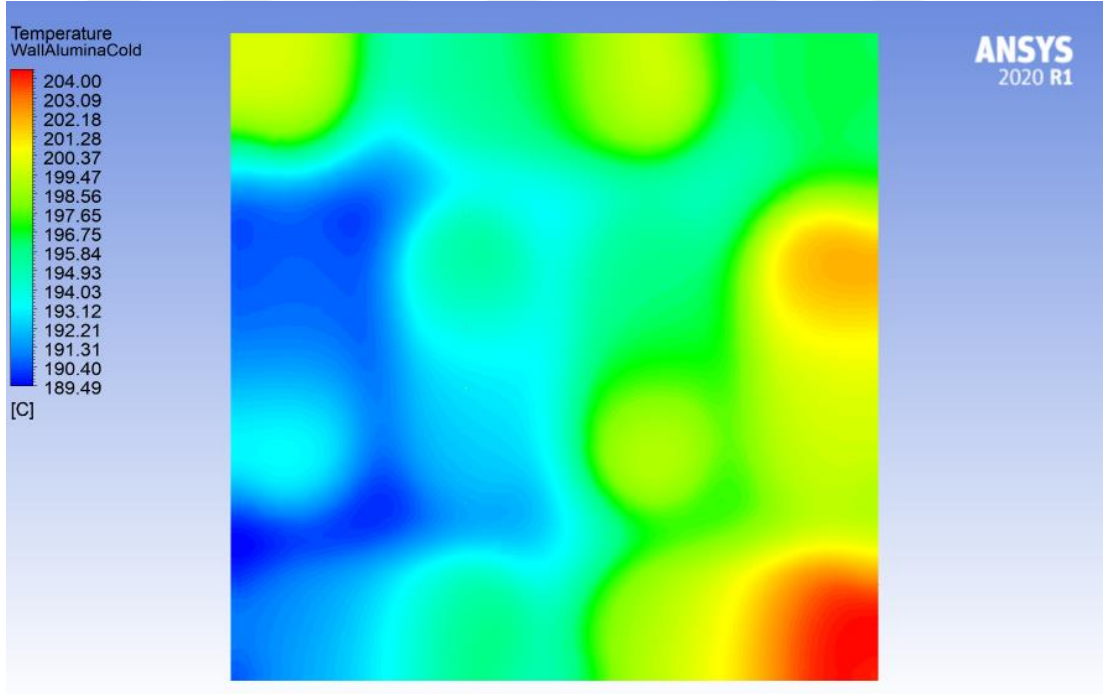
Şekil 4.355. 15 m/s hava hızı ve 400 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.



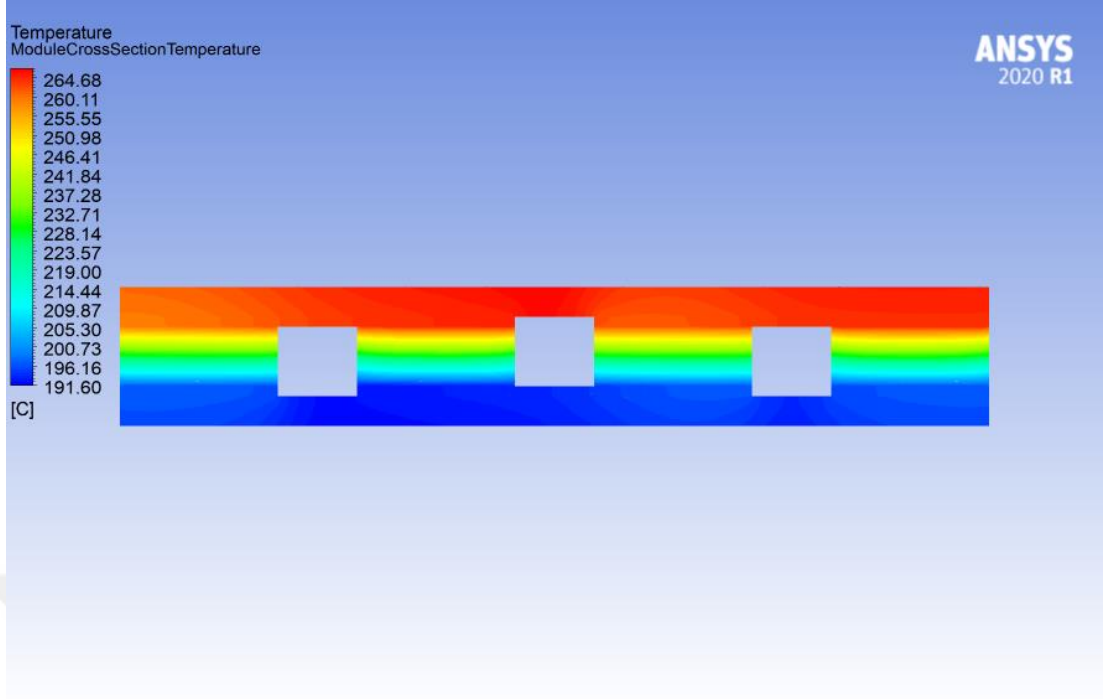
Şekil 4.366. 15 m/s hava hızı ve 400 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.



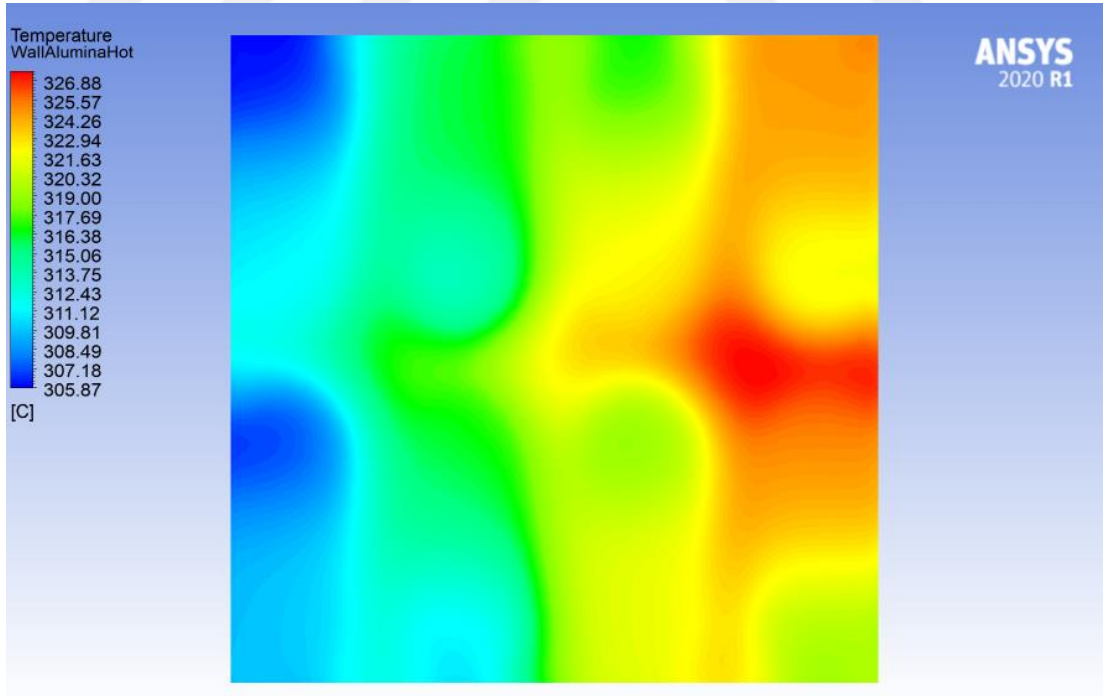
Şekil 4.377. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.



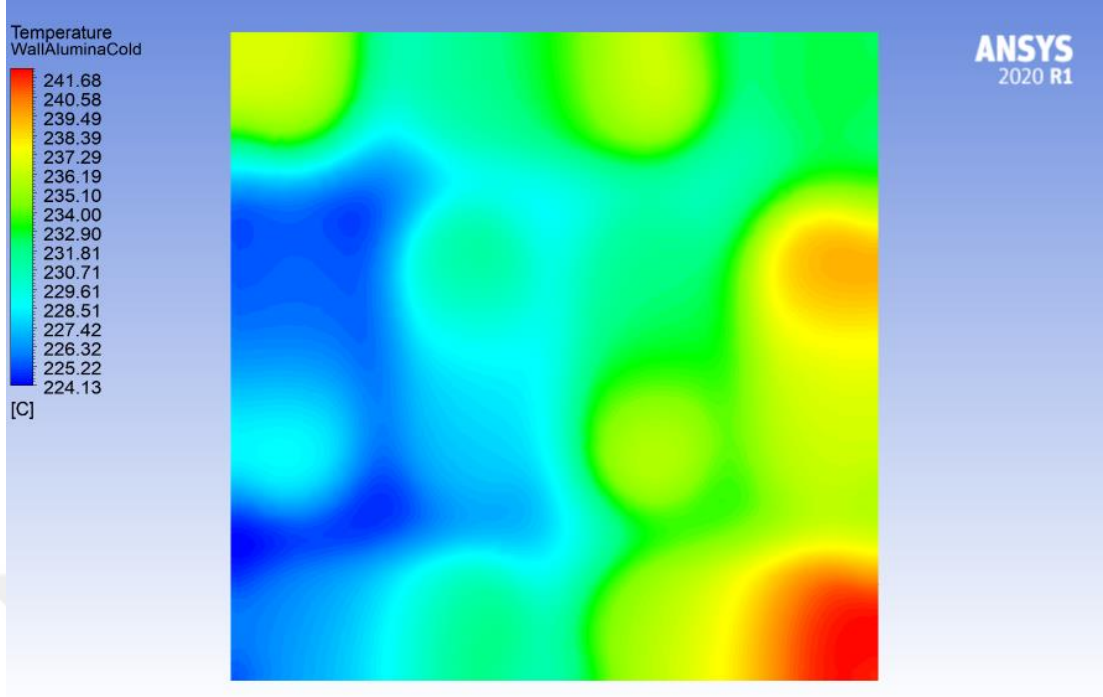
Şekil 4.388. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.



