

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Nurten ŞAHAN

**HİBRİT/ELEKTRİKLİ ARAÇLARDA KULLANILAN
LİTYUM BATARYALARIN ISIL YÖNETİMİ İÇİN NANO-
KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MADDELERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2018

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİBRİT/ELEKTRİKLİ ARAÇLARDA KULLANILAN LİTYUM
BATARYALARIN ISIL YÖNETİMİ İÇİN NANO-KOMPOZİT FAZ
DEĞİŞTİREN MADDELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Nurten ŞAHAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 9/01/2018 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof.Dr.Halime Ö.PAKSOY Prof.Dr.Gülfeza KARDAŞ Doç.Dr. Mustafa GÜNEŞ
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

.....
Prof.Dr.Nilgün KARATEPE YAVUZ Prof.Dr.Hasan H. ÖZTÜRK
ÜYE ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr.Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma TÜBİTAK (Proje No: 110 M032) tarafından desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**HİBRİT/ELEKTRİKLİ ARAÇLARDA KULLANILAN LİTYUM
BATARYALARIN ISIL YÖNETİMİ İÇİN NANO-KOMPOZİT FAZ
DEĞİŞTİREN MADDELERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Nurten ŞAHAN

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Halime Ö. PAKSOY
Yıl: 2018, Sayfa:137
Jüri : Prof. Dr. Halime Ö. PAKSOY
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Hasan Hüseyin ÖZTÜRK
: Prof. Dr.Nilgün KARATEPE YAVUZ
: Doç. Dr. Mustafa GÜNEŞ

Ulaşım kaynaklı CO₂ emisyonları dünyada toplamın %26'sını, ülkemizde %17'sini oluşturmaktadır. 2020'ye kadar ulaşımında hibrit/elektrikli araçların (HEA/EA) %20'ye çıkmasıyla, araçlardan kaynaklı emisyonların >%5,2 ve küresel CO₂ emisyonun da %1,3-3'lük azalması beklenmektedir. HEA/EA'ın yaygınlaşması için kabul edilebilir menzili, rekabet edebilir hacim, ağırlık ve maliyette sağlayabilen güvenli bir depolama sistemi mevcut değildir. Bu kısıtları aşmak için önerilen sistemlerinin başında gelen Lityum temelli pillerin depolama kapasitesinin ve ömrünün korunması için çalışma sıcaklığının 20-55°C arasında olması gerekmektedir. Bu sıcaklığın üstünde pil kapasitesi dramatik şekilde düşmekte ve daha yüksek sıcaklıklarda patlamayla sonuçlanan bir ısıl kararsızlık görülmektedir. Bu çalışmada Lityum iyon pillerin ısıl yönetimi için faz değiştiren madde (FDM) nano-kompozit içeren bir prototip geliştirilmiştir. Şehir içi çevrim uygulamalarına göre farklı ortam sıcaklıklarında yapılan denemelerde FDM'siz batarya bloğunun sıcaklığının dış ortam 30°C'lerdeyken bile 80°C ye ulaştığı, geliştirilen %10 nanomagnetit-parafin içeren prototiple 40°C'lik farkla güvenli sıcaklık aralığında kalındığı görülmüştür. Bu durum bataryanın hem güvenli kullanılabilmesini hem de batarya bloğu içinde homojen sıcaklık dağılımı ile daha uzun ömürlü olmasını sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Lityum bataryalar, hibrit elektrikli araçlar, faz değiştiren maddeler, ısıl yönetim

ABSTRACT

PhD THESIS

DEVELOPMENT OF PHASE CHANGE MATERIAL NANO COMPOSITE FOR THERMAL MANAGMENT OF LITHIUM ION BATTERIES USED IN HYBRID-ELECTRIC VEHICLES

Nurten ŞAHAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Supervisor : Prof. Dr. Halime Ö. PAKSOY
Year: 2018, Pages:137
Jury : Prof. Dr. Halime Ö. PAKSOY
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Hasan Hüseyin ÖZTÜRK
: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ
: Assoc. Prof. Mustafa GÜNEŞ

Share of CO₂ emissions from transportation is 26% of in the world and 17% in Turkey. By increasing hybrid/electric (HEV/EV) cars by 20% until 2020, CO₂ emissions are expected to decrease by 5,2% in transportation sector and 1,3-3% in total emissions. The main barrier for spreading of HEV/EV technology is the energy storage systems that can provide acceptable range in competitive volume and size economically and in a secure way. The foremost security risk in Lithium ion batteries, which are one of the recommended systems, is thermal instability due to overheating. At normal current/ resistance levels and operating conditions, temperature of Lithium ion cells has to be kept in the range of 20-55°C. Capacity of the battery falls significantly at operating temperatures higher than these and at higher temperatures explosion as a result of thermal run away can occur. In this study, a new thermal management prototype for Lithium ion batteries using phase change material (PCM) nano-composite has been developed. Urban driving cycle performance tests done at different ambient temperatures showed that temperature of the battery pack without PCM protection can go up to 80°C even at 30°C ambient temperature, whereas with PCM+10% nanomagnetite maximum temperatures were 40°C less and stayed within secure temperature at all ambient temperatures tested. Hence, a secure operation of the battery was made possible and also by providing a homogeneous temperature distribution in the battery its life time can be prolonged.

Key Words: Phase Change Materials (PCM), Lithium batteries, hybrid electrical vehicles, thermal management

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Fosil yakıt kullanımından kaynaklı çevresel kaygılar, giderek artan maliyetler ve kaynakların arzı karşılayamaması gibi sorunlar fosil yakıt kullanımının en yoğun olduğu alanlardan biri olan ulaştırma sektöründe yeni açılım arayışlarına sebep olmaktadır. Bu yönelim sonucunda otomotiv sektöründe son yıllarda hibrit/elektrikli araç (HEA/EA) çalışmaları hız kazanmıştır. Ancak teknolojinin yaygınlaşmasının önündeki en temel engellerin başında enerji depolama sistemleri gelmektedir. Mevcut ticari uygulamalarda kullanılan NiMH pillerin enerji yoğunluğu düşük olduğundan kabul edilebilir hacim, ağırlık ve menzili sağlayamamaktadır. Bu engelleri aşmak için önerilen pil sistemlerinin başında Lityum temelli sistemler gelmektedir. Lityum iyon pillerin ısınmalarından kaynaklı ısıl kararsızlıkları güvenli kullanım açısından risk oluşturmaktadır. Normal akım/gerilim seviyeleri ve çalışma koşullarında Lityum iyon hücrelerin sıcaklığını 20-55 °C aralığında tutulması gerekmektedir. 45 °C'den yüksek çalışma sıcaklıklarında pil kapasitesi önemli ölçüde düşmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise pil termal bozulmaya uğramakta, kritik sıcaklık geçildikten sonra geri dönüşümsüz şekilde pil patlamayla sonuçlanan bir ısıl kararsızlık sürecine girmektedir. İstenmeyen bu etkilerin giderilmesi için oluşan ısının uzaklaştırılması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında Lityum pillerin daha uzun ömürlü ve güvenli kullanımı için HEA/EA uygulamaları sırasında açığa çıkan ısıyı uzaklaştıracak faz değiştiren maddeler (FDM) ısıl yönetim sistemi geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasında geliştirilen FDM'lerin batarya bloklarında uygulanabilmesi için özel termal enerji depolama paketleri tasarlanmıştır. FDM'li paketlerin kullanımıyla geliştirilen ısıl yönetim sistemi, LiFePO₄ pillerinin 5 li paralel alt modüllerin 10 seri bağlanmasıyla elde edilen 32 V 12,5 Ah'lik kapasitedeki bataryada denenmiştir. Şehir içi çevrim için tek pil, 5 pilli alt modül ve 50 pilli bataryada olmak üzere FDM'li ve FDM'siz olarak şarj-deşarj testleri uygulanmıştır. Testler farklı ortam

koşullarında yapılarak batarya bloğu içinde farklı noktalarda sıcaklık değişimleri ölçülmüştür. Tek pil testleri 25, 30 ve 40°C ortam sıcaklıklarında yapılmış ve 40°C'deki denemede kritik koşulları geçtiği görülmüştür. 5 pilli modül denemeleri 40 ve 45°C ortam sıcaklıklarında yapılmış ve her iki sıcaklıklarda da kritik değerlerin aşıldığı görülmüştür. 50 pilli batarya bloğundaki FDM'siz deneme 30°C ortam sıcaklığında bile sıcaklık değerlerini 80°C'nin üstüne çıktığını göstermiştir. FDM olarak %10 nanomagnetit içeren parafin uygulanmasıyla batarya bloklarının en sıcak orta bölgedeki sıcaklıkların 45°C'yi aşmadığı görülmektedir. Böylece FDM'siz uygulamaya göre 40°C'ye varan bir sıcaklık farkı sağlayarak bataryanın güvenli kullanımı sağlanabilmektedir. Bu durum bataryanın ömrünü uzatırken, sıcak iklim koşullarında bile güvenle kullanılmasına imkan sağlayacaktır.

Türkiye genelindeki araçların %1 'inin elektrikli olması hedeflendiğinde, FDM'li ısıl yönetim sisteminin bu araçlara uygulanmasıyla elde edilecek toplam kazanç benzinli araçlara göre 905 milyon 200 bin TL/yıl ve yaklaşık 150 milyon L/yıl benzin tasarrufu olarak hesaplanabilir. Bu yakıt tasarrufunun karşılığı olarak 5351 milyon kg/yıl CO₂ emisyonunun azaltılacağı öngörülmektedir.

Bu tez çalışmasının devamında, geliştirilen FDM'li ısıl yönetim prototipinin bir HEV/EA da denenmesi ve pil ömrü ve kararlılığına etkilerinin gerçek uygulamada denenmesi önerilir.

TEŞEKKÜR

İlk olarak, tez çalışmam da yol gösteren ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halime Paksoy’a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında, projede ekibinde yer alarak bizimle tecrübelerini paylaşan değerleri hocalarım Doç. Dr. Muhsin Mazman, Dr. Cem Kaypmaz ve TÜBİTAK-MAM ‘a katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Bu doktora tez çalışmam sırasında çalıştığım değerli hocalarım ve arkadaşlarım, Paris-Est Üniversitesinden Doç.Dr.Magali Fois ve CERTES grubuna, Zaragoza üniversitesinden Doç. Dr. Ana Lázaro, Dr.Conchita Peñalosa ve grubuna , Minesotta Üniversitesinden Prof.Dr.Jane Davidson, Prof.Dr. Susan Mantell ve grubuna, Adana Bilim Teknoloji Üniversitesinden Doç. Dr. Mustafa Güneş ‘e katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Doktoraya başlamama istemedenden de olsa babam Hasan ŞAHAN’ a, vefakar annem Yüksel ŞAHAN’a, kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Bu süreçte maddi manevi desteğini esirgemeyen arkadaşım Orkide Eren Tanış’ a ve varlığıyla bize mutluluk getiren minik oğlu Mustafa Kemal Tanış’ a, ve adını saymadığım değer verdiğim bütün arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde maddi katkı sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK Proje No:110M032) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XVIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ulaşımında Enerji ve Çevre	1
1.2. Elektrikli/Hibrit Elektrikli Araç Teknolojisi	3
1.3. Elektrikli/Hibrit Araç Sistemleri	6
1.3.1. Elektrikli Araç Sistemi	6
1.3.2. Hibrit Elektrikli Araçlar Sistemi	7
1.3.2.1. Seri-Hibrit Araçlar Sistemi.....	7
1.3.2.2. Paralel-Hibrit Araçlar Sistemi	8
1.3.2.3. Kombine -Hibrit Araçlar Sistemi	9
1.4. Günümüzde Elektrikli/Hibrit Elektrikli Araç Teknolojisi.....	10
1.5. Pil Teknolojisi	13
1.6. Elektrikli/Hibrit Elektrikli Araçlarda Kullanılan Şarj Edilebilen İyonik Piller.....	14
1.6.1. Kurşun-Asit (Pb-Asit) Piller.....	15
1.6.2. Nikel Kadmiyum (Ni-Cd) Piller.....	16
1.6.3. Nikel Metal Hidrit (NiMH) Piller	16
1.6.4. Lityum İyon (Li-ion) Piller	16
1.6.4.1. Lityum İyon Polimer (LiPo) Piller	16
1.6.4.2. Lityum Demir Fosfat (LiFePO ₄)	17

1.6.4.3. Lityum Sülfür (Li-S) Piller.....	17
1.6.4.4. Lityum İyon Pillerin Çalışma Mekanizması	17
1.7. Piller için Temel Kavramlar	21
1.7.1. Pil Voltajı	21
1.7.2. Pil Kapasitesi.....	24
1.7.3. Pillerin Enerjisi.....	25
1.7.3.1. Karakteristik Enerji	25
1.7.3.2. Enerji Yoğunluğu	25
1.7.3.3. Güç Yoğunluğu	26
1.7.3.4. Çevrim Sayısı.....	26
1.8. Pillerin Ömürlerini Etkileyen Faktörler	27
1.8.1. Sıcaklık.....	27
1.8.2. Gerilim	28
1.9. Lityum-iyon Pillerin Kimyası	29
1.10. Enerji Depolama.....	30
1.11. Termal Enerji Depolama	31
1.11.1. Duyulur Isı Depolama	32
1.11.2. Gizli Isı Depolama	32
1.12. Çalışmanın Amacı.....	35
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	39
3. MATERYAL VE METOD	55
3.1. Materyal	55
3.1.1. Lityum İyon Piller	55
3.1.1.1. Yüksek Enerji Pilleri	55
3.1.1.2. Yüksek Güçlü Piller	56
3.1.2. Faz Değiştiren Maddeler	57
3.2. Metod	59
3.2.1. FDM Adaylarının Termofiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi	59
3.2.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri	59

3.2.1.2. Isınma Soğuma Eğrileri.....	59
3.2.1.3. Termal İletkenliklerinin Belirlenmesi	61
3.2.2. Termal ve Kimyasal Kararlılık Deneyleri.....	62
3.2.3. Mikro Yapı Analizi	62
3.2.4. Kristal Yapı Analizi	63
3.2.5. Batarya Testleri	63
3.2.6. FDM Kompozit Hazırlanması.....	65
3.2.6.1. Polimer yapıda tutuklama.....	65
3.2.6.2. Çekirdekleştirici ile Karışım Hazırlanması	66
3.2.6.3. Nano Kompozit Hazırlama.....	67
3.2.7. Batarya Alt Modülü ve Bloğunun Hazırlanması.....	71
3.2.8. FDM’li Batarya Isıl Yönetimi Prototipi	72
3.2.8.1. Prototip Tasarımı.....	72
3.2.8.2. FDM’lerin Paketlenmesi	72
3.3. Ekonomik Yarar Hesaplamaları	75
3.4. Çevresel Yarar Hesaplanması	76
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	79
4.1. FDM’lerin Termofiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	79
4.1.1. Isınma Soğuma Eğrileri.....	79
4.1.2. DSC Analizleri	87
4.1.3. Termal İletkenlik Analizleri.....	103
4.1.4. Termal ve Kimyasal Kararlılık Deneyleri.....	106
4.1.4.1. Termal Kararlılık Testleri.....	106
4.1.4.2. Kimyasal Kararlılık Testleri.....	110
4.1.5. Mikro Yapı Analizi (SEM)	110
4.1.6. Kristal yapı (XRD).....	112
4.2. Batarya Performans Testleri.....	113
4.2.1. Tek Pil	113
4.2.2. Batarya Modülü.....	117

4.2.3. Batarya Bloğu.....	121
4.3. Ekonomik ve Çevresel Yararlar	126
4.3.1. Ekonomik Yararlar.....	126
4.3.2. Çevresel Yararlar	127
4.3.3. Yaygın Etki	128
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	129
5.1. Sonuçlar	129
5.2. Öneriler	130
KAYNAKLAR.....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	137

