



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**TERMOELEKTRİK MALZEME VE MODÜL ÜRETİMİ İÇİN 3D YAZICI
GELİŞTİRİLMESİ**

Yunus DEMİRCİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. Sedat BALLIKAYA
(danışman imzalı olacaktır)

Elektrik- Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Doktora Programı

Temmuz, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Yunus DEMİRCİ tarafından, **Prof. Dr. Sedat BALLIKAYA** danışmanlığında hazırlanan "**TERMOELEKTRİK MALZEME VE MODÜL ÜRETİMİ İÇİN 3D YAZICI GELİŞTİRİLMESİ**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **06/08/2024** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi	İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Sedat BALLIKAYA İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Mühendislik Bilimleri Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Koray GÜRKAN İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Biyomedikal Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Cihat BOYRAZ Marmara Üniversitesi Termodinamik Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Ayberk YILMAZ İstanbul Üniversitesi Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Dr. Öğr. Üyesi Aminu YUSUF İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Mühendislik Bilimleri Anabilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret



BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Yunus DEMİRCİ

(İmza)

Annem, Babam, Eşim, Hocam ve Aileme ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

TERMOELEKTRİK MALZEME VE MODÜL ÜRETİMİ İÇİN 3D YAZICI GELİŞTİRİLMESİ

Bu tez çalışmamda 100/2000 YÖK doktora burs programıyla desteklenmiştir.



TEŞEKKÜR

Doktora danışmanım Prof. Dr. Sedat BALLIKAYA'ya bana verdiği tüm akademik, ahlaki ve tez projem için maddi destek için teşekkür ediyorum.

Ayrıca tez izleme komitemde yer alarak tezimin gelişmesinde önemli katkıları olan Doç.Dr. Koray GÜRKAN ve Doç.Dr. Cihat BOYRAZ hocalarıma şükranlarımı sunarım.

Bu uzun ve zahmetli süreçte desteklerini hiç esirgemeyen başta eşim olmak üzere tüm aile üyelerime teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Son olarak bu tezi dünyamıza güzellik katan kızıma atfediyorum.

Temmuz 2024

Yunus DEMİRCİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEZ KABUL VE ONAYI.....	ii
BEYAN	iv
BÜTÇE DESTEKLERİ	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xiii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xiv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xix
1. GİRİŞ.....	22
1.1. Çalışmanın Önemi	24
1.2. Amaç ve Hedefler	26
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	27
2.1. Termoelektrik Malzemeler	27
2.2. Malzeme Üretiminde Üç Boyutlu Yazıcılar	34
2.2.1. Kaynaşmış Biriktirme Modellemesi(FDM) / Erimiş Filament İmalatı(FFF).....	34
2.2.2. Stereolithografi (SLA)	35
2.2.3. Dijital Işık İşleme(DLP).....	35
2.2.4. Seçici Lazer Sinterleme(SLS)	36
2.2.5. Seçici lazer eritme (SLM) / Doğrudan Metal Lazer Sinterleme DMLS	37
2.2.6. Binder Jetting (Bağlayıcı Püskürtme Yöntemi)	37
2.2.7. Çoklu Jet Kaynaştırma (MJF)	38
2.2.8. Elektron Dalga Erite (EBM)	38
3. YÖNTEM	41
3.1. TE Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	41
3.2. Yazıcı Geliştirme Çalışmaları; Baskı Yönteminin Belirlenmesi	42
3.3. Mekanik Aşamaların Hazırlanması.....	45

3.4. Elektronik Aksamaların Eklenmesi	47
3.5. Yazılım Çalışmaları	56
3.6. Baskı Esnasında Sinterleme	61
4. BULGULAR	64
4.1. Sentezlenen Malzemelerin Yapısal ve Transport Özellikleri	64
4.2. Geliştirilen Yazıcıdan Termoelektrik Malzeme Baskıları ve Analizleri	66
5. TARTIŞMA.....	72
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR.....	79
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	83
ETİK KURUL İZİN YAZISI	84
KURUM İZNİ YAZILARI.....	85
ÖZGEÇMİŞ	86

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: TE teknolojinin potansiyel kullanımı ve Şekil 2.2: TE konusunda yapılan yayın sayısı	27
Şekil 2.3: Thomas Seebeck'in kullandığı gerçek düzenek ve açık bir devrede Seebeck potansiyelinin tasviri.	29
Şekil 2.4: Termoelektrik Modülün içyapısı ve dıştan görünümü.	30
Şekil 2.5: Bir TE jeneratörün ve soğutucunun maksimum verimliliğinin boyutsuz ZT parametresine ve TH sıcaklığına bağlılığı.	31
Şekil 2.6: Farklı malzemelerin ZT değerini ve etkin olduğu sıcaklığı.	32
Şekil 2.7: Kaynaşmış Biriktirme Modellemesi(FDM) yapısı.....	34
Şekil 2.8: Stereolitografi (SLA) yazıcı yapısı	35
Şekil 2.9: Dijital Işık İşleme(DLP) yazıcı yapısı.....	36
Şekil 2.10: Seçici Lazer Sinterleme(SLS) yazıcı yapısı	37
Şekil 2.11: Seçici Lazer Sinterleme(SLS) yazıcı yapısı	37
Şekil 2.12: Binder Jetting (Bağlayıcı Püskürtme Yöntemi) yazıcı yapısı	38
Şekil 2.13: Elektron Dalga Erite (EBM)	39
Şekil 3.1: Sentezlenen TE malzemelerin termal iletkenlik ve Seebeck katsayısı & Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazları.	41
Şekil 3.2: (a) Enjektör temelli ekstrüzyon (b) Vida temelli ekstrüzyon (c)hava baskısıyla ekstrüzyon.....	43
Şekil 3.3: Sol siyah baskı, hatalı çıktı, sağ gri baskı uygun baskı yazıcı üzeri ve bileşenlerin takılma aşaması görselleri	43
Şekil 3.4: Yazıcı revizyon öncesi hali ve sonraki hali.....	44
Şekil 3.5: Ricoh marka UV led kürleme boyası iletkenlik testi	44
Şekil 3.6: Üç farklı enjektör görseli, baskı sırasında patlamalı akış ve enjektör tıkanması görselleri	45

Şekil 3.7: Üç boyutlu yazıcımızı oluşturan profiller ve bağlantı bileşenleri görseli	46
Şekil 3.8: Yazıcımızın gövdesi birleşmiş görseli	47
Şekil 3.9: Yazıcı durum görseli	48
Şekil 3.10: Motor sürücülerin konumları	48
Şekil 3.11: Sıfırlama anahtarlarının bulunduğu konumlar.	49
Şekil 3.12: Kamera bağlantı yapısı.....	49
Şekil 3.13: Ağırlık sensörleri.....	50
Şekil 3.14: Ultraviyole Led bileşenleri.....	50
Şekil 3.15: Kontrol ekranı ve kontrol kartının konumları	51
Şekil 3.16: Grafik işlemci kartı.....	51
Şekil 3.17: Baskı karışımları	52
Şekil 3.18: Enjektör görselleri.....	53
Şekil 3.19: Pronterface kontrol uygulaması ara yüz görseli.....	53
Şekil 3.20: Ekipman yerleşimi görseli.....	54
Şekil 3.21: Baskı denemesi görseli.....	54
Şekil 3.22: Bekleme konumunda kaçırma görseli	55
Şekil 3.23: OctoPrint uygulaması görseli.....	55
Şekil 3.24: SKR 1.4 kartının gövde üzerine yerleşimi ve LattePanda kartıyla bağlanmasının görseli.	56
Şekil 3.25: Düşük akışkan ile akıtma sırasında yaşanan iğnenin enjektör başından çıkması durumunun görseli.....	57
Şekil 3.26: Dozajlamada su miktarının ayarlanmasının görseli.	57
Şekil 3.27: Dozajlamada alçı oranının ayarlanmasının görseli.	58
Şekil 3.28: Farklı su yoğunluklarına sahip karışımların görseli.....	58
Şekil 3.29: Örneklerin dolumunun görseli.	58
Şekil 3.30: Örneklerin basım görselleri.	59
Şekil 3.31: Örnek TEJ baskı görseli uzak görünümü.	60

Şekil 3.32: Örnek TEJ baskı görseli yakın görünümü.	60
Şekil 3.33: Baskı kafası entegrasyon testlerimiz	61
Şekil 3.34: UV kürleme için sıvı soğutuculu çözümü.	61
Şekil 3.35: Kontrol ekipmanlarının yerleşimi	62
Şekil 3.36: UV lambaya hava soğutuculu sistemin entegrasyonu.....	62
Şekil 4.1: Saf katkısız nano Cu ₂ Se ve %5 nano FeCoSb katkılı bileşiklerin SEM görselleri.	64
Şekil 4.2 : nano FeCoSb katkılı Cu ₂ Se bileşiklerinin sıcaklığa bağlı transport datalar a) elektriksel iletkenlik, b) Seebeck katsayısı, c) termal iletkenlik ve d) zT değeri	65
Şekil 4.3: Tez kapsamında geliştirilen 3D yazıcıdan elde edilen baskı.....	66
Şekil 4.4: Farklı formlarda da TEJ lerin baskıları.	67
Şekil 4.5: Klasik (dikey bacaklı) modül test ve sonuçları.	68
Şekil 4.6: Altıgen formda TEJ yapısı ve ölçümü.....	69
Şekil 4.7: IUC logo şeklinde basılan TEJ ve ölçümleri.....	70
Şekil 4.8: Kelebek şeklinde TEJ ve ölçüm sonuçları.	71
Şekil 5.1: Güney Hampton Üniversitesinde üç boyutlu yazıcıyla gümüş elektrotlar kullanılarak, BiTe/SbTe hücreleri basmış olduğu TEJ çalışması	72
Şekil 5.2: UNIST ve Urban Üniversitelerinin ortak üretmiş oldukları özel şekilli TEJ'ler	73
Şekil 5.3: Harvard üniversitesinin çoklu materyalli baskısı.	73
Şekil-5.4: TEJ üretiminde kullanılmak üzere geliştirilen 3D yazıcının genel görüntüsü.....	74
Şekil 5.5: Farklı şekilde üretilen TEJ'lerin sıcaklık farkına bağlı açık uç gerilimleri.	75

TABLO LİSTESİ**Sayfa No****Şekil tablosu ögesi bulunamadı.**

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C_v	: Isı Kapasitesi (K)
e	: Elektrik yükü (C)
η	: Enerji verimliliği (%)
T	: Sıcaklık (K)
σ	: Elektrik iletkenliği (S/m)
κ_L	: Kafes ısı iletkenliği W/(m K)
κ_e	: Elektronik ısı iletkenliği W/(m K)
m	: Termoelektrik çiftlerin ikinci grubunun sayısı
L	: Termoelektrik bacak uzunluğu (m)
n	: İlk set termoelektrik çiftlerin sayısı
S	: Toplam Seebeck katsayısı ($\mu V/K$)
T_h	: Sıcak yan Sıcaklık (K)
T_c	: Soğuk yan Sıcaklık (K)
V_s	: Ses Hızı (Km/saat)
T_m	: Ortam Sıcaklık (K)
ZT	: Termoelektrik modülün değerlik katsayısı
λ	: Işın Dalga Boyu (m)

Kısaltmalar	Açıklama
3D	: Üç Boyut
ABS	: Akrilonitril Bütadien Stiren
DLP	: Dijital Işık İşleme
DMLS	: Doğrudan Metal Lazer Sinterleme
EJ	: Exajoule
EBM	: Elektron Dalga Erite
FDM	: Fused Deposition Modeling
FFF	: Erimiş Filament İmalatı
LED	: Işık Yayan Diyot
MJP	: Çoklu Jet Baskı
PETG	: Polietilen Tereftalat Glikol

PLA	: Polilaktik Asit
PGEC	: Phonon Glass Electron Crystal
PLEC	: Phonon Liquid Electron Crystal
PXRD	: Polarize Işınları Difraksiyon Metodu
PV	: Photovoltaik
SBC	: Tek Kart Bilgisayar
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SLA	: Stereolithografi
SLM	: Seçici Lazer Eritme
SLS	: Seçici Lazer Sinterleme
STL	: Standard Triangle Language
TE	: Termoelektrik
TEJ	: Termoelektrik jeneratör
TPU	: Termoplastik Poliüretan
USB	: Evrensel Seri Veriyolu
UV	: Ultra Viole
VOC	: Uçucu Organik Bileşikler

ÖZET

[DOKTORA TEZİ]

[TERMOELEKTRİK MALZEME VE MODÜL ÜRETİMİ İÇİN 3D YAZICI GELİŞTİRİLMESİ]

[Yunus DEMİRCİ]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Elektrik- Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Doktora Programı

[Danışman : Prof. Dr. Sedat BALLIKAYA]

Dünya üzerinde kullandığımız enerjinin büyük çoğunluğu atık ısı olarak atmosfere karışmaktadır. Hiçbir dönüşüme tabi tutulmadan yok olan bu ısı enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üretmek mümkündür. Bunun için en ideal teknoloji termoelektrik (TE) malzeme esasına dayanan TE jeneratörlerdir. Güneş ve rüzgar gibi enerji kaynaklarına göre pek çok avantajı bulunan bu TE jeneratörler ile ilgili en önemli problem verimliliklerinin henüz istenen seviyede olmamasıdır. Bugün verimlilikleri her ne kadar %17 mertebesine ulaşmış olsa da bu cihazların güneş ve rüzgar panelleri ile rekabet edebilecek konuma gelmesi için verimliliklerinin %25-30 seviyesine ulaşması gerekmektedir. Dolayısıyla dünya genelinde bu alanda yapılan araştırmaların genel hedefi bu malzemelerin verimliliklerini artırmak, bunlardan modül yapmak ya da farklı uygulama alanlarını geliştirmektir. TE malzemeler ve modüller uzun, enerji tüketen ve kısmen maliyetli üretim süreçleri ile üretilirler. TE malzemelerinin ve modüllerinin düşük maliyetli ve hızlı üretim yöntemlerinden biri Üç Boyutlu (3D) yazıcı üretim tekniğidir. Bu tezin amacı, yüksek verimli malzemeleri klasik yöntem ve 3D Yazıcı tekniği ile üreterek karşılaştırmasını yapmaktır. Bu tez çalışmasında ilk aşamada nano kompozit bileşikler sentezlenerek yapısal ve termoelektrik özellikler incelenmiş, daha sonra 3D baskı için özel bir yazıcı geliştirilmiştir. Son aşamada ise

3D yazıcı ile farklı şekillerde TE bileşikler yazdırılmıştır. Nano kompozit TE bileşikler için nano Cu_2Se bileşiğine belirli oranda nano $\text{Fe}_{3.25}\text{Co}_{0.75}\text{Sb}_{12}$ bileşikleri katkılanmış ve TE özellikleri incelenmiştir. Nano $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}(\text{FeCoSb})_x$ ($x=0.0-0.5$) farklı oranlarda FeCoSb katkılı olduğunda, %0.5 oranında nano FeCoSb katkısının bileşiğin elektriksel iletkenliğini azalttığı, buna karşın Seebeck katsayısında önemli bir artış sağlayarak zT değerinde %15 oranında bir artış sağladığı görülmüştür. Bu tez çalışmasında yapılan bir diğer çalışma ise TE bileşiklerden kolayca modül yapımını sağlayacak fonksiyonel bir 3D yazıcı geliştirilmiştir. Geliştirilen fonksiyonel bir 3D yazıcı akışkan formda üretilmiş TE malzemelerin (N veya P tipi) homojen bir karışımın sağlanması ve akabinde istenilen geometrik şekilde TE modül üretilmiştir. 3D yazıcı ile A4 yazıcı kağıt üzerine üretilen TE modüller sırasıyla büyük (8x8 cm) ve küçük (3x3 cm) boyutlarda kelebek şeklinde 4 x1 cm boyutlarında altıgen formunda, 4x2 cm boyutlarında IUC logo ve 1.5x4 cm boyutlarında yatay eksenli-klasik bağlantılı modüller üretilmiştir. Bu modüller için geliştirilen şerit ısıtıcı modüllerin bir yüzeyine uygulanarak sıcaklık farkına bağlı olarak 3D yazıcı ile modüllerin ürettiği açık uç gerilimleri ölçülmüştür. Sıcaklık farkı sırasıyla yaklaşık 10, 30 ve 60 K olarak uygulanmış ve sıcaklık farkı arttıkça tüm modüllerde üretilen açık uç gerilimin arttığı gözlenmiştir. En yüksek açık uç gerilimi geniş (8x8 cm) ve küçük (3x3 cm) boyutlarında sırasıyla 60 K 80 mV ve 16 mV olarak elde edilmiştir. Sonrasında aynı sıcaklık farklarında en yüksek açık uç gerilimleri sırasıyla logo formunda modül, altıgen ve klasik (dikey) modülde sırasıyla 12 mV, 8 mV ve 7 mV olarak elde edilmiştir. Elde edilen açık uç gerilimlerinde art formunda yani kelebek ve logo formunda daha yüksek açık uç gerilimi elde edilmesinin şekil itibari ile yüzeyler arasında sıcaklık farkının daha yüksek oluşturulabilmesinden kaynaklanmaktadır. 3D yazıcı ile üretilen modüller klasik yani (seramik plakalı rijit) modüllere göre ürettiği açık uç gerilimi düşük kalmıştır. Bu durum rijit modüllerde kullanılan bacak sayısının fazla olması, TE bacakların solid formda olması nedeniyle Seebeck voltajının yüksek olması, ısı kaynağının doğrudan modüllere homojen ve üniform (seramik plaka sayesinde) olarak temas etmesi ancak 3D yazıcıyla üretilenlerde bunun sağlanamamış olması gibi nedenlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak geliştirilen ve yazılım destekli otomatik kontrol sistemine sahip olma, akıtma ve sinterleme işleminin eş zamanlı olarak yapılabilme gibi özelliklere sahip 3D yazıcı ile farklı şekillerde Bi-Sb-Te bazlı TE modüller başarılı şekilde üretilmiş ve bu yöntemle hızlı ve düşük maliyetli modül üretiminin mümkün olabildiği ortaya konulmuştur. Akıtma uçlarının TE bileşik tipine göre optimize edilmesi, sinterleme süresi ve

TE malzemelerin vizkozitesinin optimize edilmesi ile daha yüksek performanslı TE modüllerinin de üretilebileceği bu tez çalışması sonunda elde edilen bir diğer sonuç olmuştur. |

Temmuz 2024 , 86 sayfa.

Anahtar kelimeler: | Seebeck etkisi, Termoelektrik malzemeler, 3D yazıcı, TE modül, TE modül performansı |



ABSTRACT**[Ph.D. THESIS]****[DEVELOPING 3D PRINTER FOR THERMOELECTRICAL MATERIAL AND MODULE
FABRICATION]****[Yunus DEMİRCİ]****İstanbul University-Cerrahpaşa****Institute of Graduate Studies****Department of Electrical and Electronics Engineering****Electrical and Electronics Engineering programme****[Supervisor : Prof. Dr. Sedat BALLIKAYA]**

A significant portion of the energy we use on Earth dissipates into the atmosphere as waste heat. It is possible to directly generate electricity from this unused heat energy. The most ideal technology for this purpose is thermoelectric (TE) generators based on thermoelectric materials. These TE generators, which have many advantages over solar and wind energy sources, face a major problem: their efficiency is not yet at the desired level. Although their efficiency has reached around 17% today, to compete with solar and wind panels, their efficiency needs to reach 25-30%. Therefore, the main goal of research in this field globally is to increase the efficiency of these materials, create modules from them, or develop different application areas. TE materials and modules are produced through long, energy-consuming, and somewhat costly production processes. One of the low-cost and fast production methods for TE materials and modules is the 3D printing technique. The aim of this thesis is to produce high-efficiency materials using both classical methods and the 3D printing technique and compare them. In the first stage of this thesis study, nano composite compounds were synthesized and their structural and thermoelectric properties were examined, followed by the

development of a special printer for 3D printing. In the final stage, different shapes of TE compounds were printed with the 3D printer. For nano composite TE compounds, a certain amount of nano $\text{Fe}_{3.25}\text{Co}_{0.75}\text{Sb}_{12}$ compounds was added to the nano Cu_2Se compound, and their TE properties were examined. When nano $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}(\text{FeCoSb})_x$ ($x=0.0-0.5$) was doped with FeCoSb at different ratios, it was observed that 0.5% nano FeCoSb doping reduced the electrical conductivity of the compound but significantly increased the Seebeck coefficient, resulting in a 15% increase in the zT value. Another work done in this thesis study is the development of a functional 3D printer that allows easy module production from TE compounds. The developed functional 3D printer ensures a homogeneous mixture of TE materials (N or P type) produced in fluid form and subsequently produces TE modules in the desired geometric shape. TE modules produced on A4 printer paper with the 3D printer were produced in various sizes: large (8x8 cm) and small (3x3 cm), butterfly shape (4x1 cm), hexagonal form (4x2 cm), IUC logo (1.5x4 cm), and classic (vertical) modules (1.5x4 cm). The open-circuit voltages produced by these modules were measured by applying a strip heater to one surface of the developed modules based on temperature difference. Temperature differences of approximately 10, 30, and 60 K were applied, and it was observed that the open-circuit voltage produced by all modules increased with the temperature difference. The highest open-circuit voltage was obtained as 80 mV and 16 mV at 60 K for large (8x8 cm) and small (3x3 cm) modules, respectively. The highest open-circuit voltages for the same temperature differences were obtained as 12 mV, 8 mV, and 7 mV for the logo form module, hexagonal, and classic (vertical) module, respectively. The higher open-circuit voltage obtained in art forms such as butterfly and logo form is due to the higher temperature difference between surfaces because of their shapes. The open-circuit voltage produced by the modules produced with the 3D printer was lower compared to classic (rigid ceramic plate) modules. This is due to the higher number of legs used in rigid modules, the high Seebeck voltage because the TE legs are in solid form, and the uniform contact of the heat source with the modules thanks to the ceramic plate, which was not achieved in the 3D-printed modules. In conclusion, various shapes of Bi-Sb-Te based TE modules were successfully produced with a 3D printer that has features such as software-supported automatic control system, simultaneous dispensing, and sintering process, and it was demonstrated that rapid and low-cost module production is possible with this method. Another conclusion obtained from this thesis is that more efficient TE modules can be produced by optimizing the dispensing

nozzles according to the type of TE compound, the sintering time, and the viscosity of the TE materials. |

July 2024, |86| pages.