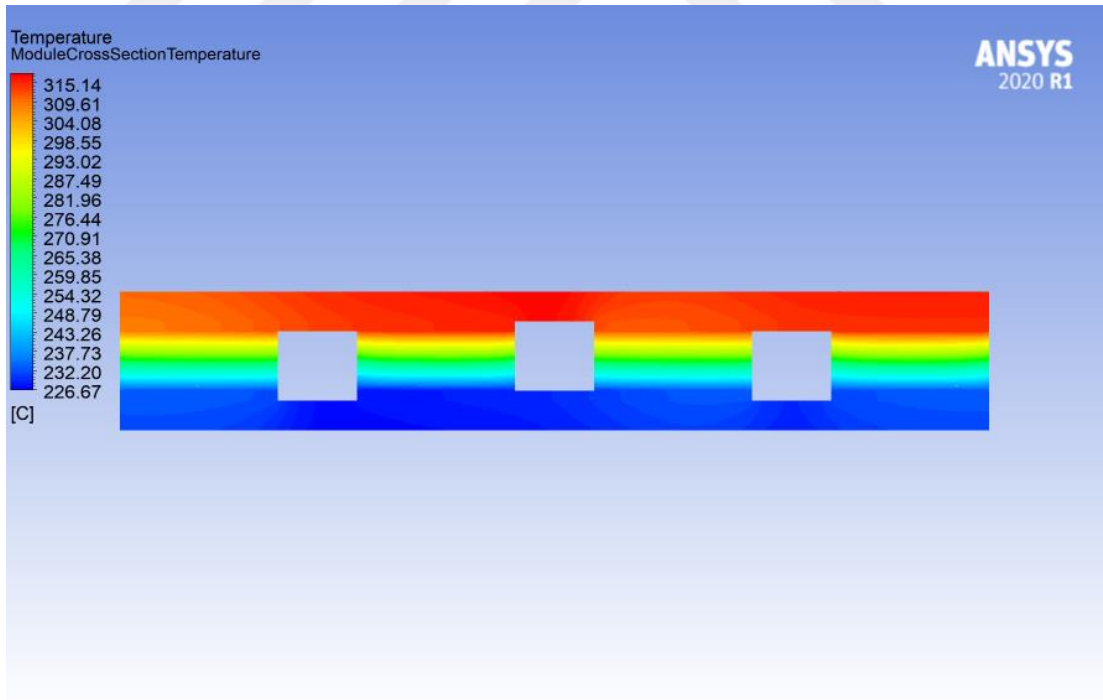
Şekil 4.399. 15 m/s hava hızı ve 500 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.



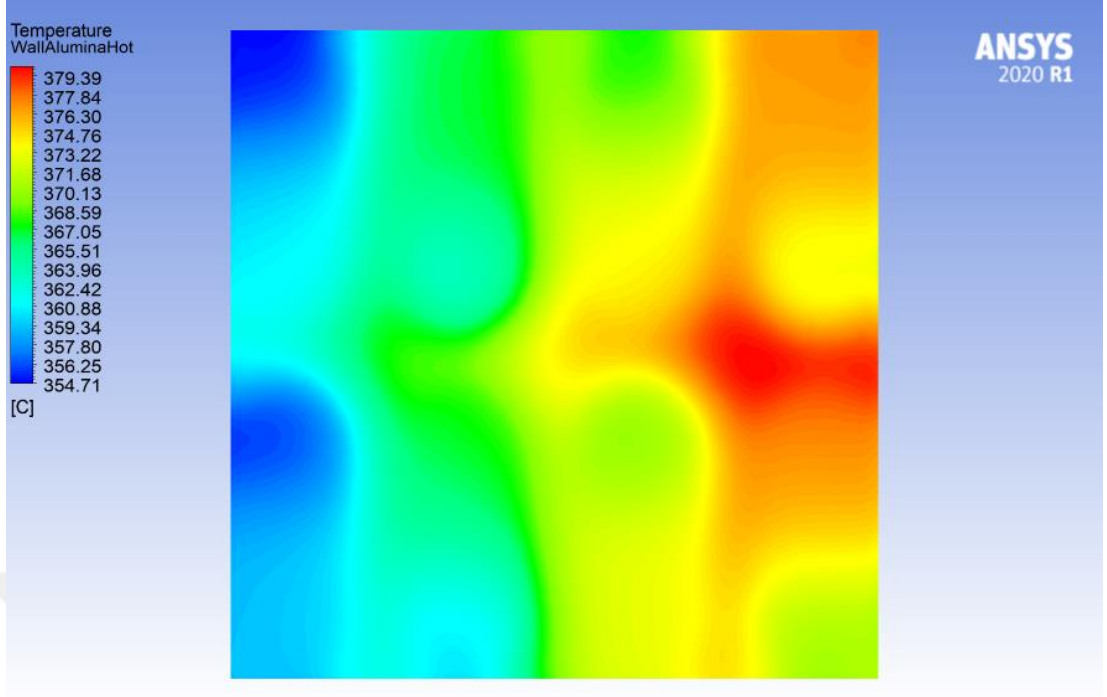
Şekil 4.400. 15 m/s hava hızı ve 600 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.



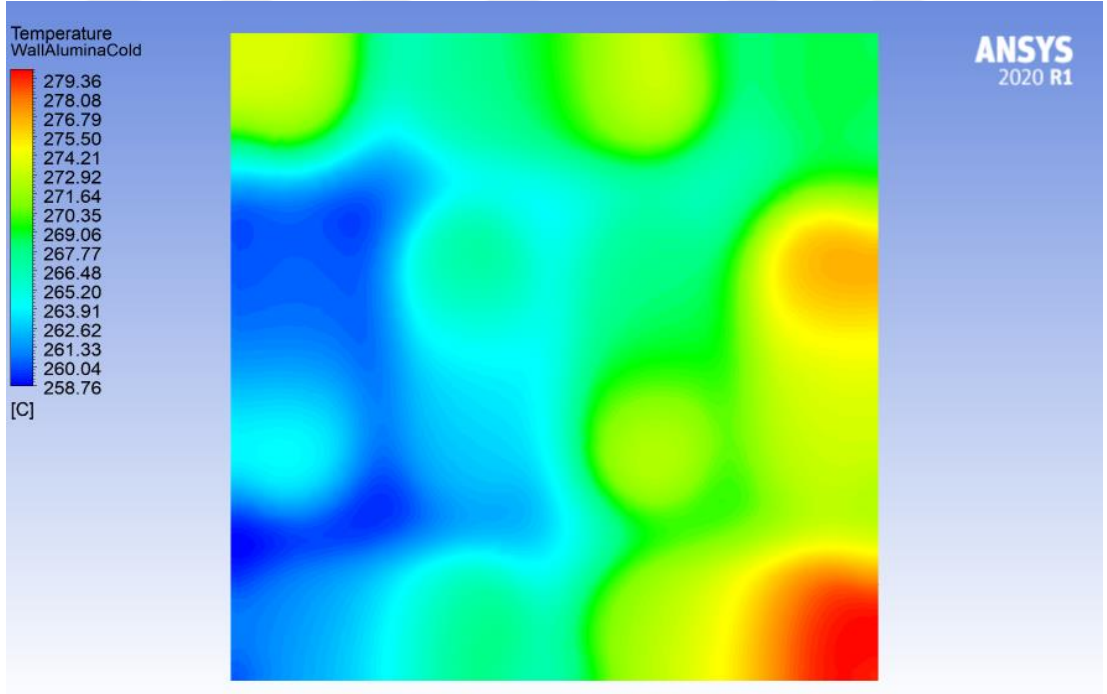
Şekil 4.411. 15 m/s hava hızı ve 600 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.