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Karayoluna kayıtlı araç sayısı	2
Çizelge 1.2.	Ulaşımında tüketilen yakıt miktarı (Ton).....	3
Çizelge 1.3.	2016 yılı sonu itibariyle trafikte kullanılan elektrikli-hibrit araç sayısı.....	11
Çizelge 1.4.	2017 yılının son 9 ayında satılan elektrikli –hibrit elektrikli araç sayısı.....	12
Çizelge 1.5.	Birincil piller ile ikincil pillerin kıyaslanması.....	15
Çizelge 1.6.	Elektrikli araçlarda kullanılan pil teknolojileri. ve özellikleri.....	18
Çizelge 1.7.	Bazı element ve bileşiklerin, 298 K sıcaklıkta, sıvı elektrolit içerisinde standart elektrot potansiyelleri	22
Çizelge 1.8.	İkincil pillerin teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak ölçülmüş potansiyel değerleri.....	23
Çizelge 1.9.	Lityum İyon Pillerin Bileşenlerinde Kullanılan Kimyasallar.....	30
Çizelge 1.10.	FDM’lerin sınıflandırılması ve özellikleri (Ahmad ve ark., 2016....	35
Çizelge 2.1.	30-90 °C arasında erime sıcaklığına sahip FDM’lerle ilgili literatürde yer alan çalışmalar, Te:erime sıcaklığı, ΔHe:erime entalpisi	44
Çizelge 2.2.	30-90 °C arasında erime sıcaklığına sahip ticari olarak üretilen FDM’ler, Te:erime sıcaklığı, ΔHe:erime entalpisi.....	53
Çizelge 3.1.	Yüksek enerji pillerinin özellikleri ve çalışma koşulları.....	56
Çizelge 3.2.	Yüksek güç pillerinin özellikleri ve çalışma koşulları	57
Çizelge 3.3.	İnorganik tuzlarla hazırlanan jelleşme deneyleri.....	66
Çizelge 3.4.	Parafin (erime aralığı: 46-48°C) ile hazırlanan nano kompozitler ...	70
Çizelge 3.5.	Ekonomik yarar hesaplamalarında kullanılan parametreler	75
Çizelge 3.6.	Farklı yakıt tüketen orta büyüklükte otomobiller için CO ₂ emisyonları.....	77

Çizelge 4.1. DSC ve ısınma soğuma analizlerinden elde edilen erime entalpileri ve erime noktaları.....	96
Çizelge 4.2. Kompozitlerin maliyetleri, DSC analizlerinde elde edilen erime- donma sıcaklıkları, erime entalpileri ve artışları	102
Çizelge 4.3. DICO ile yapılan ölçüm sonuçları.....	105
Çizelge 4.4. Parafin nano kompozitlerinin termal çevrimler sonrasında DSC analizlerinde elde edilen erime sıcaklıkları ve entalpileri	109
Çizelge 4.5. 40 °C ortam sıcaklığındaki çevrim testleri sonucunda her bir çevrimde	120
Çizelge 4.6. 45 °C ortam sıcaklığındaki çevrim testleri sonucunda her bir çevrimde deşarj sonrası oluşan bataryanın dört noktasında alınan ölçümlerin ortalamasının en yüksek sıcaklık değerler.....	121
Çizelge 4.7. Deşarj sonrası her bir çevrimde batarya bloğunda ölçülen en yüksek sıcaklık değerleri.....	123
Çizelge 4.8. Batarya ve yakıt kazanç hesapları	127
Çizelge 4.9. Bir araç için batarya ömrünün uzatılmasıyla farklı yakıtlara göre elde edilen toplam kazanç	127
Çizelge 4.10. Bir araç için çevreye salınımı engellenen zararlı emisyon miktarları	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Morris ve Salomon'un Electrobats isimli elektrikli aracı	4
Şekil 1.2.	a) Londra'daki elektrikli taksi aracı b) New York'taki elektrikli taksi	4
Şekil 1.3.	Porsche No.1 Lohner-Wagen 1900	5
Şekil 1.4.	Elektrikli araç sistemi	7
Şekil 1.5.	Seri bağlı hibrit araç şeması	8
Şekil 1.6.	Paralel bağlı hibrit araç şeması	9
Şekil 1.7.	Volta pilinin yapısı	13
Şekil 1.8.	Lityum pillerin şarj-deşarj mekanizması	20
Şekil 1.9.	İdeal Ragone çizim	26
Şekil 1.10.	Farklı pil hücrelerindeki voltajın zamanla değişimi. a) ideal , b) azalan ve c) iki basamaklıdeşarj eğriler (www.doitpoms.ac.uk).	27
Şekil 1.11.	Pil voltajınındeşarj süresinin sıcaklık (T) ile değişimi	28
Şekil 1.12.	Faz değiştiren maddelerin erime sıcaklığı ve entalpilerine göre sınıflandırılması	34
Şekil 3.1.	Yüksek enerji piller (http://www.k2battery.com/) ve boyutları	55
Şekil 3.2.	Yüksek güç pilleri (http://www.k2battery.com/) ve boyutları	56
Şekil 3.3.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı	59
Şekil 3.4.	Deneylerde kullanılan termostatl su banyosu	60
Şekil 3.5.	Sıcaklık ölçümlerinde kullanılan (a) T tipi ısı çiftleri (b) data logger cihazı	60
Şekil 3.6.	(a) DICO sistemi görüntüsü (b) DICO düzeneği bileşenleri (Boudenne ve ark., 2003)	62
Şekil 3.7.	Batarya test sistemi (5V, 3 A)	63
Şekil 3.8.	Batarya test sistemi (72V, 200 A)	64
Şekil 3.9.	Fluke Hydra II data logger	64
Şekil 3.10.	Sol-jel yöntemiyle nano-magnetit sentezleme basamakları	69

Şekil 3.11. Sentezlenen magnetit demir nano partiküllerin mıknatıs ile çöktürülmesi.....	69
Şekil 3.12. 5 paralel pil ile oluşturulan alt modül (3,2 V, 12,5 Ah).....	71
Şekil 3.13. a) Batarya bloğu b)Beşli paralel grup, c) Modül bağlantı elemanları.....	71
Şekil 3.14. Batarya bloğu FDM ısı yönetim prototipi şematik gösterimi	72
Şekil 3.15. Alüminyum metalize film paket malzemesi	73
Şekil 3.16. Metalize film ısı işlem cihazı.....	73
Şekil 3.17. Tek bir pil alt modülü için tasarlanan FDM paketinin ebatları.....	74
Şekil 3.18. Hazırlanan FDM paketleri ve modüle sarılmış hali	74
Şekil 3.19. İki farklı FDM için hazırlanan 20 adet FDM paketi	75
Şekil 4.1. Miristik asit ısınma-soğuma eğrisi	80
Şekil 4.2. Palmitik asit ısınma-soğuma eğrisi	80
Şekil 4.3. Stearik asit ısınma-soğuma eğrisi	81
Şekil 4.4. Parafin(42-44) ısınma-soğuma eğrisi.....	81
Şekil 4.5. Parafin(46-48) ısınma-soğuma eğrisi.....	82
Şekil 4.6. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın ısınma-soğuma eğrisi	82
Şekil 4.7. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ısınma-soğuma eğrisi	83
Şekil 4.8. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ısınma-soğuma eğrisi.....	83
Şekil 4.9. $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ısınma-soğuma eğrisi.....	84
Şekil 4.10. %50 $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + % 50 üre ısınma-soğuma eğrisi.....	84
Şekil 4.11. %64 Laurik asit + %36 palmitik asit ısınma-soğuma eğrisi	85
Şekil 4.12. %66 Laurik asit + %34 miristik asit ısınma-soğuma eğrisi	85
Şekil 4.13. %75,5 Laurik asit + %24,5 stearik asit ısınma-soğuma eğrisi	86
Şekil 4.14. % 51 Miristik asit + % 49 palmitik asit (%49) ısınma-soğuma eğrisi.....	86
Şekil 4.15. Parafin ve parafin/ nano kompozit (ısınma-soğuma eğrisi	87
Şekil 4.16. Laurik asit DSC analizi	88
Şekil 4.17. Miristik asit DSC analizi.....	88

Şekil 4.18. Palmitik asit DSC analizi	89
Şekil 4.19. Stearik asit DSC analizi	89
Şekil 4.20. Parafin 42-44 DSC analizi	90
Şekil 4.21. Parafin 46-48 DSC analizi	90
Şekil 4.22. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DSC analizi.....	91
Şekil 4.23. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ DSC analizi	91
Şekil 4.24. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ DSC analizi.....	92
Şekil 4.25. $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ DSC analizi.....	93
Şekil 4.26. $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (50% k)+üre (50% k) karışımı DSC analizi.....	93
Şekil 4.27. %64 Laurik asit + %36 palmitik asit karışımının DSC analizi	94
Şekil 4.28. %75,5 Laurik asit + %24,5 Stearik asit karışımının DSC analizi	94
Şekil 4.29. %51 Miristik asit + %49 palmitik asit karışımının DSC analizi	95
Şekil 4.30. %60 Sodyum asetat tri hidrat - %40 jel (kütlece %25) DSC analizi.....	97
Şekil 4.31. %50 sodyum asetat -%50 jel(kütlece %10) DSC analizi	98
Şekil 4.32. %60 sodyum asetat- %40 jel(kütlece %10) DSC analizi	98
Şekil 4.33. %70 sodyum asetat- %30 jel(kütlece %10) DSC analizi	99
Şekil 4.34. Emülsifiyer olarak oleik asitin kullanıldığı Nano-magnetitli kompozitlerin DSC analizleri (yeşil: parafin 46-48, kırmızı:%1 Nano magnetit, mavi: %5 Nano magnetit, mor: %10Nano magnetit, lacivert: %15Nano magnetit)	100
Şekil 4.35. Emülsifiyer olarak Tween 40'ın kullanıldığı nano-magnetitli kompozitlerin DSC analizleri(kırmızı: parafin 46-48, lacivert: %5 Nano magnetit, mavi: %10 Nano magnetit, yeşil:%15 Nano magnetit)	100
Şekil 4.36. Sentezlenen nano-magnetitlerin biri yaş(mavi) diğeri kuru(yeşil) formda alınarak hazırlanan %10'luk nano-magnetit - oleik asit kompozitlerinin DSC analizleri	101

Şekil 4.37. Aktif karbon kullanılarak oluşturulan kompozitlerin DSC analizleri(kırmızı:parafin 46-48, mavi: %5 aktif karbon, pembe: %10 aktif karbon, mor: %15 aktif karbon)	101
Şekil 4.38. Karbon nanotüp ile hazırlanan kompozitlerin DSC analizleri(kırmızı: parafin 46-48, mavi: %1karbon nanotüp, yeşil: %10 karbon nanotüp)	102
Şekil 4.39. DICO ile ısı iletkenlik ölçümü için farklı yöntemlerle hazırlanan örnek görüntüleri (a) Ölçülü kapta dondurma tekniği (b) İki metal plaka arasında basınç uygulanarak (c) Merdane kullanarak ve basınç uygulanarak.....	103
Şekil 4.40. Parafin ve kompozitlerin termal iletkenlik sonuç grafiği.....	105
Şekil 4.41. 100 termal çevrim1.tekrar(kırmızı)- 100 termal çevrim 2.tekrar (pembe) –100 termal çevrim 3.tekrar(yeşil)	107
Şekil 4.42. 200 termal çevrim1.tekrar(kırmızı)- 200 termal çevrim 2.tekrar (pembe)–200 termal çevrim 3.tekrar(yeşil)	107
Şekil 4.43. 300 termal çevrim1.tekrar (kırmızı) - 300 termal çevrim 3.tekrar (yeşil)	108
Şekil 4.44. 400 termal çevrim1.tekrar(kırmızı)- 400 termal çevrim 2.tekrar (pembe)–400 termal çevrim 3.tekrar(yeşil)	108
Şekil 4.45. Parafin nano kompozitinin 500 termal çevrim 1.tekrar(kırmızı)- 500 termal çevrim 2.tekrar (pembe).....	109
Şekil 4.46. Parafin, parafin nano kompozit ve 100 termal çevrim yapılmış parafin nano kompozitinin FTIR spektrumları	110
Şekil 4.47. (a) nano magnetit örneği (b)Oleik asit ile stabilize edilmiş nano magnetit örneği (c)Stabilize edilmiş nano magnetit - parafin kompoziti	111
Şekil 4.48. (a) Karbon nanotüp (b) Karbon nanotüp- parafin kompoziti	111
Şekil 4.49. Nanomagnetit , parafin ve 10%nanomagnetit-parafin kompozitinin XRD difraktogramlarının karşılaştırması	112

Şekil 4.50. Nanomagnetit XRD difraktogramı.....	113
Şekil 4.51. 2.5 Ah lik pilin performans testi sonucunda elde edilen akım, gerilim ve sıcaklık değerleri.....	114
Şekil 4.52. 2.5 Ah lik pilin performans test ortamı	114
Şekil 4.53. İlerleyen çevrimlerde deşarj sonrası sıcaklık değerleri.....	115
Şekil 4.54. Bir döngü içinde pilde oluşan sıcaklık değişimleri.....	116
Şekil 4.55. 25, 30 ve 40 °C ortam sıcaklığındaki tek bir pilin çevrimler sonrasındaki sıcaklık değerleri.....	116
Şekil 4.56. Termal bozunma süreci.....	117
Şekil 4.57. Patlama sonrasında batarya bloğu ve sıcaklık okuyucularının görüntüsü	118
Şekil 4.58. FDM'siz batarya alt modülleri için 40 ve 45°C'den başlayan ve	119
Şekil 4.59. FDM'li ve FDM'siz batarya alt modülleri için 40°C den başlayan ve.....	119
Şekil 4.60. FDM'li ve FDM'siz batarya alt modülleri için 45°C den başlayan ve.....	120
Şekil 4.61. Sıcaklık ölçümlerinin alındığı iklim kabini ve batarya modülü.....	122
Şekil 4.62. FDM'siz batarya bloğunun orta kısmının üç farklı bölgesinden	122
Şekil 4.63. 30°C'de FDM kullanılmadan, parafinle ve nanokompozitle sarılmış piller için şehir içi çevrim boyunca sıcaklık değişimi	123
Şekil 4.64. 35°C'de FDM kullanılmadan, parafinle ve nanokompozitle sarılmış piller için şehir içi çevrim boyunca sıcaklık.....	124
Şekil 4.65. 30°C'de FDM kullanılmadan, 40°C'de parafinle ve nanokompozitle sarılmış piller için şehir içi çevrim boyunca sıcaklık.....	125



SİMGELER VE KISALTMALAR

DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TED	: Termal Enerji Depolama
XRD	: X ışını Kristalografisi
FDM	: Faz Değiştiren Madde
ΔH_e	: Erime Gizli Isısı
T_e	: Erime Sıcaklığı
T_d	: Donma Sıcaklığı
Q_d	: Depolanan ısı, J
M	: Depolama maddesinin kütlesi, g
Δh_m	: Maddenin erime entalpisi, J/g
C_p	: Özgül ısı, J/g °C
C_{mi}	: Erime ve ilk sıcaklık arasındaki özgül ısı, J/g °C
C_{ms}	: Erime ve son sıcaklık arasındaki özgül ısı, J/g °C
T_s	: Son sıcaklık, °C
T_i	: İlk sıcaklık, °C
T_m	: Erime sıcaklığı, °C
MB	: Batarya maliyeti, TL
MFB	: FDM'li batarya maliyeti, TL
t	: Batarya kullanım ömrü, yıl
tyeni	: FDM kullanımıyla bataryanın yeni kullanım süresi
K_b	: Batarya kullanım süresinden elde edilecek kazanç, TL/yıl
K_y	: Yakıt tasarrufundan elde edilecek kazanç, TL
Yol	: Aracın bir yılda kat ettiği ortalama yol, km/yıl
Yakıt	: Aracın ortalama yakıt tüketimi yakıt, L/km
MY	: Yakıt birim fiyatı, TL/L

Q	: Kapasite
n	: Elektron Sayısı
F	: Faraday Sabiti
M	: Elektroaktif Bileşenin Hücredeki Kütlesi
Mr	: Elektroaktif Bileşenin Hücredeki Mol Kütlesi
X	: Mol Miktarı.
E ⁰	: Standart Potansiyel.
E	: Potansiyel.
kB	: Boltzman Sabiti
R	: Elektriksel Direnç
T	: Sıcaklık, K
W	: Elektrottaki Aktif Maddenin İyon Haline Gelmiş Miktarı ile Reaksiyona Girmemiş Olan Miktarının Oranı.
e	: Elektron.