Keywords: | Seebeck effect, Thermoelectric materials, 3D printing, TE module, TE module performance|



1. GİRİŞ

Günümüzde yeni teknolojilerin gelişmesi ve insan nüfusunun artmasına bağlı olarak tüketilen enerji miktarı her geçen gün artmaktadır. Raporlara göre dünya enerji ihtiyacının %80'den fazlası fosil yakıt kaynakları üzerinden üretilmektedir. Fosil yakıtlarının çıkarılıp kullanılabilir hale gelmesi yüksek oranda enerji-maliyet gerektirmekte ve son kullanımı için ayrıca işlenmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra çevreye zarar veren atıklar çıkarmakta ve doğal yol ile yenilenmeleri binlerce yıl gerektirmektedir. Bu sebeple hızla artan enerji ihtiyacını karşılamak ve çevre-doğa dengesini korumak için çevreci ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının bulunması kaçınılmazdır. Yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlara kıyasla çok daha az sera gazı emisyonu üretir [1, 2]. Bu durum, küresel ısınma ve iklim değişikliğiyle mücadelede kritik öneme sahiptir. Yenilenebilir enerji teknolojilerinin maliyetleri, teknolojik ilerlemeler ve ölçek ekonomileri sayesinde düşmektedir. Uzun vadede, yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında daha ekonomik hale gelebilir [3]. Termoelektrik (TE) malzeme esasına dayanan Termoelektrik Jeneratörler (TEJ) enerji probleminin çözümüne çeşitli yollarla katkı sağlayabilir. TEJ'ler, sıcaklık farklarından doğrudan elektrik üretirler ve bu teknolojinin avantajları, özellikle enerji verimliliği ve sürdürülebilir enerji çözümleri açısından önemlidir[4]. TE modüller, Seebeck etkisi veya Peltier etkisi yoluyla ısıyı elektrığe veya elektrik enerjisini ısıya dönüştürebilen cihazlardır. TE modüller, termoelektrik malzemelerin düzenlemelerinden oluşur. Belirli sayıda P-tipi (deşik-hole taşıyıcı baskın) ve N-tipi (elektron taşıyıcı baskın) yarı iletkenlerin, elektriksel olarak seri ve termal olarak paralel bağlanır [5]. Yaygın kullanılan malzemeler arasında bizmut-antimony-tellürid ($(\text{Sb,Bi})_2\text{Te}_3$), kurşun tellürid (PbTe) ve skutteruditler bulunur. Seebeck Etkisi: Bir TE modülün iki ucu arasında bir sıcaklık farkı oluşturulduğunda, P-tipi ve N-tipi malzemeler arasındaki elektron hareketi bir elektrik potansiyeli oluşturur. Bu potansiyel fark, elektrik üretir. Bir TE modülle elektrik akımı uygulandığında, elektronlar enerji taşıyarak bir tarafın ısınmasına ve diğer tarafın soğumasına neden olur. Bu etki, termoelektrik soğutma ve ısı pompalama uygulamalarında kullanılır [6].

TEJ'ler, endüstriyel prosesler, enerji santralleri ve motorlar gibi yüksek ısının açığa çıktığı yerlerde kullanılabilir. Küresel enerji tüketiminin büyük bir kısmı, atık ısıya dönüşmektedir.

Tahminlere göre, dünya genelinde yıllık olarak yaklaşık 5000 exajoule (EJ) enerji tüketilmektedir ve bunun yaklaşık %66'sı atık ısı olarak kaybedilmektedir. Bu, yıllık yaklaşık 3000 EJ atık ısı anlamına gelir. Bu atık ısı, normalde boşa giderken, TEJ'ler sayesinde bu atık ısı enerjisinin bir kısmını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilmek mümkündür. Bu da dünya genelinde 600 EJ üzerindeki ısı enerjisinin elektrik enerjisi olarak geri kullanımı anlamına gelmektedir. TEJ'ler, uzak veya şebeke bağlantısının olmadığı bölgelerde kullanılabilir. TEJ'ler, hareketli parça içermedikleri için bakım gereksinimleri düşüktür ve uzun süreli güvenilir bir enerji kaynağı olabilirler. TEJ'ler, farklı ölçeklerde ve çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Bu, hem küçük ölçekli ev kullanımlarından büyük sanayi uygulamalarına kadar geniş bir yelpazede enerji üretimi sağlayabilir. Mevcut sistemlere kolayca entegre edilebilirler ve yeni altyapı yatırımlarına gerek kalmadan enerji verimliliğini artırabilirler. Yeni malzemelerin ve teknolojilerin geliştirilmesi, TEJ'lerin verimliliğini ve ekonomik uygulanabilirliğini artırmaktadır. Bu gelişmeler, TEJ'lerin daha geniş bir kullanım alanı bulmasını ve daha yaygın hale gelmesini sağlayacaktır [7]. TEJ'lerin enerji dönüşüm verimliliği diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre genellikle düşüktür. Bu durum özellikle sanayi ve enerji üretimi gibi büyük ölçekli uygulamalar için sınırlamaktadır. Daha yüksek verimlilik ve düşük maliyetli üretim ile TEJ'ler fotovoltaik (PV) pillerle rekabet edecek noktaya gelebilecektir. Klasik yani rijit TEJ modüllerin üretim süreçleri uzun zaman alan ve nispeten maliyetli bir süreçtir. Üretim maliyetini ve enerji-zaman tasarrufu sağlayacak methodolijelerden biri de 3D yazıcı yöntemidir. Bu tez çalışmasında klasik yöntemle hazırlanmış TE bileşikler ve karakterizasyonu yanı sıra TEJ'lerin doğrudan üretilebileceği fonksiyonel 3D yazıcı geliştirilmiştir. Geliştirilen 3D yazıcı ile üretilen TEJ'lerin çeşitli sıcaklık farkları için açık uç gerilimleri ölçülmüş ve klasik modül performansı ile karşılaştırılmıştır.

Özetle, bu tez çalışmasında farklı materyallerden TEJ baskısı ve üretimine imkan sağlayacak üç boyutlu yazıcı geliştirilme süreçleri ele alınmıştır. Geliştirilen yazıcı ile elde edilen TEJ modüllerinin standart üretim ile elde edilen TEJ'lere göre performansı değerlendirilmiştir.

1.1. Çalışmanın Önemi

Enerjiye duyulan ihtiyacın sürekli olarak artması sebebiyle, yenilenebilir enerji kaynakları 20. Yüzyılın başlarında kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle Danimarka’da kırsal alanlarda ve uzak bölgelerdeki enerji ihtiyacını karşılamak için rüzgar enerjisi projelerine öncülük etmiştir [8]. Güneş ve rüzgar enerjisinin küresel enerji politikalarının da getirdiği baskıyla aktif kullanımı 21. Yüzyılın başlarını bulmuştur. Aktif kullanımlarıyla birlikte yatırım maliyetleri düşmüştür. Günümüzde 2023 yılı istatistiklerine göre dünya enerji ihtiyacının %29’u yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmakta, %71 ise halen fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Yenilenebilir enerji kullanım oranının 2025 senesinde %35’lere çıkması beklenmektedir.

Termoelektrik (TE) malzemeler günümüzde üzerinde en çok çalışılan konulardan biridir. TE malzemeler sıcaklık farkı uygulandığında elektrik enerjisi üretebilen ya da tersi olarak elektrik enerjisi verildiğinde sıcaklık farkı üretebilen eşsiz malzemelerdir. Bu özelliklerinden bu malzeme esasına dayanan teknolojiler günümüzde elektronik endüstrisinden uzay endüstrisine, otomotiv, askeri ve medikal endüstri gibi pek çok alanda enerji üretici ya da ısıtıcı ve soğutucu olarak kullanılmaktadırlar [4, 6]. Verimliliklerinin artmasıyla birlikte TEJ’lerin kullanımı diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre önemli oranda artacaktır. Güneş panelleri ile kıyaslandığında TEJ’lerin enerji üretmesi için doğrudan ışık altında bulunması gerekmez. Rüzgâr tribünleri ile kıyaslandığında ise mevsimsel, coğrafik ya da ısı özelliklerine bağlılık yoktur. Toz ve çevresel koşullardan etkilenmezler. Çok dar alanlarda dahi çalışabilmektedirler. Seri üretimde üretim maliyetleri birçok yenilenebilir enerji kaynağından çok düşüktür. En büyük avantajı fosil yakıtlardan sürekli olarak çevreye atılan, kullanılmayan ısı enerjisini belirli oranda elektrik enerjisine çevirerek geri kullanımına imkan sağlamaktır. Dünya genelinde fosil yakıtlara bağımlılık %80 civarındadır. TEJ’ler sayesinde fosil yakıtların kullanımı sırasında çıkan atık ısı enerjisinden elektrik enerjisi üretilebilmektedir. Bu durum kaybedilen enerjinin geri kazanımını sağlamaktadır. TE malzemelerinin yapısı TE cihazlarının verimliliklerini doğrudan etkilemektedir. TE malzemeler üzerine yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak bu malzemelerin verimliliklerini artırmaya yöneliktir. Bununla birlikte son yıllarda bu malzemelerin sentezlenmesi ve modül üretiminde daha düşük maliyetli olmaları, enerji ve zaman tasarrufu sağlayan metotların geliştirilmesi de TE malzeme verimliliği konusunda yeni çalışma alanları olarak ortaya çıkmıştır [6, 7].

Başarıyla sonlandırılan 115F510'nolu Tübitak projesinde yüksek verimli nano yapıları Cu_2Se , Ag_2Se ve $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ bileşikleri sentezlenmiştir. Geleneksel metotlar ile sentezlenen bu malzemelerin üretimi, bunlardan modül geliştirilmesi, oldukça maliyetli, zaman alan, malzeme kaybına sebep olan ve enerji tüketen bir süreç olmuştur. Bu projede 3D yazıcı tekniği kullanılarak en az malzeme kaybı ile istenilen şekil ve geometride çok daha hızlı ve düşük maliyetle yeni nesil TE malzemelerin üretilmesi hedeflenmektedir. Bu hedef ile çok fonksiyonel özelliklere sahip bir 3D yazıcı geliştirilecektir.

3D yazıcı tekniği ile malzeme üretimi hali hazırda yapılmaktadır. Ancak bu üretim tekniğinin devam eden bazı problemleri mevcuttur. Bu problemlerden biri, bu teknikle üretilen malzemelerin elektronik ve mekanik yapı TE özelliklerinin klasik üretim teknikleri ile üretilenlere göre zayıf olmasıdır. Bunun da nedeni sentezlenen malzemelerin gözenekli bir yapıda olmasıdır. Bir diğer problem ise malzeme üretim aşamasında yazıcı nozulunda (uç akıtma kısmında) tıkanmalar ya da bozulmalardan dolayı istenilen geometri ve formun dışında malzeme üretilebilme riskinin olmasıdır [9]. Bunun yanı sıra üretim sonunda TEJ örneklerinin ayrı bir sinterleme işlemine tabi tutulması, oksitlenme probleminden dolayı belirli malzeme üretimi ile sınırlı olması bu üretim tekniğinin önündeki diğer problemlerdir. Tezin önemi, bu problemleri ortadan kaldıracak yüksek hassasiyetle TE malzeme ve modül üretimi gerçekleştirilerek yüksek katma değerli bir üç boyutlu yazıcı geliştirilmesi ve geliştirilecek bu yazıcı ile yeni nesil TE malzemeler ve modüller üretilmesine olanak sağlamasıdır.

Geliştirilen yazıcı mevcut malzeme biriktirme esasına göre çalışan yazıcılara göre şu üstünlüklere sahip olmaktadır; UV (Ultra viole) kütleme ile anında ve yerinde hızlı sinterleme, otomatik olarak akıtma ve sinterleme süresinin kontrol edilebilmesi, pek çok TE bileşik ailesi için yeni örneğin, Bi-Sb-Te tipi tetradymide, Cu_{2-x}Se esaslı chalconedies, $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ esaslı skutterduite, ve $(\text{CuFe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ esaslı bileşiklerinin üretimi ve bunlardan modül üretilmesinin mümkün olmasıdır. Bu tezde geliştirilen yeni tasarım 3D yazıcı ile endüstriyel üretim süreçlerinin çok daha altında bir sürede, daha en az eforla, daha düşük maliyetle TEJ'lerinin üretimine olanak sağlanacaktır.

1.2. Amaç ve Hedefler

Dünya üzerinde kullanılan enerjinin yaklaşık %66'lık kısmı atık ısı olarak atmosfere karışmaktadır. Termoelektrik (TE) malzemeler bu kayıp ısı enerjisinin bir kısmını kullanılabilir elektrik enerjisine dönüştürmek için ideal teknolojilerin başında gelmektedir. TE malzemelerin verimlilikleri son 20 yılda yapılan çalışmalar ile %1'den %17'lere ulaşmıştır. Malzeme verimliliğindeki artışa karşın malzeme performansının modül performansına yansımaması uzun zaman alan ve maliyetli üretim teknikleri, günümüzde bu teknolojinin gelişmesinin önündeki engellerden biridir .

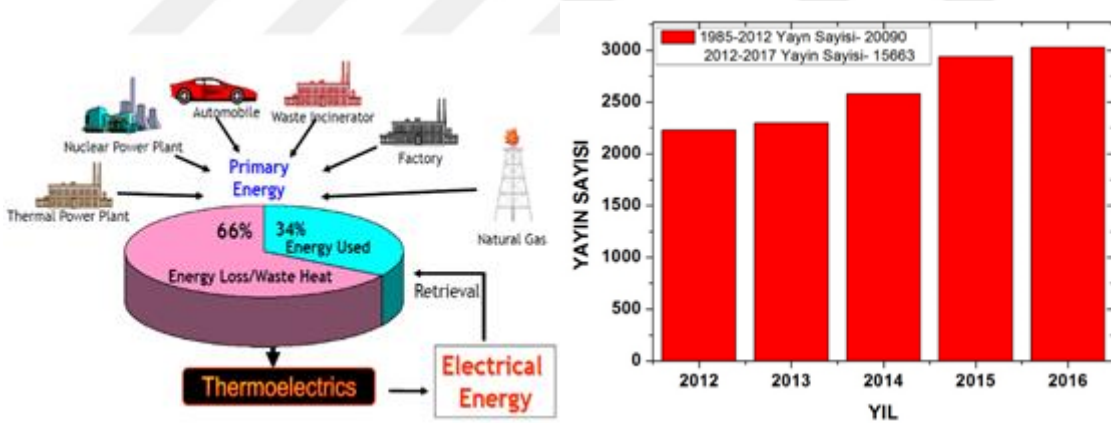
Bu projenin amacı, yüksek katma değerine sahip malzeme üretiminde önemli avantajlar sunacak bir 3D yazıcı geliştirmek ve geliştirilecek bu yazıcı ile yeni nesil TE bileşikleri ve bu bileşiklerden yapılacak modülleri üretmektir. 3D yazıcılar ile malzeme üretimi son birkaç yıldır yapılmaktadır. Ancak malzeme yoğunluğunun düşük kalması, sinterleme süresi, baskı sırasında yaşanan tıkanma vb. nedenlerden hatalı basım yapılması, oksitlenme sorunu nedeniyle belirli malzemelerin sadece üretilebilmesi bu üretim tekniğinin önündeki önemli problemlerdir [9].

Geliştirilecek 3D yazıcı ile bu problemleri önemli ölçüde giderilmesi hedeflenmiştir. Geliştirilecek yazıcının mevcut 3D yazıcılardan şu üstünlükleri olması hedeflenmektedir; UV (Ultra viole) kürleme ile anlık hızlı ve etkin şekilde örnekler sinterlenebilecek böylece zaman alan fırınlama işlemine gerek kalmayacaktır. Ayrıca akıtma ve kürleme işleminin istenilen bileşik kompozisyonuna göre otomatik olarak kontrol edilebilmesi enerji ve zaman tasarrufu sağlayan bir diğer üstünlük olacaktır. Bu yazıcı ile daha önce çalışılmamış yeni malzeme tiplerinin de hassas ve hızlı şekilde üretilebilmesi hedeflenmiştir. Aynı zamanda bu cihazla yerinde TE modül üretimi de yapılabileceğinden malzeme üretim ve modül üretim teknolojisinde önemli bir atılım yapılması hedeflenmiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Termoelektrik Malzemeler

Bugün dünyanın en önemli problemlerinden biri, hiç şüphesiz enerjidir. Günümüzde kullanılan enerjinin yaklaşık %80'lik bölümü fosil bazlı yakıt ürünlerinden karşılanmaktadır. Fosil bazlı yakıt ürünlerinin çevreye verdiği zararlar, gelecekte bu kaynağın tükenecek olması ve çıkarılmalarının maliyetli olması gibi nedenlerden alternatif, çevreci, sürdürülebilir enerji kaynaklarının bulunması kaçınılmazdır. Termoelektrik malzemeler bu eksikliğin doldurulmasında önemli bir umut kaynağı olmuştur. Zira dünya üzerinde kullanılan enerjinin yaklaşık %66'sı atık ısı olarak kaybolmaktadır. Bu kayıp enerjinin bir kısmı TE malzemeler ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Bu sayede kayıp ısı enerjisinden elde edilen elektrik enerjisiyle, küresel ısınmanın da kayda değer oranlarda, önüne geçileceği düşünülmektedir. Nitekim son yıllarda bu alanda yapılan çalışmaların sayısı ve pazar payındaki büyüme oranları bu teknolojinin yakın geleceğin vazgeçilmezlerinden biri olacağını göstermektedir.



Şekil 2.1: TE teknolojinin potansiyel kullanımı ve Şekil 2.2: TE konusunda yapılan yayın sayısı

Web of Science verilerine göre son 30 yılda bu alanda yapılan çalışmaların %75'i son 5 yılda yapılmıştır. Bu sonuç bu konunun günümüz çalışma alanları içerisinde ne derece önemli bir yere sahip olduğunu göstermektedir. Nitekim yapılan akademik çalışmaların sayısı teknoloji marketine de yansımış, IdTechx gibi bağımsız teknoloji kuruluşlarının yaptığı araştırmaya

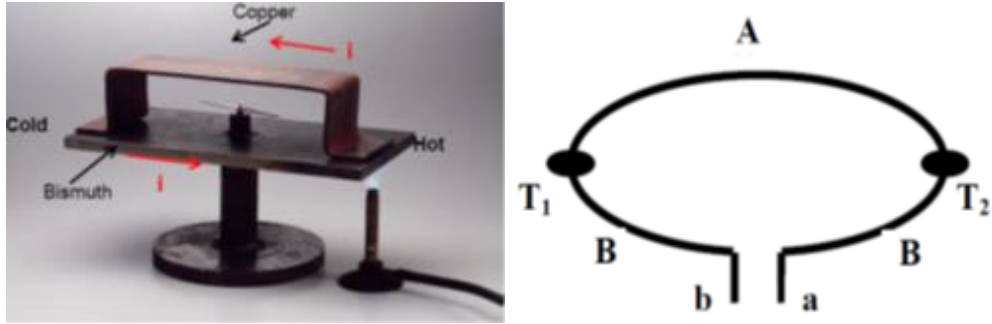
göre bugün TE teknoloji marketi 1Milyar \$ seviyesine ulaşmış olup 2030 yılına kadar bu pazarın 2 Milyar \$ dolara ulaşması öngörülmektedir [10].

TE malzeme esasına dayanan TE teknolojinin yaygınlaşması bu malzemelerin enerji dönüşüm verimliliklerindeki iyileştirmelere, hızlı ve düşük maliyetli üretim tekniklerine bağlıdır. Son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar ile TE malzeme verimliliklerinde önemli bir artış (%17) sağlanmıştır [11]. Bugün 25kW enerji üretebilen TE jeneratörler yapılmış olmasına karşın üretilen enerji MW mertebesinde enerji üreten rüzgar ya da güneş panellerine göre halen yetersiz kalmaktadır. Dolayısıyla enerji çıkışları 100 kW enerji mertebesine ulaştığında diğer enerji kaynakları ile rekabet edebilecek konuma gelecektir. Zira güneş, rüzgar ya da diğer enerji kaynaklarına göre şu avantajları vardır. Çevre dostudurlar, katı yapılı cihazlardır, mekanik bir hareket olmadığı için sessiz çalışırlar, bakım gerektirmezler, binlerce saat aralıksız çalışabilirler, kurulum maliyetleri çok düşüktür, büyük ya da küçük ölçekli alanlara kolayca monte edilebilirler, çalışmaları mevsimsel ya da coğrafik koşullara bağlı değildirler, ısı kaynağının olduğu her yerde enerji üretebilirler, geniş bir sıcaklık aralığında (-50°C den 1000°C ye kadar) enerji üretebilirler. Bunun için verimliliklerinin artırılması üretim maliyetlerinin düşürülmesi bu alanda yapılan çalışmaların temel hedeflerini oluşturmaktadır.

Günümüzde, TE malzemelerin elektronik, otomotiv, medikal, uzay ve savunma sanayi gibi pek çok alanda kullanımları mevcuttur. Ancak yakın geleceğin en önemli TE uygulamalarından biri de Endüstri 4 devrimi olarak da bilinen yeni nesil elektronik sistemler olacaktır. Şöyle ki yeni çağın teknolojik devrimi olarak da adlandırılan, endüstri 4.0 (nesnelerin interneti), düşük enerji tüketimine sahip sürekli olarak veri gönderen-alan ve internete bağlanan bağımsız network üzerinden birbirleriyle iletişime geçebilen elektronik cihazlardan oluşmaktadır. Bu cihazların elektrik enerjisinin TE malzemelerden karşılanarak herhangi bir bataryaya ihtiyaç duymadan yıllarca çalışabilmesi TE teknolojinin bu devrimdeki önemini ortaya koymaktadır. Dolayısıyla bu projenin hedef çıktılarından birisi de, proje kapsamında geliştirilecek olan 3D yazıcı ile yapılacak TE modüllerin bu tür sensör, elektronik cihaz uygulamalarında yer almasını sağlamak olacaktır.

TE olay, ilk defa 1821 yılında Seebeck tarafından gözlenmiştir [12]. Şekil-2.3'de gösterildiği gibi, iki farklı iletkenin oluşan bir devrede iletkenlerin birleşim noktaları bir sıcaklık farkına maruz bırakıldıklarında, devrenin uçları arasında önemli sayılabilecek bir elektriksel

potansiyel oluşur [13]. Bu durum ilk kez Seebeck tarafından gözlemlendiği için Seebeck etkisi olarak adlandırılır.

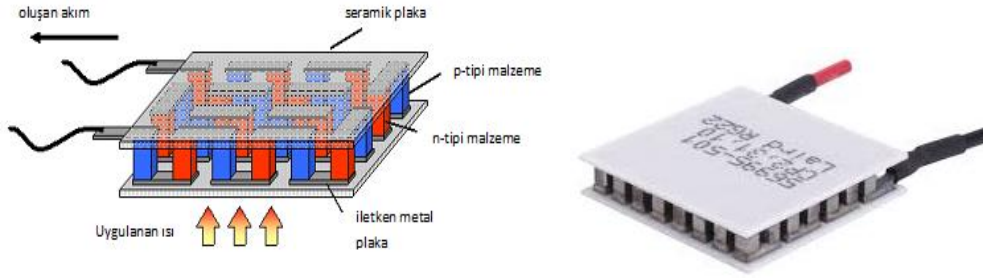


Şekil 2.3: Thomas Seebeck'in kullandığı gerçek düzenek ve açık bir devrede Seebeck potansiyelinin tasviri.