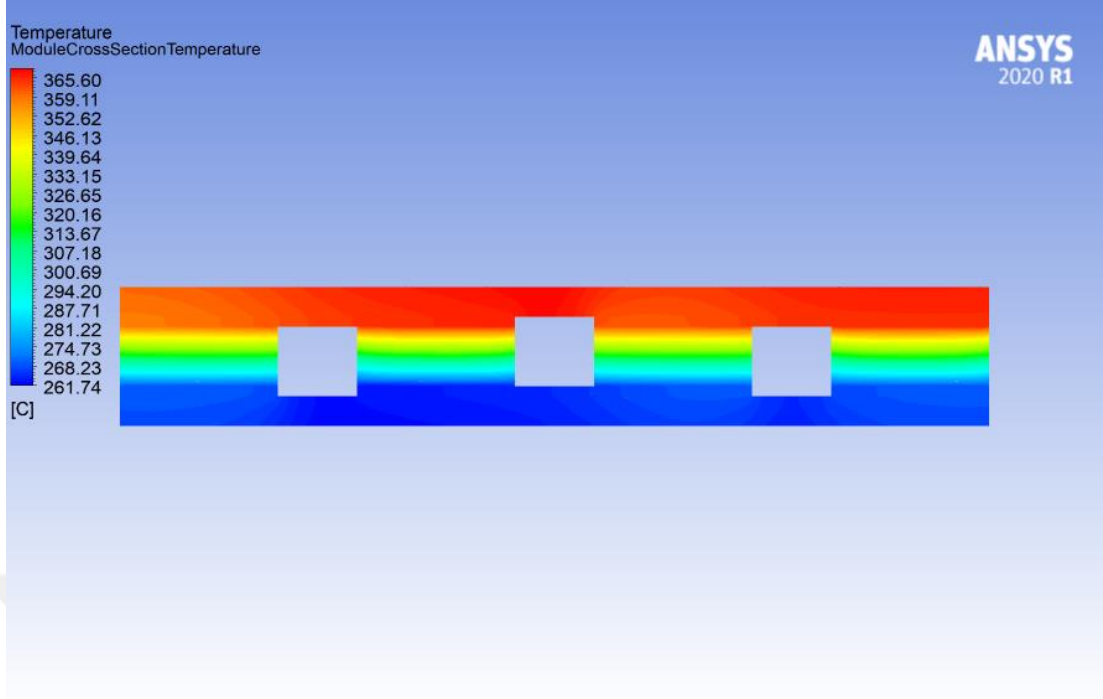
Şekil 4.422. 15 m/s hava hızı ve 600 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.



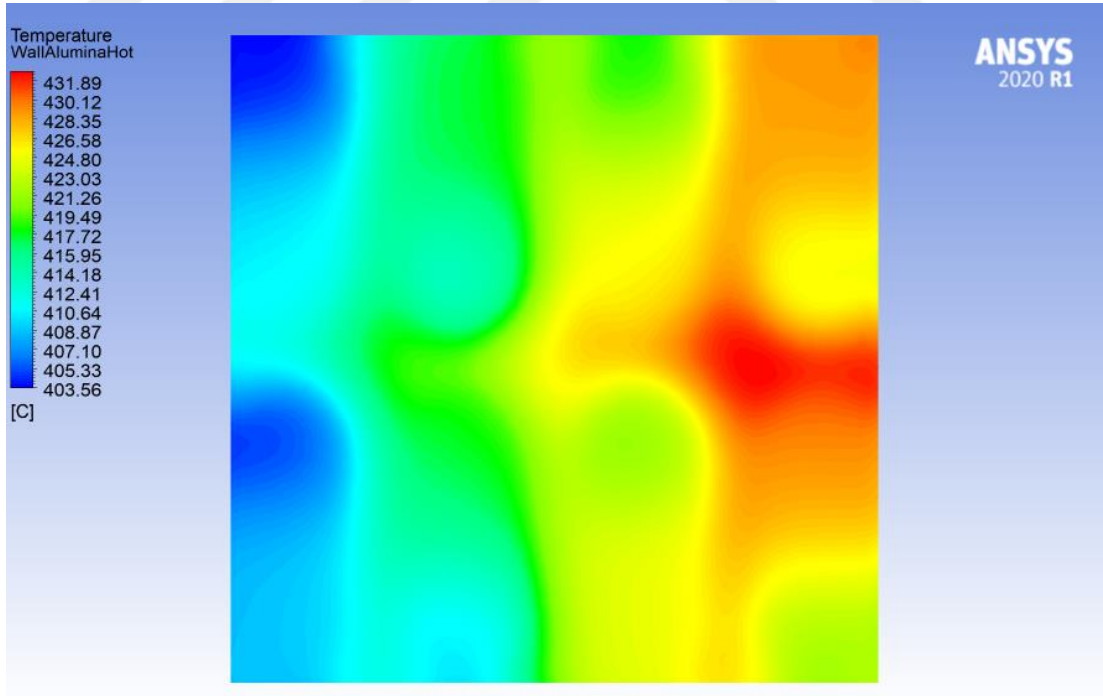
Şekil 4.433. 15 m/s hava hızı ve 700 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.



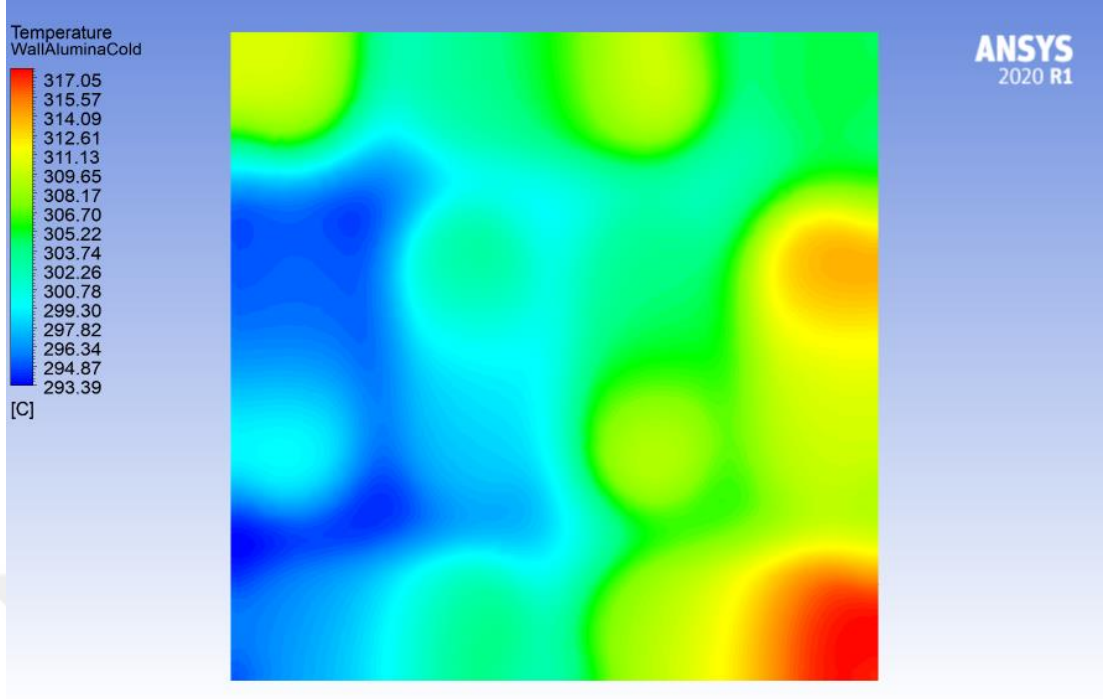
Şekil 4.444. 15 m/s hava hızı ve 700 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.



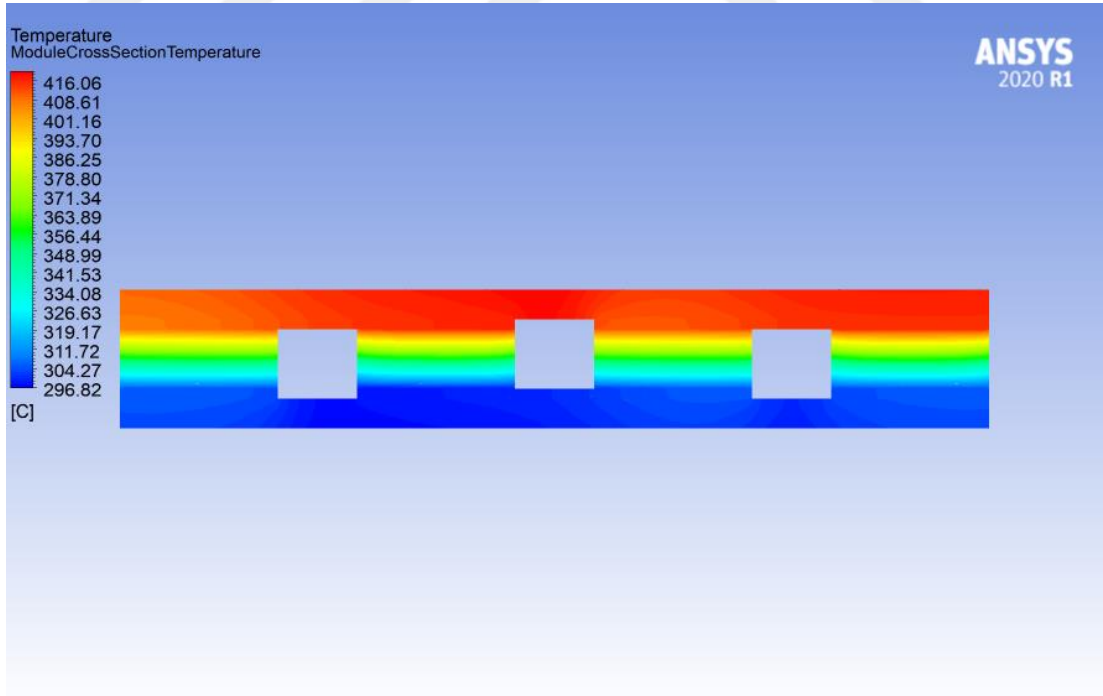
Şekil 4.455. 15 m/s hava hızı ve 700 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.