1. GİRİŞ

Dünyanın enerji tüketiminin nüfus, büyüyen sanayi ve gelişen teknoloji ile birlikte hızla artmaya devam edeceği öngörülmektedir (IEA, 2011). 2016 yılında dünya enerji ihtiyacının %90'ı fosil kökenli kaynaklardan, geriye kalanı yenilenebilir enerji kaynaklardan sağlanmaktadır (www.columbia.edu). Ancak, fosil kaynaklı enerjinin tüketimi sera gazlarının (karbondioksit, metan, azot oksit ve florlu gazlar) emisyonun artmasına neden olmaktadır. Sera gazları atmosfer tabakasındaki ısıyı tutarak, yer kürenin normalden daha fazla ısınmasına yani küresel ısınmaya neden olurlar. Küresel ısınma; iklim sistemi değişimi, canlı türlerinin yok olması ve buzulların erimesi gibi birçok çevresel soruna neden olmaktadır.

Fosil kökenli enerji kaynaklarının sonlu olması, çevre açısından tehdit oluşturması, enerji tüketim/üretim oranlarının dengesiz bir dağılışı göstermesi, bütün dünya ülkelerini yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, teknolojilerinin geliştirilmesi ve bu alanda yatırımların teşvik edilmesi yönünde arayış ve çalışmalara itmiştir. Bunun yanı sıra, enerji verimliliği ve tasarrufu politikaları da önem kazanmıştır. Ülkemizde de enerji verimliliği kapsamında enerji tasarruf potansiyeli bina sektöründe %30, sanayi sektöründe %20 ve ulaşım sektöründe %15 olduğu belirlenmiştir (Doğan ve Yılankıran, 2015).

1.1. Ulaşım da Enerji ve Çevre

Dünya da tüketilen toplam enerjinin büyük bölümünü petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil kökenli kaynaklıdır. Petrol, özellikle ulaştırma sektörünün temel enerji kaynağı olarak, dünyanın birincil enerji tüketimi içinde en büyük paya sahiptir (www.enerji.gov.tr). Türkiye’de enerji tüketim paylarına sektörlere göre baktığımız da enerji tüketiminin %19’u ulaştırma sektöründe kullanıldığı görülmektedir (www.enerji.gov.tr).

Türkiye şehir içi ve şehirlerarası ulaşımın %90'ı karayolu ile sağlanmaktadır (www.gazbir.org.tr). Günümüzde araçlarda artan enerji verimliliği ve araçlarda kullanılmaya başlanan alternatif yakıt kaynaklarına rağmen ulaşım sektöründe karbon emisyonu değerlerin de istenilen seviyelere gelmemiştir. Bu durumun en büyük sebebi, yük ve yolcu sayısında, araç sayısındaki artış ve insanların toplu ulaşım araçlarını tercih etmemesidir. 2017 yılı başında Türkiye’de trafiğe kayıtlı otomobil sayısı son on yıla göre % 57 artarken tüketilen toplam yakıt oranı %62 artmıştır. Kayıtlı otomobillerin %39,2’si LPG, %33,6’sı motorin ve %26,8’i benzin kullanmaktadır. Trafiğe kayıtlı araçların hepsinin 100 kilometrelik mesafede ortalama 7,5 litre yakıt tükettiğini kabul ettiğimizde yaklaşık 190 bin ton karbon salınımı ortaya çıkmaktadır. Bu salınım değeri yaklaşık 550 bin ağaç dikimine eşdeğerdir(www.gazbir.org.tr). Türkiye de 2016 yılı sonu itibariyle kayıtlı araç sayısı ve ulaşımında tüketilen yakıt miktarı ton cinsinden sırasıyla Çizelge 1.1 ve Çizelge 1.2 ‘de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Karayoluna kayıtlı araç sayısı (TUİK,2017)

Kullanım amacı	Toplam	Özel	Ticari	Resmi
2007	13 022 945	11 796 805	1 042 749	183 391
2008	13 765 395	12 493 605	1 083 609	188 181
2009	14 316 700	13 037 691	1 088 324	190 685
2010	15 095 603	13 761 684	1 140 494	193 425
2011	16 089 528	14 674 247	1 216 666	198 615
2012	17 033 413	15 519 314	1 310 755	203 344
2013	17 939 447	16 348 482	1 383 229	207 736
2014	18 828 721	17 148 761	1 465 596	214 364
2015	19 994 472	18 189 552	1 582 182	222 738
2016	21 090 424	19 214 036	1 646 608	229 780

Çizelge 1.2. Ulaşımında tüketilen yakıt miktarı (Ton) (TUİK,2017)

Yıl	Toplam	Benzin	Dizel	LPG	Diğer
2007	13 022 945	5 980 516	4 850 837	1 880 023	311 569
2008	13 765 395	5 952 746	5 323 478	2 276 283	212 888
2009	14 316 700	5 887 559	5 654 350	2 592 695	182 096
2010	15 095 603	5 762 156	6 195 898	2 973 832	163 717
2011	16 089 528	5 709 606	6 899 420	3 335 566	144 936
2012	17 033 413	5 722 940	7 549 806	3 649 739	110 928
2013	17 939 447	5 733 725	8 169 410	3 934 753	101 559
2014	18 828 721	5 788 505	8 782 462	4 161 003	96 751
2015	19 994 472	5 977 352	9 576 896	4 358 751	81 473
2016	21 090 424	6 142 806	10 337 907	4 527 674	82 037

1.2. Elektrikli/Hibrit Elektrikli Araç Teknolojisi

Tarihte elektrikli araç Profesör Stratingh tarafından 1835 yılında geliştirilmiş ve 1838 yılında ise Robert Davidson 6,4 km/saat hıza ulaşabilen elektrikli lokomotifini geliştirmiştir (Kerem Alper,2014). 1859 yılından itibaren kurşun-asit bataryaları geliştirilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır.

1882 yılında İngiltere’de Prof. William Ayrton ve John Perry elektrik tahrikli 3 tekerlekli aracı, her birinde 10 tane kurşun-asit batarya kullanarak tasarlamıştır. Bu aracın menzili araziye bağlı olarak 16-20 km arasında olup azami hızı ise 14 km/saattir. 1886 yılında Carl Benz içten yanmalı motorlu 3 tekerlekli aracı geliştirmiştir.

1895 yılında Şekil 1.1 de gösterilen Morris ve Salomon Electrobats isimli ilk iki koltuklu Electrobats isimli elektrikli aracı geliştirmişlerdir (Kerem, 2014).



Şekil 1.1. Morris ve Salomon'un Electrobats isimli elektrikli aracı

19. yüzyılın son dönemlerinde Amerika, İngiltere ve Fransa'da birçok şirket elektrikli araç üretimine başlamış, bununla birlikte İngiltere ve Amerika'da elektrikli taksi kullanımı da başlanmıştır. Londra ve New York'taki elektrikli taksi sırasıyla Şekil 1.2'de verilmiştir. Elektrik motorlu taşıtların taksi olarak kullanılması, aslında tam da motorun özelliklerine uyan bir durumdur. Çünkü taksiler aralıkları belli kısa mesafelerde yol alıyorlardı ve bu sayede menzil sorununun üstesinden gelinebiliyordu.



Şekil 1.2. a) Londra'daki elektrikli taksi aracı(Ünlü ve ark.,2003) b) New York'taki elektrikli taksi(Kerem,2014)

Menzil ve performans artırma çabaları doğrultusunda, bu dönemde elektrik motorunun ve benzin motorunun birlikte kullanıldığı hibrit araçlar da geliştirildi. 1900 yılındaki Fransız Electroautomobile ve 1903 yılında elektrik motoru destekli direksiyona da sahip Krieger electric-gasoline aracı bunlara örnektir (Ünlü ve ark., 2003).

Alman Ferdinand Porsche, 1900 yılında tekerlek göbeklerinde iki adet elektrik motoru bulunan No.1 Lohner-Wagen'i, 1902'de ise 1800 kg'lık bataryası ile uzun mesafe yarışlarına uygun yarış otomobili Lohner-Porsche Rennwagen'i üretti(Güner ,2013). Şekil 1.3'te Porsche No.1 Lohner-Wagen 1900 gösterilmiştir.

Alman üretici, aynı tarihlerde Mixt-Wagen adını verdiği elektrik motorunun ve içten yanmalı motorun birlikte görev yaptığı hibrit bir araca da imza attı. Bu araçtaki, benzin motoru, bataryaları şarj eden jeneratörü çalıştırarak aracın ön tekerleklerindeki elektrik motorlarına güç veriyordu ve dünyanın ilk hibrit aracı olarak yeni bir akımın doğmasına neden oldu.



Şekil 1.3. Porsche No.1 Lohner-Wagen 1900 (Güner,2013)

1916 yılında Woods hibrit elektrikli araç üretmiştir. Bu araçta 4 silindirli küçük benzinli motor direkt olarak elektrik motoru/jeneratör grubuna ve daha sonra konvansiyonel itici şaftıyla ön tahrik aksına bağlanmıştır. Bu düzenleme ile ilk paralel hibrit elektrikli araç geliştirilmiştir (Kerem, 2014).

1. Dünya Savaşı sırasındaki zor şartlarda güvenli ve kullanışlı olduğunu kanıtlayan benzinli araçların kullanımının devamlı artmasına sebep olmuştur, elektrikli otomobil kullanımı azalmaya başlamıştır.1920 yılının başından itibaren ise elektrikli otomobil üreticileri ya sektörü bırakmış ya da benzinli araçlar üretmeye başlamışlardır (Güner,2013).

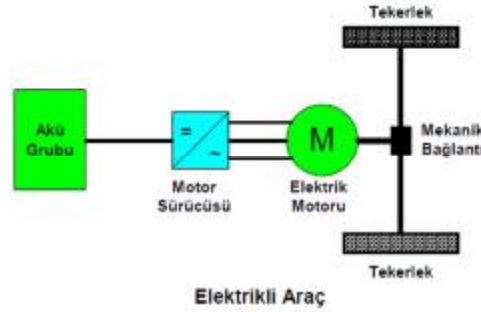
1960 yıllarının başında, artan benzinli araç sayısına bağlı olarak hava kirliliği artışı, buna bağlı olarak sera etkisinin oluşması ve iklim değişikliği sorunları elektrikli araçlara olan ilginin yeniden canlanmasını sağlamıştır. Elektrikli araç (EA) ve hibrit elektrikli araç (HEA) teknolojisi son yirmi beş yılda kayda değer bir gelişme göstererek kullanımı da artmıştır. Bu araçların kullanımı ile birlikte beklenen faydalı sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır (Güner,2013);

- Ulaşım maliyetlerinin azaltılması,
- Fosil kökenli yakıtların kullanımının azaltılmasına bağlı olarak sera gazı etkilerinin azaltılması,
- Yenilebilir enerji kaynaklardan elektrik enerjisinin sağlanmasıdır.

1.3. Elektrikli/Hibrit Araç Sistemleri

1.3.1. Elektrikli Araç Sistemi

Bu araçlarda elektrik motorunun dönmesi için gerekli olan elektriksel enerji bataryalardan elde edilmektedir. Tüm elektrikli araçlarda ana bataryaya yardımcı güç kaynağı olarak ikinci bir batarya veya süperkapasitör kullanılabilir. Bu yardımcı güç kaynakları pik çalışma şartları altında örneğin bir yokuşu tırmanırken veya ivmelenirken kısa zaman aralıklarında yüksek güç sağlayabilmektedir. Bu durumun etkisi öncelikle yüksek enerji, düşük güç yoğunluğuna sahip batarya tipleri için önemlidir. Şekil1.4 'te elektrikli araç sistemi gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Elektrikli araç sistemi (Ünlü ve ark., 2013)

1.3.2. Hibrit Elektrikli Araçlar Sistemi

Hibrit elektrikli araç, enerjinin iki ya da daha fazla enerji deposundan sağlandığı ve bu enerji depolarından en az bir tanesinin elektrik enerjisi verdiği bir araç olarak ifade edilmiştir (Ünlü ve ark., 2013).

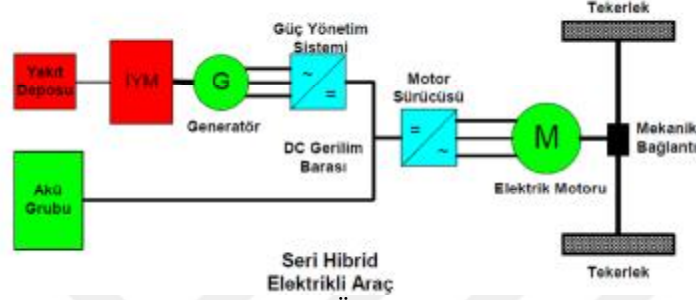
Bir hibrit elektrikli araç enerji dönüşüm sistemi, enerji depolama sistemi, güç ünitesi ve taşıtı itici sistemden oluşmaktadır. Enerji depolama için başlıca seçenekler bataryalar, süperkapasitörler ve volanlardır. Bataryalar kullanılan en yaygın enerji depolama sistemi olmasına rağmen, diğer enerji depolama alanlarında da araştırmalar devam etmektedir.

Hibrit elektrikli araçlar motor güç sisteminin bağlanma şekillerine göre seri ve paralel olmak üzere iki farklı düzene sahiptirler.