T_1 ve T_2 , A ve B iletkenlerinin birleşim noktalarındaki sıcaklıklarını göstermektedir. A ile isimlendirilen kısım TE malzeme ve B olarak isimlendirilen kısım da bağlantıyı sağlayan iletken teldir. Potansiyel farkı, a ve b uçları arasında oluşur.

Bugün hemen hemen her alanda hassas sıcaklık ölçer olarak kullanılan termo çiftlerin çalışma prensibi bu etkiye dayanır. Termoelektrik olay ile ilgili kuramın ortaya çıkması 1820'li yıllarda olmuş ise de, uygulama alanları ile ilgili çalışmalar 1950'li yıllarda ilk defa A. Ioffe ve J. Goldsmid tarafından ortaya konmuştur [14, 15]. O dönemde üretilen TE cihazların verimlilik değerlerinin %1-2 aralığında kalması, bu alandaki çalışmaların uzun yıllar ilgi görmemesine neden olmuştur. Ancak 2000'li yıllarda enerji sorununun dünya gündemine gelmesi ile diğer alternatif enerji kaynaklarında olduğu gibi, TE malzemeler ile ilgili araştırmalar da hız kazanmıştır. Bugün de atık-ısının doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilme potansiyeli nedeniyle TE malzemeler enerji sıkıntısından kurtulmada bir umut kaynağı oluşturmaktadır.

TE teknolojiler, TE modül olarak bilinen belirli sayıda n ve p tipi TE elementin bir araya geldiği yapılara dayanmaktadır. Diğer bir deyişle tipik bir TE modülü (küçük ölçekte jeneratör), birbirlerine elektriksel olarak seri ve ısısal olarak paralel bağlı eşit sayıda n-tipi ve p-tipi TE malzemeden oluşur[16]. Bu modüllerin bir araya getirilmesi ile kW mertebesinde enerji üretebilen büyük ölçekli jeneratörler yapılır. Böyle bir modülün içyapısını ve dış görünüşü Şekil-2.4'de verilmiştir.

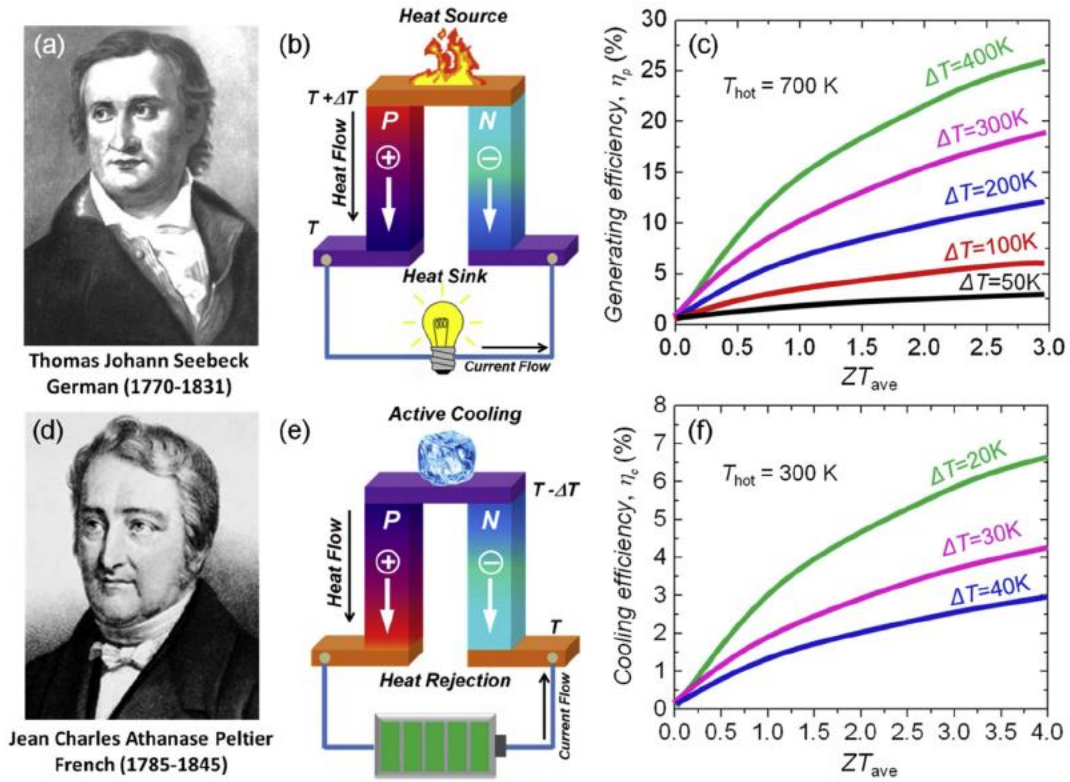


Şekil 2.4: Termoelektrik Modülün içyapısı ve dıştan görünümü.

Böyle bir TE modülün enerji dönüşüm verimliliği aşağıdaki deneysel formülle verilir:

$$\eta_{\max} = \frac{(T_H - T_C)}{T_H} \frac{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (1)$$

Burada T_H , T_C , Z ve T_M sırasıyla, modülün sıcak ve soğuk yüzeylerinin sıcaklığı, değerlik parametresi (thermoelectric figure of merit) ve modülün ortalama çalışma sıcaklığıdır. Literatürde ortalama sıcaklık T_M yerine kısaca T kullanılmaktadır. Z parametresi, malzemenin ne kadar iyi TE özellik gösterdiğinin ölçüsüdür, yani bu parametre ne kadar yüksek olursa verimlilik de o kadar yüksek olur. Z parametresinin boyutsuz hali ZT , kendi içinde Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik katsayılarına bağlıdır ve $ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T$ ile gösterilir. Burada sırasıyla T , S , σ ve K mutlak sıcaklık, Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve toplam termal iletkenliği göstermektedir. Toplam termal iletkenlik ($K = K_e + K_L$) ise elektronik ve örgü katkısı olmak üzere iki kısımdan oluşur. Denklem 1 ye göre örneğin ZT değeri 1.5 olan bir TE malzenin iki yüzeyi arasında 400 K bir sıcaklık farkı yaratıldığında bu malzemenin ısı-elektrik enerji dönüşüm verimliliği %15 olmaktadır. Aşağıda Şekil-2.5’de iki önemli TE olay olarak bilinen Seebeck ve peltier etkisi için ZT değerinin verimliliğe etkisi görülmektedir [16].



Şekil 2.5: Bir TE jeneratörün ve soğutucunun maksimum verimliliğinin boyutsuz ZT parametresine ve TH sıcaklığına bağlılığı [7].

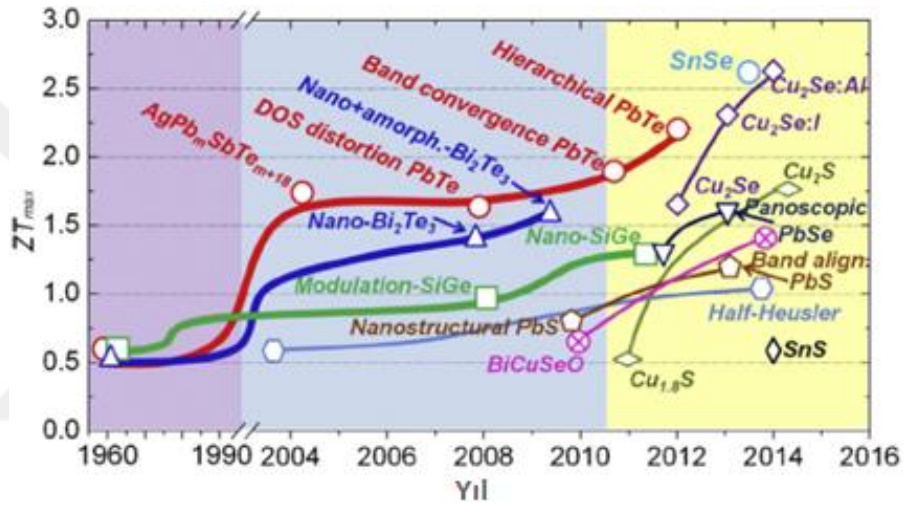
Burada T_C sıcaklığı 300K olarak alınmıştır. ZT değerini belirleyen parametreler arasındaki doğal ilişki ZT değerinin istenen ölçüde artırılmasının önündeki en önemli engeldir. Şöyleki

S , σ ve K_e transport parametrelerinin
$$S = \frac{2}{3^{5/3}} \frac{\pi^{2/3} m^* k_B^2 T}{e \hbar^2} n^{-2/3}, \quad \sigma = ne\mu \quad \text{ve} \quad \kappa_e = L\sigma T$$
 (Wiedeman-Franz Yasası) ile verilen açık ifadelerinden de kolaylıkla görüleceği gibi bunlar birbirleriyle doğrudan ilişkilidir. Üstelik S ile σ birbirleriyle ters orantılıdır. Bu da bulk malzemelerde ZT parametresinin istenildiği şekilde artırılması olanağını sınırlamaktadır. Bu yüzden ZT parametresini artırmak için, ya bu parametrelerden birini örneğin (S) yeterince artırarak σ deki düşüşü dengelemek ya da bu üç parametreden bağımsız ve açık şekli C_V , V_S ve λ_{ph} sırasıyla ısı kapasitesi, ses hızı ve fotonların ortalama serbest yolunu göstermek üzere,

$$\kappa_L = \frac{1}{3} C_V v_s \lambda_{ph} \quad (2)$$

olan termal iletkenliğin örgü katkısını düşürmektir. Bu yüzden genel strateji malzemenin elektronik özelliğini korurken bu parametrelerden bağımsız olan termal iletkenliğin örgü

katkısını maksimum oranda düşürecek yaklaşımlarda bulunmaktadır. Termoelektrik malzemelerin ZT değerini artırmaya yönelik son 10 yılda yapılan araştırmalarda çeşitli yaklaşımların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Phonon-Glass-Electron-Crystal (PGEC) yaklaşımı [17, 18], bulk malzemede nano yapı oluşturma yaklaşımı [19, 20], elektronik enerji band resonant durum [15], composition and temperature induced band convergence [21, 22], unharmonic lattice titreşimli malzemelerin keşfedilmesi [23], ultra-fast katılaştırma tekniği [24], the Phonon-Liquid-Electron-Crystal (PLEC) concept [25, 26] ve sinerjistik band mühendisliği [27]. Bu yaklaşımlar kullanılarak son yıllarda keşfedilen yüksek verimli TE malzemeler, Şekil-2.6 de gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Farklı malzemelerin ZT değerini ve etkin olduğu sıcaklığı [16].

Son iki yılda yapılan çalışmalar ile ZT değeri, 2 değerinin üzerinde pek çok malzeme sentezlenebilmiştir [28,32]. Bu malzemeler içerisinde öne çıkan malzemelerden biri de Cu₂Se'dir. Doğada çokça bulunan düşük maliyetli ve yüksek TE özellik gösteren bu malzeme PLEC yaklaşımının da temelini oluşturuyor. Kristal yapısı oldukça karmaşık olan bu malzeme hazırlanma tekniği, ya da katkılama tipine göre TE özellikleri kolayca modifiye edilebilmektedir [29, 30].

Yukarıda da özetlendiği üzere termoelektrik alanında özellikle yüksek verimli malzemelerin geliştirilmesi noktasında son 10 yılda oldukça önemli bir aşama kaydedilmiştir. Hatta günümüzde malzemelerin TE verimliliği %18 seviyesine ulaşmıştır. Ancak bu malzemelerden modül yapımına geçildiğinde verimlilik %10 seviyesine kadar düşmektedir. TE modüller belli sayıda N tipi ve P tipi TE malzemenin elektriksel olarak seri ısısal olarak paralel

bağlanmasıyla oluşturulan yapılardır. Malzemedan modül yapımına geçildiğinde oluşan kayıp, n tipi ve p tipi malzemelerin farklı genleşme katsayılarına sahip olması lehim ve bağlantı kablolarındaki kayıplar gibi nedenlere dayanmaktadır. Biraz daha açmak gerekirse, yüksek enerji dönüşümü için öncelikle N tipi ve P tipi TE malzemenin aynı ZT ya da yakın ZT değerine sahip olması gerekir yani termal iletkenlik ve ısısal iletkenlik değerleri mümkün olduğu kadar yakın olmalıdır. Farklı bileşikler farklı termal genleşme gösterebilmekte bu da taşıyıcı transportunda bir bariyer oluşturmaktadır. Ayrıca bacakları elektriksel olarak birbirine bağlayan metal şeritlerin iletkenliği, bu sırada kullanılan lehimin elektriksel ve termal direnci de modülün performansını etkileyen önemli parametrelerdir. Dolayısıyla geliştirilecek modülde kullanılan N ve P tipi TE bileşiklerin aynı malzeme gruplarından olması kullanılan lehimlerin de yüksek ısı ve elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Modül yapımında karşılaşılan bir diğer problem ise yapım aşamasında yaşanan malzeme kaybıdır. Şöyle ki TE bacaklar modüle yerleştirilmeden önce geometrik şekilde (dikdörtgen prizma) kesilir. Bu kesim sırasında bir miktar malzemenin kaybı gerçekleşir. Bir başka problem ise modül yapımının zaman ve emek isteyen bir süreç olmasıdır. TE bacakların uzun bir sentezleme sürecinden sonra, kesilip tek tek lehimlenip modül üzerine yerleştirilmesi oldukça zaman alan bir süreçtir. Dolayısıyla en az malzeme kaybı ile hızlı ve ekonomik yolla malzeme üretim metotlarının geliştirilmesi kaçınılmazdır. Son yıllarda, bu özellikleri içinde barındıran tekniklerden bir tanesi de 3D yazıcı tekniğidir. Daha çok solüsyon bazlı olarak kullanılan (inject ya da screen printing) bu teknik ile minimal malzeme kaybı ile küçük boyutlarda ve istenilen geometride ve miktarda malzeme hazırlamak mümkündür [34,40]. Bu teknik her ne kadar üretim hızı, maliyet ve malzeme kaybı gibi hususlarda önemli avantajlar sunsa da üretilen TE malzemelerin yüksek poroziteye (gözenek) sahip olması, düşük elektriksel iletkenliğe ve düşük Seebeck katsayısına neden olmakta bu da TE verimliliği oldukça düşürmektedir. Ayrıca gözenekli yapı malzemenin mekanik özelliklerini de olumsuz etkilemekte dolayısıyla modül yapımında kullanımlarını zorlaştırmaktadır. Bir diğer sorun malzeme üretim aşamasında oksitlenmeye maruz kaldığı için bu metotla ancak oksitlenmeyen belirli malzeme tipleri (Bi-Sb-Te) üretilebilmektedir. Bunun yanı sıra yazıcı uçlarının zaman zaman tıkanması nedeniyle istenilen geometri ve formda malzeme üretilmemesi bu tip yazıcılarda sık sık karşılaşılan problemlerdir.

Bu sorunları giderecek ticari potansiyeli yüksek bir 3D yazıcı geliştirmek ve bu yazıcı ile yüksek verimli yeni nesil TE malzemelerin üretiminin yanı sıra farklı uygulamalar için farklı tip TE modüller geliştirmek çalışmamızın ana hedeflerinden biridir.

Yeni nesil TE bileşikler içerisinde nano yapıları BiSbTe gibi tetradymide yapıları dışında Cu_{2-x}Se , $\text{Sn}(\text{Te}_{1-x}\text{Sex})$, $\text{RCO}_4\text{Sb}_{12}$ ($\text{R} = \text{Ba, Yb, Ce, In} \dots$) tipi skutterudite ile $(\text{Cu}_{1-x}\text{Fex})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ gibi tetradymide yapıları saymak mümkündür. Bu bileşiklerin 3 boyutlu yazıcı tekniği ile üretilmesi veya bunlardan modül yapılması henüz literatürde yeterince tartışılmamış ve çalışılmamış konulardan biridir. Dolayısıyla bu çalışmada ile literatürde bu konu ile ilgili açığa da katkı sunulması hedeflenmektedir.

2.2. Malzeme Üretiminde Üç Boyutlu Yazıcılar

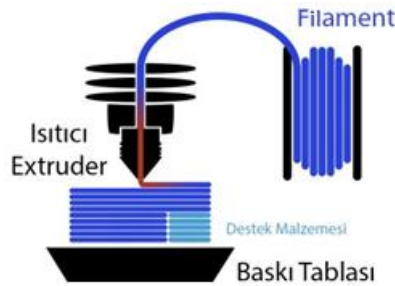
Üç boyutlu yazıcılar, farklı baskı teknolojilerine ve malzemelere dayalı olarak sekiz çeşitli tipte sınıflandırılabilir. En yaygın üç boyutlu yazıcı tipleri;

2.2.1. Kaynaşmış Biriktirme Modellemesi(FDM) / Erimiş Filament İmalatı(FFF)

Fused Deposition Modeling (FDM)/ Erimiş Filament İmalatı(FFF), 3D yazıcı teknolojilerinden biridir. FDM, bir termoplastik filamentin eritilmesi ve katman katman bir nesne oluşturmak için bir tabana ekstrüde edilmesiyle çalışır. Bu teknoloji, çok çeşitli sektörlerde kullanılan prototip, ürün geliştirme ve imalat süreçlerinde popülerdir.

Çalışma Prensipleri; Plastik filament ısıtılır ve bir nozuldan ekstrüde edilerek üst üste biriktirme yöntemiyle katman katman yığılma şeklinde nesne oluşturulur. FDM/FFF yazıcının genel yapısı Şekil-2.7 de gösterilmiştir.

Popüler tercih edilen malzeme tipleri PLA, ABS, PETG, TPU gibi termoplastiklerdir[31].

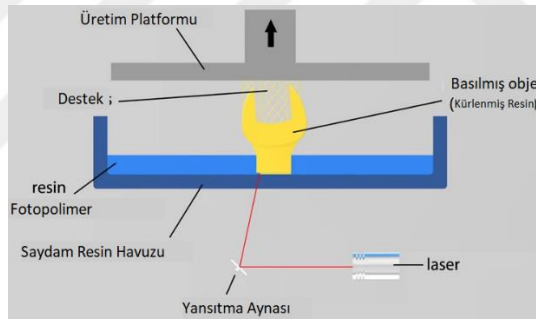


Şekil 2.7: Kaynaşmış Biriktirme Modellemesi(FDM) yapısı[33]

2.2.2. Stereolithografi (SLA)

SLA teknolojisi reçineyi ışıqla sertleştirerek çalışan bir 3 boyutlu yazıcı teknolojisidir. Işık, fotopolimerizasyon denilen bir işlemle bir sıvı reçineyi katılaştırır ve üretilecek parçayı kat kat ekleyerek oluşturur. Şu anda SLA Teknolojisi, 3 boyutlu baskının ölçeklenebildiği en stabil biçimlerinden biridir. İki ana SLA teknolojisi tipi vardır: lazer bazlı (tipik olarak SLA olarak kısaltılır) veya yansıtım temelli (Dijital Işık Projeksiyonu için kısaltılmış DLP).

SLA teknolojisi oda sıcaklığına sıvı halde bulunan fotopolimer reçine tabakasının noktasal bir mor ötesi (ultraviyole) lazer ışını vasıtasıyla belirli bölgelerinin sertleştirilmesi prensibine dayanır. Reçine katmanı ilk katmanın üzerine yapışır ve sertleştirme işlemi sırasıyla devam ederek parçanın üretilmesi sağlanır. Katmanlar tamamlandıktan sonra parça reçine havuzundan çıkarılır. Parça oluşurken destek görevi gören yapı parçadan mekanik olarak ayrıştırılır. Stereolitografi Teknolojisinde hammadde olarak bu yöntemde özgü foto polimer reçineler kullanılır[32]. SLA yazıcısının genel yapısı Şekil-2.8 de gösterilmiştir.

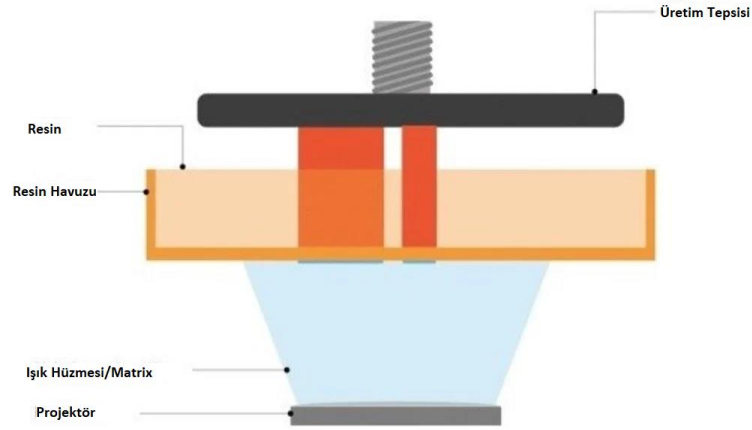


Şekil 2.8: Stereolitografi (SLA) yazıcı yapısı [34].

2.2.3. Dijital Işık İşleme(DLP)

DLP yazıcı FDM yazıcılar gibi 3 boyutlu modeli katman katman ekleyerek oluşturmaktadır. FDM yazıcılara göre çok daha kaliteli ve hızlı baskılar verebilmektedir. Baskının katman yüksekliği 0.025 mm ile 0.15 mm arasında değişebilmektedir.

DLP yazıcıların baskı malzemesi “reçine” olarak adlandırılmaktadır. Bu reçine adı verilen malzeme UV ışık gördüğü anda sertleşen bir yapıya sahiptir[35]. DLP yazıcısının genel yapısı Şekil-2.9 de gösterilmiştir.

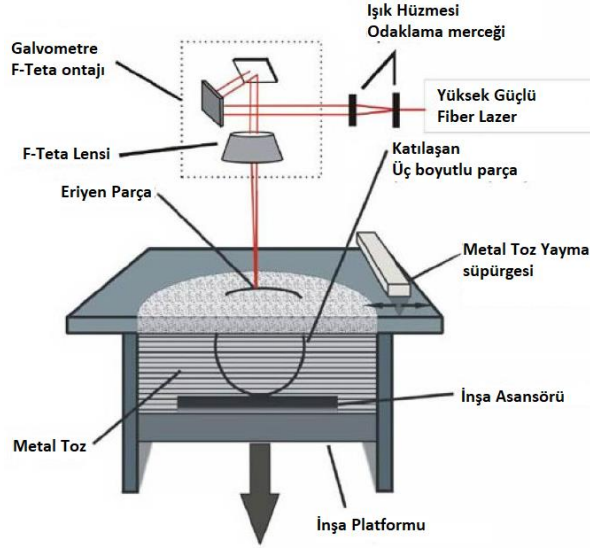


Şekil 2.9: Dijital Işık İşleme(DLP) yazıcı yapısı [36]

2.2.4. Seçici Lazer Sinterleme(SLS)

Seçici Lazer Eritme 3d baskı için kullanılan yöntemlerden sla ve dpl dışındaki diğer alternatif yöntemdir.