Şekil 4.466. 15 m/s hava hızı ve 800 °C hava giriş sıcaklığı için TEM sıcak yüzey sıcaklık dağılımı.



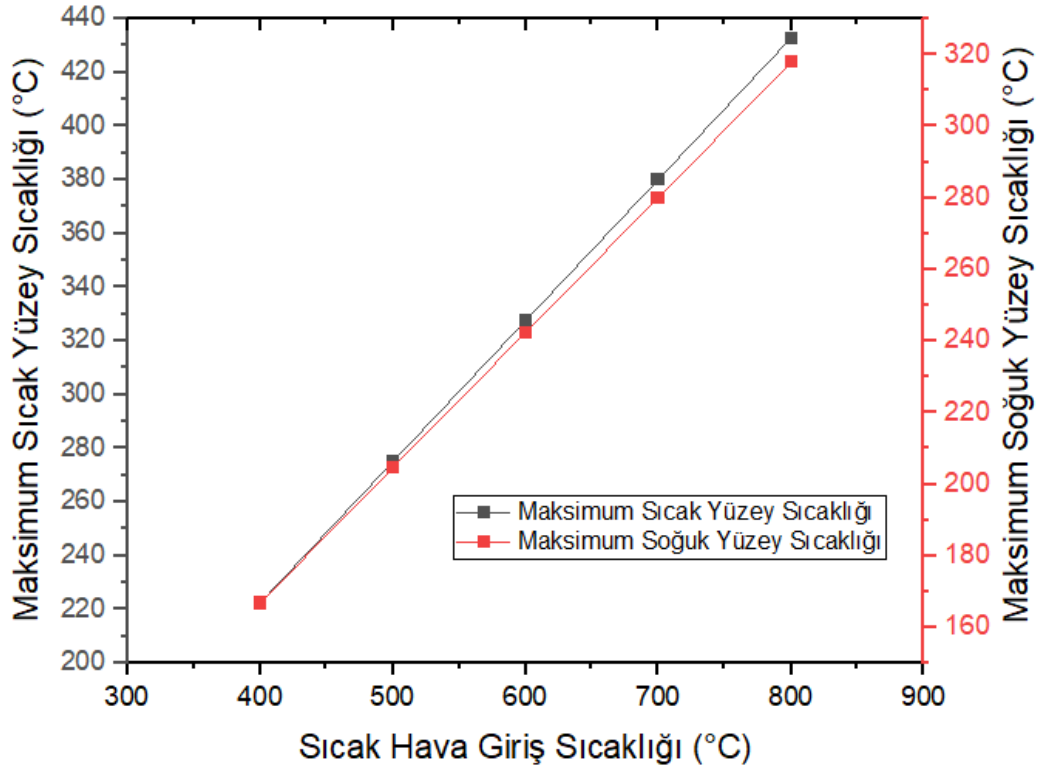
Şekil 4.477. 15 m/s hava hızı ve 800 °C hava giriş sıcaklığı için TEM soğuk yüzey sıcaklık dağılımı.



Şekil 4.488. 15 m/s hava hızı ve 800 °C hava giriş sıcaklığı için TEM içerisindeki sıcaklık dağılımı.

HAD analizleri sonucunda, dairesel kesitli 8 çift ayağa sahip TEM'in 15 m/s hava giriş hızı ve 25 °C soğuk hava giriş sıcaklığı sabit tutularak sıcak hava giriş sıcaklığı 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C sınır şartlarında analizler gerçekleştirilmiştir. Modülün sıcak ve soğuk yüzeylerinin üzerinde bulunan kanallara sabit akış hızında sıcaklık sınır şartı tanımlanırken sıcaklık değerlerinin artması ile birlikte alümina plakalar üzerinde ve içerisinde sıcaklık farkı da artmıştır. Sıcak hava giriş sıcaklığı 400 °C için TEM sıcak yüzey sıcaklığı maksimum 222,3 °C, soğuk yüzey sıcaklığı maksimum 166,7 °C ve modül içerisindeki maksimum sıcaklık değeri 216 °C'dir. Sıcak hava giriş sıcaklığı 500 °C için TEM sıcak yüzey sıcaklığı maksimum 274,9 °C, soğuk yüzey sıcaklığı maksimum 204,5 °C ve modül içerisindeki maksimum sıcaklık değeri 266,9 °C'dir. Sıcak hava giriş sıcaklığı 600 °C için TEM sıcak yüzey sıcaklığı maksimum 327,5 °C, soğuk yüzey sıcaklığı maksimum 242,3 °C ve modül içerisindeki maksimum sıcaklık değeri 317,9 °C'dir. Sıcak hava giriş sıcaklığı 700 °C için TEM sıcak yüzey sıcaklığı maksimum 380,1 °C, soğuk yüzey sıcaklığı maksimum 280 °C ve modül içerisindeki maksimum sıcaklık değeri 368,8 °C'dir. Sıcak hava giriş sıcaklığı 800 °C için TEM sıcak yüzey sıcaklığı maksimum 432,8 °C, soğuk yüzey sıcaklığı maksimum 317,8 °C ve modül içerisindeki maksimum sıcaklık değeri 419,8 °C'dir.

TEM'in 15 m/s hava giriş hızı ve 25 °C soğuk hava giriş sıcaklığı sabit tutularak sıcak hava giriş sıcaklığının artırılması ile birlikte sıcaklık farkı değerlerinin de arttığı analiz edilmiştir ve bu sınır şartları altında 800 °C sıcak hava giriş sıcaklığında 114,9 °C sıcaklık farkı elde edilmiştir.



Şekil 4.499. 15 m/s hava hızı altında sıcaklık değişimlerinin modül plakaları üzerindeki sıcaklık dağılımına etkisi.

Dairesel kesitli 8 çift ayağa sahip TEM'in 15 m/s hava giriş hızı ve 25 °C soğuk hava giriş sıcaklığı sabit tutulup, sıcak hava giriş sıcaklıkları 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C olacak şekilde alümina plakanın sıcak ve soğuk yüzeyleri üzerinde ortalama ısı transfer hız değerleri incelenmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. TEM'in sıcak ve soğuk yüzeylerindeki ortalama ısı transfer hız değerleri

Sıcak Hava Giriş Sıcaklığı [°C]	Sıcak Yüzey Ortalama Isı Transfer Hızı [W]	Soğuk Yüzey Ortalama Isı Transfer Hızı [W]	Maksimum Sıcak Yüzey Sıcaklığı [°C]	Maksimum Soğuk Yüzey Sıcaklığı [°C]	Yüzeyler Arası Sıcaklık Farkı [°C]
400	26,66	22,20	222,3	166,7	55,6
500	33,77	28,18	274,9	204,5	70,4
600	40,87	34,08	327,5	242,3	85,2
700	47,98	39,96	380,1	280,0	100,1

800	55,09	45,88	432,8	317,8	115,0
-----	-------	-------	-------	-------	-------

Sıcak hava giriş sıcaklığının artması ile birlikte her iki yüzey için de ortalama ısı transfer hızlarında artış görülmektedir. Beklenildiği üzere, en fazla ortalama ısı transfer hızı sıcak hava giriş sıcaklığının maksimum olduğu değerde sonuçlanmıştır.



BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, otomobiller, fabrikalar ve benzer kaynaklardan atılan atık ısının geri kazanımı amacıyla p- ve n-tipi oksit TE yarıiletken malzemeler kullanılarak yenilikçi yaklaşımlarla yüksek sıcaklıklarda çalışabilen TEM tasarımı, imalatı ve güç üretim performansının sayısal ve deneysel olarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, 4 çift dairesel kesitli ayağa sahip TEM tasarımı ve imalatı gerçekleştirilmiş, modülün güç üretim performansları değerlendirilmiştir. Aynı modülün sonlu elemanlar yöntemi ile ısı ve ısı-elektrik analizleri ve sonlu hacimler yöntemi ile akış analizleri gerçekleştirilmiş, analiz sonucu elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiş olan oksit TE malzemelerin XRD desenlerindeki kırınım pikleri, p-tipi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve n-tipi CaMnO_3 fazlarının sırasıyla 800 °C ve 900 °C sinterleme sıcaklıklarında oluştuğunu göstermiştir. Bulk numunelerin elde edilmesi için tozlar CP yöntemi ile yoğunlaştırılmıştır.