1.3.2.1. Seri-Hibrit Araçlar Sistemi

Sadece bir adet enerji dönüştürücüsüyle aracın ilerlemesini sağlayan bir sisteme sahiptirler. Isı motoru veya içten yanmalı motor, elektrikli jeneratörü çalıştırarak, bu elektrikli motorun bataryaya güç vermesini sağlamaktadır. Seri hibrit araçlar, sadece elektrik motorun tekerleklere tork iletmesi nedeniyle, daha basit olan konfigürasyona sahiptirler. Boyutları küçültülmüş ısı motoru, jeneratörün çalışmasını sağlar. Bu jeneratör de bataryayı besler ve belli bir şarj seviyesinin altına düşmesini engeller. Aracı tahrik etmek için gerekli güç, elektrik motorundan sağlanmaktadır. Isı motoru ve jeneratör dışında, tahrik sistemi elektrikli bir

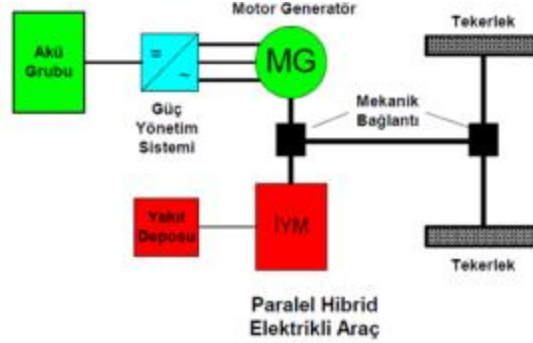
aracınkiyle aynıdır. Bu nedenle de, elektrikli araçlardakine benzer güçteki elektrik motorları seri konfigürasyonlu hibrit araçlarda da kullanılabilir (Ünlü ve ark., 2013). Seri bağlı hibrit araç düzeni Şekil 1.5’de gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Seri bağlı hibrit araç şeması (Ünlü ve ark., 2013)

1.3.2.2. Paralel-Hibrit Araçlar Sistemi

Birden fazla enerji kaynağı, aracı ilerletme görevini üstlenmiştir. İçten yanmalı motor ve elektrikli motor paralel şekilde yerleştirilmiş ve mekanik bağlantıyla iki kaynaktan gelen tork birleştirilmiştir. Paralel hibritlerde, içten yanmalı motor ve elektrikli motor tahrik miline farklı kavramalar vasıtasıyla bağlanmışlardır. Bu konfigürasyonda, aracı hareket ettirmek için gerekli gücün çoğu içten yanmalı motor tarafından sağlandığından, elektrik motorun gücü daha az tutulabilmektedir. Toplam sistem gücü, içten yanmalı motor ile elektrikli motorun ürettiği güçlerden faydalanarak arttırılabilir. Seri hibrit sistem, yakıt pilli araca en yakın elektrikli araç konfigürasyonudur. Şekil 1.6’da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Paralel bağlı hibrit araç şeması(Ünlü ve ark., 2013)

Amaç, elektrikli motorla ilerleyen fakat menzilin de artmasını sağlamak için içten yanmalı motorun bataryayı şarj etmesine gereksinim duyan bir araç üretmekse, tercih seri hibrit sistemden yana kullanılmalıdır. Buna karşın, içten yanmalı motorun performans karakteristikleri hedeflenirken, yakıt ekonomisi ve emisyonlar açısından bir iyileştirme de isteniyorsa, paralel düzenekli hibrit tahrik düzeni tercih edilmelidir. Paralel hibrit sistemli araçlar, her açıdan sıradan içten yanmalı motorlu araçların performans karakteristiklerine eşit olarak üretilmektedirler.

1.3.2.3. Kombine -Hibrit Araçlar Sistemi

Hibrit elektrikli araçlar, başlangıçta ya paralel ya da seri düzenekte tasarlanırken, zamanla üreticiler, bu iki sistemin kombine edildiği sistemlere sahip araçlar da üretmeye başlamışlardır. Burada içten yanmalı motor direkt olarak tekerleklere bağlıdır. Tasarımın özelliği içten yanmalı motorun transmisyon ile bağlı olmayıp seri tahrik sisteminde olduğu gibi jeneratör ile bağlı olmasıdır. Sonuçta içten yanmalı motor uygun verimde çalışabilmektedir. Düşük hızlarda araç seri hibrit sistemde olduğu gibi çalışmaktadır. Yüksek hızlarda ise içten yanmalı motor devreye girerek tekerleklere güç verir ve seri tahrikteki gereksiz enerji dönüşümleri ile kaybedilen enerji en düşük seviyeye indirilir.

Hibrit elektrikli ve elektrikli araçlarda verimliliği arttırmak için, içten yanmalı motorun bataryaları şarj etme görevi mümkün mertebe sınırlandırılmalıdır. Enerji, bataryanın şarjı, deşarjı ve güç kontrol ünitesinden geçen güç akışı sırasında her zaman kaybedilmektedir. Batarya, minimum bir şarja ininceye dek, araç içten yanmalı motor veya batarya vasıtasıyla harekete ettirilmelidir. Bataryanın, dışarı bir kaynaktan şarj edilebilmesi de fonksiyon açısından önemlidir.

1.4. Günümüzde Elektrikli/Hibrit Elektrikli Araç Teknolojisi

Elektrikli ve hibrit elektrikli araç teknolojisi gittikçe yaygınlaşan ve önemi artan ulaşım aracı haline gelmiştir. Bunun en önemli nedeni ise tüm dünya enerji politikasının temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına geçerek CO₂ emisyonunu azaltmak dolayısıyla sera gazı etkisini önlemek, fosil kökenli kaynaklara ekonomik olarak bağlı kalmadan kendi enerji ihtiyacını karşılamaktır. Dünyada elektrikli/hibrit elektrikli aracın rezervi 2020 itibariyle 9 milyon olacağı tahmin edilirken bu rakamın 2050 yılında 40-70 milyon olacağı tahmin edilmektedir (IEA, 2017). 2016 yılı sonu itibariyle elektrikli-hibrit aracın topla rezervi 2.014.220 ve trafikte kullanılan bu sayı ise 753.170 dir. Çizelge 1.3'te gösterilmiştir.

Türkiye' de ise elektrikli ve hibrit elektrikli araç kullanımı önemsenmeyecek seviyededir. Ancak, elektrikli-hibrit elektrikli araç satışı bir önceki yıla göre %717 lik artışla 2017'nin son 9 ayı itibariyle toplam 2763 olmuştur (www.tehad.org.tr). Çizelge 1.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 1.3. 2016 yılı sonu itibariyle trafikte kullanılan elektrikli-hibrit araç sayısı (IEA,2017)

Toplam Elektrikli/Hibrit Elektrikli Araç sayısı (xbin)												
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Canada							0.52	2.02	3.12	5.07	6.96	11.58
China					0.48	1.43	5.07	9.90	15.34	73.17	207.38	336.00
France	0.01			0.00	0.10	0.19	2.73	6.26	9.62	12.64	22.95	29.51
Germany	0.02			0.07	0.02	0.14	1.65	3.37	6.93	12.74	23.19	24.61
India				0.37	0.16	0.35	0.45	1.43	0.19	0.41	1.00	0.45
Japan					1.08	2.44	12.62	24.44	28.88	32.29	24.65	24.85
Korea						0.06	0.27	0.51	0.60	1.31	3.19	5.26
Netherlands				0.01	0.03	0.12	0.88	5.12	22.42	15.09	43.77	24.48
Norway			0.01	0.24	0.15	0.39	1.84	4.51	8.52	19.76	35.61	50.18
Sweden						0.00	0.18	0.93	1.55	4.67	8.59	13.42
United Kingdom	0.22	0.32	0.45	0.22	0.18	0.28	1.22	2.69	3.75	14.74	29.34	37.91
United States	1.12			1.47		1.19	17.73	53.24	96.70	118.78	113.87	159.62
Others	0.53			0.08	0.03	0.18	2.43	3.64	6.05	12.77	26.62	35.31
Total	1.89	0.32	0.46	2.46	2.22	6.78	47.58	118.06	203.66	323.42	547.12	753.17

Elektrikli araç sayısı (xbin)												
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Canada							0.22	0.62	1.64	2.83	4.38	5.22
China					0.48	1.09	4.75	9.64	14.61	48.91	146.72	257.00
France	0.01			0.00	0.10	0.19	2.63	5.66	8.78	10.57	17.27	21.76
Germany	0.02			0.07	0.02	0.14	1.40	2.21	5.31	8.35	12.08	11.32
India				0.37	0.16	0.35	0.45	1.43	0.19	0.41	1.00	0.45
Japan					1.08	2.44	12.61	13.47	14.76	16.11	10.47	15.46
Korea						0.06	0.27	0.51	0.60	1.31	2.92	5.10
Netherlands				0.01	0.03	0.12	0.86	0.79	2.25	2.66	2.54	3.74
Norway			0.01	0.24	0.15	0.39	1.84	4.18	8.20	18.09	27.79	29.52
Sweden						0.00	0.18	0.27	0.43	1.24	2.96	2.95
United Kingdom	0.22	0.32	0.45	0.22	0.18	0.26	1.21	1.71	2.68	6.81	10.10	10.51
United States	1.12			1.47		1.19	9.75	14.65	47.69	63.42	71.04	86.73
Others	0.53			0.08	0.03	0.16	2.38	2.65	4.96	9.00	16.11	16.67
Total	1.89	0.32	0.46	2.46	2.22	6.39	38.55	57.78	112.10	189.69	325.38	466.43

Hibrit Elektrikli Araç Sayısı(xbin)												
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Canada							0.30	1.40	1.48	2.24	2.58	6.36
China						0.34	0.32	0.26	0.73	24.27	60.66	79.00
France							0.10	0.60	0.83	2.07	5.68	7.75
Germany							0.24	1.16	1.62	4.39	11.11	13.29
India												
Japan							0.02	10.97	14.12	16.18	14.19	9.39
Korea											0.27	0.16
Netherlands							0.02	4.33	20.16	12.43	41.23	20.74
Norway								0.33	0.32	1.68	7.82	20.66
Sweden								0.66	1.12	3.43	5.63	10.46
United Kingdom						0.02	0.01	0.99	1.07	7.93	19.24	27.40
United States							7.98	38.59	49.01	55.36	42.83	72.89
Others						0.02	0.06	0.99	1.09	3.76	10.51	18.64
Total						0.38	9.03	60.28	91.56	133.73	221.74	286.75

1. GİRİŞ

Nurten ŞAHAN

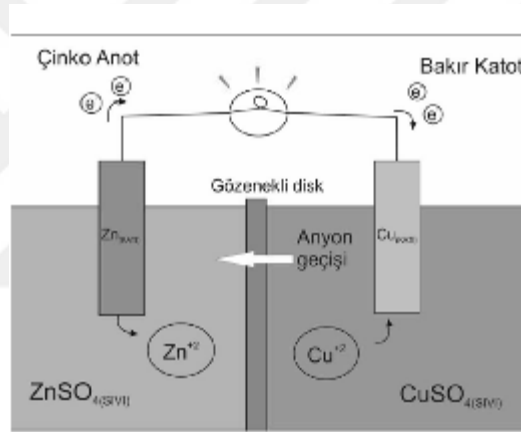
Çizelge 1.4. 2017 yılının son 9 ayında satılan elektrikli –hibrit elektrikli araç sayısı(www.tehad.org.com)

MARKA - MODEL	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	2017 3/4	2016 aynı dönem
 BMW i3 Elektrikli	1	1	0	2	20	4	0	2	0	30 ↑	20
 BMW i8 Plug-in Hibrid	0	0	1	1	1	1	1	2	0	7 ↓	30
 BMW 740Le xDrive Plug-in Hibrid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
 BMW X5 xDrive 40e Plug-in Hibrid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
 Hyundai IONIQ Hibrid	-	-	-	-	-	23	13	19	14	69	-
 Honda NSX Hibrid	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0	-
 Infiniti Q50 Hibrid	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
 Kia Niro Hibrid	-	-	-	-	12	9	6	7	30	64	-
 Lexus LS600 Hibrid	0	0	1	0	1	0	0	0	0	2 ↑	1
 Lexus GS300 Hibrid	-	-	-	-	3	1	1	1	1	7	-
 Lexus CT200 Hibrid	-	-	-	-	1	0	2	0	0	3	-
 Lexus NX300 Hibrid	0	0	1	0	1	0	0	0	9	11	-
 Lexus RX450 Hibrid	0	1	0	0	0	0	1	0	0	2 ↑	0
 Mercedes-Benz GLC350e Plug-in Hibrid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
 Porsche PANAMERA Plug-in Hibrid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
 Range Rover VOGUE Hibrid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
 Renault ZOE Elektrikli	0	0	1	1	1	2	1	5	5	16 ↓	18
 Toyota AURIS Hibrid	-	-	-	-	-	1	38	30	37	106	-
 Toyota C-HR Hibrid	137	113	241	206	263	243	468	261	252	2184	-
 Toyota PRIUS Plug-in Hibrid	0	0	0	0	0	3	0	0	1	4 ↑	0
 Toyota RAV4 Hibrid	-	3	14	3	14	13	29	23	31	130	-
 Toyota YARIS Hibrid	9	18	15	18	9	16	17	5	10	117 ↓	269
 Volvo XC90 T8 Plug-in Hibrid	-	-	7*	1	1	2	0	0	0	11	-
* İlk 3 ay toplamı										Elektrikli	46 ↑ 38
* Plug-in Hibrid : Kablo ile Şarj edilebilir										Hibrid	2717 ↑ 300
* TESLA distribütör kanalı olmadığından satış rakamları mevcut değildir.										TOPLAM	2763 338

1.5. Pil Teknolojisi

Piller kısaca kimyasal enerjiden elektrik enerjisi üreten elektrokimyasal ünitelerdir ve en büyük avantajı elektrik enerjisini taşınır kılma potansiyelidir (Öz,2015). Pil kavramı ilk olarak 1790 yılında Alessandro Volt ile hayatımıza girmiştir. Bakır ve çinko diskleri arasına tuzlu su ile ıslatılmış karton yerleştirilerek pil elde edilmiştir.

1836 da İngiliz kimyacı John Fredric Daniel, Volta pilini farklı bir yapıda denemiş, elektrotları farklı kimyasal çözeltilere daldırarak daha yüksek potansiyele sahip pil üretmiştir. Şekil 1.7’ de Volta pili şematik olarak gösterilmiştir (www.batteryfacts.co.uk)



Şekil 1.7. Volta pilinin yapısı (www.batteryfacts.co.uk)

1859 yılında Raymond Gaston Planté tarafından yeniden doldurulabilir bir pil üretilmiştir. Katot ve anodu kurşundan, elektrolit sıvısını da asitten oluşturmuş, bu nedenle bu pillere “kurşun-asit piller” denilmiştir. 1866’da Fransız Georges Leclanché, katot ve anot parçalarının önceki çalışmalarda olduğu gibi farklı elektrolit çözeltileri yerine tek bir elektrolit (amonyum klorit, NH_4Cl) içerisine yerleştirmiştir.

1888’de ise Carl Gassner, amonyum klorit, su ve buğday unu karışımından yaptığı bir elektrolit kullanmış, bu pil “kuru” pil olarak adlandırılmıştır. 1896’da

Ulusal Karbon Şirketi tarafından bu pil ticari olarak üretilmiş ve çinko karbon kuru pil olarak satılmaya başlanmıştır.

1899 yılında Wldmar Jungner tarafından şarj edilebilen nikel-kadmiyum (NiCd) piller geliştirilmiştir. 1949'da LewUrry alkalın-manganez pilleri geliştirmiştir.

Şarj edilebilir Lityum-iyon piller ticari olarak 1970 yılında başlayarak farklı, katot malzemesi kullanılarak üretilmiş, bu katot malzemeler LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 katot materyali kullanılarak pil üretimi gerçekleştirilmiştir. Pillerde anot malzemesi olarak genelde lityum folyo, elektrolit olarak ise organik akışkanlar tercih edilmiştir. Bu pillerin kapasiteleri çok ve pil ömrü çok kısa olarak belirlenmiştir.

Lityum-iyon pilleri 1980 yılında Sony şirketi tarafından katot malzemesi LiCoO_2 kullanılarak elde edilmiştir. Bu pilde anot olarak karbon kullanılmıştır. Günümüzde kullanılan şarj edilebilir Lityum-iyon pillerin temelini de bu pil hücre yapısı oluşturmaktadır (Mizushima ve ark.,1980).

Piller kimyasal yapılarına göre ikiye ayrılırlar. Birincil piller (şarj edilemeyen) ve ikincil piller (şarj edilebilen) olarak adlandırılırlar. Birincil piller tek kullanım özelliğine sahiptirler. Deşarj olduklarında tekrar şarj edilmeleri mümkün değildir. Birincil pillerin küçük ve taşınabilir cihazlarda kullanımları yaygındır. İkincil piller, pilde gerçekleşen reaksiyonun tersinir olmasından dolayı bu tip piller şarj edilip tekrar kullanılabilirler (Kaya, 2009). Birincil ve ikincil pillerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.5.'de verilmiştir.