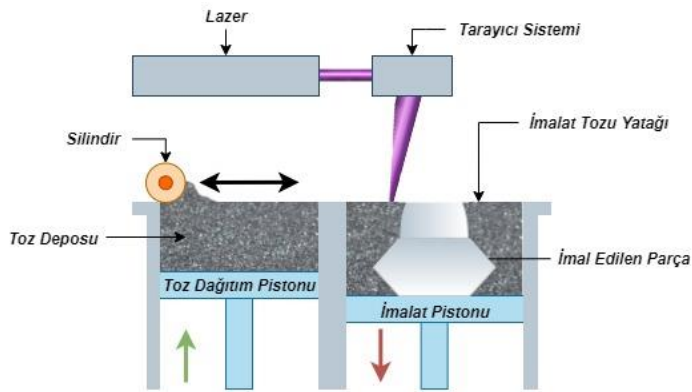
SLS yönteminde 3D yazıcının haznesi içinde bulunan metal tozlarının lazer ışını sayesinde katılaştırılarak üretilmesiyle baskı elde edilir. Metal tozu olarak alüminyum veya paslanmaz çelik kullanılır. Diğer baskı yöntemlerine kıyasla avantajlarından biri destek gerektirmeden üretilmesidir. Bir diğer avantajı ise plastik ve reçineye göre daha yüksek dayanımlı metal ürünler elde edilebilmesidir. Görece daha yüksek maliyetlerine rağmen ihtiyaç halinde alternatifsiz çözüm sağlamaktadır. Hızlı prototip ihtiyaçlarının karşılanmasında kullanılabileceği gibi düşük adetli üretimlerde kalıp maliyeti olmadığından daha ekonomik bir yöntem olarak tercih edilmektedir[37]. SLS yazıcısının genel yapısı Şekil-2.10 de gösterilmiştir.



Şekil 2.10: Seçici Lazer Sinterleme(SLS) yazıcı yapısı[38]

2.2.5. Seçici lazer eritme (SLM) / Doğrudan Metal Lazer Sinterleme DMLS

SLM/DMLS metal tozlarını eritmek ve birleştirmek için yüksek güç yoğunluklu bir lazer kullanmak için tasarlanmış hızlı bir prototipleme, 3D baskı veya Ek Üretim (AM) tekniğidir. Mekanizma olarak SLS yazıcılar ile aynı yapıya sahiptirler. Lens mekanizması ile lazer doğrudan metal tozlarını eritir. Kullanılan baskı tozları arasında farklılıklar vardır[39]. SLM/DMLS yazıcısının genel yapısı Şekil-2.11 de gösterilmiştir.

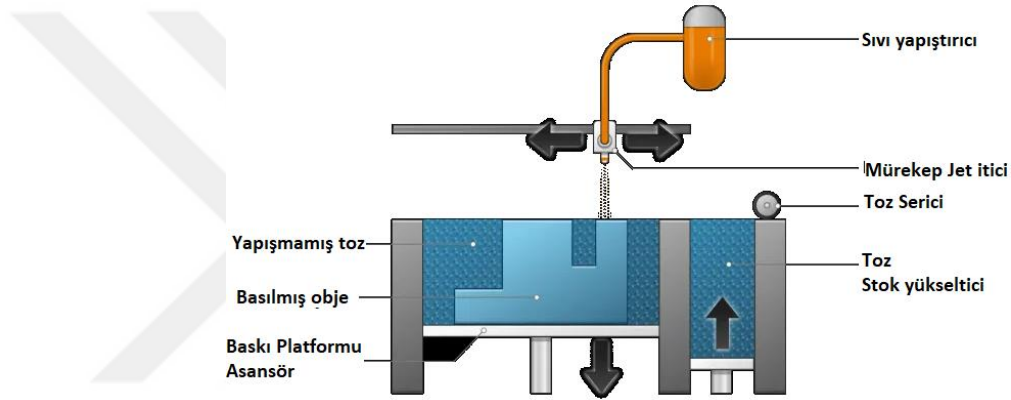


Şekil 2.11: Seçici Lazer Sinterleme(SLS) yazıcı yapısı[40]

2.2.6. Binder Jetting (Bağlayıcı Püskürtme Yöntemi)

Binder Jetting teknolojisi, inşa plakasında bulunan metal tozlarının üzerine reçine bazlı bir bağlayıcı püskürtülerek ve ardından oluşturulan yeşil parçanın sinterlenerek nihai üretimin

gerçekleştirildiği bir metal eklemeli imalat teknolojisidir. Metaller, kumlar ve çeşitli seramikler dahil olmak üzere çeşitli malzemelerin basılmasına olanak tanır. Kullanım alanları arasında endüstriyel uygulamalar, medikal-dental, havacılık parçaları yer alır. Geleneksel de toz metal enjeksiyon üretim yöntemine çok benzer, ancak kalıp kullanmadan seri üretim gücünü getirir. Sinterleme esasına dayanan teknolojiye baskıdan çıkan yeşil parça, sinterleme fırınında yaklaşık erime sıcaklığına ısıtılarak; bağlayıcının kaybolması, destek yapılarının sökülmesi ve parçanın nihai yoğunluğa ulaşması sağlanır[41]. Binder Jetting yazıcısının genel yapısı Şekil-2.12 de gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Binder Jetting (Bağlayıcı Püskürtme Yöntemi) yazıcı yapısı[42]

2.2.7. Çoklu Jet Kaynaştırma (MJF)

Çoklu Jet Kaynaştırma (MJF), aslında SLS ve Material Jetting teknolojilerinin bir kombinasyonudur. Mürekkep püskürtmeli püskürtme uçlarına sahip bir yazıcının (masaüstü 2D yazıcılarda kullanılan püskürtme uçlarına benzer) baskı alanının üzerinden geçerek ince bir plastik toz tabakası üzerine kaynaştırıcı madde bırakır. Aynı zamanda, sinterlemeyi engelleyen bir detaylandırma aracı, parçanın kenarına yakın bir yerde basılır. Yüksek güçlü bir IR enerji kaynağı daha sonra inşa yatağının üzerinden geçer ve tozun geri kalanını sererken, kaynaştırma aracı dağıtıldığı alanları sinterler. İşlem, tüm parçalar tamamlanıncaya kadar tekrar eder. [43].

2.2.8. Elektron Dalga Erite (EBM)

Diğer Toz Yatak Füzyonu tekniklerinden farklı olarak, Elektron Işını Eritme (Electron Beam Melting - EBM), metal tozu parçacıkları arasında füzyonu indüklemek için yüksek enerjili bir

sürecinin tamamlanmasıyla birlikte malzeme tamamen sertleşir ve kürlenir. UV Kürlemenin, hızlı sertleşme, enerji verimliliği, düşük ısı üretimi, çevre dostu olması gibi avantajları bulunmaktadır. Bu teknolojiyle dakikalar hatta saniyeler içinde katılaşma gerçekleşebilir, bu da üretim hızını önemli ölçüde artırır. Geleneksel ısı kurlama yöntemlerine göre daha az enerji gerektirir. UV kurlama düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için ısıya duyarlı malzemeler ve substratlar üzerinde kullanılabilir. Çoğu UV kurlama malzemesi uçucu organik bileşikler (VOC'ler) içermez veya çok düşük seviyelerde içerir, bu da çevreye daha az zararlı olmasını sağlar.

3D Baskı: Stereolithography (SLA) ve Digital Light Processing (DLP) gibi teknolojilerde kullanılan fotopolimer reçinelerin sertleştirilmesinde yaygın kullanılmaktadır. Kaplamalar ve Boyalar: Mobilya, otomotiv ve elektronik endüstrilerinde koruyucu ve dekoratif kaplamaların uygulanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde elektronik, medikal cihazlar ve optik bileşenlerin montajında kullanılan hızlı kürlenene yapıştırıcılarda avantajları sebebiyle kullanımı artmaktadır. Baskı sektöründe mürekkep ve baskı yapmada, ambalaj, etiketleme ve diğer ticari baskı endüstrilerinde UV kürlenene mürekkepler ile kullanılmaktadır.

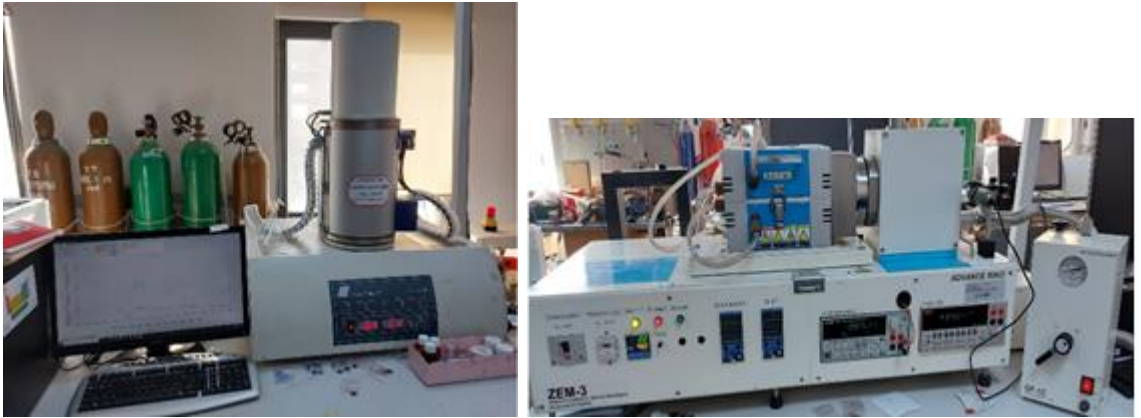
UV Lambalar geleneksel civa buharlı lambalar veya metal halojen lambalar, yaygın olarak kullanılan UV ışık kaynaklarıdır. Günümüzde LED'li versiyonlarının avantajları sebebiyle artış göstermektedir. UV ledler UV lambalardan daha düşük enerji tüketimi ve uzun ömür avantajlarına sahip olması sepiyle kullanımını artıran sebeplerdendir. Ancak UV kurlama için özel olarak formüle edilmiş malzemeler gereklidir UV ışığına doğrudan maruz kalma, cilt ve gözler için tehlikeli olduğu bilinmelidir.

3. YÖNTEM

3.1. TE Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez kapsamında 3D yazıcı geliştirmek ve bunlarla doğrudan TE bileşik ve TEJ üretmek dışında klasik yöntemlerle hazırlanan TE malzemelerin de yapısal ve TE özellikleri karakterize edilmiştir. Bunun için ilk etapta Nano FeCoSb katkılı nano Cu_2Se bileşikler mekanik alaşımlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Mikrodalga destekli kimyasal yöntemle nano Cu_2Se ve nano FeCoSb üretilmiştir. Daha sonra bu iki bileşik 0, 0.02 ve 0.05 oranlarında karıştırılarak mekanik öğütücü kaplarına (glove box) içerisinde yerleştirilmiştir. Daha sonra kaplara ağırlıklarının 20 katı oranında bilye eklenerek jarların ağzı glove box içerisinde kapatılmıştır. Glove boxtan daha sonra çıkarılan jarlar mekanik öğütücüye yerleştirilmiş ve mekanik öğütücü dakika da 600 devir ile 4 saat çalıştırılmıştır. Daha sonra kaplardan çıkarılan toz numune soğuk preste 300 bar ile sıkıştırılıp sinterlenmiştir. Sinterlenen bileşiklerin Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenlik ve termal iletkenlik ölçümleri alınarak zT değerleri hesaplanmıştır.

Seebeck katsayısı & elektriksel iletkenlik ölçüm cihaz 4 nokta ölçüm tekniği ile yapılmaktadır. Ticari olarak satılan Ulvac-ZEM3 cihaz kullanılmıştır. Dikdörtgen bar şeklinde kesilen örnekler iki plaka arasına yerleştirilerek 4 nokta ölçüm yöntemine göre kısmi vakum altında oda sıcaklığı 800 K arasında ölçülmüştür. Ölçüm cihazlarının görselleri Şekil-3.1 de görülmektedir.



Şekil 3.1: Sentezlenen TE malzemelerin termal iletkenlik ve Seebeck katsayısı & Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazları.

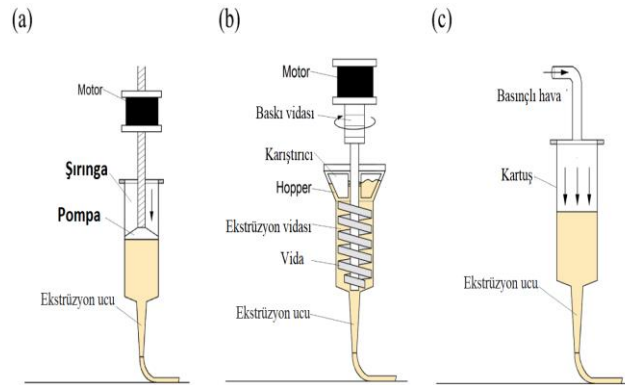
Termal iletkenlik katsayısı, ısı kapasitesi, termal geçirgenlik katsayısı ve kütle yoğunluğunun çarpımından elde edilmektedir. Termal geçirgenlik ve ısı kapasitesi değerleri Linseis LFA 1000 lazer flaş termal analiz cihazı ile yapılırken kütle yoğunluğu geometrik hesaplamadan elde edilmiştir.

Geliştirilen malzemelerin yapısal analizleri PXRD ve SEM ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Yazıcı Geliştirme Çalışmaları; Baskı Yönteminin Belirlenmesi

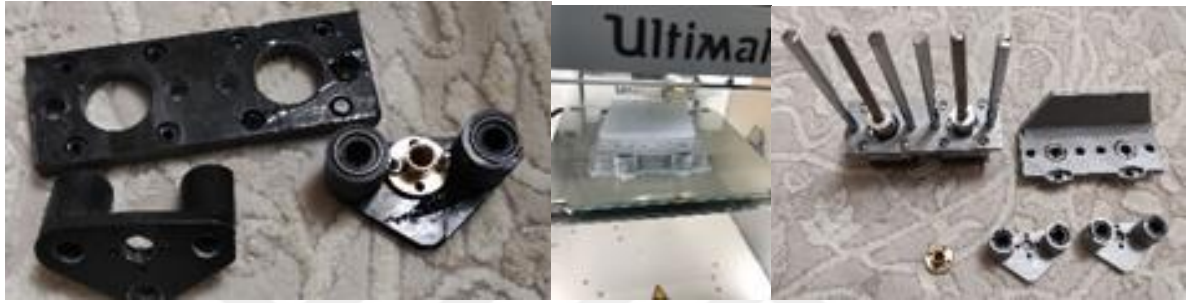
Standart üç boyutlu yazıcılarda gergili kayışlar, plastik tekerli yapılar gibi birbirlerinden farklı, zaman ile hassasiyet kaybına sahip olabilecek yapılar kullanılmaktadır. Viskozite baskılı yazıcı türleri incelenerek, çalışmamız için en uygun yazıcı gövde yapısı belirlenip, tedarik ve montaj süreçlerine başlanmıştır. Termoelektrik jeneratörlerin (TEJ) hücrelerinin küçük boylarda olması ve yapmayı planladığımız çalışmamızda mevcut çalışmalara ilave eklentilerin bulunması sebebiyle hassas bir yazıcı yapısı planlanmıştır. Bu amaçla tez başlangıç aşamasında alınmış olan kontrol bileşenleriyle birlikte, gövdenin üzerine montaj yapılmıştır. Sıvı dozlama cihazlarında hassasiyeti, kuvvetli etkisi ve yoğun akışkanları basabilmesi sebebiyle peristatik pompa tedarik edilmiştir. Akıtma testlerimizde peristatik pompanın içerisinde bulunan rulmanlı sıkıştırma yapısından çalışmamızda hedeflenen düzenli akışın sağlanamadığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple viskozite baskı için planlanan peristatik pompalı baskı çalışması yerine araştırmalarımızda viskozite baskılar da üç farklı yöntemin tercih edildiği tespit edilmiştir.

Bu yöntemler genel olarak, Jiangnan Üniversitesinin hazırlamış olduğu 3D gıda baskı inceleme makalesinde de görüleceği gibi, enjektör temelli ekstrüzyon, vida temelli ekstrüzyon ve hava baskısıyla ekstrüzyondur [53]. Baskı yöntemleri Şekil-3.2 de görülmektedir.



Şekil 3.2: (a) Enjektör temelli ekstrüzyon (b) Vida temelli ekstrüzyon (c)hava baskısıyla ekstrüzyon[53]

Yapılan araştırmalarda Imperial kolej[55], Peking Üniversitesi[48] ve Ulsan Ulusal Bilim ve Teknoloji Enstitüsü[56] yayınlamış oldukları makalelerde enjektör ekstrüzyonunu tercih ettikleri gözlenmiştir. Buradan ön çalışmalarımız için, laboratuvarımızda mevcut ticari bir 3D yazıcının baskı kısmı iki besleme noktası bulunan enjektörlü ekstrüzyon yapısı şeklinde uyarlanmıştır.



Şekil 3.3: Sol siyah baskı, hatalı çıktı, sağ gri baskı uygun baskı yazıcı üzeri ve bileşenlerin takılma aşaması görselleri

Uyarlama esnasında X ekseninde bulunan eriyik biriktirme yapısı sökülerek iki farklı materyal için hazırlamış olduğumuz enjektör temelli ekstrüzyon yapısı entegre edilmiştir.



Şekil 3.4: Yazıcı revizyon öncesi hali ve sonraki hali

Uyarlamamız sırasında Z eksenini tek motor(Nema 17, 0,47 Nm) tarafından yönetildiği için sistemi kaldırmakta zorlandığı gözlemlenmiştir. Çalışmada hedeflenen, hızlı bir biçimde yeni materyaller ile TEJ hücreleri sentezlemeye imkan sağlayacak, yüzde oranlı ayarlanabilen çoklu bileşen karışımı sağlayan ve gaz (Azot gibi) ihtiva eden üç boyutlu baskılar ile katı ve esnek modüller üretilmesidir. Ayrıca geliştirilen yazıcımızda, mevcut çalışmalardan farklı olarak stereo kamera ve sensörler ile sistemin geri beslendiği, akışkanlık ve yüzde oranı otomatik kontrolü sağlanan çoklu homojen karışımli materyaller ile TEJ hücreleri üretebilen yazıcı geliştirmesi hedeflenmiştir.

Hazır yazıcı revizyonu ile örnek çalışan materyaller ile baskı çalışmaları teknik motor güçlerinin zayıf olması, diğer ekipmanların yerleştirileceği alanların yetersiz olması gibi nedenler sistemin bir bütün olarak ele alınmasına neden olmuştur. UV ışık altında hızlı sertleşen boyların, öncesinde yüksek viskoziteli UV küreme sonrası katı hal alması sebebiyle UV küreme boyları üzerine araştırma yapılmıştır. Bu konuda yalnızca UV ışık küremeyle boya baskısı yapan Smart UV firmasının yazıcısının boyası üzerinde iletkenlik testi yapılmıştır. Temin edilen UV boyların iletkenlik değeri çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum UV küremeyle katılaştırma için farklı materyaller araştırmaya devam etmemiz gerektiğini göstermiştir.



Şekil 3.5: Rıcoh marka UV led küreme boyası iletkenlik testi

Revize ettiğimiz üç boyutlu yazıcı için çizmiş olduğumuz enjektör ve motor bağlantı aparatlarının baskılarında sorunlar yaşanmıştır. Çalışmamız için satın aldığımız yazıcının firması tarafından yapılan kalibrasyon sayesinde istediğimiz çıktılar alınmıştır. Yaptığımız enjektör boyutlarına göre baskı çalışmalarında 50 cc ve 20 cc enjektörlerde akıtmalar



sırasında kontrolsüz akıtmalar ve akıtma sırasında patlamalı akışlar gözlemlenmiştir. Düzgün akış 5 cc lik ince enjektörde sağlanmıştır. Bu hacmi 5 cc olan enjektörde yapılan çalışmada viskozite yoğunluğu arttığında tıkanmalar gözlemlenmiştir. Farklı viskoziteler de kontrollü patlamasız akış yapılabilmesi, çoklu bileşen baskısı için homojen baskı sistemli enjektör çalışmalarının yapılması gerekliliği tespit edilmiştir.



Şekil 3.6: Üç farklı enjektör görseli, baskı sırasında patlamalı akış ve enjektör tıkanması görselleri

3.3. Mekanik Aşamaların Hazırlanması

Montaj süreçlerinde kolaylık sağlaması için yazıcı gövdesinin oluşturulmasında özel ölçülerde kesilmiş alüminyum kare profiller kullanılmıştır. Daha önce hazır yazıcı üzerindeki revizyon çalışmamızda Z eksenini kaldırmada Nema 17(0.47Nm) motorunun yetersiz kaldığını tespit edilmesi sebebiyle, çalışmada daha yüksek itki gücüne sahip Nema 23(2.2Nm) motoru kullanılmıştır.

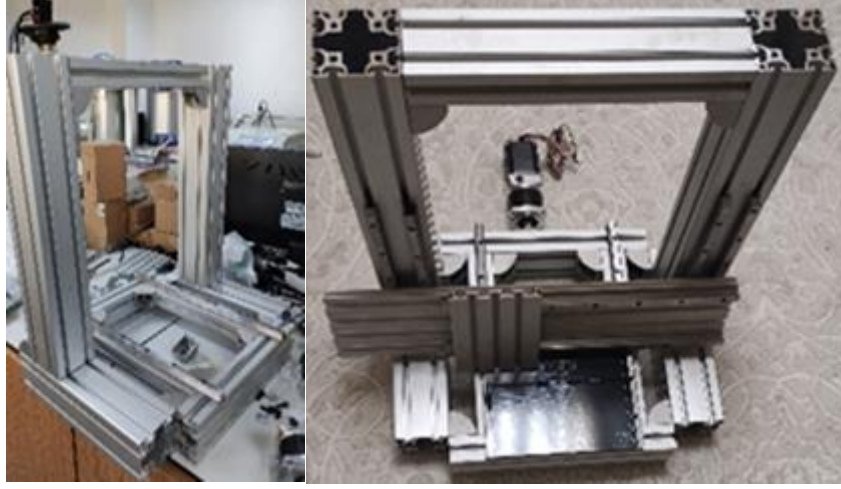
Aynı zorlanma durumu hazır üç boyutlu yazıcı revizyonundaki paslanmaz milleri ve motor redüktörlerimizin kaplin bağlantı noktalarında da gözlenmiştir.



Şekil 3.7: Üç boyutlu yazıcıyı oluşturan profiller ve bağlantı bileşenleri görseli

Enjektörlü viskozite baskısının özel tasarım bir sistem olması gerekliliği, yapılacak çalışma ve araştırmalarla daha etkin baskı yöntemi uyarlanması gerektiğini düşünülmüştür. UV kürmeli baskı için UV bileşen katkılı bir karışım ile baskı yerine Sung Hoon [51] ve diğer üniversitelerin çalışmaları incelenerek (etkin akışkanlık, iletkenlik ve kütleme durumları) baskı süreçlerinde kullandıkları N_2H_4 (Hidrazin), Sb_2Te_3 (Antimony telluride), sıvı lehim, ChaM (Chalcogenidometallate), sıvı gümüş, sıvı nikel veya graphite gibi bileşenler ile akışkanlık ve kütleme testleri yapılmıştır.