TE ölçümler sonucunda, p- tipi numuneler arasında en yüksek Seebeck katsayısı değeri 600 °C'de 217,69 $\mu\text{V}/\text{K}$ ile $\text{Ca}_{2.4}\text{Ag}_{0.3}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ için elde edilmiştir. N-tipi numuneler arasında ise en yüksek Seebeck katsayısı değeri 600 °C'de -160,1 $\mu\text{V}/\text{K}$ ile $\text{Ca}_{0.96}\text{Dy}_{0.02}\text{Ho}_{0.02}\text{MnO}_3$ için elde edilmiştir. Elektriksel direnç değerleri arasında p-tipi numuneler için literatüre en yakın değer 800 °C'de 21,6 $\text{m}\Omega\text{cm}$ ile

$\text{Ca}_{2.6}\text{Ag}_{0.3}\text{Sm}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ için ölçülmüştür. N-tipi numuneler için ise en düşük elektriksel direnç değeri 800 °C'de 56.38 m Ω cm ile $\text{Ca}_{0.94}\text{Dy}_{0.02}\text{Ho}_{0.04}\text{MnO}_3$ için belirlenmiştir. En düşük ısıl iletkenlik değerleri p-tipi $\text{Ca}_{2.4}\text{Ag}_{0.3}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ ve n-tipi $\text{Ca}_{0.96}\text{Dy}_{0.02}\text{Er}_{0.02}\text{MnO}_3$ için 800 °C'de sırasıyla 1,84 W/mK ve 0,66 W/mK olarak tespit edilmiştir. Numunelerin Seebeck katsayısı, elektriksel direnç ve ısıl iletkenlik değerleri kullanılarak zT değerleri hesaplanmıştır. P- ve n-tipi numuneler arasında en yüksek zT değerleri, 800 °C'de 0,09 ve 0,05 ile sırasıyla $\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ ve $\text{Ca}_{0.96}\text{Dy}_{0.02}\text{Ho}_{0.02}\text{MnO}_3$ için elde edilmiştir.

TEM üretimi için alümina plakaların genişliğine göre, modülün ayak ölçüleri Ø8x5 mm olarak belirlenerek plakalar arasına 4 çift TE ayak yerleştirilmiştir. Montajı tamamlanan dairesel kesitli ayağa sahip TEM için elektriksel ölçüm sistemi kurulmuş ve modülün güç üretim performansları belirlenmiştir. Ölçümler sonucu elde edilen $I-V$ ve $I-P$ eğrilerine göre, modüllerin sıcak ve soğuk yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkı arttıkça açık devre voltajları ve çıkış güçleri de artmıştır. Dairesel kesitli ayağa sahip TEM için açık devre voltajları 145 °C, 235 °C ve 340 °C sıcaklık farkı için sırasıyla 200,21, 338,15 ve 513,79 mV olarak elde edilmiştir. TEM için çıkış güçleri ise aynı sıcaklık farkları için sırasıyla 0,07, 0,56 ve 2,2 mW olarak ölçülmüştür.

Dairesel kesitli ayağa sahip TEM'in sıcaklık dağılımlarının ve güç üretim performanslarının belirlenmesi için kararlı hal ısıl ve ısıl-elektrik analizleri yapılmıştır. Isıl analizler sonucunda modül ve ayaklar içerisindeki ısı geçişleri incelenmiş ve sıcaklık profilleri belirlenmiştir. Modülün sıcak ve soğuk yüzeyleri arasında tanımlanan sıcaklık farkının sonucu olarak p- ve n-tipi ayaklar boyunca seri elektrik akımı oluşmuştur. Sonuçlara göre, modülün sıcak yüzey sıcaklıkları ve sıcaklık farkı arttıkça toplam akım yoğunluğu da artmıştır. Modül için ayaklar boyunca akım çizgileri elde edilmiş ve değerlendirilmiştir.

Isıl-elektrik analizler sonucunda, voltaj ve çıkış gücünün artan sıcaklık farkı ile birlikte arttığı gözlenmiştir. Çıkış güçleri ise aynı sıcaklık farkları için sırasıyla 6,92, 26,37 ve 72,06 mW olarak elde edilmiştir. Isıl-elektrik analiz sonucu elde edilen sonuçlar üretilen modüllerden elde edilen deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldığında,

deneysel olarak elde edilen açık devre voltajlarının analiz sonucu elde edilen açık devre voltajlarının çok altında olduğu görülmüştür. Aynı şekilde deneysel olarak elde edilen çıkış güçleri de analiz sonucu elde edilen çıkış güçlerinin çok altındadır. Açık devre voltajları ve çıkış güçleri arasındaki bu farklılığın TE ayaklar ile gümüş iletkenler arasındaki temas dirençlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Akışkan türü olarak hava kullanılan TEM'in akış analizleri ANSYS Fluent yazılımı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık farkının daha yüksek elde edilmesi ve ısı transferinin artırılması amacı ile zıt yönlü akış modellenmiştir. Sıcak hava giriş sıcaklığı 500 °C ve soğuk hava giriş sıcaklığı 25 °C'de sabit tutularak, 1 m/s, 3m/s, 5 m/s, 10 m/s ve 15 m/s akışkan hızlarında akış hızının TEM plakaları üzerinde ve modül içerisindeki sıcaklık dağılımına etkisi incelenmiştir. TEM'in soğuk hava giriş sıcaklığı 25 °C'de ve akışkan giriş hızları 15 m/s'de sabit tutularak, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarında sıcak akış giriş sıcaklığının TEM plakaları üzerinde ve modül içerisindeki sıcaklık dağılımına etkisi incelenmiştir.

Sıcak hava giriş sıcaklığı 500 °C ve soğuk hava giriş sıcaklığı 25 °C'de sabit tutularak yapılmış olan akış analizlerinde sıcak yüzey üzerinde oluşan maksimum sıcaklık 274,9 °C, soğuk yüzey üzerinde oluşan maksimum sıcaklık 204,5 °C ve TEM içerisinde oluşan maksimum sıcaklık 266,9 °C'dir. TEM'in 15 m/s hava giriş hızı ve 25 °C soğuk hava giriş sıcaklığı sabit tutularak sıcak hava giriş sıcaklığı 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C sınır şartlarında yapılmış olan akış analizlerinde ise sıcak yüzey üzerinde oluşan maksimum sıcaklık 432,8 °C, soğuk yüzey üzerinde oluşan maksimum sıcaklık 317,8 °C ve TEM içerisinde oluşan maksimum sıcaklık 419,8 °C'dir.

Dairesel kesitli 8 çift ayağa sahip TEM'in sıcak hava giriş sıcaklığı 500 °C, soğuk hava giriş sıcaklığı 25 °C sınır şartlarında sabit tutulup bu sıcaklık koşullarında hava giriş hızları 1 m/s, 3 m/s, 5 m/s, 10 m/s ve 15 m/s olacak şekilde alümina plakanın sıcak ve soğuk yüzeyleri üzerinde ortalama ısı transfer hız değerleri incelenmiştir. Ortalama ısı transfer hızının en yüksek değeri olan 15 m/s akış hızında TEM'in sıcak yüzeyinden yapılan ortalama ısı transfer hızı 33,77 W, soğuk yüzeyinden yapılan ortalama ısı transfer hızı 28,18 W olarak analiz edilmiştir. TEM'in 15 m/s hava giriş

hızı ve 25 °C soğuk hava giriş sıcaklığı sabit tutularak sıcak hava giriş sıcaklığı 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C olacak şekilde alümina plakanın sıcak ve soğuk yüzeyleri üzerinde ortalama ısı transfer hız değerleri incelendiğinde ise ortalama ısı transferi hızının en yüksek değeri olan 800 °C sıcaklığında olduğu ve TEM'in sıcak yüzeyinden yapılan ortalama ısı transfer hızı 55,09 W, soğuk yüzeyinden yapılan ortalama ısı transfer hızı 45,88 W olarak analiz edilmiştir.

Sıcak ve soğuk hava hızlarının artması ile birlikte her iki yüzey için de ortalama ısı transfer hızı değerlerinde artış görülmektedir. Beklenildiği üzere, en fazla ortalama ısı transfer hızı sıcak hava giriş sıcaklığının maksimum olduğu değerde sonuçlanmıştır.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar özetle şu şekilde sıralanabilir:

- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ve CaMnO_3 esaslı p- ve n-tipi tozlar sol-jel yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve bulk malzemeler elde edilmiştir.
- Bulk malzemelerin TE ölçümleri tamamlanmış ve modüllerin p- ve n-tipi ayakları için $\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ ve $\text{Ca}_{2.96}\text{Dy}_{0.02}\text{Ho}_{0.02}\text{MnO}_3$ kompozisyonları seçilmiştir.
- Üretilen dairesel kesitli ayağa sahip TEM'in maksimum çıkış gücü 340 °C sıcaklık farkında 2,2 mW olarak ölçülmüştür.
- Isıl-elektrik analizler sonucunda TEM'in maksimum çıkış gücü 340 °C sıcaklık farkında 72,06 mW olarak elde edilmiştir.
- HAD analizleri sonucunda akış hızının sıcak dağılımına etkisi incelendiğinde 15 m/s akışkan hızında alümina plaka üzerinde oluşan maksimum sıcaklık 274,9 °C, alümina plaka yüzeyleri arasında oluşan sıcaklık farkı 70,4 °C ve sıcak yüzeydeki ortalama ısı transfer hızı 33,77 W olarak analiz edilmiştir. Sıcak akış sıcaklığının sıcaklık dağılımına etkisi incelendiğinde ise 800 °C sıcak hava giriş sıcaklığında alümina plaka üzerinde oluşan maksimum sıcaklık 432,8 °C, alümina plaka yüzeyleri arasında oluşan sıcaklık farkı 114,9 °C ve sıcak yüzeydeki ortalama ısı transfer hızı 55,09 W olarak analiz edilmiştir.