1.6. Elektrikli/Hibrit Elektrikli Araçlarda Kullanılan Şarj Edilebilen İyonik Piller

Piyasada farklı kullanım amaçlar için çeşitli kimyasal yapıya sahip piller mevcuttur. Bunlar temel olarak, olarak kurşun-asit, Ni-Cd, NiMH ve lityum temelli Li-iyon pillerdir. Elektrikli araçların yaygınlaşmasının önündeki en önemli sınırlayıcı bileşen batarya teknolojisi olup son yıllarda ticari uygulamalar için

öncelikli çalışma konusu haline gelmiştir. Batarya konusundaki çalışmalar, Li-iyon teknolojisi üzerine yoğunlaşmıştır. Li-iyon teknolojisi otomotivin yanı sıra (hibrit/elektrikli araçlarda), mobil iletişimde, güç santrallerinde ve acil durum güç ünitelerinde kullanılabilmektedir (Muratoğlu,2017).

Çizelge 1.5. Birincil piller ile ikincil pillerin kıyaslanması (Kaya,2009)

Birincil Piller	İkincil Piller
- ü Elektrokimyasal reaksiyon tersinmez. - ü Şarj edilemez - ü Ucuzdur - ü Kısa ömürlüdür - ü Atık miktarı fazladır - ü Atıkları ayrı ayrı toplanmalıdır	- ü Elektrokimyasal reaksiyon tersinir. - ü Şarj edilebilir. - ü İlk alışı pahalı, kullanımı ucuzdur. - ü Uzun ömürlüdür - ü Çevresel açıdan atık oranı birincil pillere göre azdır.

1.6.1. Kurşun-Asit (Pb-Asit) Piller

Kurşun-asit piller birçok uygulamada kullanılan yaygın bir pil türüdür. Kurşun-asit pillerde negatif yüklü elektrotta kurşun, pozitif yüklü elektrotta kurşun dioksit (PbO_2) ve elektrolit olarak sülfürik asit (H_2SO_4) materyalleri kullanılmaktadır. Bu pil teknolojisi yüksek deşarj akımı, düşük öz boşalım, hafıza etkisinin bulunmaması ve ucuz olması gibi önemli avantajlara sahiptir. Ancak bu piller düşük voltaj ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca kullanılmadıkları zaman pil ömürleri düşmektedir.

1.6.2. Nikel Kadmiyum (Ni-Cd) Piller

Nikel kadmiyum piller güvenli ve ucuz bir pil teknolojisidir. Nikel kadmiyum pillerde katot materyali kadmiyum/kadmiyum hidroksit ($\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$) olan , anot malzemesi nikel hidroksit/nikel oksihidroksit ($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$) olan ve elektrolit materyali potasyum hidroksit (KOH)olan pillerdir. Yüksek deşarj akımı sağlayan bu piller kurşun-asit pillere göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Ancak, zayıf şarj/deşarj verimi, yüksek öz boşalım ve hafıza etkisi dezavantajlarındandır.

1.6.3. Nikel Metal Hidrit (NiMH) Piller

Nikel metal hidrit pil teknolojisi nikel kadmiyum pillerin dezavantajlarına alternatif olarak geliştirilmiştir. Kadmiyum elektrotu yerine metal hidrat kullanılmıştır. Nominal voltaj değerleri eşit iken nikel metal hidrat piller daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Ancak nikel metal hidrat piller nikel kadmiyum pillerine göre daha yüksek öz boşalım oranına ve aşırı şarj durumunda daha düşük güvenilirliğe sahiptir.

1.6.4. Lityum İyon (Li-ion) Piller

Lityum iyon pillerde pozitif elektrot olarak diğer materyallere göre düşük toksik, yüksek kapasite ve ucuz olması nedeniyle lityum metal oksitler kullanılmaktadır. Lityum iyon pil teknolojisi nikel tabanlı pil teknolojilerinden farklı özelliklere sahiptir. Nikel tabanlı pil gruplarına göre daha yüksek gerilim ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum iyon piller kullanılan katot materyaline göre adlandırılırlar.

1.6.4.1. Lityum İyon Polimer (LiPo) Piller

Lityum iyon pillerle hemen hemen aynı özelliklere sahiptirler. Aralarındaki tek fark lityum iyon polimer pillerde elektrolit olarak polimer materyalinin kullanılmasıdır. Polimer elektrolit materyalin elektriksel iletkenliği diğer organik

sıvı elektrolitlere göre daha yüksektir. Ayrıca bu materyalin kullanımı lityum polimer pillerinin daha kolay, daha hızlı ve farklı şekillerde üretilmelerine olanak sağlamaktadır.

1.6.4.2. Lityum Demir Fosfat (LiFePO_4)

Katot materyali lityum demir fosfat olan lityum tabanlı pillerdir. Yüksek enerji yoğunluğu, yüksek çevrim sayısı ve yüksek kullanım güvenirliliği gibi birçok avantaja sahiptir. Fakat lityum iyon pillerle karşılaştırıldığında performansı daha düşüktür. Pratikte en çok kullanılan lityum iyon pil türüdür.

1.6.4.3. Lityum Sülfür (Li-S) Piller

Bu pillerde katot malzemesi olarak sülfür kullanılan şarj edilebilen pillerdir. Yüksek enerji yoğunluğuna, yüksek şarj verimine, düşük hücre gerilimi ve normal standartta çevrim ömrüne sahip pillerdir. Ancak henüz pratikte kullanılmamaktadır.

1.6.4.4. Lityum İyon Pillerin Çalışma Mekanizması

Li-iyon piller diğer ikincil pillerle kıyaslandığında en fazla enerji ve güç yoğunluğuna sahip pillerdir. En yakın takipçisi olan NiMH'e oranla enerji yoğunluğu bakımından üç kat ve güç yoğunluğu bakımından ise dört kat daha fazla kapasiteye sahiptir (Mazman ve ark., 2011). Bu nedenle elektrik araçlarda ve hibrit elektrikli araçlarda bu piller tercih edilmektedir. Araçlarda tercih edilen piller ve özellikleri Çizelge 1.6'da verilmiştir

Çizelge 1.6. Elektrikli araçlarda kullanılan pil teknolojileri. ve özellikleri
(Muratoğlu,2017)

Pil Çeşidi	Nominal Voltaj (V)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	Çevrim Ömrü (#)	Çalışma Sıcaklığı (°C)
Pb-Asit	2	35	1000	-15,+50
NiCd	1,2	50-80	2000	-20,+50
NiMH	1,2	70-95	<3000	-20,+60
Li-ion	3,6	118-250	2000	-20,+60
Li-Po	3,7	130-225	>1200	-20,+60
LiFePO ₄	3,2	120	>2000	-45,+70
Li-S	2,5	350-650	300	-60,+60

Lityum iyon pillerin diğer ikincil pillerle karşılaştırıldığında sergiledikleri avantaj ve dezavantajları vardır. Bunlar (Linden ve Reddy 2002) ;

Avantajları;

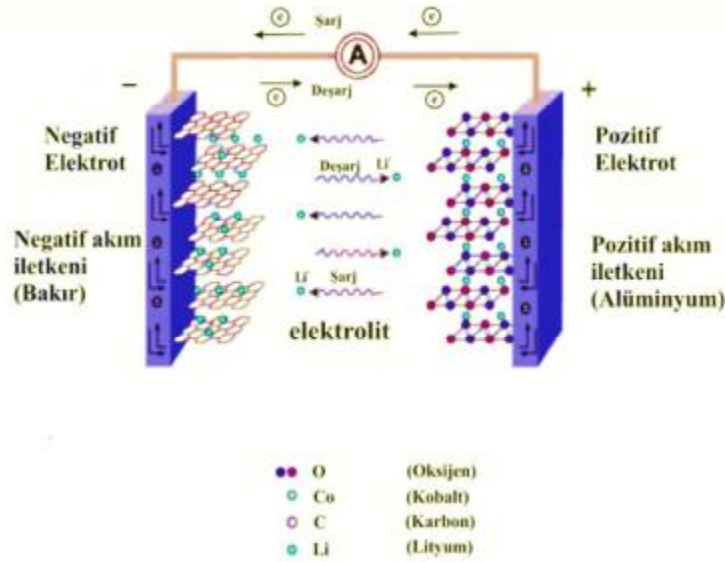
- Kapalı hücre bakım gerektirmemesi,
- Uzun ömürlü olması,
- Geniş çalışma sıcaklık aralığı,
- Uzun raf ömrü,
- Hızlı şarj olması,
- Yüksek güçlü deşarj kapasitesi
- Yüksek enerji verimi
- Yüksek özellikli enerji ve enerji yoğunluğu
- Hafıza etkisinin olmayışı

Dezavantajları;

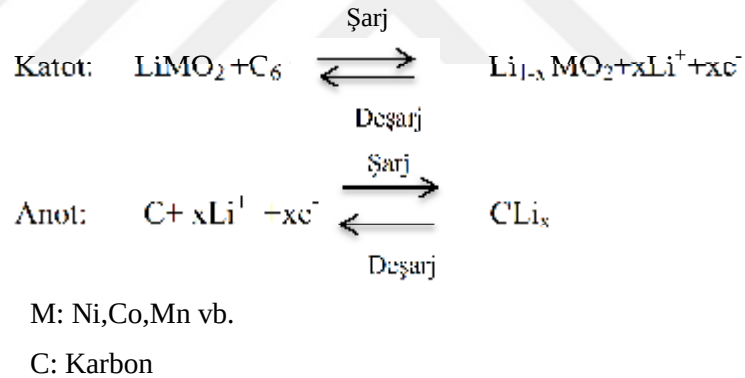
- Fiyatı
- Yüksek sıcaklıklarda bozulması
- Koruyucu devre ihtiyacının oluşu
- Aşırı şarj sonucunda kapasite kaybı veya termal bozulma

Tekrar şarj edilebilen lityum iyon pillerde, hücreler diğer pil sistemlerinde olduğu gibi enerjiyi üretmek ve depolamaktan birincil derece sorumlu üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar anot, katot ve elektrolit olarak sıralanabilir. Anot malzeme negatif elektrot, katot ise pozitif elektrot olarak görev alır. Pozitif elektrotlar genelde tünel veya tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden oluşurlar. Negatif elektrot malzemelerde tabakalı yapılara sahiplerdir. Bu yapılar sayesinde hücrenin/pilin şarjı ve deşarjı esnasında Li iyonları pozitif ve negatif elektrotları arasında karşılıklı olarak yer değiştirebilmektedir.

Bir Lityum-iyon pilin çalışma mekanizması Şekil 1.8' de görülmektedir. Katot elektronegatif bir malzeme olup, pilin dolması sırasında, kristal yapısında bulunan aktif malzeme (Li^+ iyonları) ve serbest elektronlar katot malzemesinden ayrılır ve iyonlar hücre içerisinden elektrolit yardımıyla, elektronlar ise hücre dışından dış bir iletken yardımıyla anot malzemesine doğru göç eder. Pil hücresinin dolması sırasında ise bu işlemlerin tam tersi gerçekleşir Anot elektropozitif bir malzeme olup, pilin dolması sırasında, katottan elektrolit içerisinde gelen iyonlarla (Li^+ iyonları), dış iletken den gelen serbest elektronları yapısında toplar (Uysal,2009)



Şekil 1.8. Lityum pillerin şarj-deşarj mekanizması (Uysal, 2009)



Pilin boşalması sırasında ise tam tersi işlev görerek, iyonları tekrar elektrolit içerisinden iletirken, serbest elektronları ise dış iletken ile katoda iletir. Dış iletkenden iletilen elektronlar bir elektronik cihazın çalışması için gerekli olan akımı sağlar. Elektrolit, pil içerisinde gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonları sonucu ortaya çıkan iyonların katot ve anot arasında hareketini sağlayan pil bileşenidir. Elektrolit Li-iyon pillerde sıvı olarak kullanılmakta olup birkaç bileşenin bir araya gelmesi ile (çeşitli çözücüler ve tuzlarla) oluşturulmaktadır

(Öz,2015). Kullanılan pillerin aktif materyaline göre değişmekle beraber Li-iyon pillerde LiPF_4 tuzu ve Etilen karbonat (EC) ve Dimetil karbonat (DMC) çözücülerinin kullanıldığı elektrolit materyali kullanılmaktadır. Bu hücre elemanlarının yanında elektronların katot ve anot malzemelerinden ayrılıp dış iletkene iletilmesini sağlayan akım iletkenleri de hücre içerisinde mevcuttur. Bu akım iletkenleri anot için genellikle bakır olarak seçilirken, katot için genellikle alüminyum seçilmektedir.

Lityum temelli katot malzemelerinde en çok kullanılan materyal LiCoO_2 materyali olmakla birlikte, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , Li_2S materyalleri de Li temelli katot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak üretilen şarj edilebilir Li-iyon pillerde genellikle karbon temelli anotlar kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bazı yüksek kapasiteli anot materyalleri (lityum bazlı, oksitli geçiş metalleri, silikon ve kalay bazlı gibi) lityum iyon pillerde denenmiştir.

1.7. Piller için Temel Kavramlar

1.7.1. Pil Voltajı

Bir pil hücresinin teorik standart potansiyeli ($E^0_{\text{hücre}}$) standart elektrot potansiyeli (E^0_{katot}) ile anodun standart elektrot potansiyeli (E^0_{anot}) arasındaki potansiyel fark olarak tanımlanır

$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{katot}} - E^0_{\text{anot}}$$

Bu hücre potansiyeli normal şartlar (298°K sıcaklık ve 1 Atm basınçta) altında, indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin standart elektrot potansiyellerinden hesaplanır. Bu değerler literatürde Çizelge 1.7.'de verilmiştir.

Gerçek şartlarda ise elektrokimyasal döngü sırasında kimyasal tepkimelerin devam etmesi sonucunda hesaplanan standart potansiyel sabit kalmaz. Elektrokimyasal potansiyel zamanla katot ve anotta dengeye ulaşmaktadır. Pil

voltajı aşağıdaki gibi Nernst eşitliği kullanılarak hesaplanır. Çünkü E° katot veya anot aktif maddesinin standart elektroda karşı sahip olduğu potansiyel, kB ,

Çizelge 1. 7. Bazı element ve bileşiklerin, 298 K sıcaklıkta, sıvı elektrolit içerisinde standart elektrot potansiyelleri

Reaksiyon	Standart Elektrot Potansiyeli, E° , (V)
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.10
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.82
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.26
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.16
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0.64
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$	+0.80
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^+$	+0.91
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	+1.26
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87

Boltzmann sabiti, T , sıcaklık (Kelvin) ve W elektrottaki aktif maddenin iyon haline gelmiş miktarı ile reaksiyona girmemiş olan miktarının oranıdır.

$$E = E^0 - k_B T \ln W$$

$$A = A^{+2} + 2e^-$$

tepkimesi meydana geldiğinde Nernst denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir ;

$$E = E^0 - k_B T \ln m_{A/m_{A^{+2}}}$$

Deneysel olarak ölçülen hücre, polarizasyon ve direnç kaybı dolayısıyla da elektrotların kinetiğine, hücrenin yaşına, sıcaklıkla değişen şarj durumuna bağlı olarak standart hücre potansiyelinden farklı bulunur (Linden ve. Reddy,2001). Çizelge 1.8 ‘de bazı ikinci pillerin teorik ve ölçülen potansiyel değerleri yer almaktadır.