Yapılan incelemelerde viskozite baskılı ve aynı anda gaz eklemeli çalışmaların uygulanmadığı gözlemlenmiştir. Bu duruma ek olarak enjektör baskı testlerimizde viskozite materyallerin akışkanlıkların kontrolünün kolay olmadığı görülmüştür. Yazıcı sistemine gaz (Azot gazı) eklenmesiyle ilgili uygulamalar yapılmıştır. Akışkan malzemeye gaz eklemenin, viskozite ve genleşme oranlarının farklılığı sebebiyle kontrollü baskıyı zorlaştırdığı tespit edilmiştir. Yazıcının bütün bileşenleri (sensörler, kamera ve GPU kartı gibi) ve gerekli aparatları hazırlanarak, gövde üzerine monte edilmiştir, motor kontrol süreçleri ve hassasiyet ayarları yapılmış ve cihaz ön baskı testlerine hazır hale getirilmiştir.

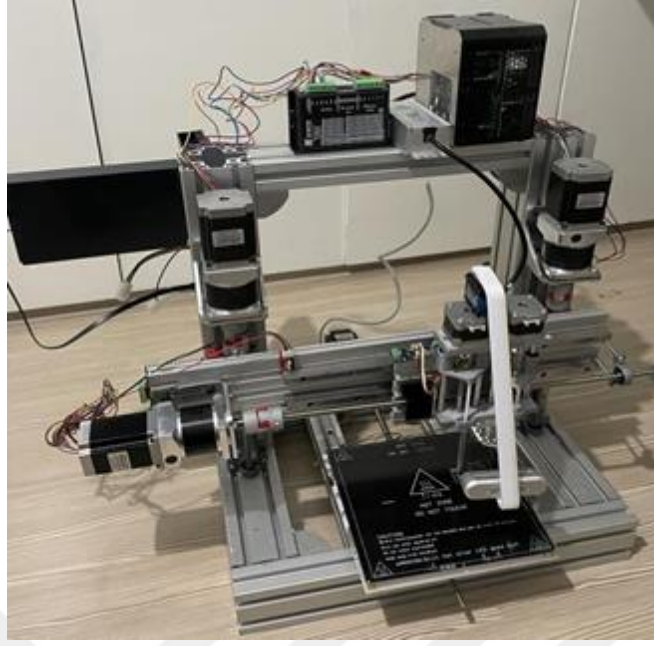


Şekil 3.8: Yazıcımızın gövdesi birleşmiş görseli

Tasarımımızda baskı hassasiyetin yüksek olması için bütün eksenlerde paralel çift ray yapısı kullanılmıştır. Bağlantılar alüminyum profillerin kanalları içerisine oturan vidalı somunlar ile gerçekleştirilmiştir. Bu vidalı somunlar sayesinde olası kasılma ve zorlanmalarda vidalar gevşetilerek tekrar hizalamalar ve kazılmaların kolaylıkla düzeltilmelerine imkan sağlanmıştır. Gövde üzeri elektronik sensör ve diğer donanımların montajlarını gövde üzerine açılan vida delikleri üzerinden sağlanmıştır.

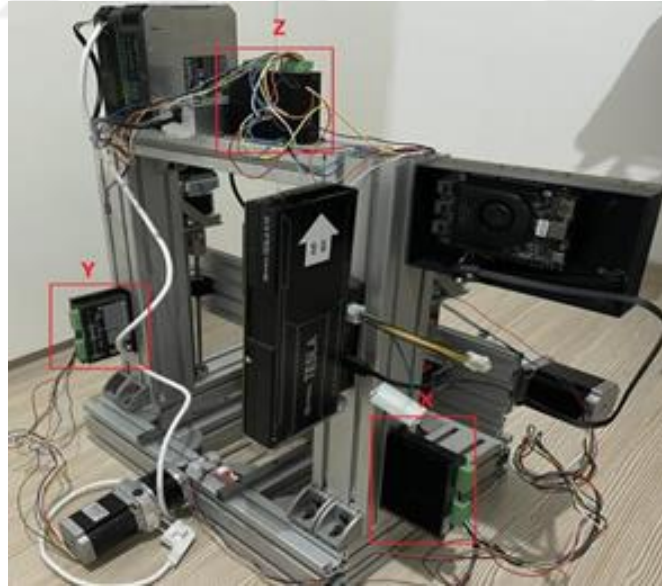
3.4. Elektronik Aksamaların Eklenmesi

Tez çalışmamızın hedeflerinden birisi olan karışım oran yönetimli baskı için vida itkili sistemle birlikte her bir baskı bileşeni enjektör benzeri bir yapıyla oranlı karışımla karıştırarak baskı yapmasıdır. Bu ihtiyacı karşılamak için hazır çözümler araştırılmıştır. Hedefimizin aksine hazır çözümler daha çok büyük ölçekli, kalın baskı yapmak ve tek tip materyal baskısı yapmak için tasarlanmıştır. Mevcut çalışma yapılırken sistemimizin taslak görüntüsü ortaya çıkmıştır. Üzerinde daha stabil yapılar eklenerek ve yeni kablo bağlantıları oluşturularak, çeşitli revizyonlar yapılmıştır.



Şekil 3.9: Yazıcı durum görseli

Şekil-3.9’de gösterilen yapıda baskı yapacak kısma geçici olarak enjektörlü baskı yapısı entegre edilmiştir. Yazıcıda motor sürücüler yerlerine entegre edilmiştir.



Şekil 3.10: Motor sürücülerin konumları

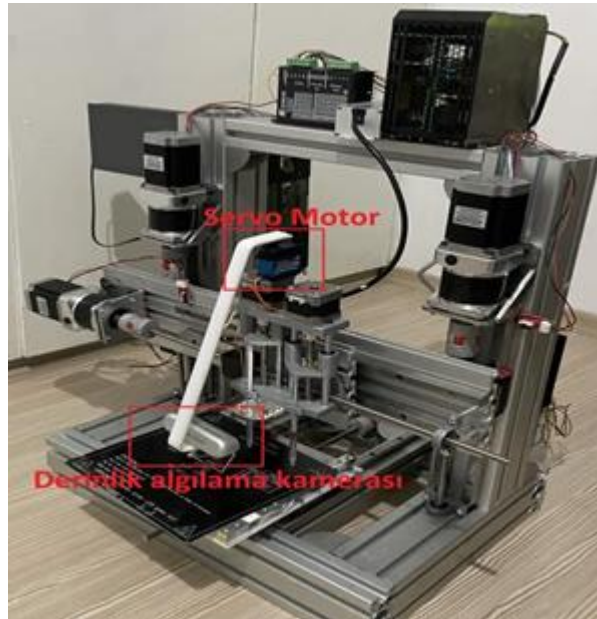
Şekil-3.10’de de görüldüğü gibi sürücülerin konumları hareketli bileşenlere çarpmayacak bir biçimde konumlandırılmıştır. Üç eksen hareketlerinde referans başlangıç noktaları belirlemeye yardımcı olması için sıfırlama anahtarları konulmuştur (Şekil-3.11).



Şekil 3.11: Sıfırlama anahtarlarının bulunduğu konumlar.

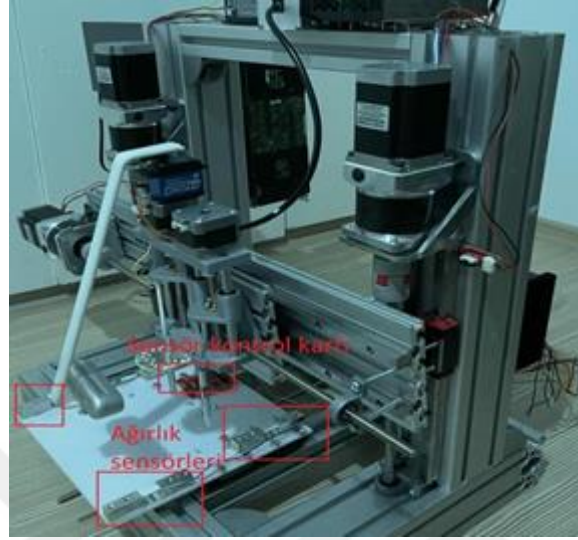
Baskı sürecinde yeni materyaller ile farklı akışkanlık değerleri olacağı için, geri besleme amaçlı derinlik kamerası servo motor üzerine monte edilmiştir. Baskı aşamasında derinlik algılama kamerasından gelen geri besleme bilgilerine göre motor hızları kontrol edilerek en az bozulmayla baskı gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

Kamerayı tutan servo motor yardımıyla kameranın farklı açılardan baskı bölgesini daha detaylı görmesi sağlanmıştır.



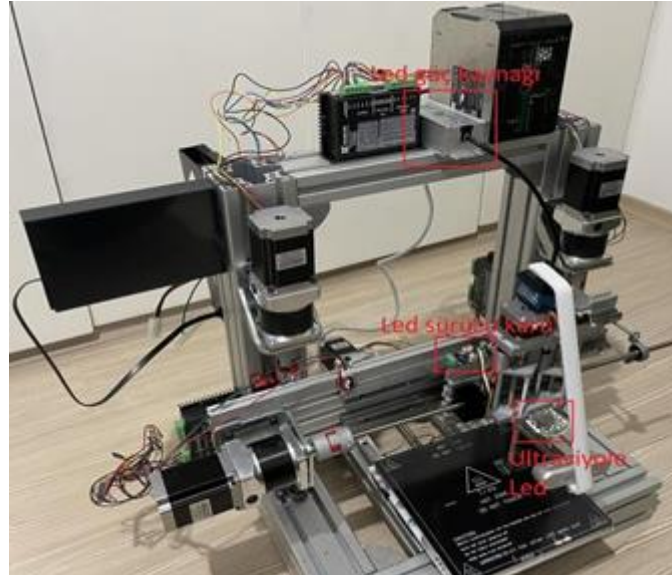
Şekil 3.12: Kamera bağlantı yapısı

Kameraya ek olarak, baskı yapılan alanın alt kısmında ağırlık algılama sensörleri yerleştirilmiştir. Bu sensörler yardımıyla ihtiyaç oranında akıtmanın yapılması hedeflenmiştir. (Şekil-3.13).



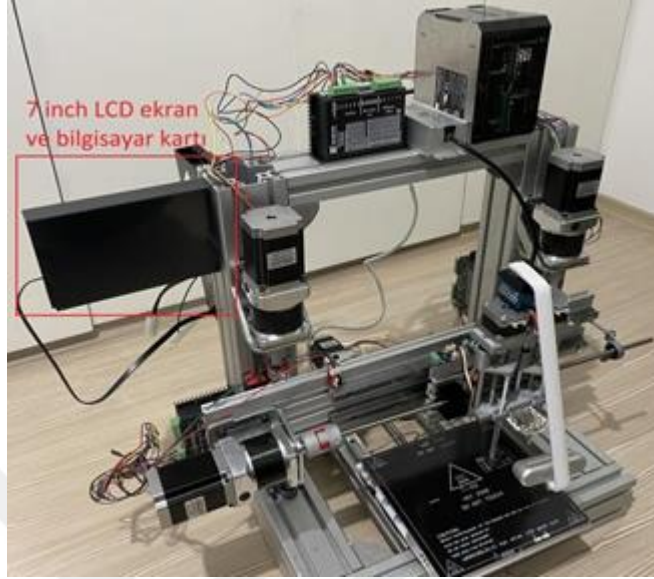
Şekil 3.13: Ağırlık sensörleri

Bunlar ile birlikte baskı sonrası baskı alanın üzerinden geçerek baskının ısıtarak katılaşmasını sağlayacak ultraviyole led lamba sisteme entegre edilmiştir (Şekil-3.14).



Şekil 3.14: Ultraviyole Led bileşenleri

Sistemin yönetimi özel Windows işletim sistemi ile çalışan bir kart ile gerçekleştirilmiştir. Kullanıcı erişim kolaylığı sağlaması için geniş ekran LCD eklenmiştir (Şekil-3.15).



Şekil 3.15: Kontrol ekranı ve kontrol kartının konumları

Sistemin kamera üzerinden gelen görüntüyü işlemesini sağlayabilmek için işletim sistemli kontrol kartına ek olarak, görüntü işleme sürecinde önem içeren, projemiz için cuda çekirdek değeri yeterli olan grafik kartı eklenmiştir.



Şekil 3.16: Grafik işlemci kartı

Sistemin bütün ihtiyacı olacak enerjiyi karşılamak için 24V DC 20A'lık bir endüstriyel güç kaynağı eklenmiştir. DC 12V gerilim ihtiyacı için DC den DC dönüştürücü kullanılmıştır.

3.4. Baskı Denemeleri

Y ekseninde zemin tablası x eksenine paralelliği bozması nedeni ile bu kısımda bir revizyona gidilmiş sisteme ağırlık sensörleri eklenmemiştir. Motorların güçlerinin yeterli olması ve adım hesaplarının kolay olması adına sistemden motor redüktörlerini çıkarılmıştır. Buna karşın hareketler sırasında bağlantı noktalarındaki gevşemelerden kaynaklı ray hatları üzerinde kasılmalar giderilmiştir. Viskozitesi yüksek (yoğun) materyallerde düzgün baskı gerçekleştirmesi, üzerine çalışmalara ağırlık verilmiştir.

MKS 1.4 üç boyutlu yazıcı kontrol kartı yerine, direk olarak LattePanda kartı üzerinden sistemin bütünü kontrolü hedeflenmiştir. Çalışma aralığı x eksen için 20 cm, y eksen için 20 cm ve z eksen için 6 cm seçilmiştir. İlk denemeler viskozitesi, akışkan yarı iletken malzemelere nispeten benzer olabilecek sıva alçısı kullanılmıştır. Sıva alçısı renklendirici ile boyanarak baskı çalışması yapılmıştır.



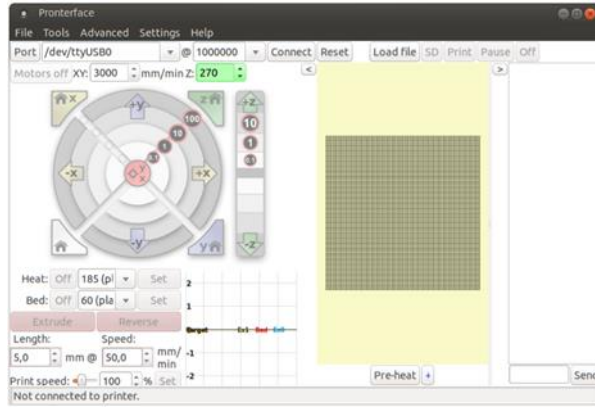
Şekil 3.17: Baskı karışımları

Kullanılan enjektör temelli ekstrüzyon yönteminde viskozitesi yoğun materyallerin basılamadığı görülmüştür. Yoğun viskoziteli baskılarda baskı iğnesinin tıkanıp gözlemlenmiştir. Patlamasız baskı gerçekleştirilebilmesi için sisteme en ince enjektör sistemi monte edilmiştir.



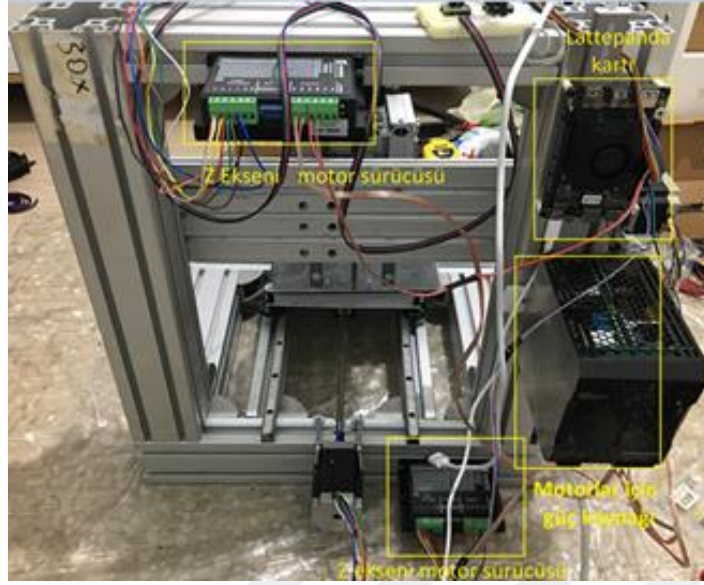
Şekil 3.18: Enjektör görselleri

Baskı denemelerinde teknik çizim uygulaması (Siemens NX) üzerinden oluşturulan çizimler “stl” dosyası haline çevrilerek, “Pronterface” yazıcı kontrol uygulaması kullanılarak, Lattepanada kart üzerinden direk olarak çalıştırılıp baskı alınmıştır.



Şekil 3.19: Pronterface kontrol uygulaması ara yüz görseli [56]

Pronterface uygulamasının ara yüzü üzerinden adım hızı ayarlanarak ve eksenler seçilerek manuel olarak kontrol sağlanmıştır. Hareket esnasında yaşanan kablo gerilmeleri sebebiyle sürücü ve motor bağlantılarının en etkin düzeyde olmaları için yazıcı üzerindeki yerleri, Lattepanada kartın ve motorlar için kullanılan güç kaynağının yerleri değiştirilmiştir.



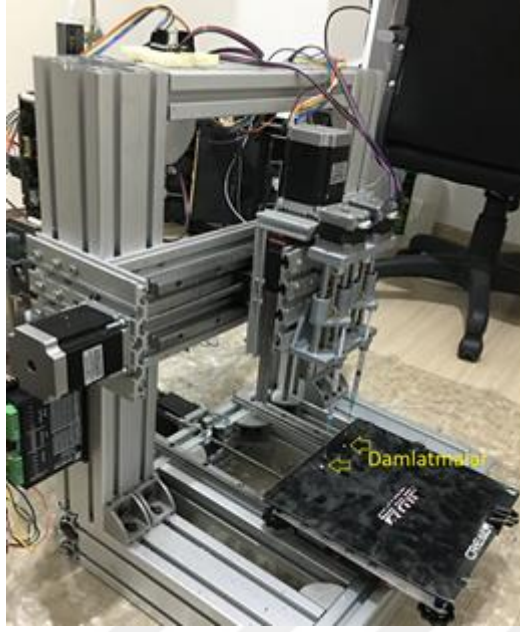
Şekil 3.20: Ekipman yerleşimi görseli.

Baskı çalışmasında, sıralı olarak iki farklı bileşen TEJ modülerini temsilen N ve P hücreleri referans alınarak kırmızı alçı ve mavi alçı karışımları paralel ve aralıklı bir şekilde basılmıştır. İkinci durumda paralel baskı son durumda ise arka arkaya baskılar yapılmıştır. Şekil-3.21 bu baskı sırlamasını yansıtmaktadır.



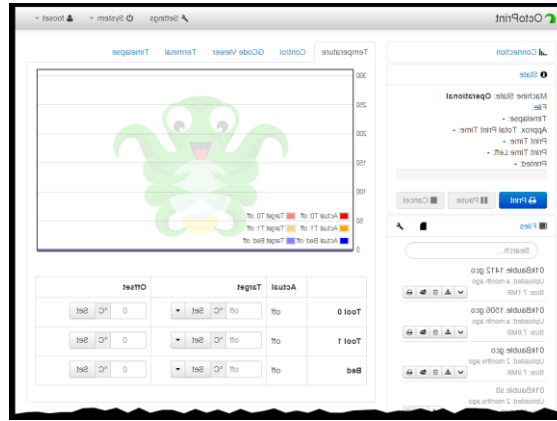
Şekil 3.21: Baskı denemesi görseli

Şekil-3.21 de görüldüğü üzere akıtma ucunun küçük olması ve alçı yapısından kaynaklı olarak akıtma ucunda kurumalar meydana gelmiş bu nedenle öbek baskı yapısında çıktı oluşmuştur. Bu sorun yazılım ile akıtma tamamlandıktan sonra küçük adımlar ile geri çektilme yapılarak çözülmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.22: Bekleme konumunda kaçırma görseli

İlk baskılarımızda kontrol yönetim uygulaması olarak OctoPrint uygulaması[CX] kullanılmıştır. Bu uygulama ile eksenel hareket adımlarının sayısı, akıtma hızı gibi başlangıç değerlerinin yönetimlerinin kontrolü sağlanmıştır.

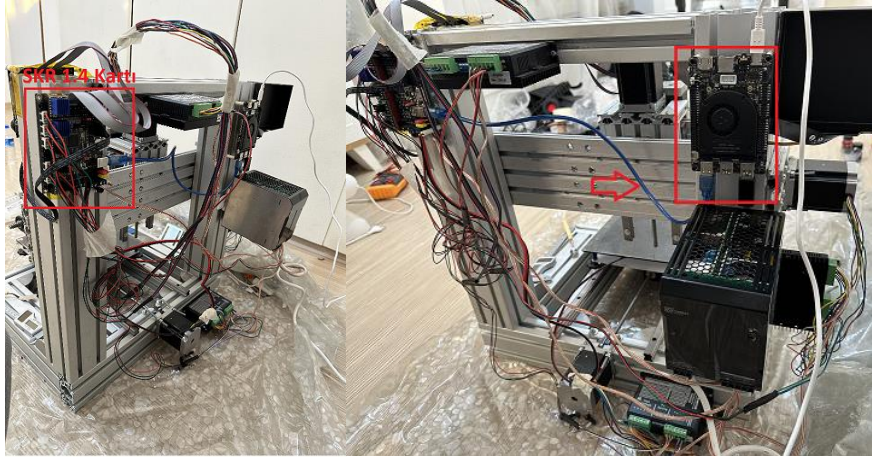


Şekil 3.23: OctoPrint uygulaması görseli[45]

Baskının zeminde kuruması ve zemine yapışması sebebi ile zeminden ayrılabilen ısıtılmış porselene baskı yapılmasının uygun olacağı tespit edilmiştir.

3.5. Yazılım Çalışmaları

Latte panda SBC (Tek Kart Bilgisayar) üzerinde bulunan leonardo ara yüzü üzerinden motorların etkin bir biçimde kontrol edilemediği gözlenmiş, hareket adımlarında kaçırımlar olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple önceki çalışmada kullanılan leonardo ara yüzü üzerinden doğrudan motorların sürüldüğü bir yapıdan vazgeçilmiştir. Bunun yerine Latte panda kartının USB arayüzü üzerinden BTT SKR V1.4 kartı kontrol edilerek daha etkin bir motor yönetimi sağlanmıştır. İlk tasarımda en az ekipman ile, yani Latte panda kartının Leonarda arayüzü üzerinden motorların kontrolü planlanmıştır. Latte Panda kartının üzerinde monteli gelen Leonarda ara yüzüne SKR V1.4 kartı eklenmiştir. Bunun nedeni bu karta USB ara yüzü üzerinden kolayca bağlanabilmesi, enjektörlerin iniş ve kalkışını sağlayan motorların (Z eksen motorları) sürücülerinin leonardo ara yüzüne harici platform kullanılarak takılmak zorunda olması ve bu kartta bulunan işlemcinin Leonardo board üzerinde bulunan işlemciden daha kapasiteli olmasıdır. Latte Panda kartının hatalı çalışması sebebiyle yazıcı yapısından çıkarılmıştır. Ayrıca motorların yazıcı kontrol kartı üzerinden TMC2209 sürücüsüyle 2.5A değerlerine kadar çıkabildiği ve bu değerin motorları kontrol için yeterli olması nedeniyle sisteme ek bir yük getirmemesi için motorlarımızı kontrolünü yapan DM556 (5.6A) adım motor kontrol sürücüsü de sistemden çıkarılmıştır.