Bu çalışmadan edilen kazanımlar neticesinde gelecek çalışmalar şu şekilde önerilebilir:

- Daha yüksek çıkış güçlerinin elde edilebilmesi için TEM'ler daha yüksek sıcak taraf sıcaklığı ve sıcaklık farklarında çalıştırılmalıdır.
- Daha yüksek çıkış güçlerinin elde edilebilmesi için TE ayaklar ile iletkenler arasındaki temas dirençlerinin daha da düşürülmesi gerekmektedir.
- Bilgisayar ortamında sonlu hacimler yöntemiyle gerçekleştirilmiş olan akış analizleri, deneysel olarak laboratuvar ortamında da gerçekleştirilerek sonuçlar karşılaştırılmalıdır.



KAYNAKLAR

1. Najafi, H. ve Woodbury, K. A., "Optimization of a cooling system based on Peltier effect for photovoltaic cells", *Solar Energy*, 91: 152–160 (2013).
2. Remeli, M. F., Kiatbodini, L., Singh, B., Veroporn, K., Date, A., ve Akbarzadeh, A., "Power Generation from Waste Heat Using Heat Pipe and Thermoelectric Generator", *Energy Procedia*, 75: 645–650 (2015).
3. Enescu, D. ve Virjoghe, E. O., "A review on thermoelectric cooling parameters and performance", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 38: 903–916 (2014).
4. Kim, S., "Analysis and modeling of effective temperature differences and electrical parameters of thermoelectric generators", *Applied Energy*, 102: 1458–1463 (2013).
5. Gou, X., Xiao, H., ve Yang, S., "Modeling, experimental study and optimization on low-temperature waste heat thermoelectric generator system", *Applied Energy*, 87 (10): 3131–3136 (2010).
6. Martin, J., Tritt, T., ve Uher, C., "High temperature Seebeck coefficient metrology", *Journal Of Applied Physics*, 108 (12): 1–12 (2010).
7. Bérardan, D., Guilmeau, E., Maignan, A., ve Raveau, B., "In₂O₃:Ge, a promising n-type thermoelectric oxide composite", *Solid State Communications*, 146 (1–2): 97–101 (2008).
8. Funahashi, R. ve Urata, S., "Fabrication and application of an oxide thermoelectric system", *International Journal Of Applied Ceramic Technology*, 4 (4): 297–307 (2007).
9. Alam, H. ve Ramakrishna, S., "A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials", *Nano Energy*, 2 (2): 190–212 (2013).
10. Ming, T., Wu, Y., Peng, C., ve Tao, Y., "Thermal analysis on a segmented thermoelectric generator", *Energy*, 80: 388–399 (2015).
11. Dresselhaus, M. S., Chen, G., Ren, Z. F., Dresselhaus, G., Henry, a, ve Fleurial, J.-P., "New composite thermoelectric materials for energy harvesting applications", *Journal Of The Minerals, Metals And Materials Society*, 61 (4): 86–90 (2009).
12. Huesgen, T., Woias, P., ve Kockmann, N., "Design and fabrication of MEMS thermoelectric generators with high temperature efficiency", *Sensors And*

- Actuators, A: Physical*, 145–146 (1–2): 423–429 (2008).
13. Chubilleau, C., Lenoir, B., Candolfi, C., Masschelein, P., Dauscher, A., Guilmeau, E., ve Godart, C., "Thermoelectric properties of $\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites with embedded PbTe or ZnO nanoparticles", *Journal Of Alloys And Compounds*, 589: 513–523 (2014).
 14. Kuşçu, H. ve Kahveci, K., "Cooling Time of Water in a Glass on a Thermoelectric Cooler", *Journal Of International Scientific Publications : Materials , Methods & Technologies*, 6 (1): 216–221 (2012).
 15. Madan, D., Chen, A., Wright, P. K., ve Evans, J. W., "Dispenser printed composite thermoelectric thick films for thermoelectric generator applications", *Journal Of Applied Physics*, 109 (3): 1–7 (2011).
 16. Fleurial, J.-P., "Thermoelectric power generation materials: technology and application opportunities", *Journal Of The Minerals, Metals And Materials Society*, 61 (4): 79–85 (2009).
 17. Porokhin, S., Shvanskaya, L., Khovaylo, V., ve Vasiliev, A., "Effect of NaF doping on the thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ", *Journal Of Alloys And Compounds*, 695: 2844–2849 (2017).
 18. Walia, S., Balendhran, S., Nili, H., Zhuiykov, S., Rosengarten, G., Wang, Q. H., Bhaskaran, M., Sriram, S., Strano, M. S., ve Kalantar-zadeh, K., "Transition metal oxides - Thermoelectric properties", *Progress In Materials Science*, 58 (8): 1443–1489 (2013).
 19. Kabir, R., Tian, R., Zhang, T., Donelson, R., Tan, T. T., ve Li, S., "Role of Bi doping in thermoelectric properties of CaMnO_3 ", *Journal Of Alloys And Compounds*, 628: 347–351 (2015).
 20. Lee, G. W., Kim, J. Y., Athar, T., Kim, S. J., Seo, W. S., ve Park, K., "Electrical conductivity and thermoelectric power studies of solution-combustion-processed $\text{Ca}_{2.76}\text{Cu}_{0.24}\text{Co}_4\text{O}_9$ ", *Ceramics International*, 39 (2): 1397–1402 (2013).
 21. Su, H., Jiang, Y., Lan, X., Liu, X., Zhong, H., ve Yu, D., " $\text{Ca}_3 - \text{XBixCo}_4\text{O}_9$ and $\text{Ca}_1 - \text{YSmyMnO}_3$ thermoelectric materials and their power-generation devices", *Physica Status Solidi (A) Applications And Materials Science*, 208 (1): 147–155 (2011).
 22. Zhang, F. P., Lu, Q. M., ve Zhang, J. X., "Synthesis and high temperature thermoelectric properties of $\text{BaxAgyCa}_{3-x-y}\text{Co}_4\text{O}_9$ compounds", *Journal Of Alloys And Compounds*, 484 (1–2): 550–554 (2009).
 23. Kim, C. M., Kim, D. H., Hong, H. Y., ve Park, K., "Thermoelectric properties of La^{3+} and Ce^{3+} co-doped CaMnO_3 prepared by tape casting", *Journal Of The European Ceramic Society*, 40 (3): 735–741 (2020).
 24. Amaveda, H., Mora, M., Dura, O. J., Torres, M. A., Madre, M. A., Marinel, S., ve Sotelo, A., "Drastic enhancement of mechanical properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by B4C addition", *Journal Of The European Ceramic Society*, 41 (1): 402–408 (2021).

25. Singh, S. P., Kanas, N., Desissa, T. D., Einarsrud, M. A., Norby, T., ve Wiik, K., "Thermoelectric properties of non-stoichiometric $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ composites formed by redox-activated exsolution", *Journal Of The European Ceramic Society*, 40 (4): 1344–1351 (2020).
26. Shikano, M. ve Funahashi, R., "Electrical and thermal properties of single-crystalline „ $\text{Ca}_2\text{CoO}_3 \dots 0.7\text{CoO}_2$ with a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ structure", 1851 (May): 10–13 (2003).
27. Liu, T., Chen, J., Li, M., Han, G., Liu, C., Zhou, D., Zou, J., Chen, Z. G., ve Yang, L., "Achieving enhanced thermoelectric performance of $\text{Ca}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ via synergistic carrier concentration optimization and chemical bond engineering", *Chemical Engineering Journal*, 408: 127364 (2021).
28. Singsoog, K. ve Seetawan, T., "Effecting the thermoelectric properties of p- $\text{MnSi}_{1.75}$ and n- $\text{Mg}_{1.98}\text{Ag}_{0.02}\text{Si}$ module on power generation", *Physica B: Condensed Matter*, 566 (April): 1–5 (2019).
29. Cha, J. S., Choi, S., Kim, G. H., Kim, S., ve Park, K., "High-temperature thermoelectric properties of Sm^{3+} -doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ fabricated by spark plasma sintering", *Ceramics International*, (2018).
30. Fergus, J. W., "Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion", *Journal Of The European Ceramic Society*, 32 (3): 525–540 (2012).
31. Wang, Y., Sui, Y., ve Su, W., "High temperature thermoelectric characteristics of $\text{Ca}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{MnO}_3$ (R=La,Pr,Yb)", *Journal Of Applied Physics*, 104 (9): 0–7 (2008).
32. Zhu, Y., Wang, C., Su, W., Li, J., Liu, J., Du, Y., ve Mei, L., "High-temperature thermoelectric performance of $\text{Ca}_{0.96}\text{Dy}_{0.02}\text{RE}_{0.02}\text{MnO}_3$ ceramics (RE=Ho, Er, Tm)", *Ceramics International*, 40 (10): 15531–15536 (2014).
33. Leonov, V., Torfs, T., Fiorini, P., ve Van Hoof, C., "Thermoelectric converters of human warmth for self-powered wireless sensor nodes", *IEEE Sensors Journal*, 7 (5): 650–656 (2007).
34. Markowski, P. M., "Multilayer thick-film thermoelectric microgenerator based on LTCC technology", *Microelectronics International*, 33 (3): 155–161 (2016).
35. Luo, D., Wang, R., Yu, W., ve Zhou, W., "Parametric study of a thermoelectric module used for both power generation and cooling", *Renewable Energy*, 154: 542–552 (2020).
36. Funahashi, R., Mikami, M., Mihara, T., Urata, S., ve Ando, N., "A portable thermoelectric-power-generating module composed of oxide devices", *Journal Of Applied Physics*, 99 (6): 17–20 (2006).
37. Funahashi, R., Urata, S., Mizuno, K., Kouuchi, T., ve Mikami, M., " $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9/\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ thermoelectric devices with high output