Çizelge 1.8. İkincil pillerin teorik olarak hesaplanmış ve deneysel olarak ölçülmüş potansiyel değerleri

Pil Tipi	Anot	Katot	Teorik Değerler Potansiyel (V)	Ölçülen Değerler Potansiyel (V)
Kurşun-Asit	Pb	PbO ₂	2.1	2
Nikel-Kadmiyum	Cd	Ni oksit	1.35	1.2
Nikel-Metal hidrit	MH	Ni oksit	1.35	1.2
Çinko-bromin	Zn	Br ₂	1.85	1.6
Lityum-iyon	Li _x C ₆	Li _{1-x} Co ₂	4.1	4.1
Sodyum Sülfür	Na	S	2.1	2
Sodyum-Nikel klorit	Na	NiCl ₂	2.58	2.6
Gümüş-Kadmiyum	Cd	AgO	1.4	1.1

1.7.2. Pil Kapasitesi

Bir pilin kapasitesi, o pilin depolayabildiği enerji miktarı olarak tanımlanır. Pillerin kapasitesi amper-saat (Ah) , miliamper-saat (mAh), kiloWatt-saat (kWh) , Watt-saat (Wh) birimleri ile ifade edilir. Pil kapasitesi sabit potansiyel üretimi sırasında, bir saatlik zaman içerisinde elde edilen akım pilin kapasitesi anlamına gelmektedir. Bir pilin teorik molar kapasitesi ise elektrokimyasal reaksiyonla birlikte ortaya çıkan yük biriktirme miktarıdır. Bu değer Q ile ifade edilir ve:

$$Q = xnF$$

ile hesaplanabilir. Burada x , seçilen reaksiyona giren bileşenin mol miktarıdır. n , reaksiyonda mol başına gerçekleşen elektron transferinin sayısı, F ise Faraday sabitidir. Reaksiyona giren bileşenin kütlesi:

$$M = xMr$$

ifadesi ile hesaplanabilir. Burada, M , reaksiyona giren bileşenin hücredeki kütlesi, Mr ise aynı bileşenin molekül kütlesidir. Kapasite Ahkg^{-1} olarak da verilir ve böylece terim içerisinde kütle de bulunmuş olur. Genel olarak karakteristik kapasite, $C_{\text{karakteristik}}$:

$$C_{\text{karakteristik}} = nF/M \text{ denklemleri ile gösterilir.}$$

Karakteristik kapasite reaksiyona giren bileşenin kütlesi ile çarpılarak hesaplanır. Dikkat edilmesi gereken kütle olarak bazen pilin paketlenildikten sonraki kütlesi kastedilirken bazen sadece reaksiyona giren bileşenin kütlesi kullanılmaktadır. Bu karışıklığı önlemenin pratik bir yolu olarak karakteristik kapasite toplam kütleyle bölünerek çözülebilir.

Teorik olarak hesaplanan değerlere pratikte ulaşamamaktadır. Bunun birçok nedeni olmakla birlikte en önemli olanları şunlardır (Aifantis. ve ark., 2010):

- Elektrolit, akım iletici materyaller, kaplamalar gibi sebepler pil kütlesini, dolayısı ile de kapasite hesabını da etkilemektedir.
- Pil içerisinde istenmeyen reaksiyonlar pilin kapasitesini etkilemektedir.
- İstenmeyen reaksiyonlar sonucu iç direncin değişmesiyle pilden çekilen akım da değiştirmektedir; pilin dolma boşalma süresi ve dolayısı ile kapasitesi de etkilemektedir.

1.7.3. Pilin Enerjisi

Watt-saat (W.h) olarak hesaplanan bu değer aşağıdaki ifade ile herhangi bir pil hücresinde hesaplanabilir;

$$\text{Wattsaat } W. h = \text{Potansiyel } V \times \text{Kapasite } (A. h)$$

Bulunan bu değer kullanılarak pilin “Karakteristik Enerji” ve “ Enerji Yoğunluğu “ değerleri hesaplanabilir.

1.7.3.1. Karakteristik Enerji

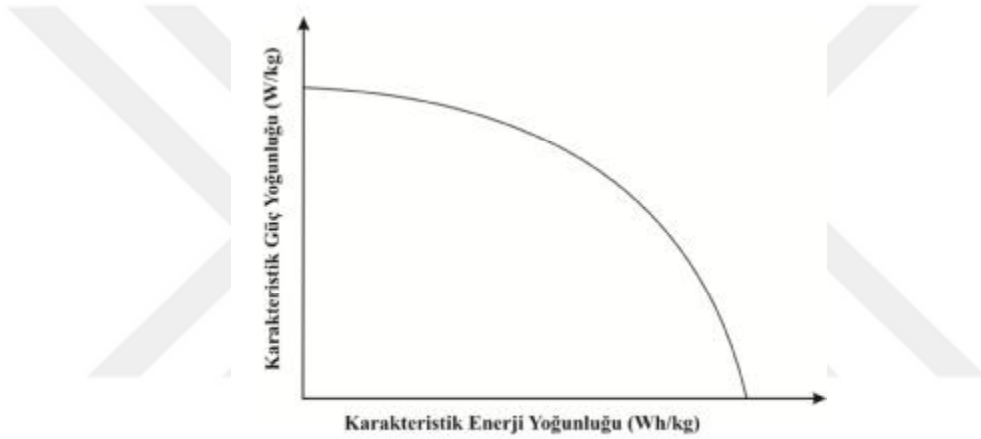
Karakteristik enerji, pil hücresinin aktif malzemesinin kütlesi başına düşen enerji miktarıdır. Başka bir ifadeyle, hesaplanan enerji miktarının, hücredeki aktif malzemenin kütlesine bölüm ifadesidir (Wh/kg)(Biçer,2012).

1.7.3.2. Enerji Yoğunluğu

Enerji yoğunluğu, pil hücresinin birim hacim başına sahip olduğu enerji miktarıdır. Bu değer hesaplanan enerji değerinin, pil hücresinin hacmine bölünmesi ile hesaplanabilir (Wh/L) (Biçer ,2012).

1.7.3.3. Güç Yoğunluğu

Hücredeki güç yoğunluğu(W/kg) hücredeki güç miktarı birim hücre kütlesine bölünmesiyle elde edilir. Güç yoğunluğu elektron iletimi ile doğru orantılıdır. Pil hücresi içerisinde elektronların iletiminin artması akımın artmasına, bu da güç yoğunluğunun artmasına neden olur. Pilin deşarj olması sürecinde güç yoğunluğu hızlı bir şekilde azalır. Bunun tersine toplam enerji yoğunluğu artar. Güç yoğunluğu ile enerji yoğunluğu arasındaki bağlantı en iyi şekilde Ragone çizimleri açıklar (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. İdeal Ragone çizim(Aifantis. ve ark., 2010)

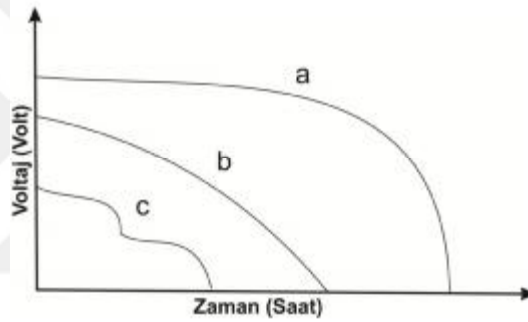
Şekil 1.9 İncelendiğinde, pil hücresinden enerji verimini en üst düzeyde tutmak için, pilin gücü ya da akımı olabildiğince düşük seviyede olması gerekir (Aifantis. ve ark., 2010).

1.7.3.4. Çevrim Sayısı

Bir pilin kullanılabilir durumda şarj ve deşarj olma sayısı olarak tanımlanmaktadır. Çevrim sayısı her bir çevrimdeki deşarj derinliğine doğrudan bağlıdır. Yüksek deşarj derinliklerinde çevrim ömrü kimyasal yapıdaki tersinmez faz dönüşümlerinden dolayı çok ciddi biçimde azalmaktadır (Biçer,2014).

1.8. Pillerin Ömürlerini Etkileyen Faktörler

Pilin boşalması sırasında potansiyelindeki değişimin, geçen zamana göre değişimi grafiksel olarak incelendiğinde birkaç farklı durumla karşı karşıya kalınır (Şekil 1.10.). İdeal olarak düz bir deşarj eğrisi beklenir ve bu pilin kullanımı anında voltajın sabit olarak kalabilmesi anlamına gelir. İdeal deşarj eğrisinde, kapasite tükenene kadar, voltajın aynı değerde kalması daha sonra düşük seviyeye geçmesi beklenir. Bazı şarj edilebilir lityum pillerde bu durum görülmüş, fakat çoğu pilde voltaj zamanla eğimli olarak aşağı inmiş (alkali pillerde olduğu gibi)(Şekil 1.10.b) ya da iki ya da daha fazla bölgede eğimli karakter göstermiştir (Lechlance pili gibi)(Şekil1.10. c).

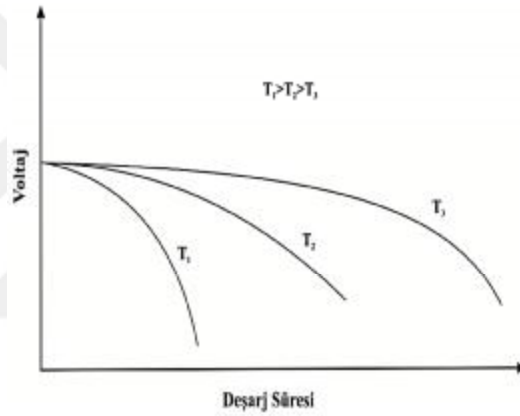


Şekil 1.10. Farklı pil hücrelerindeki voltajın zamanla değişimi. a) ideal , b) azalan ve c) iki basamaklı deşarj eğrileri (www.doitpoms.ac.uk).

1.8.1. Sıcaklık

Sıcaklık artışı pil performansını artırıcı bir etken gibi görünse de buna paralel olarak istenmeyen reaksiyonların artmasına ve sonucunda pil ömründe kayıplar ortaya çıkmasına da neden olur. Bu durum Şekil 1.11’de gösterilmiştir. Diğer taraftan, pillerin depolama sırasındaki raf ömürleri ve şarjlarını muhafaza etme özellikleri önemli ölçüde istenmeyen bu yan reaksiyonlara bağlıdır. Ayrıca bu tür reaksiyonlar elektrotların pasifleşmesine, korozyona ve gaz çıkışı artışına yol açarlar(Öz,2015). Genelde pil sıcaklığının 10°C artması kimyasal reaksiyon hızının ikiye katlanması demektir. Dolayısıyla 30°C sıcaklıkta 1 saat görev yapabilen bir

pil 15°C sıcaklıkta 2 saat hizmet ömrüne sahip olacaktır. Örneğin, Nikel-Metal-Hidrit (NiMH) pillerde , 60°C sıcaklıktaki kapasite ile çalışma sıcaklığı olan 22 °C deki kapasite değeri ile karşılaştırıldığında, çalışma sıcaklığı kapasitesine göre, %60 kayıp ile çalıştığı görülür (Mazman ve ark., 2011). Bütün pil türleri için her 10°C'lik sıcaklık artışının pillerdeki kendiliğinden ortaya çıkan şarj kaybı hızını iki misli arttırdığı bir gerçektir ve yukarıdaki açıklamalardan da sıcaklık artışının pillerin ömürlerini olumsuz etkileyen en önemli nedendir. Bu reaksiyonların ortaya çıkması ile pilin deşarj süresi de olumsuz Şekil 1.11 de gösterildiği gibi etkilenmektedir.



Şekil 1.11. Pil voltajının deşarj süresinin sıcaklık (T) ile değişimi (www.doitpoms.ac.uk).

1.8.2. Gerilim

Pillerin ömrünü etkileyen bir diğer etki elektrotlarda meydana gelen gerilim etkisidir. Pil hücrelerinin çalışmaları sırasında, pilin aktif malzemesi elektrotlar içerisine yerleşip ayrıldıkça, katot ve anot malzemelerinde bozulmalara ve pil içerisinde gerilimlere neden olur. Bu gerilimler zamanla katot ve anot malzemelerinin yapısını bozacağı için, aktif malzemelerin katot ve anoda yerleşme ayrılma tepkimeleri zayıflayacak ve pilin kapasitesinin azalmasına neden olacaktır. Tam şarjlı durumdaki bir pilin aktif kütlesi pilin kullanımı için hazır duruma gelmiştir ve bu durumdaki pile daha fazla enerji yüklenmesi pilin ısınmasına, geri

dönüşümü mümkün olmayan kimyasal reaksiyonların başlamasına ve neticede performans kaybına neden olur. Şarj işleminin daha da sürdürülmesi sıcaklık ve iç basınç artışı sonucunda pilin parçalanarak veya patlayarak zehirli gazlar salınımı ve yangına sebebiyet verecektir(Öz,2015). Aynı şekilde pillerin belirlenen deşarj sonu gerilimlerinin altında çalışmaları da aktif kütlelerinde kayıplara yol açabilmektedir.

Diğer etkenler aşağıdaki gibidir (www.tap.org.tr);

- Yaşlanma (zamanla değişen pil bileşenlerinin kristal yapısı bozulur),
- Stres (şarj ve deşarj aşamalarında lityum iyonlarının elektrot bünyelerine girişi ve çıkışı zamanla elektrotların şişmesine veya büzülmesine),
- Elektrolit kaybı(pilin sızdırmazlığını sağlayan kısımlarının yıpranması ile ortaya çıkar),
- Üretim Hataları ve Toleranslar,
- Kapasite Eşleştirilmesi

1.9. Lityum-iyon Pillerin Kimyası

Son yıllarda önemi artan lityum-iyon pillerin kapasitelerinin artırılması, güvenli kullanımının sağlanması için kimyası üzerine araştırma geliştirme çalışmaları önem kazanmıştır. Lityum-iyon pillerin temel bileşenleri katot, anot ve elektrolit olmak üzere üç temel bileşenden oluşur Batarya teknolojisi için özellikle kaktot için literatürde çok çalışma vardır (Mazman ve ark., 2011).Lityum iyon pil teknolojisinde kullanılan her bileşenin kimyasal içeriği Çizelge 1.9'da verilmiştir.

Çizelge 1.9. Lityum İyon Pillerin Bileşenlerinde Kullanılan Kimyasallar (Ruiz ve ark.,2017)

Anot	Lityum Titan, Kalay bazlı alaşımlar, Silikon bazlı alaşımlar ,Grafit-karbon, sert karbon, sentetik grafit
Katot	Lityum Mangan Oksit, Lityum Kobalt Oksit, Lityum Nikel Kobalt Alüminyum Oksit, Lityum Nikel Mangan Kobalt Oksit, Lityum Demir Fosfat, İletken Polimerler,
Elektrolit Çözücü	Dimetil Karbonat, Etilen Karbonat, Dietil Karbonat, Gama butilrol aseton,
Elektrolit Tuzu	LiPF ₆ , LiClO ₄ , LiAsF ₆ , LiCF ₃ SO ₃ , LiBF ₄
Alevlenmeyi geciktiriciler	Hekza-metil-siklo-trifosfan, Trimetilfosfat, Tris(2,2,2 trifloroetil)fosfat
Öncül jel	Polietilenoksit,poliakrilonitril, polimetilmetakrilat, Politetrafloroetilen,
Bağlayıcı	Polivinilden florid, sitren butadien kavcuk, Karboksimetil selüloz, akrilat bazlı kopolimer,
Ayraçlar	Polipropilen, Polietien, selülozik kağıt, seramik

1.10. Enerji Depolama

Günümüzde yeni, yenilenebilir enerji kaynaklarının ve teknolojilerinin çevre dostu ve sürdürülebilir olması nedeniyle önemi giderek artmıştır (Dinçer ve Ark., 2002). Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları başlıca güneş, rüzgar, jeotermal, hidrolik, dalga ve hidrojenidir. Ancak bu alternatif enerji kaynakları doğa koşullarına son derece bağımlı durumdadır. Bu sistemlerde üretilen enerji miktarı sezonluk, günlük ve hatta anlık olarak doğa şartlarına bağlı değişim göstermektedir. Bu kaynaklarda koşulların elverişli olduğu zamanlarda üretilen fazla enerji farklı tür enerji depolanma ünitelerine aktarılmakta, depolanan bu enerji ise ana kaynakların mevcut olmadığı ya da yetersiz olduğu durumlarda

kesintisiz kullanım sağlamaktadır. Yükün enerji ihtiyacını her zaman düzenli olarak karşılayabilmesi enerji sisteminin verimliliğinin artması ve enerjide tasarrufun sağlanması için enerji depolama teknolojisi oldukça büyük öneme sahiptirler. Enerji genel olarak beş farklı yöntem ile depolanmaktadır (Turan ve Yönetken 2016, Kozak,2012)

- Mekanik Enerji Depolama;
 - 1) Hazneli Pompalı Sistemler
 - 2) Basıncılı Hava Enerji Depolama
 - 3) Volanlar
- Elektriksel Enerji Depolama
 - 1) Ultra kapasitörler / Süper kapasitörler
 - 2) Süper iletken Manyetik Enerji Depolama
 - 3) Bataryalar
- Kimyasal –Hidrojen Depolama
- Termal Enerji Depolama

Yenilenebilir ve diğer enerji sistemlerinde verimliliğin artırılması, özellikle farklı alternatif enerji kaynakları arasındaki entegrasyonun sağlanması, elektrik enerjisinin son kullanıcılar tarafından kullanımının artırılması (elektrikli-hybrid araçlar vb.), enerjiye ulaşımın iyileştirilmesi açısından enerji depolama önemli bir çalışma alanıdır (IEA,2014).