Şekil 3.24: SKR 1.4 kartının gövde üzerine yerleşimi ve LattePanda kartıyla bağlanmasının görseli.

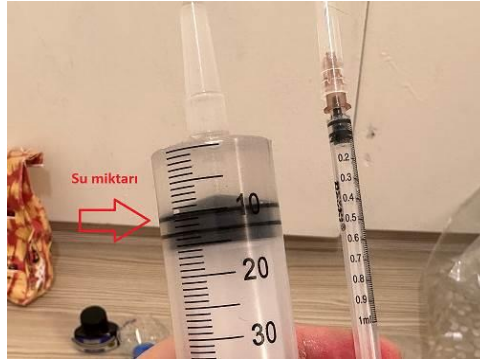
Çalışmada kontrollü akıtma için kullanılan diyabet enjektörlerinin içine konulan karışımların akışkanlığının düşük olması durumunda, enjektör iğnesinin içinden düzenli akmayacağı ve

basınç altında iğnenin yuvasından çıkma olasılığı bulunması nedeniyle bu enjektör tipinden vazgeçilmiştir.



Şekil 3.25: Düşük akışkan ile akıtma sırasında yaşanan iğnenin enjektör başından çıkması durumunun görseli.

Ön çalışmalarında gerçek materyal yerine alçı, iletken akışkan olarak su kullanılmıştır. Asıl hedefimiz olan TEJ materyallerini örneklemek olduğundan en uygun akışkan form için farklı enjektörler ile de testler yapılmıştır. Bunun için akışkan (su) oranını büyük enjektör ile ölçülmüş, ilk olarak 10 ml oranı alınmıştır. Yine ölçülü kap ile aynı hacimde (10 ml) olacak biçimde alçı oranını ayarlayarak karışımlar hazırlanmıştır.



Şekil 3.26: Dozajlamada su miktarının ayarlanmasının görseli.

Baskı için kullanılan şırıngaların hacimlerinin 10 ml olması sebebi ile dozajlama için 10 ml hacim referans alınmıştır.



Şekil 3.27: Dozajlamada alçı oranının ayarlanmasının görseli.

Alçı oranı 10 ml sabit tutularak, su oranı 10 ml, 9 ml, 7 ml, 6 ml ve 5 ml olarak beş farklı yoğunlukta karışımlar hazırlanmıştır.



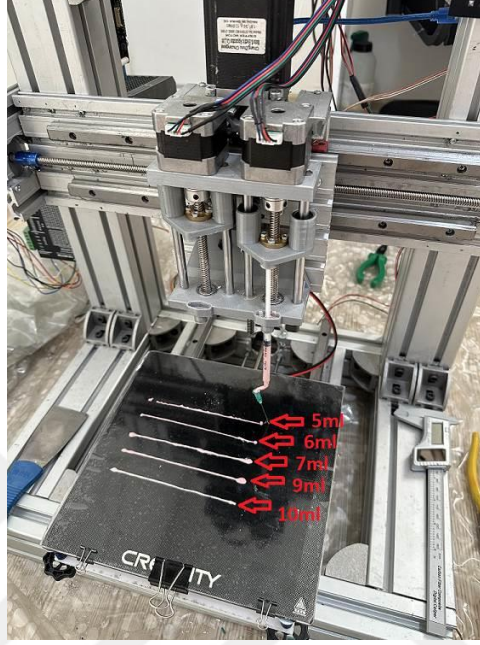
Şekil 3.28: Farklı su yoğunluklarına sahip karışımların görseli.

Gerçek materyallerden farklı olarak boya renginin akışkanlığa bir etkisi olmadığı düşünülerek ilk testler için tek renk karışım hazırlanmıştır. Dolumlar yapılırken hazırlanan materyaller basınç ile basılacağı için enjektör yardımıyla diğer enjektörün içine sıkılmak yordamıyla hava olmadan doldurulmuştur.



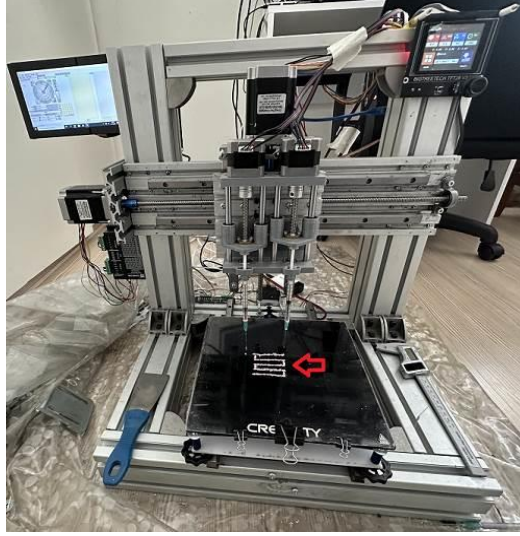
Şekil 3.29: Örneklerin dolumunun görseli.

Dolumlar sırasında yapılan gözlemlerde su oranı en yüksek (yoğunluğu az) olan karışımda minik hava kabarcıkları (köpüklenme) görülmüştür. Bu hedeflenen TEJ baskısı için istenmeyen bir durumdur. Materyallerin içerisinde oluşacak hava boşlukları iletkenliği düşürecek, çıktısı alınan TEJ lerin performansını da olumsuz etkileyeceği bilinmektedir.



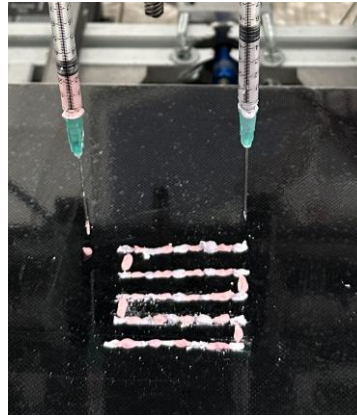
Şekil 3.30: Örneklerin basım görselleri.

Baskı sırasında 10 ml olan örneğin yeterli yoğunlukta olmadığı ve baskısının kolay olduğu gözlemlenmiştir. En yoğun olan örnek (5ml lik örnek) iğneyi tıkadığı için baskı bitiminde enjektörün iğnesi yuvasından çıkarılmıştır. Bu sonuç ihtiyacımıza en yakın olan 6ml lik karışımın başlangıç çalışmalarında kullanılmasının uygun olacağını göstermiştir. Ayrıca bu sonuç yoğunluk artıka patlamalı boşalma, yani düzenli akışın mevcut enjektör yapısında yapılmasının mümkün olmayacağını göstermiştir. Bu yapı seçilirken, medikal yazıcılarda kullanılması, diyabet enjektörlerinin ekonomik olması, kolay temin edilebilmesi, ince olması sebebiyle diğer enjektör boylarına göre daha kontrollü akışının gerçekleştirilebildiği için tercih edilmiştir. En etkin baskının 6 ml ile sağlanacağını tespitinin ardından diğer bileşeni temsilen mavi boyalı 6 ml karışım hazırlanarak örnek bir TEJ baskısı yapılmıştır.



Şekil 3.31: Örnek TEJ baskı görseli uzak görünümü.

Baskı sırasında yoğunluk ve düzenli akışın olmaması (aralıklı akış) sebebiyle patlamalı akış olması ve yeterli düzeyde homojen karışım olmadığı için karışımda hava kabarcıklarının bulunması ve etkin bir çıktı alınamamıştır.

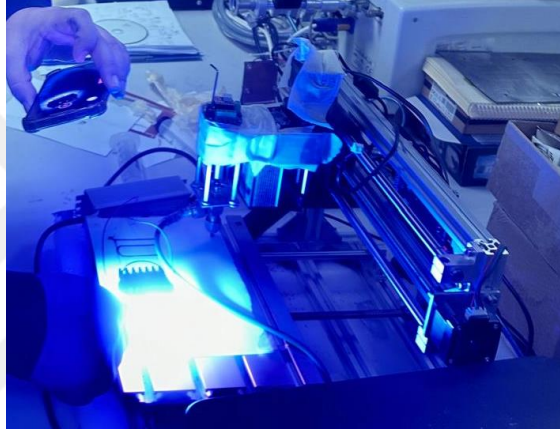


Şekil 3.32: Örnek TEJ baskı görseli yakın görünümü.

Bu baskılar sonuç olarak, yüksek verimli bir TEJ elde edebilmek için, baskı içerisinde akışı sağlayacak iletken akışkanın karışımda düşük oranlarda eklenilmesinin gerektiğini, enjektörlü baskı yöntemine alternatif doğrusal akışı sağlayacak bir baskı yöntemi (Enjektör yapısının revizyonu) ve hedeflerimizden olan baskı esnasında farklı materyal karışımları hedefinin yeniden gözden geçirilmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

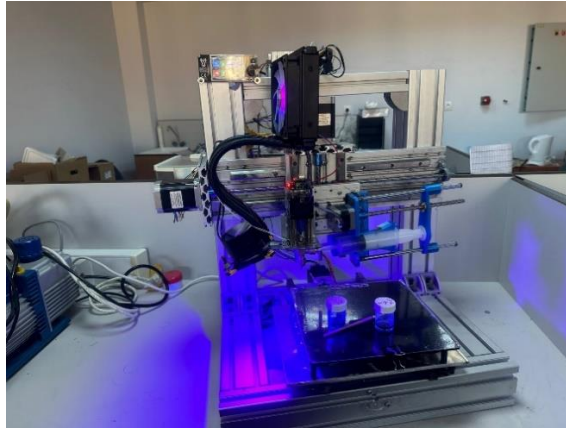
3.6. Baskı Esnasında Sinterleme

Yapılan baskı çalışmaları sonrası enjektör ile basma tekniği viskozitenin düşük olduğu baskı yöntemlerinde etkin olduğu ancak geniş hacimli ve düşük viskoziteli malzemeler (TE malzemeler) için uygun olmadığı görülmüştür. Bu sebeple çalışmamızda vidalı itkili baskı sistemine geçiş yapılmıştır. Vidalı baskı sisteminde vida dönüş hızı ile istenilen oranlarda akıtma sağlanabilmektedir. Ayrıca vidalı baskı ile çok yoğun ve yüksek viskoziteli materyaller basılabildiği yine çalışmamızla ortaya konulmuştur. Sisteme UV lamba dahil edilip itkili vida sistemi ile malzeme baskısı yapılmış UV'nin baskının katılma hızına katkıda bulunduğu gözlemlenmiştir.



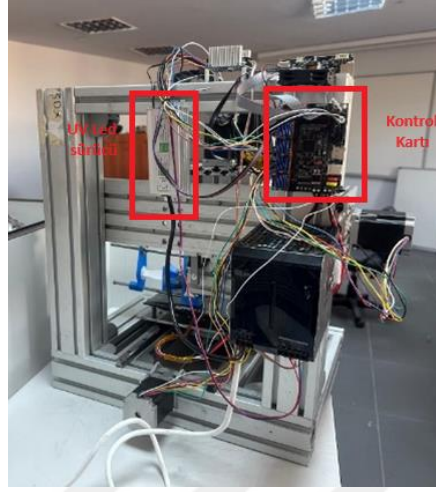
Şekil 3.33: Baskı kafası entegrasyon testlerimiz

Çalışmalarımızda UV lambanın kürleme sırasında hızlı bir biçimde ısındığı bu nedenle de soğutulması ihtiyacı olduğu görülmüştür. Bu kapsamda yazıcıımıza sıvı soğutma sistemi entegre edilmiştir.



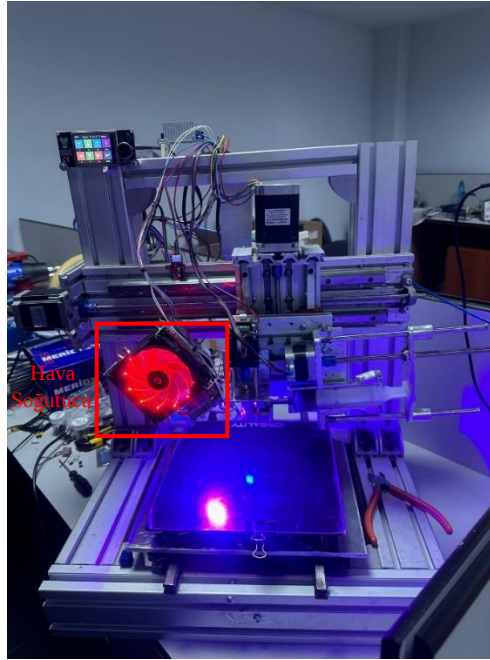
Şekil 3.34: UV kürleme için sıvı soğutuculu çözümü.

UV lambamız için sistemimize akım kontrollü bir güç kaynağı eklenilmiştir. DM556 adım motor sürücülerinin sistemden çıkarılmasıyla yazıcımız daha kompakt hale gelmiştir.



Şekil 3.35: Kontrol ekipmanlarının yerleşimi

Çalışmalarımızda yazıcımız çalışırken sıvı soğutma sisteminin hortum yapısını Z ekseninde motorumuza ilave yük getirdiğini ve sistemimizi zorladığı görülmüştür. Bu nedenle UV lambanın soğutma işlemi UV lambanın üzerine hava soğurma sisteminin eklenmesi ile çözülmüştür.



Şekil 3.36: UV lambaya hava soğutuculu sistemin entegrasyonu

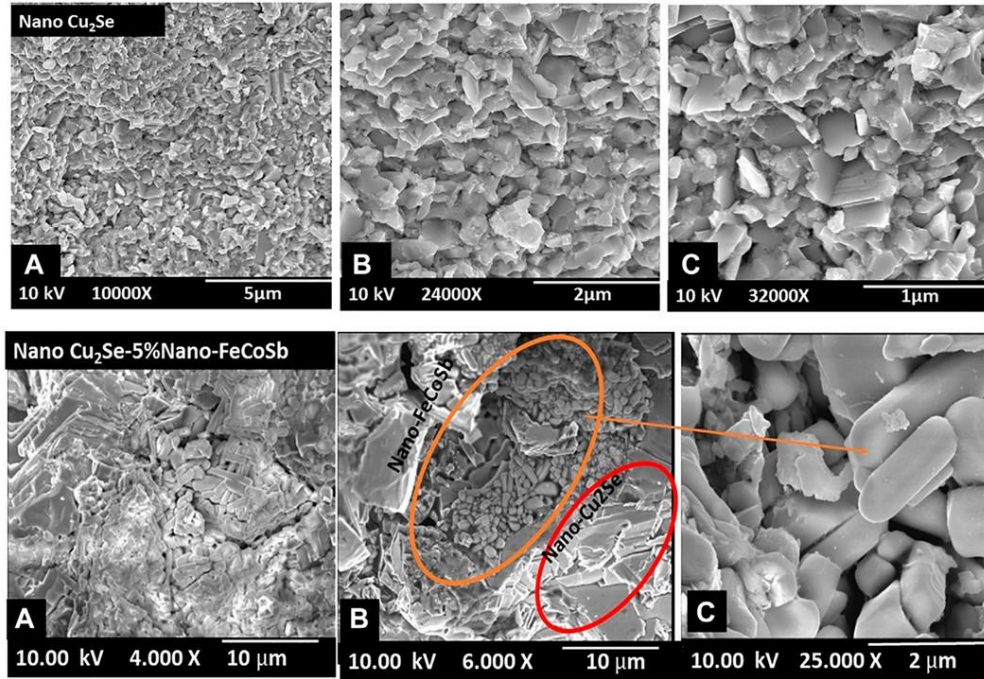
Yazıcı ile bilgisayarın seri ara yüzü üzerinden gönderilen çizimler basılabilmektedir. Ayrıca yazıcının ekranının üzerinde bulunan USB ve SD kart yuvaları üzerinden de çizimler doğrudan yazıcıyla basılabilmektedir. Verimliliği hedeflenen birçok akademik çalışmadan farklı olarak ilk denememiz kelebek deseni basılarak gerçekleştirilmiştir. Bulgular kısmında baskılar ve analiz sonuçlarına yer verilmiştir.



4. BULGULAR

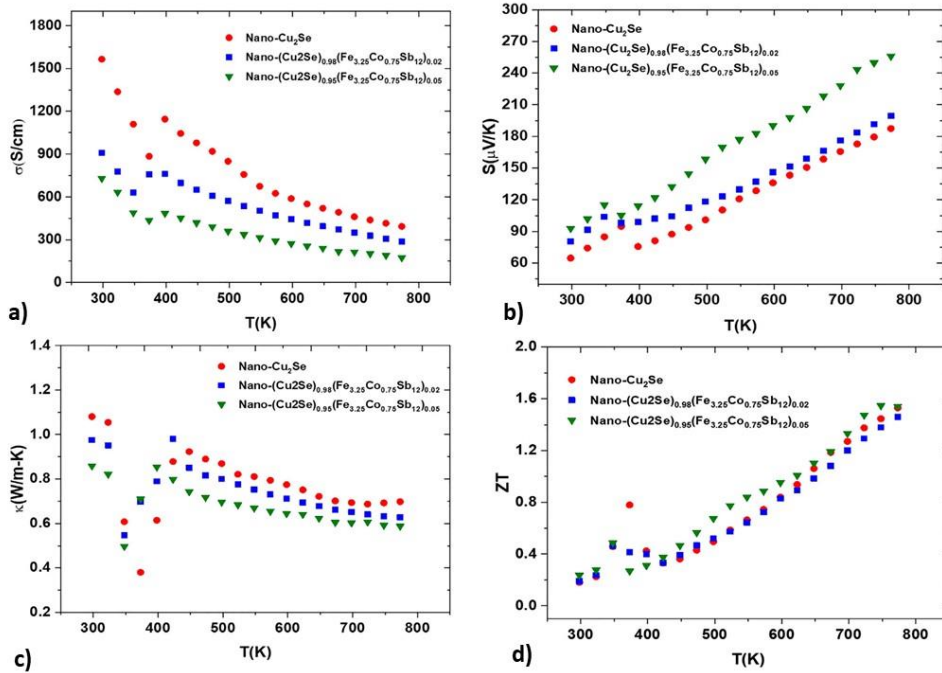
4.1. Sentezlenen Malzemelerin Yapısal ve Transport Özellikleri

Tez kapsamında 3D yazıcı ile basılan TE ve TEJ den önce nano Cu_2Se esaslı TE bileşikler klasik yöntem ile (mikro dalga destekli kimyasal yöntem + mekanik alaşımlama) ile hazırlanılmış ve yapısal özellikleri ile transport özellikleri incelenmiştir. Nano FeCoSb katkılı Cu_2Se bileşiğine ait SEM görüntüleri aşağıda Şekil-4.1 de verilmiştir.



Şekil 4.1: Saf katkısız nano Cu_2Se ve %5 nano FeCoSb katkılı bileşiklerin SEM görselleri.

Sentezlenen bileşiklerin SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere nano Cu_2Se katmanlı ve polikristalli bir yapıya sahiptir. %5 oranında FeCoSb nin eklendiği örnek incelendiğinde ise FeCoSb nin nano rod yapısında olduğu ve Cu_2Se içerisinde lokal olarak kümelenmediği homojen bir dağılım göstermediği görülmektedir. Malzemelerin mikro yapısının transport özellikleri üzerine etkisi ise Şekil-4.2 de verilen grafiklerde görülmektedir.



Şekil 4.2 : nano FeCoSb katkılı Cu₂Se bileşiklerinin sıcaklığa bağlı transport dataları a) elektriksel iletkenlik, b) Seebeck katsayısı, c) termal iletkenlik ve d) zT değeri

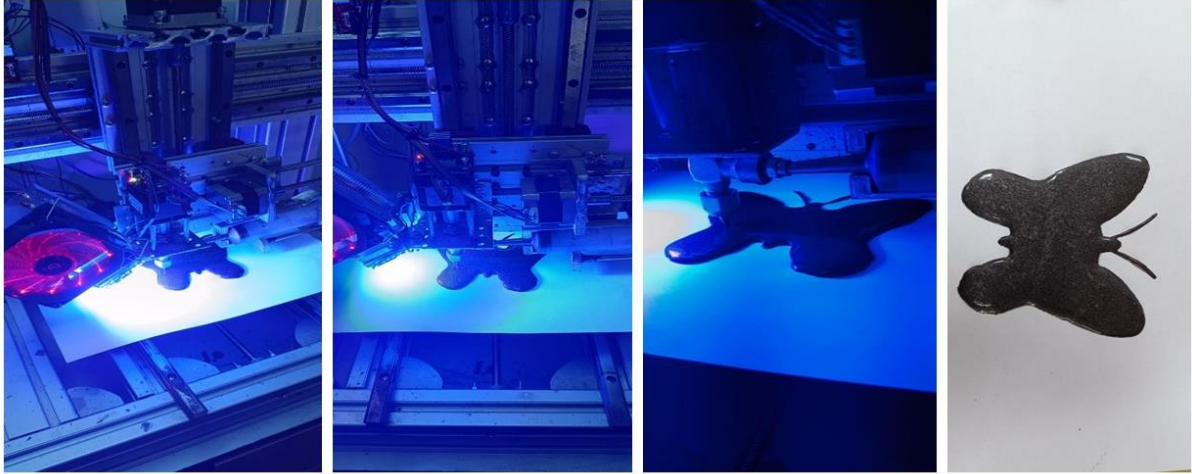
Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değerleri incelendiğinde tüm örneklerde elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Bu durum sentezlenmiş örneklerin yüksek katkılı yarı iletken davranış gösterdiğini yansıtmaktadır. Ayrıca FeCoSb katkısına bağlı olarak elektriksel iletkenliğin azaldığı görülmektedir. FeCoSb nin oluşturduğu nano fazların sınırlarından yüklü taşıyıcıların saçılmasından kaynaklı olarak elektriksel iletkenliğin azaldığı düşünülmektedir. Sıcaklığa bağlı Seebeck katsayısının değişimi incelendiğinde ise Seebeck katsayısının işareti tüm sıcaklıklarda pozitif olduğu görülmektedir. Bu da tüm örneklerde deşiklerin (holes) esas taşıyıcı olduğunu göstermektedir. Elektriksel iletkenlik ile Seebeck katsayısı genellikle ters özellik gösterme eğilimindedir. Yani elektriksel iletkenlik arttıkça zaman Seebeck katsayısı düşmektedir. Şekil-4.2 b' de görüldüğü üzere nano FeCoSb katkısı Seebeck katsayısını arttırmaktadır. Termal iletkenlik tüm örneklerde sıcaklıkla azalmaktadır. Isı taşıyan fononların elektron ve kusur sınırları ile çarpışmasından dolayı termal iletkenliğin sıcaklıkla azalması beklenen durumdur. FeCoSb katkısı ile termal iletkenliğin azalması ise özellikle FeCoSb nin oluşturduğu nano yapı sınırlarından yüklü taşıyıcıların saçılmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Diğer bir deyişle FeCoSb nano fazların oluşturduğu yüzey sınırlarından ısı taşıyan fononların güçlü saçılmalarından kaynaklı olarak fononlar daha fazla ilerleyememektedir. Böylece termal iletkenlik azalmaktadır. ZT değerinin sıcaklıkla değişimi

incelendiğinde ise ZT değerinin sıcaklıkla lineer olarak arttığı ve 800 K ulaştığında 1.6 değerine ulaştığı görülmektedir. FeCoSb katkısının %5 olduğu bileşikte maksimum ZT değerinin elde edildiği görülmektedir. Bu durum FeCoSb katkısının termal iletkenlikte sebep olduğu düşüşten kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle, nano FeCoSb katkısı nano Cu_2Se bileşiğinde termoelektrik özellikleri daha da artırmıştır.