- power density", *Applied Physics Letters*, 85 (6): 1036–1038 (2004).
38. Choi, S. M., Lee, K. H., Lim, C. H., ve Seo, W. S., "Oxide-based thermoelectric power generation module using p-type Ca₃Co₄O₉ and n-type (ZnO)₇In₂O₃ legs", *Energy Conversion And Management*, 52 (1): 335–339 (2011).
 39. Park, K. ve Lee, G. W., "Fabrication and thermoelectric power of π -shaped Ca₃Co₄O₉/CaMnO₃ modules for renewable energy conversion", *Energy*, 60: 87–93 (2013).
 40. Van, N. N. ve Pryds, N., "Nanostructured oxide materials and modules for high-temperature power generation from waste heat", *Advances In Natural Sciences: Nanoscience And Nanotechnology*, 4 (2): (2013).
 41. Urata, S., Funahashi, R., ve Mihara, T., "Power generation of p-type Ca₃Co₄O₉/n-type CaMnO₃ module", *International Conference On Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, 501–504 (2006).
 42. Park, K., Choi, J. W., ve Lee, C. W., "Characteristics of thermoelectric power modules based on p-type Na(Co_{0.95}Ni_{0.05})₂O₄ and n-type Zn_{0.99}Sn_{0.01}O", *Journal Of Alloys And Compounds*, 486 (1–2): 785–789 (2009).
 43. Seetawan, T., Singsoog, K., Srichai, S., Thanachayanont, C., Amornkitbamrung, V., ve Chindaprasirt, P., "Thermoelectric energy conversion of p-Ca₃Co₄O₉/n-CaMnO₃ module", *Energy Procedia*, 61: 1067–1070 (2014).
 44. Chanprateep, S. ve Ruttanapun, C., "Synthesis of Zn_{0.96}Al_{0.04}O thermoelectric material for fabrication of thermoelectric module and thermoelectric generator", *Materials Today: Proceedings*, 5 (6): 13971–13978 (2018).
 45. LeBlanc, S., "Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications", *Sustainable Materials And Technologies*, 1: 26–35 (2014).
 46. Xu, W., Liu, Y., Marcelli, A., Shang, P. P., ve Liu, W. S., "The complexity of thermoelectric materials: why we need powerful and brilliant synchrotron radiation sources?", 6: 68–82 (2018).
 47. Chen, W. H., Wang, C. M., Huat Saw, L., Hoang, A. T., ve Bandala, A. A., "Performance evaluation and improvement of thermoelectric generators (TEG): Fin installation and compromise optimization", *Energy Conversion And Management*, 250 (October): 114858 (2021).
 48. Martínez, A., Astrain, D., ve Rodríguez, A., "Dynamic model for simulation of thermoelectric self cooling applications", *Energy*, 55: 1114–1126 (2013).
 49. Chen, M., Rosendahl, L. A., ve Condra, T., "A three-dimensional numerical model of thermoelectric generators in fluid power systems", *International Journal Of Heat And Mass Transfer*, 54 (1–3): 345–355 (2011).
 50. Bejjam, R. B., Dabot, M., Wondatir, T., ve Negash, S., "Performance evaluation of thermoelectric generator using CFD", *Materials Today:*

- Proceedings*, 47 (xxxx): 2498–2504 (2021).
51. Luo, D., Wang, R., Yan, Y., Yu, W., ve Zhou, W., "Transient numerical modelling of a thermoelectric generator system used for automotive exhaust waste heat recovery", *Applied Energy*, 297 (June): 117151 (2021).
 52. Bell, L. E., "Cooling, Heating, Generating Heat with and Recovering Waste Thermoelectric", *Science*, 321 (5895): 1457–1461 (2008).
 53. Temizer, I. ve Ilkiliç, C., "The performance and analysis of the thermoelectric generator system used in diesel engines", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 63: 141–151 (2016).
 54. He, W., Wang, S., Lu, C., Li, Y., ve Zhang, X., "An optimization analysis of thermoelectric generator structure for different flow directions of working fluids", *Energy Procedia*, 61: 718–721 (2014).
 55. Eldesoukey, A. ve Hassan, H., "3D model of thermoelectric generator (TEG) case study: Effect of flow regime on the TEG performance", *Energy Conversion And Management*, 180 (July 2018): 231–239 (2019).
 56. Goldsmid, H. J., "Semiconductors and semimetals", *Springer*, 69: 1–10 (2001).
 57. Sahin, T., "TERMOELEKTRİK SOĞUTUCULARIN MODELLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU", *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, İstanbul*, (2012).
 58. Paquin, F., Rivnay, J., Salleo, A., Stingelin, N., ve Silva, C., "Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors", *J. Mater. Chem. C*, 3: 10715–10722 (2015).
 59. Bulusu, A. ve Walker, D. G., "Review of electronic transport models for thermoelectric materials", *Superlattices And Microstructures*, 44 (1): 1–36 (2008).
 60. Brinks, P. ve Huijben, M., "Thermoelectric oxides", *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides, Elsevier Ltd*, 397–441 (2015).
 61. Minnich, A. J., Dresselhaus, M. S., Ren, Z. F., ve Chen, G., "Bulk nanostructured thermoelectric materials: Current research and future prospects", *Energy And Environmental Science*, 2 (5): 466–479 (2009).
 62. Λεκτρολογων, Σ. Χ. Η., Αι, Μ. Η. Κ., ve Πολογιστων, Μ. Η. Υ., "Σχεδίαση και υλοποίηση συστήματος μέγιστης μεταφοράς ισχύος από θερμοηλεκτρική γεννήτρια για τη φόρτιση μπαταρίας ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ", (2016).
 63. Zhang, X. ve Zhao, L. D., "Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity", *Journal Of Materiomics*, 1 (2): 92–105 (2015).
 64. Patil, D. S., Arakerimath, R. R., ve Walke, P. V., "Thermoelectric materials and heat exchangers for power generation – A review", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 95 (June): 1–22 (2018).
 65. Du, C. Y. ve Wen, C. Da, "Experimental investigation and numerical analysis

- for one-stage thermoelectric cooler considering Thomson effect", *International Journal Of Heat And Mass Transfer*, 54 (23–24): 4875–4884 (2011).
66. Lazard, M., "Heat transfer in thermoelectricity: Modelling, optimization and design", *Proceedings Of The 7th IASME / WSEAS International Conference On Heat Transfer, Thermal Engineering And Environment, HTE '09*, 129–134 (2009).
 67. Montecucco, A. ve Knox, A. R., "Accurate simulation of thermoelectric power generating systems", *Applied Energy*, 118: 166–172 (2014).
 68. Radhakrishnan, R., " A Review of: “ Thermoelectric Handbook, Macro to Nano , D.M. Rowe (editor)” ", *Materials And Manufacturing Processes*, 23 (6): 626–627 (2008).
 69. Callister, W. and Rethwisch, D., "Materials Science and Engineering An Introduction", Journal of Materials Science, 7th ed. Ed. Baski, *John Wiley & Sons, Inc., United States Of America*, 728–730 (2007).
 70. Snyder, G. J. ve Toberer, E. S., "Complex thermoelectric materials", *Materials For Sustainable Energy: A Collection Of Peer-Reviewed Research And Review Articles From Nature Publishing Group*, 7 (February): 101–110 (2008).
 71. May, A. F., Toberer, E. S., Saramat, A., ve Snyder, G. J., "Characterization and analysis of thermoelectric transport in n -type Ba₈ Ga_{16-x} Ge_{30+x}", *Physical Review B - Condensed Matter And Materials Physics*, 80 (12): 1–12 (2009).
 72. Twaha, S., Zhu, J., Yan, Y., ve Li, B., "A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials , applications , modelling and performance improvement", 65: 698–726 (2016).
 73. Kim, H. S., Liu, W., Chen, G., Chu, C. W., ve Ren, Z., "Relationship between thermoelectric figure of merit and energy conversion efficiency", *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 112 (27): 8205–8210 (2015).
 74. Snyder, G. J. ve Snyder, A. H., "Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties", *Energy And Environmental Science*, 10 (11): 2280–2283 (2017).
 75. Beltrán-Pitarch, B., Prado-Gonjal, J., Powell, A. V., Ziolkowski, P., ve García-Cañadas, J., "Thermal conductivity, electrical resistivity, and dimensionless figure of merit (ZT) determination of thermoelectric materials by impedance spectroscopy up to 250 °C", *Journal Of Applied Physics*, 124 (2): (2018).
 76. Shu, G., Ma, X., Tian, H., Yang, H., Chen, T., ve Li, X., "Configuration optimization of the segmented modules in an exhaust-based thermoelectric generator for engine waste heat recovery", *Energy*, 160: 612–624 (2018).
 77. Hébert, S., "La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques", *Reflète De La Physique*, (41): 18–22 (2014).