1.11. Termal Enerji Depolama

Enerjinin ısı formunda maddenin iç enerjisindeki değişime, tepkime ısısı ya da bunların birleşimi olarak depolandığı sistem veya teknolojiye termal enerji depolama adı verilir. Termal enerji depolama önemi gittikçe artan ve uygulaması yaygınlaşan bir depolama tekniğidir. Termal enerji depolamada kullanılan üç

yöntem vardır: Termokimyasal depolama, gizli ısı depolama ve duyulur ısı depolamadır.

1.11.1. Duyulur Isı Depolama

Duyulur ısı depolama; enerji depolama ortamının sıcaklığındaki değişim ile depolanır. Depolanan enerji miktarı sıcaklık farkı, depolama ortamının kütlesi ve ısı kapasitesi ile doğru orantılıdır (Eşitlik 1.1). Bu depolamanın en önemli avantajlarından biri ise termal şarj ve deşarj işleminin tersinir olmasından dolayı sistem kullanım süresince termal degradasyondan etkilenmeden çalışabilir.

$$Q_{\text{duyulur}} = m C_p \Delta T \quad (1.1)$$

C_p : Depolama maddesinin özgül ısısı (J/g °C)

ΔT : Sıcaklık farkı (°C)

m : depolama maddesinin kütlesi (g)

1.11.2. Gizli Isı Depolama

Gizli ısı depolama maddenin faz değiştirmesi sırasında madde tarafından depolanan veya açığa çıkan ısıdan yararlanarak yapılan termal enerji depolama şeklidir. Depolanan ısı (Q) faz değişimi sırasında ısı miktarına eşittir. Aşağıda katı-sıvı geçişi sırasında depolanan Eşitlik 1.2 ve 1.3'teki gibi ifade edilmiştir (Sharma ve ark., 2009).

$$Q_d = \int_{T_i}^{T_m} m c_p dT + m a_m \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_s} m c_p dT \quad (1.2)$$

$$Q_d = m [c_{mi}(T_m - T_i) + a_m \Delta H_m + c_{ms}(T_s - T_m)] \quad (1.3)$$

Q_d : Depolanan ısı (J)

M :Depolama maddesinin kütlesi (g)

Δh_m : Maddenin erime entalpisi (J/g)

C_p : Özgül ısı (J/g °C)

C_{mi} ,Erime ve ilk sıcaklık arasındaki özgül ısı (J/g °C)

C_{ms} : Erime ve son sıcaklık arasındaki özgül ısı (J/g °C)

T_s : Son sıcaklık (°C)

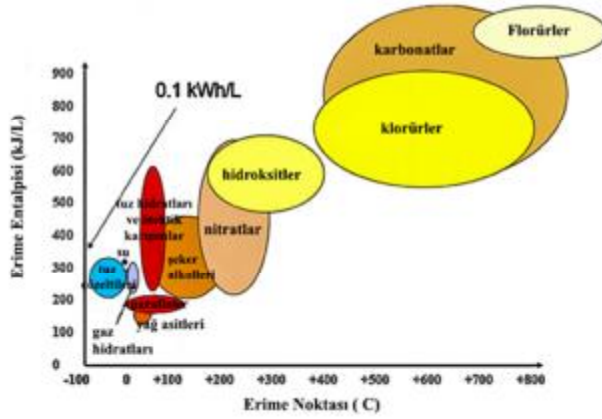
T_i : İlk sıcaklık (°C)

T_m : Erime sıcaklığı (°C)

Gizli ısı depolamanın en önemli iki avantajı diğer depolama sistemlerine göre daha küçük hacimde yapılabilmesi ve belirli bir sıcaklık aralığında depolamaya imkan sağlamasıdır (Yılmaz, 2005).

Bu depolama yönteminde Faz Değiştiren Maddeler (FDM) olarak adlandırılan depolama materyalleri kullanılır. Bu maddeler, faz değiştirme sırasında belirli sıcaklıkta ısı enerjisini depolayarak ve ihtiyaç halinde bu enerjiyi yine sabit sıcaklıkta salarlar (Sharma ve Sagara 2005).

FDM' ler kimyasal yapılarına ve sıcaklık aralıklarına göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırma şekilleri içerisinde aday FDM' nin belirlenmesi için kimyasal yapılarına göre olan en fazla tercih edilen sınıflandırmadır. Şekil1.12' de gösterilmektedir.



Şekil 1.12. Faz değıştiren maddelerin erime sıcaklığı ve entalpilerine göre sınıflandırılması (Zhou ve ark., 2012)

İdeal bir FDM’de aranılan özellikler aşağıdaki gibidir (Kenisarin ve Mahkamov, 2007; Soares ve ark., 2013)

- Erime noktası uygulama alanına uygun olmalı,
- Yüksek termal iletkenliği olmalı ve ısıyı iyi transfer edebilmeli,
- Çalışma sıcaklığında düşük buhar basıncına sahip olmalı,
- Kimyasal olarak kararlı olmalı,
- Zaman içinde faz değışiminden kaynaklı ayrışmaya uğramamalı,
- Yanıcı, zehirli, zararlı ve korozyif olmamalı,
- Tekrarlanabilir erime/donma davranışına sahip olmalı,
- Uzun ömürlü ve yüksek termal kararlılığa sahip olmalı,
- Aşırı soğuma göstermemeli ve düzgün faz değışim davranışı sergilemeli
- Faz değışimi sırasında hacim değışimi az olmalı,
- Birim hacim ve kütle başına yüksek gizli ısı kapasitesine ve özgül ısıya sahip olmalı,
- Çevreyi kirlilememeli ve geri dönüşüm potansiyeli olmalı,
- Ucuz ve kolay temin edilebilir olmalı.

Kimyasal olarak ikiye ayrılan organik ve inorganik FDMler sahip oldukları kimyasal ve fiziksel yapıdan dolayı farklı karakteristik özelliklere bağlı avantaj ve dezavantaj sergiler. Bunlar Çizelge 1.10'da verilmiştir. Bu nedenle FDM'lerin uygulama alanına göre istenilen özellikleri farklı tekniklerle araştırmacılar tarafından iyileştirilmektedir. Bunlar;

- Kapsülleme
- Kompozit hazırlama
- Farklı paket tasarımları
- Aşırı soğuma ve inkongurent erimeyi önleyici yöntemler

Çizelge 1.10. FDM'lerin sınıflandırılması ve özellikleri (Ahmad ve ark., 2016)

Sınıflandırma	İnorganik	Organik
Kategori	Anorganik yapıda kimyasal tuz, tuz hidratları, tuz çözelti ve karışımları, metaller	Hidrokarbonlar, alkanlar, aklenler vb. gibi organik bazlı maddeler, polimerler
Avantajlar	Yüksek enerji depolama kapasitesi, yüksek termal iletkenlik, yanıcı olmamaları, ucuz olmaları	Fiziksel ve kimyasal olarak kararlı, düzgün termal davranış sergilemeleri, geniş faz değişim aralığı
Dezavantajlar	Düzgün olmayan faz değişim davranışı sergilemeleri, korozyif olmaları	Düşük termal iletkenlik, düşük yoğunluk, yanıcılık, hacim değişimi

1.12. Çalışmanın Amacı

Lityum iyon pillerin güvenlik risklerinin başında ısınmadan kaynaklı ısıl kararsızlık gelmektedir. Normal akım/gerilim seviyeleri ve çalışma koşullarında lityum iyon hücrelerin sıcaklığını 20-55°C aralığında tutulması gerekmektedir. Ortam sıcaklığının yükselmesi veya düzensiz kullanımlar pil üzerinde ani sıcaklık

artışları ve geri döndürülemez etkilere sebep olmaktadır. 45°C'den yüksek çalışma sıcaklıklarında pil kapasitesi hızlı bir şekilde düşmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise pil termal bozulmaya uğramakta, kritik sıcaklık geçildikten sonra geri dönüşümsüz şekilde pil patlamayla sonuçlanan bir ısıl kararsızlık sürecine girmektedir. İstenmeyen bu etkilerin giderilmesi için oluşan ısıнын uzaklaştırılması gerekmektedir.

Elektrikli araçta kullanılabilir bir bataryada elektriksel ve ısıl yönetim adı altında iki alt yönetim sistemi mevcuttur. Her iki sistemi kontrol eden, araç kontrol sistemiyle haberleşerek iletişimi sağlayan çerçeve bir sistem daha vardır ki buna batarya yönetim sistemi denmektedir. Isıl yönetim oluşan ısıнын atılmasıyla ilgilendir. Oluşan ısı aktif ya da pasif sistemlerle ortamdan uzaklaştırılabilir. Aktif sistemde akışkan hava veya sıvıdır. Pasif sistemde doğal taşınım ve iletim söz konusudur.

Lityum pillerin kullanımı sırasında açığa çıkan ısı faz değıştiren maddeler kullanılarak da uzaklaştırılabilir. FDM pil bloklarını sabit bir sıcaklık bölgesinde tutarak çevrim sayısını ve kapasite kaybını engellemek için kullanılabilir. Batarya modülünde pil tarafından üretilen ısı homojen değildir. Özellikle orta bölgelerde ısı artışı söz konusudur. FDM bataryada homojen bir sıcaklık dağılım profili oluşturarak daha güvenilir ve uzun süreli kullanım imkanı sağlayabilir.

Bu tez çalışmasında elektrikli/hibrit araçlarda lityum iyon batarya bloklarından daha güvenilir ve uzun süreli yararlanılabilmesini sağlayacak ısıl yönetiminde kullanılabilecek FDM'ye dayalı yeni bir pasif sistem geliştirilmiştir. Bu amaçla tezde gerçekleştirilen çalışmalar şunlardır:

- Bataryadan atılan ısıнын uzaklaştırılmasına uygun FDM'lerin belirlenmesi
- Bataryadan ısıнын hızla uzaklaştırılabilmesi FDM'nin ısıl iletkenliğini artıracak nano-kompozitlerinin geliştirilmesi
- FDM'li batarya ısıl yönetimi prototipinin tasarlanması

- Prototipin batarya bloklarında uygulanarak test edilmesi ve ısı performansına katkılarının belirlenmesi
- Geliştirilen sistemin elektrikli/hibrit araçlarda kullanılmasıyla elde edilebilecek ekonomik ve çevresel katkıları ile yaygın etkinin belirlenmesi





2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Enerji tüketimini azaltmak, yenilenebilir ve atık ısı kaynaklarından kesintisiz ve verimli bir şekilde yararlanmak için termal enerji depolama (TED) yöntemlerinden yararlanılabilir (Dinçer ve Ark., 2002). Kısa süreli uygulamalar için gizli ısı depolama; uzun süreli olanlar için ise duyulur ısı depolama önerilmektedir (Abhat, 1983, Lane, 1986). Gizli ısı depolama sistemlerinde, faz değiştiren maddelerin (FDM) faz değişimi sırasında aldıkları ve verdikleri ısıdan yararlanılır. FDM'lerin sabit sıcaklıkta faz değiştirebilmeleri ısı depolama ve geri kazanma için elverişlidir. Gizli ısı depolama ile yüksek kapasiteli ısıtma ve soğutma uygulamalarında enerji tasarrufu sağlanabilmektedir (Zalba ve Ark., 2003). Isı depolama yöntem seçimi ısı depolama süresi, ekonomik uygulanabilirlik ve işletme koşullarına bağlıdır. Bir termal enerji depolama sisteminde bulunması istenilen özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Isı depolama materyalinin birim kütle veya hacmi için ısı depolama kapasitesi yüksek olmalıdır.
- Isı depolama materyali çalışma sıcaklığı aralığında uygun ısı özelliklerine sahip olmalıdır.
- Sistemde depolanan ısı bütünüyle geri kazanılabilmelidir.
- Isı depolama ve geri kazanma etkinliğinde azalma olmaksızın, çok sayıda depolama ve geri kazanma çevrimi gerçekleştirilebilmelidir.
- Isı depolama materyali korozyon, toksik etkili ve yanıcı özellikte olmamalıdır.
- Isı depolama sistemi ucuz ve kullanım ömrü uzun olmalıdır

FDM'ler genel olarak organik ve inorganik olarak iki grupta incelenebilir. İnorganik FDM'lerin avantajları; yüksek gizli ısı, yüksek ısı iletkenlik, ucuz ve

yanıcı olmamaları dezavantajları ise korozyon olmaları, aşırı soğuma göstermeleri, faz ayrışması ve hidrat sayısında azalma şeklinde özetlenebilir. Organik FDM'lerin avantajları; kimyasal yönden kararlı, az veya hiç aşırı soğuma göstermemesi, korozyon ve toksik olmamaları, yüksek gizli ısı ve düşük buhar basıncı göstermeleri, dezavantajları ise düşük ısıl iletkenlik, faz değişimi sırasında büyük hacim değişimi, yanıcı olmaları şeklinde özetlenebilir (Paksoy, 2007). Organik kimyasalların FDM olarak kullanılmasıyla ilgili birçok çalışma ve ticarileşmiş ürünler mevcuttur. Almanya'da Rubitherm firmasının 4-65°C arasında erime aralıkları olan organik FDM lerden parafin temelli ürünleri bulunmaktadır (www.rubitherm.com). Son yıllarda organik kimyasallara mikrokapsülleme işlemi uygulanarak, kullanımı daha kolay ve verimli FDM ler de üretilmektedir (Özonur ve Ark., 2006). FDM-alçı paneli üretilmiştir. Alçı panele ağırlıkça yaklaşık %25 oranında FDM emdirilmiştir. Termal özellikler diferansiyel taramalı kalorimetre ile ölçülmüştür.

Organik FDM'lerin ısıl iletkenliğinin artırılması için ısıl iletkenliği yüksek metallerle beraber kullanmak (Mazman ve Ark., 2008), karbon elyaf karıştırmak (Fukai ve Ark., 2002), genişletilmiş grafitle kompozit oluşturmak (Py ve Ark, 2001) önerilen çözümlerdendir. Genişletilmiş grafit hazırlamak için önerilen yöntemde grafit parçacıklarının önce sulfurik asit daha sonra nitrik asitle tepkimelerinden sonra 900°C de fırında ısıl işleminden geçirilmektedir (Boersma, 1988). Almanya'da SGL firmasının ürünü olan genişletilmiş grafit ve parafin ile hazırlanan FDM kompozitin ısıl iletkenliğinin 0,2 W/mK den 25 W/mK yükseltildiği bildirilmektedir. (www.sglcarbon.com). Mills ve ark. 2006'da yaptıkları çalışmada genişletilmiş grafit-parafin (RT42) kompozitin de ısıl iletkenliğin bağıl yoğunluğa bağlı olarak, saf parafine göre 20 ile 130 kat arasında artırılabilirliğini belirtmişlerdir (Mills ve ark. 2006). Isıl iletkenliğin artırılması için önerilen diğer bir metot ise FDM'lerin karbon nano katkı maddeleriyle beraber kullanımıdır (Shaikh ve Ark., 2008).