Termoelektrik malzemelerin klasik yöntemlerle sentezlenmesi kesilmesi ve sonrasında karakterize edilmesi süreçleri zaman ve maliyet açısından önemli dezavantajlar sunmaktadır. 3D yazıcı tekniği ile bu dezavantajlar önemli ölçüde giderilebilmektedir. Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen bir diğer husus ise TE malzemelerin akışkan formda kolayca modül haline getirilebileceği bir 3D yazıcı geliştirilmesidir. Bu yazıcı ile TEJ'lerin herhangi bir lehimleme sürecine ihtiyaç olmadan verimli kullanılabilir son ürün olarak üretilebileceği ortaya konulmuştur.

4.2. Geliştirilen Yazıcıdan Termoelektrik Malzeme Baskıları ve Analizleri

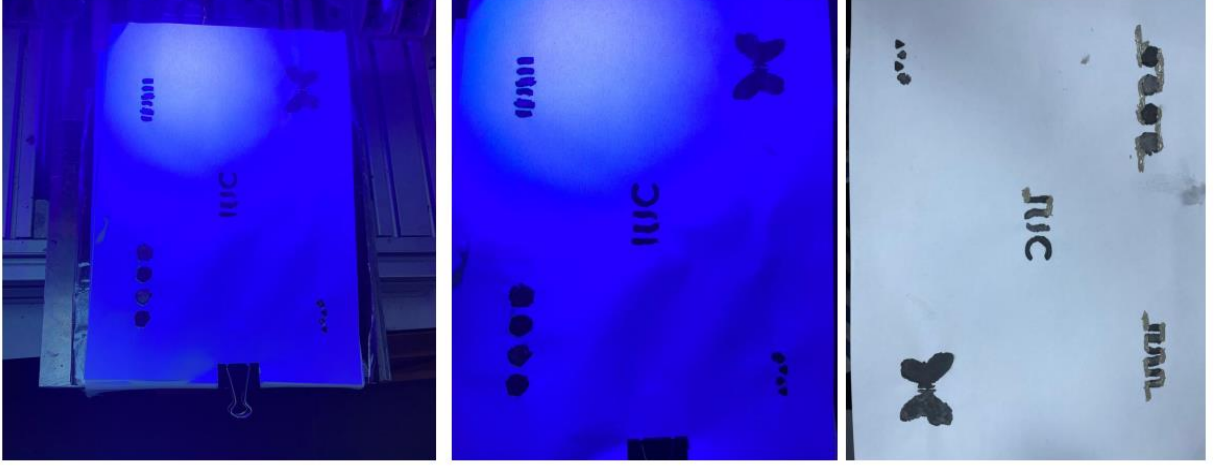
Geliştirilen yazıcıda ilk TE malzeme baskısı 8x8 cm boyutunda kelebek şeklinde (Şekil-4.3) malzeme olmuştur.



Şekil 4.3: Tez kapsamında geliştirilen 3D yazıcıdan elde edilen baskı.

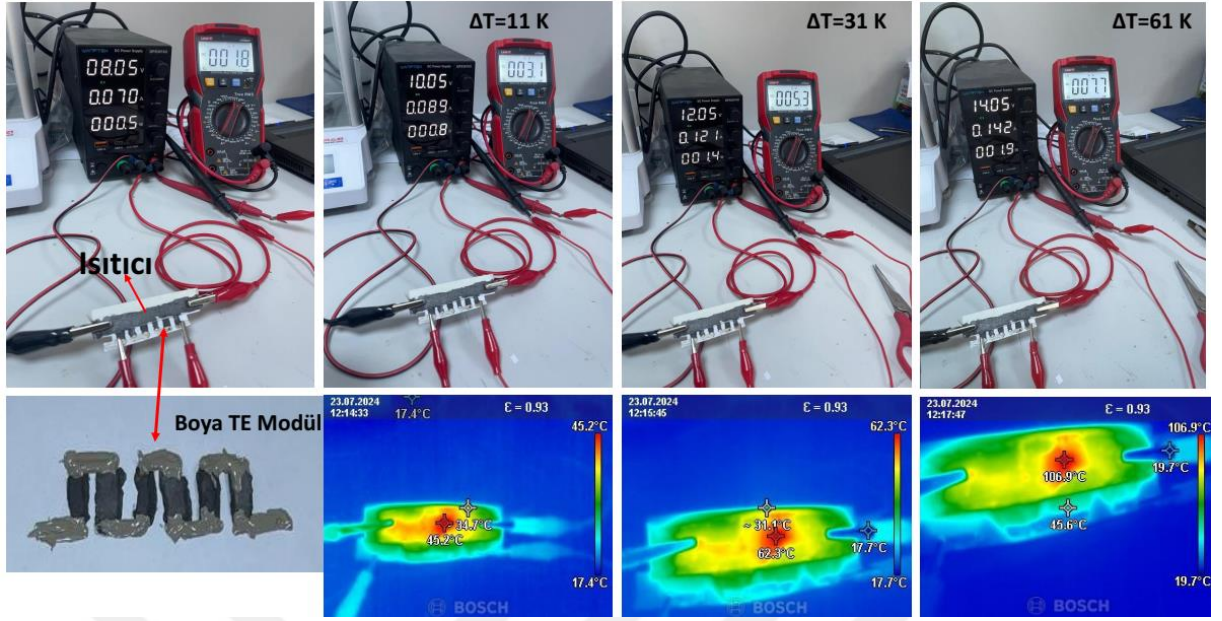
UV kürleme ile beraber malzemenin sinterlemeye ihtiyaç duyulmadan hızlı bir şekilde kuruduğu gözlenmiştir. Bu ilk deneme sonrasında farklı formlarda yeni TE malzeme baskılarına geçilmiştir. Bu baskılar sırasıyla Altıgen, logo (IUC), Art (kelebek), klasik (dikey çubuk formda) olmuştur. Tüm baskılar aynı A4 kağıt üzerine kaplanmış ve n ve p tipi

bacakların bağlantı terminalleri gümüş pasta ile yapılmıştır. Şekil-4.4 te bu baskılar verilmiştir.



Şekil 4.4: Farklı formlarda da TEJ lerin baskıları.

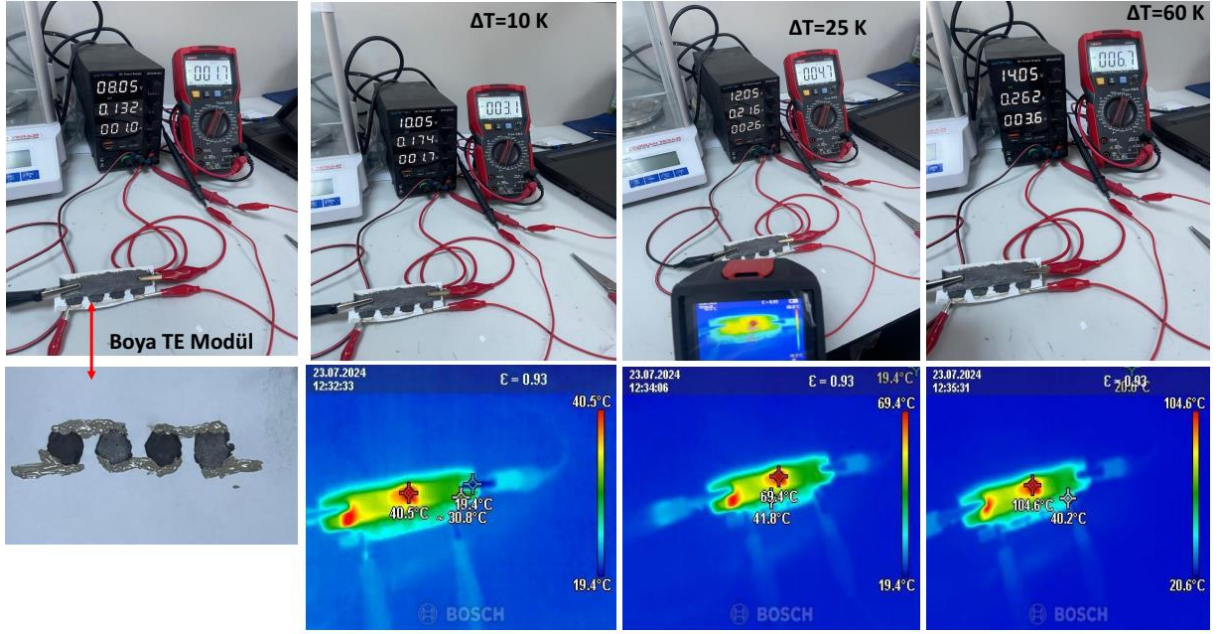
Gümüş pasta ile terminal bağlantıları yapıldıktan sonra her bir TEJ kurulan test sistemi ile ayrı ayrı ölçülmüştür. TEJ'ler sıcaklık farkını elektrik enerjisine dönüştüren cihazlar olduğundan 3D yazıcı ile basılan TEJ'lerin test edilmesi için şerit ısı kaynağı yapılmıştır. Şerit ısı kaynağı olarak tek tarafı yapışkanlı kağıt bant kullanılmıştır. Kağıt bantın yapışkanlı olmayan yüzeyine grafit kaplama yapılmış ve güç kaynağı aracılığıyla içinden akım geçirilerek ısıtma (joule heating) gerçekleştirilmiştir. Her bir TEJ için ayrı bir şerit ısıtıcı yapılmıştır. Modüllerin sıcak ve soğuk yüzeyleri arasındaki sıcaklık farkı Bosch marka termal kamera ile ölçülmüştür. Sıcaklık farkından ölçülen açık uç gerilimi ise multimetre ile ölçülmüştür. Farklı sıcaklık farkları için ölçülen açık uç gerilimlerinin daha sonra orjin plot programı ile grafikleri çizilmiştir. Şekil-4.5'te klasik (dikey bacaklı) modül test ve sonuçlarını yansıtmaktadır.



Şekil 4.5: Klasik (dikey bacaklı) modül test ve sonuçları.

Şerit ısıtıcının sıcaklığı güç kaynağından sağlanan enerji ile kontrol edilmiştir. Şerit ısıtıcı modülün dikey bacakların üst kısmına konumlandırılmış ve dikey pozisyonda sıcaklık farkı oluşturulmaya çalışılmıştır. Buna göre sırasıyla, klasik TEJ yapısı için 11, 31 ve 61 K sıcaklık farkı için açık uç gerilimleri tespit edilmiştir. Açık uç gerilimi sıcaklık farkı arttıkça arttığı en düşük 3.1 mV ($\Delta T=11$ K) en yüksek ise 7.7 mV olarak ($\Delta T=61$ K) olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklık farkına dair ölçülen gerilim değeri oldukça düşük kalmıştır. Bunun nedeni ısıtıcının termal kamera görüntülerinden de anlaşıldığı üzere modülün üst kısmını homojen ısıtmaması olabilir. Bunun yanı sıra şerit ısıtıcının modüle temas eden alt kısmının yapışkan yani polimerik yapıda olması bu nedenle önemli bir termal direnç oluşturarak termal kamerada görülen ısıtma değerlerinin çok altında modülü ısıtmasıdır. Diğer bir deyişle modüle yeterince ısıyın aktarılmaması da olabilir.

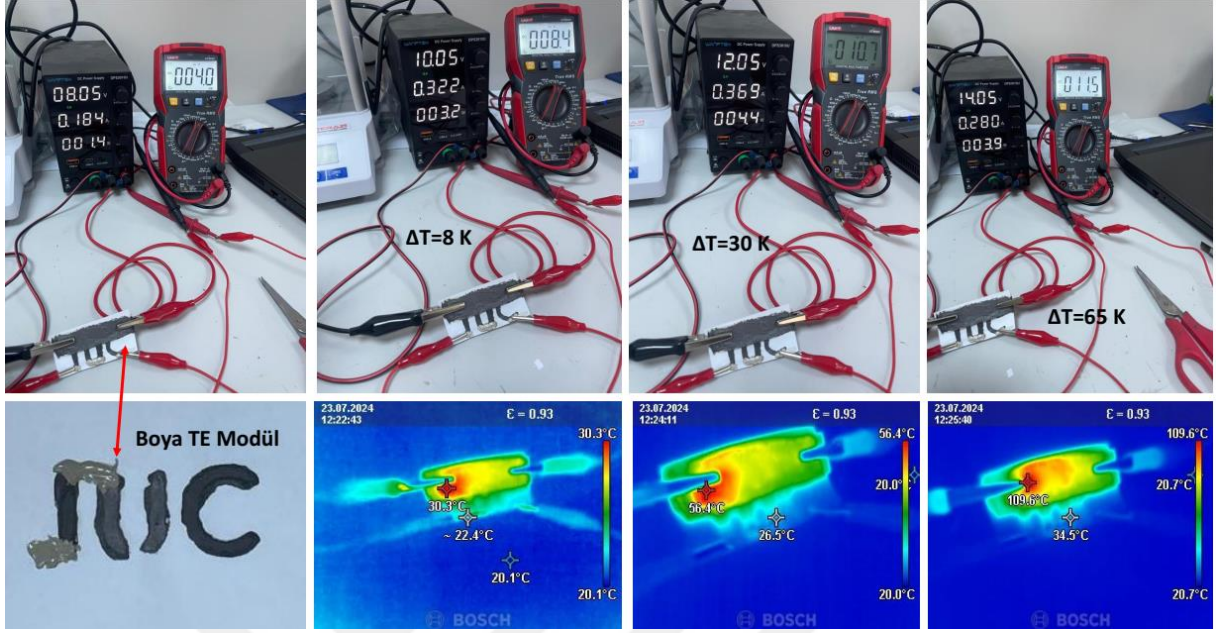
Bir diğer TEJ ise altıgen formda olarak üretilmiştir. Şekil-4.6 de bu TEJ in ölçüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.6: Altigen formda TEJ yapısı ve ölçümü.

Altigen bacak formuna sahip TEJ de şerit ısıtıcı bacakların üst kısmını ısıtacak şekilde konumlandırılmıştır. Altigen formda TEJ toplamda 4 baktan oluşturulmuştur. Sırasıyla 10, 25 ve 60 K sıcaklık farkları için ölçülen açık uç gerilim değerleri ise 3.1, 4.7 ve 6.7 mV olmuştur. Dikey modülde olduğu gibi bu değerler de oldukça düşük kaydedilmiştir. Temel nedenlerden biri önceki grafikte yorumlandığı üzere sıcaklık farkının homojen ve yeterli oranda oluşturulamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

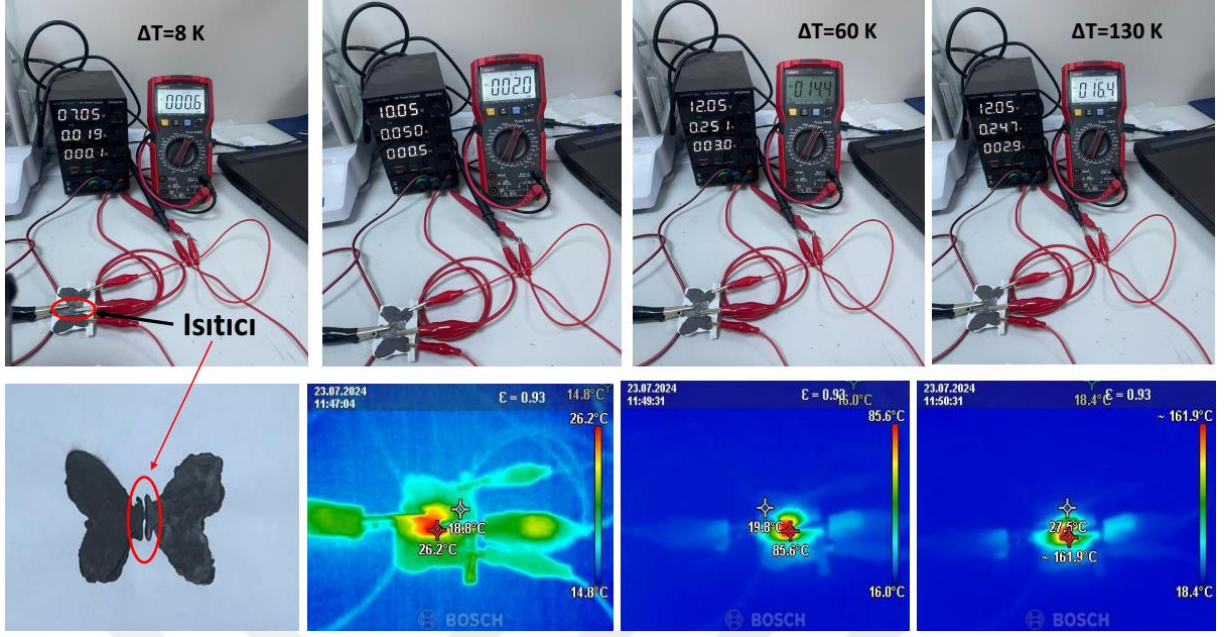
Geliştirilen 3D yazıcı ile üretilen bir diğer TEJ ise üniversitemiz logosu olan IUC logo formundadır. Şekil-4.7 Logo TEJ görüntüsü ve ölçümlerini yansıtmaktadır.



Şekil 4.7: IUC logo şeklinde basılan TEJ ve ölçümleri.

İUC(IUC) logo şeklinde TEJ de şerit ısıtıcı yine bacakların üst kısmına konumlandırılmıştır. Logo TEJ de 8, 30 ve 65 K sıcaklık farklarında açık uç gerilimleri ölçülmüştür. Benzer şekilde sıcaklık farkı arttıkça açık uç geriliminin arttığı görülmüştür. Kaydedilen datalar arasında 8 K sıcaklık farkında 8.4 mV ölçülürken sıcaklık farkı 65 K çıkarıldığında ölçülen gerilim değeri 11.5 mV olmuştur.

Son olarak 3D yazıcı ile üretilen TEJ ise kelebek formunda TEJ olmuştur. Şekil-4.8 kelebek şeklinde TEJ yansıtmaktadır.



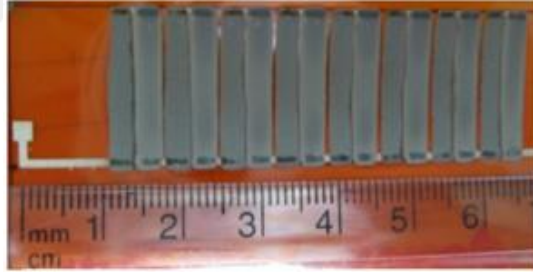
Şekil 4.8: Kelebek şeklinde TEJ ve ölçüm sonuçları.

Kelebek şeklinde TEJ iki TE bacadan oluşturulmuştur. Kelebeğin sol kanadı P tipi sağ kanadı ise N tipi olarak tasarlanmıştır. Gövde noktası ise hem birleşim noktası hem de şerit ısıtıcının konumlandırıldığı yer olarak tasarlanmıştır. Bu TEJ’de de benzer sıcaklık farkları sırasıyla 8, 60 ve 130 K olarak uygulanmıştır. Açık uç gerilimleri bu sıcaklık farklarında 2, 14.4 ve 16.4 mV olarak elde edilmiştir. En yüksek açık uç gerilim değeri bu TEJ’de elde edilmiştir. Sıcaklık farkının yüksek olması ve şerit ısıtıcının diğer TEJ’lere göre birleşim noktasını daha iyi ısıtması bunda rol oynamış olabileceği düşünülmektedir.

5. TARTIŞMA

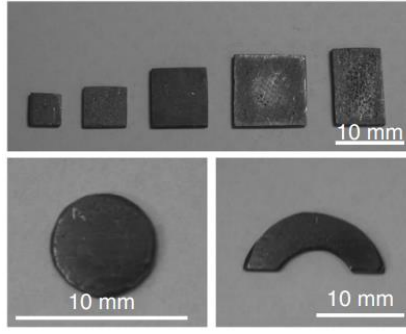
TE malzemeler hem elektrik üretici hem ısıtıcı&soğutucu olarak halı hazırda başta elektronik endüstrisi olmak üzere otomotiv, askeri, uzay, medikal ve giyilebilir elektronik endüstrisi olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. TE teknolojinin yaygınlaşması TE bileşiklerin verimliliklerinin mevcut değerlerden daha yüksek değerlere çıkarılması, daha düşük maliyetli üretim proseslerinin oluşturulması ile doğrudan ilişkilidir. Bu tez çalışması kapsamında öncelikle oldukça zaman ve enerji alan klasik sentez yöntemi ile TE malzemeler sentezlenmiş yapısal ve transport özellikleri incelenmiştir. Daha sonra daha kolay bir üretim yöntemi olan 3D yazıcı tekniği için bir yazıcı geliştirilmiştir. 3D yazıcı ile farklı şekillerde TEJ üretilmiş ve bunların sıcaklık farkına bağlı açık uç gerilim değerleri ölçülmüştür.

Literatür çalışmalarında eriyik biriktirme yöntemi ile hali hazırda TEJ'ler üretilmiştir. Texas A&M Üniversitesi [46], California Berkeley Üniversitesi [49] ve Güney Hampton üniversitesi [52], gibi yapılan çalışmalarda, kapton bant ve benzeri yüzeyler üzerine yapılan baskıyla esnek TEJ'ler yapıldığı gözlemlenmiştir.