78. Tian, H., Jiang, N., Jia, Q., Sun, X., Shu, G., ve Liang, X., "Comparison of Segmented and Traditional Thermoelectric Generator for Waste Heat Recovery of Diesel Engine", *Energy Procedia*, 75: 590–596 (2015).
79. Ge, Y., Liu, Z., Sun, H., ve Liu, W., "Optimal design of a segmented thermoelectric generator based on three-dimensional numerical simulation and multi-objective genetic algorithm", *Energy*, 147: 1060–1069 (2018).
80. Proto, A., Bibbo, D., Cerny, M., Vala, D., Kasik, V., Peter, L., Conforto, S., Schmid, M., ve Penhaker, M., "Thermal energy harvesting on the bodily surfaces of arms and legs through a wearable thermo-electric generator", *Sensors (Switzerland)*, 18 (6): (2018).
81. Jaziri, N., Boughamoura, A., Müller, J., Mezghani, B., Tounsi, F., ve Ismail, M., "A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications", *Energy Reports*, (xxxx): (2019).
82. Pryds, N. ve Bjørk, R., "Oxide thermoelectrics: From materials to module", *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage, Elsevier Ltd.*, 131–156 (2019).
83. Chen, L. G., Meng, F. K., ve Sun, F. R., "Thermodynamic analyses and optimization for thermoelectric devices: The state of the arts", *Science China Technological Sciences*, 59 (3): 442–455 (2016).
84. Doumerc, J. P., Blangero, M., Pollet, M., Carlier, D., Darriet, J., Berthelot, R., Delmas, C., ve Decourt, R., "Transition-metal oxides for thermoelectric generation", *Journal Of Electronic Materials*, 38 (7): 1078–1082 (2009).
85. Ohta, H., Sugiura, K., ve Koumoto, K., " ChemInform Abstract: Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: p-Type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-Type SrTiO_3 - ", *ChemInform*, 39 (49): 8429–8436 (2008).
86. Li, Q., Lin, Z., ve Zhou, J., "Thermoelectric materials with potential high power factors for electricity generation", *Journal Of Electronic Materials*, 38 (7): 1268–1272 (2009).
87. Tahashi, M., Tanimoto, T., Goto, H., Takahashi, M., ve Idoz, T., "Sintering temperature dependence of thermoelectric performance and crystal phase of calcium cobalt oxides", *Journal Of The American Ceramic Society*, 93 (10): 3046–3048 (2010).
88. Xu, W., Butt, S., Zhu, Y., Zhou, J., Liu, Y., Yu, M., Marcelli, A., Lan, J., Lin, Y. H., ve Nan, C. W., "Nanoscale heterogeneity in thermoelectrics: The occurrence of phase separation in Fe-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (21): 14580–14587 (2016).
89. Panchakarla, L. S., Lajaunie, L., Ramasubramaniam, A., Arenal, R., ve Tenne, R., "Nanotubes from Oxide-Based Misfit Family: The Case of Calcium Cobalt Oxide", *ACS Nano*, 10 (6): 6248–6256 (2016).
90. Królicka, A. K., Piersa, M., Mirowska, A., ve Michalska, M., "Effect of sol-gel and solid-state synthesis techniques on structural, morphological and thermoelectric performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ", *Ceramics International*, 44 (12):

13736–13743 (2018).

91. Huang, C. S., Fang, H., Xu, Z. H., Zheng, X., ve Ruan, X. X., "Evolutions of geometry and electronic state introduced by oxygen vacancy for CaMnO₃ compound", *Results In Physics*, 13 (April): (2019).
92. Liu, K., Tang, X., Liu, Y., Xu, Z., Yuan, Z., ve Zhang, Z., "Enhancing the performance of fully-scaled structure-adjustable 3D thermoelectric devices based on cold–press sintering and molding", *Energy*, 206: 118096 (2020).
93. Zhu, Y. H., Su, W. Bin, Liu, J., Zhou, Y. C., Li, J., Zhang, X., Du, Y., ve Wang, C. L., "Effects of Dy and Yb co-doping on thermoelectric properties of CaMnO₃ ceramics", *Ceramics International*, 41 (1): 1535–1539 (2015).
94. Borup, K. A., de Boor, J., Wang, H., Drymiotis, F., Gascoin, F., Shi, X., Chen, L., Fedorov, M. I., Müller, E., Iversen, B. B., ve Snyder, G. J., "Measuring thermoelectric transport properties of materials", *Energy Environ. Sci.*, 8 (2): 423–435 (2015).
95. Atkins, P. ve Friedman, R., "Molecular Quantum Mechanics, 5th edn, by Peter Atkins and Ronald Friedman", *Contemporary Physics*, 53 (4): 372–373 (2005).
96. Kilinc, E., "Experimental Analyses and Modeling of Thermoelectric Generators", *Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Karabük*, (2018).
97. Erturun, U., Erermis, K., ve Mossi, K., "Effect of various leg geometries on thermo-mechanical and power generation performance of thermoelectric devices", *Applied Thermal Engineering*, 73 (1): 126–139 (2014).
98. Antonova, E. E. ve Looman, D. C., "Finite elements for thermoelectric device analysis in ANSYS", *International Conference On Thermoelectrics, ICT, Proceedings*, 2005: 200–203 (2005).
99. Wang, Y., Sui, Y., Cheng, J., Wang, X., ve Su, W., "Comparison of the high temperature thermoelectric properties for Ag-doped and Ag-added Ca₃Co₄O₉", *Journal Of Alloys And Compounds*, 477 (1–2): 817–821 (2009).
100. Constantinescu, G., Rasekh, S., Torres, M. A., Madre, M. A., Sotelo, A., ve Diez, J. C., "Improvement of thermoelectric properties in Ca₃Co₄O₉ ceramics by Ba doping", *Journal Of Materials Science: Materials In Electronics*, 26 (6): 3466–3473 (2015).
101. Constantinescu, G., Torres, M. A., Rasekh, S., Madre, M. A., Diez, J. C., ve Sotelo, A., "Modification of thermoelectric properties in Ca₃Co₄O_y ceramics by Nd doping", *Journal Of Materials Science: Materials In Electronics*, 25: 922–927 (2014).
102. Kabir, R., Zhang, T., Wang, D., Donelson, R., Tian, R., Tan, T. T., ve Li, S., "Improvement in the thermoelectric properties of CaMnO₃ perovskites by W doping", *Journal Of Materials Science*, 49 (21): 7522–7528 (2014).
103. Zhang, F. P., Zhang, X., Lu, Q. M., Zhang, J. X., Liu, Y. Q., ve Zhang, G. Z., "Effects of Pr doping on thermoelectric transport properties of Ca₃-

- $x\text{PrxCo}_4\text{O}_9$ ", *Solid State Sciences*, 13 (7): 1443–1447 (2011).
104. Han, L., Jiang, Y., Li, S., Su, H., Lan, X., Qin, K., Han, T., Zhong, H., Chen, L., ve Yu, D., "High temperature thermoelectric properties and energy transfer devices of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ag}_x\text{O}_9$ and $\text{Ca}_{1-y}\text{SmyMnO}_3$ ", *Journal Of Alloys And Compounds*, 509 (36): 8970–8977 (2011).
 105. Hung, L. T., Van Nong, N., Han, L., Bjørk, R., Ngan, P. H., Holgate, T. C., Balke, B., Snyder, G. J., Linderoth, S., ve Pryds, N., "Segmented Thermoelectric Oxide-Based Module for High-Temperature Waste Heat Harvesting", *Energy Technology*, 3 (11): 1143–1151 (2015).
 106. Yin, Y., Tudu, B., ve Tiwari, A., "Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules", *Vacuum*, 146: 356–374 (2017).



ÖZGEÇMİŞ

Furkan KILIÇ; ilk ve orta öğrenimini Kastamonu'da tamamladı. 2009 yılında Kastamonu Kuzeykent Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2013 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde öğrenime başlayıp 2018 yılında mezun oldu. 2019 yılında Kastamonu'da özel bir firmada proje mühendisi olarak göreve başladı. 2021 yılında Çankırı ili Çerkeş ilçesinde özel bir işletmede üretim mühendisi olarak görev yaptı. 2019 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başlamış olduğu yüksek lisans programını 2022 yılında tamamladı.