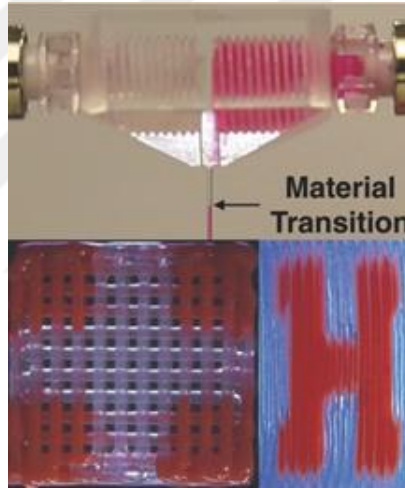
Şekil 5.1: Güney Hampton Üniversitesinde üç boyutlu yazıcıyla gümüş elektrotlar kullanarak, BiTe/SbTe hücreleri basmış olduğu TEJ çalışması.[52]

Fakat bu TEJ lerin baskı sürecinde kullanılan yoğunlukları çok düşük olması sebebiyle son üretilen ürünlerin verimlilikleri çok düşüktür. Kullanılan materyalin yoğunluğu artıka ve akışkanlık için kullanılan (karbon gibi) malzemenin az kullanılması ile elde edilen TEJ'in verimliliği artırmaktadır. Bizim yaptığımız çalışmada bu tarz kazanımlar bulunmaktadır. Farklı olarak Ulsan Ulusal Bilim ve Teknoloji Enstitüsü(UNIST)[47] ve yine aynı üniversitenin Urban Üniversitesiyle[54] yaptığı çalışmadaki gibi katı özel şekle sahip katı tip TEJ hücreleri üzerine çalışmalar yapıldığı gözlemlenmiştir.



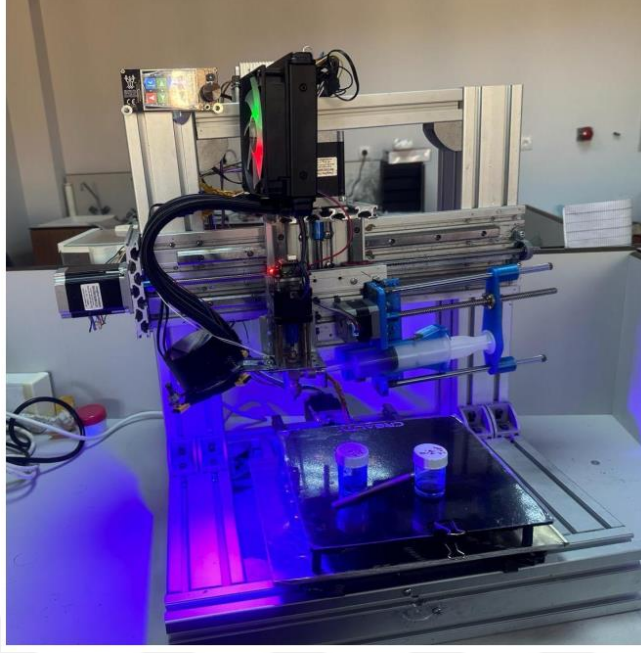
Şekil 5.2: UNIST ve Urban Üniversitelerinin ortak üretmiş oldukları özel şekilli TEJ'ler [52].

Literatürde aynı akıtma noktasından çoklu materyal baskısının çalışmasını Harvard üniversitesinden bir araştırma ekibi gerçekleştirmiştir [50]. Fakat bu çalışmada baskı materyalleri homojen karışım olarak basılmamakta ve düşük vizkozitelidir.



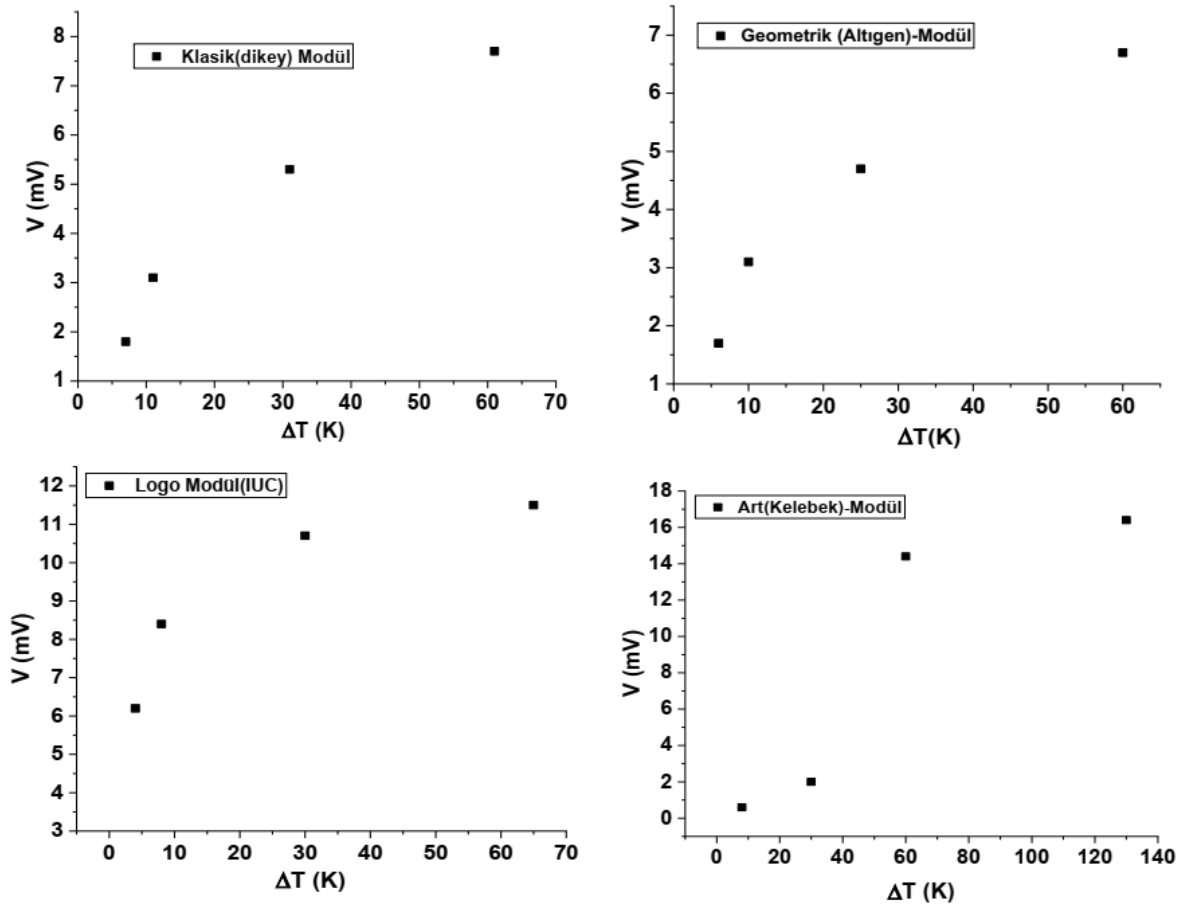
Şekil 5.3: Harvard üniversitesinin çoklu materyalli baskısı [50].

İncelenen çalışmalarda ağırlıklı olarak 3D yazıcılar enjektör akıtmalı eriyik biriktirme yöntemi ile TE malzeme üretimi yapmışlardır. Geliştirdiğimiz 3D yazıcıda ise literatürden farklı olarak vidalı itki sistemi anlık kürleme kullanılmış böylece vizkozitesi çok düşük malzemelerin 1mm hassasiyetle basılmasına ve yerinde sinterlemesine imkan sağlanmıştır.



Şekil-5.4: TEJ üretiminde kullanılmak üzere geliştirilen 3D yazıcının genel görüntüsü.

Bulgular kısmında gösterildiği üzere geliştirilen 3D yazıcı ile farklı şekiller de TEJ'ler başarılı şekilde üretilmiştir. Sıcaklık farkına göre ürettikleri gerilimler kaydedilmiştir. Şekil-5.5 elde edilen sonuçların grafiklerini yansıtmaktadır.



Şekil 5.5: Farklı şekilde üretilen TEJ'lerin sıcaklık farkına bağlı açık uç gerilimleri.

Geliştirilen 3D yazıcı ile üretilen TEJ'lerin sıcaklık farkına bağlı gerilim değerlerine bakıldığında en yüksek değer kelebek formunda üretilen TEJ den elde edilmiştir. Daha sonra gerilim değerlerine göre yüksekte düşüğe doğru sıralanma IUC logo, klasik ve altıgen tipi modüller şeklinde gözlemlenmiştir. Açık uç gerilim değerleri klasik modül performansı ve literatürde mevcut 3D yazıcı ile geliştirilmiş modüllere kıyasla daha düşük bulunmuştur. Bunun olası nedenler şunlar şeklinde sıralamak mümkündür:

- Modül yapısında kullanılan TE malzemelerin (Bi-Sb-Te) literatüre göre düşük performansa sahip olması,
- Şerit şeklinde yapılan ısıtıcıların modüllerin ısınması gereken yüzeyini homojen ısıtmaması,
- Şerit altında bulunan yapışkan bandın ısı direnci oluşturarak modülün bacaklarına yeterli ısı enerjisini aktarmaması,

- Modül sıcaklık farkının istenen değerlerde oluşturulamaması olarak sıralanabilir.

Bu problemlerin giderilmesi ile daha verimli TEJ lerin üretilmesinin mümkün olacağı düşünölmektedir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Klasik sentez yöntemi ile hazırlanan Nano FeCoSb katkılı Cu_2Se bileşikler karakteriz edilmiş ve 5% FeCoSb katkılı nano Cu_2Se bileşiklerinde ZT değeri 800 K de 1.6 gibi oldukça yüksek bir değere ulaşmıştır. Bu saf Cu_2Se bileşiğine göre %15 daha yüksek verim anlamına gelmektedir. Bunun yanı sıra tez kapsamında yapılan 3D yazıcı ile 3D baskı TEJ' ler üretilmiş ve sıcaklık farkına bağlı olarak performansları incelenmiştir. Performansı incelenen malzemelerin performansları düşük çıkmıştır. Ancak bu yazıcının özelliklerinden çok malzeme performansı, ısı kaynağının uygun olmaması gibi nedenlerden kaynaklandığı görülmüştür. Geliştirilen yazıcıda başlangıçta bazı hedefler konulmuş bu hedeflerin bazılarına ulaşılırken bazılarından vazgeçilmiştir.

Geliştirilen yazıcıda ulaşılan hedefler:

- İstenen her viskozite de malzeme basımının mümkün olması,
- UV ısıtma ile numunelerin hızla kürlenmesi böylece zaman ve maliyet avantajı sağlanması,
- Otomatik kontrol sistemi ile akıtma ve malzeme miktarının hassas şekilde kontrol edilebilir olması,
- Ekran ara yüzü ile sistemin tüm parametrelerinin kolayca kontrol edilebilmesi,
- Sistemin hem bilgisayardan hem de sistem üzerinde bulunan ekranda yer alan USB ve bellek kart ile kontrol edilebilmesi,
- Sistemin tüm yazıcı dosyalarına uygun bir yazılıma sahip olması dolayısıyla tüm teknik çizim dosya tiplerini dönüştürme yoluyla desteklemesi,
- İki materyalli baskı yönteminin kullanılması olarak sıralanabilir.

Geliştirilen yazıcıda teknik nedenler, cihaz performansını etkileyebilecek olumsuz problemler ve maliyetten ötürü vazgeçilen hedefler ve çözümleri:

- Akıtma sisteminde enjektör baskı sisteminin kullanması, Vida itkili sistem bu yapıya ihtiyaç kalmamıştır.
- Numunelerin yazıcı üzerinde ön karıştırma sisteminden geçirilerek homojen karıştırılması, Yazıcı öncesi malzeme hazırlama sürecine dahil edilerek çözüm sağlanmıştır.
- İşletim sistemli Latte Panda kontrol kartı üzerinden sistemin kontrol edilmesi, Bir çok platform ile çalışabilen kontrol kartı sayesinde işletim sistemli yapıya ihtiyaç kalmamıştır.
- Cihaza ağırlık getiren ve çalışmasında donmaya neden olan yüksek akımlı sürücü kartlarından vazgeçilmesi, Motorların ihtiyacını karşılayan yeni nesil daha küçük sürücüler ile bu ihtiyaç ortadan kalkmıştır.
- Görüntü işleme algoritmasıyla kontrollü baskı sisteminin entegre edilmesi olarak sıralanabilir. Hasas baskı imkanı sağlayan donalım ve kontrollü vidalı itki sistemi sayesinde görüntüyle vizkozite kontrolüne ihtiyaç kalmadan farklı yoğunluklardaki materyaller ile istenilen bozulmamış çıktılar alınabilmektedir.

Özetle, geliştirilen fonksiyonel 3D yazıcı ile yerinde hızlı, ekonomik ve istenen şekilde TEJ'lerin üretililebileceği gösterilmiştir. 3D yazıcılara eklenecek yeni fonksiyonlarla, örneğin yapay zeka ile malzeme tipini belirlenmesi ve ona göre akıtma baskı kontrolünün yapılması gibi daha doğru malzeme baskısının yapılması mümkün olacaktır. Bunun yanı sıra 3D yazıcı baskısında kullanılacak TE malzemelerin verimliliklerini bozmadan(azaltmadan) uygun viskozite değerlerine getirilmesi ile TEJ çeşitliliğinin de artırılması mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1]Harry Zarvos, <http://www.idtechex.com/research/articles/thermoelectric-energy-harvester-market-to-reach-almost-1bn-in-2024-00006780.asp>
- [2]Darren Quick, World's most efficient thermoelectric material developed, <http://www.gizmag.com/most-efficient-thermoelectric-material/24210/>
- [3]Bell L. E. 2008, Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, Science ,321, 1457
- [4]Seebeck T. J. 1895. 1822-23 in Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Seebeck Biography, Nr. 70
- [5]Vedernikov M. V. and Iordanishvili E. K. 1998 "A. F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion" 17th Int. Conf. on Thermoelectrics 1, 37
- [6]Goldsmid H. J. and R. W. Douglas. J. Appl. Phys. 1954, 5, 386
- [7]X. Zhang and L. D. Zhao, J. of Materiomics, 2015, 1, 92-105 G. A. Slack, in CRC Handbook of Thermoelectricity, ed. D. M. Rowe, CRmC Press, Boca Raton, 1995; p. 407
- [8]M. Beekman, D. T. Morelli and G. S. Nolas, 2015, Better thermoelectrics through glass-like crystals., Nature Materials, 14,1182
- [9]K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, and M. G. Kanatzidis, Science, 2004, 303, 818.
- [10]B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, Science 2008, 320, 634.
- [11]J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, Science 2008, 321, 554
- [12]Y. Z. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. D. Chen, and G. J. Snyder, Nature 2011, 473, 66
- [13]W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, and C. Uher, Phys. Rev. Letters 2012, 108, 166601.
- [14]D. T. Morelli, V. Jovovic, and J. P. Heremans, Phys. Rev. Letters 2008, 101, 035901.
- [15]H. Li, X. Tang, Q. Zhang, and C. Uher, Appl. Phys. Letters 2009, 93, 252109.
- [16]H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day and G. J. Snyder, Nature Materials, 2012,11, 422.

- [17]B. Yu, W. Liu, S. Chen, H. Wang, H. Wang, G. Chen, Z. Ren, Nano Energy 2012, 1, 472.
- [18]K. Peng, B. Zhang, H. Wu, X. Cao, A. Li, D. Yang, X. Lu, G. Wang, X. Han, C. Uher, X. Zhou, Mater. Today,21,501, 2018
- [19]A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang and G. J. Snyder, Mater. Today, 2011, 14, 526–532.
- [20]W. Mi, P. Qiu, T. Zhang, Y. Lv, X. Shi, and L. Chen, Appl. Phys. Lett. 2014, 104, 133903
- [21]A. Olvera, N.A Moroz, P. Sahoo, P.Ren, T.P Bailey, A. Page, C. Uher, P. F. P. Poudeu, Energy Environ. Sci, 2017, 10, 1668
- [22]P. Qiu, M. T. Agne, Y. Liu, Y. Zhu, H. Chen, T. Mao, J. Yang, W. Zhang, S. M. Haile, J. Janek, C. Uher, X. Shi, L. Chen, G. J. Snyder, Nature Comm. 2018, 9, 2019
- [23]M. Y. Tafti, S. Ballikaya et al. RSC Advances, 2016, 6, 111457
- [24]X. Zhou, Y. Yan, X. Lu, H. Zhu, X. Han, G. Chen, Z. Ren, Mater. Today, 2018, doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.039
- [25]S. Ballikaya, H. Chi, J.R Salvador and C. Uher, J. Mater. Chem A, 2013,1,12478
- [26]Bubnova, O., et al., Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). Nature materials, 2011. 10(6): p. 429-433
- [27]Jiao, F., et al., Inkjet-printed flexible organic thin-film thermoelectric devices based on p- and n-type poly (metal 1, 1, 2, 2-ethenetetrathiolate) s/polymer composites through ball-milling. Phil. Trans. R. Soc. A, 2014. 372(2013): p. 20130008.
- [28]Cao, Z., et al., Flexible screen printed thermoelectric generator with enhanced processes and materials. Sensors and Actuators A: Physical, 2016. 238: p. 196-206
- [29]Varghese, T., et al., High-performance and flexible thermoelectric films by screen printing solution-processed nanoplate crystals. Scientific reports, 2016. 6: p. 33135.
- [30]We, J.H., et al., Improvement of thermoelectric properties of screen-printed Bi₂Te₃ thick film by optimization of the annealing process. Journal of Alloys and Compounds, 2013. 552: p. 107-110.
- [31] FDM 3D Yazıcı Teknolojisi: Nedir, Nasıl Çalışır ve Avantajları Nelerdir, <https://3d3teknoloji.com/blog/fdm-3d-yazici-teknolojisi-nedir-nasil-calisir-ve-avantajlari-nelerdir/> 09.05.2024.
- [32] Stereolitografi Nedir? Nasıl Çalışır?, <https://muhendisgelisim.com/stereolitografi-nedir/> 09.05.2024.
- [33] FDM Teknolojisi, <https://3dedi.com/blog/fdm-teknolojisi-nedir.html> 09.05.2024.
- [34] 3D baskı: SLA teknolojisi nedir, <https://www.opticallenssupplier.com/tr/news/3D-printing-What-is-SLA-technology.html> 09.05.2024.

- [35] Arduino Tabanlı DLP Yazıcı, <https://akademi.robolinkmarket.com/arduino-tabanli-dlp-yazici/> 09.05.2024.
- [36] DLP 3D Yazıcı Nedir, <http://m.tr.insta3dm.com/info/what-is-a-dlp-3d-printer-simply-explained-71994073.html> 09.05.2024.
- [37] SLS 3D Baskı Nedir, <https://s43d.com/3d-blog/sls-3d-baski-nedir/> 09.05.2024.
- [38] 3D Yazıcı Nedir? Ne için ve Nasıl Kullanılır, <https://teknotower.com/3d-yazici-nedir-ne-icin-ve-nasil-kullanilir/> 09.05.2024.
- [39] SLM 3D Yazıcı, <https://tr.3dprotofab.com/slm-3d-printer/> 09.05.2024.
- [40] SLM 3 Boyutlu Baskı Teknolojisi, https://tr.wikipedia.org/wiki/SLM_3_Boyutlu_Baskı_Teknolojisi 09.05.2024.
- [41] BINDER JETTING Teknolojisi Nedir, <https://infotron.com.tr/3-boyutlu-teknolojiler/3d-yazicilar/binder-jetting/> 09.05.2024.
- [42] Introduction to Binder Jetting—BJ, <https://www.3ds.com/make/guide/process/binder-jetting> 09.05.2024.
- [43] 3D Yazıcı Teknolojileri Nelerdir?, <https://www.boyutkat.com/3d-yazici/3d-yazici-teknolojileri-nelerdir> 09.05.2024.
- [44] 3D Yazıcı Nedir, Ne İşe Yarar, <https://mechanical.sirnak.edu.tr/tr/menu/3b-yazicilar/4969> 09.05.2024
- [45] OctoPrint, <https://mكدocs.octoprint.org/> 09.05.2024
- [46] Zimeng Zhang, Biran Wang, Jingjing Qiu, Shiren Wang, " Roll-to-roll printing of spatial wearable thermoelectrics" , Manufacturing Letters, Vol. 21, 28-34 2019
- [47] Youngho Eom, Fredrick Kim, Seong Eun Yang, Jae Sung Son ve Han Gi Chaea), " Rheological design of 3D printable all-inorganic inks using BiSbTe-based thermoelectric materials", Journal of Rheology, Vol. 63, Feb. 2019
- [48] Haichang Guo, Ruicong Lv, Shulin Bai " Recent advances on 3D printing graphene-based composites", Nano Materials Science, Vol. 1, June. 2019
- [49] Deepa Madan, Zuoqian Wang, Paul K. Wright, James W. Evans " Printed flexible thermoelectric generators for use on low levels of waste heat", Applied Energy, Vol.156, Oct. 2015
- [50] James O. Hardin , Thomas J. Ober , Alexander D. Valentine , and Jennifer A. Lewis " Microfluidic Printheads for Multimaterial 3D Printing of Viscoelastic Inks", Advanced Materials, Vol. 27, June. 2015
- [51] Sung Hoon Park, Seungki Jo, Beomjin Kwon, Fredrick Kim, Hyeong Woo Ban, Ji Eun Lee, Da Hwi Gu, Se Hwa Lee, Younghun Hwang, Jin-Sang Kim, Dow-Bin Hyun, Sukbin

Lee, Kyoung Jin Choi, Wook Jo & Jae Sung Son " High-performance shape-engineerable thermoelectric painting", Nature Communications, Vol. 7, Now. 2016

[52] Z Cao, J J Shi, R N Torah, M J Tudor, S P Beeby "All dispenser printed flexible 3D structured thermoelectric generators", Journal of Physics, Issue 660, Dec. 2015

[53] John K. Schueller, (Chair Editor), Spyros Fountas, Yong He, Daniel Schmoldt, Stephen Symons, Qin Zhang, PhD "A comparative study between syringe-based and screw-based 3D food printers by computational simulation", Computers and Electronics in Agriculture, Vol. 162, Jul. 2019

[54] Fredrick Kim, Beomjin Kwon, Youngho Eom, Ji Eun Lee, Sangmin Park, Seungki Jo, Sung Hoon Park, Bong-Seo Kim, Hye Jin Im, Min Ho Lee, Tae Sik Min, Kyung Tae Kim, Han Gi Chae, William P. King & Jae Sung Son, "3D printing of shape-conformable thermoelectric materials using all-inorganic Bi₂Te₃-based inks" Nature Energy, Vol. 3, Jan. ,2018

[55] C. Grotta, P. Sherrel, M. Sokolikova, P. Palczynski, K. Sharda, A. Panagiotopoulos, C. Mattevi, "Direct Printing in Three-Dimensions of 2D MaterialInks", Nature Communications, Vol. 31, Oct. 2017

[56] Pronterface, <http://smoothieware.org/pronterface> 09.05.2024

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

- ☐ Etik Kurul izni gerekmektedir.
- ☒ Etik Kurul izni gerekmemektedir.

Öğrenci Yunus DEMİRCİ
(İmza)



KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

- ☐ Kurum izni gerekmektedir.
- ☒ Kurum izni gerekmemektedir.

Öğrenci Adı SOYADI
(İmza)