Inorganik tuzların ergime ısıları yüksek ve ısı depolama kapasiteleri organik bileşiklerin birim hacimlerinin depolama kapasitesinden daha büyüktür. FDM'ler arasında en çok tuz hidratlarının ötektik karışımları ile çalışılmıştır. Çekirdekleşme ve aşırı soğuma problemleri uzun süreli kullanımlarda inorganik FDM'lerin en önemli sorunlarıdır (Dimaano ve ark., 2002). Bu sorunların giderilmesinde jel içinde tutuklama ve kalınlaştırıcı ekleme işlemlerinden yararlanılabilir (Gok ve Ark., 2006). İsveç'te Climator firması jel içindeki glober tuzlarını ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) FDM olarak kullanarak ısıtma soğutma sistemleri üretmektedir (www.climator.com).

Değişik erime sıcaklıklarına sahip faz değiştiren maddeler TED amacıyla; tekstil ürünlerinde, yapı malzemelerinde, sıcaklığa duyarlı malzemelerin (tıbbi ürünler, gıda vb.) taşınması ve saklanması, elektronik cihazların korunmasında, aktif ve pasif ısıtma ve soğutma sistemlerinde kullanılabilir (Paksoy, 2007). Güneş enerjili su ısıtma sistemleri ile üretilen suyun sıcaklığını daha uzun süre yüksek tutmak ve hızlı kullanımlarda soğuyan suyun ısıtılmasına katkıda bulunmak amacıyla depo tankında FDM kullanımıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır (Mazman ve ark., 2009).

Lityum iyon pillerde güvenlik risklerinin başında ısınmadan kaynaklı ısıl kararsızlık gelmektedir. Normal akım/gerilim seviyeleri ve çalışma koşullarında Lityum iyon hücrelerin sıcaklığını 20-55 °C aralığında tutulması gerekmektedir. Ortam sıcaklığının yükselmesi veya düzensiz kullanımlar pil üzerinde ani sıcaklık artışları ve geri döndürülemez etkilere sebep olmaktadır (Kizilel ve Ark., 2009).

Lityum iyon hücreler üzerinde yapılan testlerde 800 şarj/deşarj çevrimi sonunda hücre 25°C'de kapasitesinin %31'ini ve 45°C'de %36'sını kaybetmektedir. Pilin çalışma sıcaklığı 50°C'ye çıkarıldığında 600 çevrim sonunda başlangıç kapasitesinin %60'ını ve 55 °C'de 500 çevrim sonunda başlangıç kapasitesinin %70'ini kaybetmektedir (Khateeb ve Ark., 2004).

Literatürde Lityum iyon bataryalarının ısıl yönetiminde FDM kullanımıyla ilgili aynı çalışma grubu tarafından grafitli FDM kompozit bloklar ile yapılmış

çalışmalar bulunmaktadır. Bunlar arasında Hallaj ve Sellman'ın US Patent 6,468,689 B1 (Al-Hallaj ve Ark., 2002) ve US Patent 6,942,944 B2 (Al-Hallaj ve Ark., 2005) patentleri diğer yayınların temelini oluşturmaktadır. Bu yayınlarda, yapılan denemeler sonucunda normal çalışma koşullarında, ani akım çekimi ve yüksek sıcaklıkta Lityum iyon hücrelerinde hava soğutmalı aktif sisteme göre FDM ile daha düşük ve homojen sıcaklık dağılımı sağlandığı belirtilmiştir (Al-Hallaj ve Ark., 2000, Kizilel ve Ark., 2008)

Kızilel ve ark. 2009'da yayınlanan çalışmalarında, Ford Escape Hibrit modeli için tasarlanan Lityum iyon batarya bloğunun soğutulmasında havalı aktif soğutma ile parafin-grafit kompozit ile soğutmanın karşılaştırıldığı bir modelleme çalışması yapılmıştır (Kizilel ve ark. 2009). Modellemede kullanılan Lityum iyon paketinde her birinde 20 adet 1,5Ah 18,650 tipinde yüksek kapasiteli hücre bulunan 67 modül bulunmaktadır. Model sonuçları modül içindeki herhangi bir hücrede meydana gelebilecek hasar sonucunda oluşan aşırı ısı çıkışının FDM li kompozit tarafından absorplanarak diğer hücrelere ısının yayılmasının önlenebildiğini göstermiştir.

Elektronik cihazlarda meydana gelen güç dalgalanmalarından kaynaklanan ani sıcaklık artışları cihazların ömrünü olumsuz etkileyebilmektedir. Bu sorunun önlenmesi amacıyla Shaikh ve Lafdi 2010 yılında yayınlanan çalışmalarında parafinle beraber karbon nano tüplerinden oluşan kompozit yapıda ısı yönetim sistemi tasarlamışlardır (Shaikh ve Lafdi 2010). Elektronik cihazlarda yapılan uygulamalarda üç ayrı FDM ile karbon nano tüp birleşiminin ısıyı uzaklaştırma açısından en iyi sonucu verdiğini belirlemişlerdir.

Elektronik cihazlarda yapılan uygulamalarda üç ayrı FDM ile karbon nano tüp birleşiminin ısıyı uzaklaştırma açısından en iyi sonucu verdiğini belirlemişlerdir.

Alrashdan ve arkadaşları (2014), yine lityum-iyon pillerinde termal korumayı sağlamak için grafitte parafin emdirerek elde edilen kompozitleri uygun geometride pillerin etrafını saracak şekilde silindirik hazırlamışlardır ancak bu

çalışmada grafitin yapısı ve mekanik dayanım özellikleri göz önünde bulundurularak FDM miktarı sınırlı miktarda emdirilebilmiştir

Rao ve arkadaşları (2015) bataryaların ısı kontrolü için parafin-bakır kompoziti geliştirerek lityum iyon batarya paketlerinde kullanmışlar ve 39°C bir fark ile güvenlik sıcaklığı arasında bataryaların korunmasını sağlamışlardır.

Schweitzer ve arkadaşları (2015); lityum iyon bataryalarının ısı yönetimini sağlamak amacıyla iki farklı modelleme yapmış ve bu teorelin uygulanabilirliğini farklı sıcaklıklarda FDM emdirilmiş tuğla bloklarının içine koyarak belirlemişlerdir

Lv ve arkadaşları (2016) bataryaların termal yönetimi için grafit, parafin ve düşük yoğunluklu polietilen içeren kompozit FDM geliştirmişler. 18650 li-iyon batarya paketi için deşarj sırasında aldıkları ölçümde güvenlik sıcaklığının 45°C altında tutmayı başarmışlardır.

Wu ve arkadaşları (2016), yine parafin, genişletilmiş grafit ve bakır içeren üçlü FDM kompoziti kullanarak bataryaların termal kontrolünde uygulamışlardır. Sonucunda ise güvenlik sıcaklık sınırın 65°C altında tutmayı başarmışlardır.

Wilke ve arkadaşları (2017) , FDM kompoziti bataryaların ısı yönetimi için kullanmış ve sonucunda batarya kısa devre yaptığında ısısal kayıpları önlediğini görmüşlerdir.

Çizelge 2.1' de yapılan literatür araştırmasının sonucunda, Lityum iyon pillerin sıcaklığını 20-55 °C aralığında tutabilecek, 30-90 °C arasında erime sıcaklığı olan FDM'ler verilmiştir. Çizelge 2.2' de yapılan piyasa araştırması sonucunda aynı aralıkta erime sıcaklığı olan ticari olarak üretilen FDM'lerin listesi verilmiştir.

Çizelge 2.1. 30-90 °C arasında erime sıcaklığına sahip FDM'lerle ilgili literatürde yer alan çalışmalar, T_e :erime sıcaklığı, ΔH_e :erime entalpisi

FDM	T_e (°C)	ΔH_e (J/g)	Referans
Parafin (C ₁₉)	32	222	Sharma ve Ark., 2009
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O (Glober tuzu)	32	251	www.pcmproducts.net
	32,4	254	Zalba ve Ark., 2003
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	32	233	www.pcmproduct.net
	32–36	246,5	Zalba ve Ark., 2003
%62,6 laurik asit + %37,4 miristik asit asit*	32,6	156	Kenisarin ve Ark.,2007
	33	156	Peippo ve Ark., 1991
%80 laurik asit + %20 palmitik asit*	32,7	150,6	Kenisarin ve Ark., 2007
%64 laurik asit+ %36 palmitik asit*	32,8	165	Kenisarin ve Ark., 2007
	33	165	Peippo ve Ark.,1991
CaBr ₂ . 6H ₂ O	34	115,5	Zalba ve Ark., 2003
Laurik- stearik asit karışımı	34	150	Feldman ve Ark.,1989
LiBr ₂ .2H ₂ O	34	124	Sharma ve Ark., 2009
%66 laurik asit(k) + % 34miristik asit*	34,2	166,8	Kenisarin ve Ark., 2007
Sodyum ortofosfat dodekahidrat	35	281	Hawes ve Ark., 1993
%69 Laurik asit + %31 palmitik asit*	35,2	166,3	Kenisarin ve Ark., 2007
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	35,5	265	Zalba ve Ark., 2003
kaprik asit(CH ₃ (CH ₂) ₈ -COOH)	36	152	Sharma ve Ark., 2009
Dekanoik asit(C ₁₀ H ₂₀ O ₂)	36	152	Peippo ve Ark. ,1991
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	36	146,9	Zalba ve Ark., 2003
Parafin C ₂₀	36,7	246	Sharma ve Ark., 2009
% 75,5 Laurik + %24,5 stearik asit*	37	171	Peippo ve Ark.,1999

Çizelge 2.1. Devamı

FeCl ₃ .6H ₂ O	37	223	Zalba ve ark., 2003
Mn(NO ₃).6H ₂ O	37,1	115	Sharma ve Ark., 2009
1-tetradekanol	38	205	Hawes ve Ark., 1993
Metil palmitat	38	205	Kenisarin ve Ark., 2007
Kamfenilol	39	205	Sharma ve Ark., 2009.
% 51Miristik asit +%49 palmitik asit*	39,8	174	Sharma ve Ark., 2009.
	42,6	169,2	Sharma ve Ark., 2009
Dodesil bromür	40	201	Sharma ve Ark., 2009
Kaprilon	40	259	Sharma ve Ark., 2009
Medikal parafin	40	146	Ghoneim ,1989
Heneikozan	40,2	213	Syukri ve Ark., 1994
Parafin C ₂₁	40,2	200	Sharma ve Ark., 2009
%50 Na(CH ₃ COO).3H ₂ O + %50 HCONH ₂ *	40,5	255	Zalba ve Ark., 2003
CoSO ₄ .7H ₂ O	40,7	170	Sharma ve Ark., 2009
Fenol	41	120	Sharma ve Ark., 2009
Heptadekanon	41	201	Sharma ve Ark., 2009
1-sikloheksiloktadekan	41	218	Sharma ve Ark., 2009
Laurik asit (CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH)	41	179	Peippo ve Ark.,1991
	44,2	211,6	Beare-Rogers ve Ark., 2001
	49	178	Sharma ve Ark., 2009
KF. 2H ₂ O	41,4	-	Zalba ve Ark., 2003
Parafin C ₁₆ –C ₂₈	42– 44	189	Zalba ve Ark., 2003
MgI ₂ .8H ₂ O	42	133	Sharma ve Ark., 2009
CaI ₂ .6H ₂ O	42	162	Sharma ve Ark., 2009
K(CH ₃ COO).(1/2) H ₂ O	42	-	Zalba ve Ark., 2003
Ca(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	42,7	-	Zalba ve Ark., 2003

Çizelge 2.1. Devamı

Neopentil glikol(CH ₂ OH) ₂ C(OH) ₃	43	131	Kenisarin, M., 1993
Hekzadesil karbonat	43,1	219	James A.K., 2010
Siyanamid	44	209	Sharma ve Ark., 2009
Dokazan	44	252	Syukri ve Ark., 1994
Parafin C ₂₂	44	249	Sharma ve Ark., 2009
% 65,7 miristik asit + %34,3 stearik asit*	44	181	Sharma ve Ark., 2009
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	44	177	Peippo ve Ark., 1991
%60 Laurik asit + %40 Genişletilmiş perlit *	44,1	93,4	Sarı ve Ark., 2009
Metil eikosanat	45	230	Sharma ve Ark., 2009
K ₃ PO ₄ . 7H ₂ O	45	-	Zalba ve Ark., 2003
K ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	45	145	Sharma ve Ark., 2009
Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	45	110	Sharma ve Ark., 2009
Pinakol heksahidrat	45	-	Lane G. A., 1983
%53 NH ₄ NO ₃ +% 47 CO(NH ₂) ₂ *	45	-	Lane G.A., 1983
Zn(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	45,5	-	Zalba ve Ark., 2003
%53 NH ₂ CONH ₂ + % 47 NH ₄ NO ₃ *	46	95	Sharma ve Ark., 2009
Oktadesil karbonat	46,4	223	James, 2010
Elaidik asit(C ₈ H ₇ C ₉ H ₁₆ _COOH)	47	218	Sharma ve Ark., 2009
Mg(NO ₃).2H ₂ O	47	142	Sharma ve Ark., 2009
Ca(NO ₃).4H ₂ O	47	153	Sharma ve Ark., 2009
Fe(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	47	155	Sharma ve Ark., 2009
Parafin C ₂₃	47,5	232	Sharma ve Ark., 2009
Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	48	267	Nagano ve Ark., 2003
Na ₂ HPO ₄ . 7H ₂ O	48	-	Zalba ve Ark., 2003
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	48	201	Zalba ve Ark., 2003
	48,5	210	Sharma ve Ark., 2009
Fenol	41	120	Sharma ve Ark., 2009
Heptadekanon	41	201	Sharma ve Ark., 2009
1-sikloheksiloktadekan	41	218	Sharma ve Ark., 2009

Çizelge 2.1. Devamı

Laurik asit ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$)	41	179	Peippo ve Ark.,1991
	44,2	211,6	Beare-Rogers ve Ark., 2001
	49	178	Sharma ve Ark., 2009
KF. $2\text{H}_2\text{O}$	41,4	-	Zalba ve Ark., 2003
Parafin $\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{28}$	42–44	189	Zalba ve Ark., 2003
$\text{MgI}_2.8\text{H}_2\text{O}$	42	133	Sharma ve Ark., 2009
$\text{CaI}_2.6\text{H}_2\text{O}$	42	162	Sharma ve Ark., 2009
$\text{K}(\text{CH}_3\text{COO}).(1/2) \text{H}_2\text{O}$	42	-	Zalba ve Ark., 2003
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$	42,7	-	Zalba ve Ark., 2003
Neopentil glikol($\text{CH}_2\text{OH})_2\text{C}(\text{OH}_3)_2$	43	131	Kenisarin, M., 1993
Hekzadesil karbonat	43,1	219	James A.K., 2010
Siyanamid	44	209	Sharma ve Ark., 2009
Dokazan	44	252	Syukri ve Ark., 1994
Parafin C_{22}	44	249	Sharma ve Ark., 2009
% 65,7 miristik asit + %34,3 stearik asit*	44	181	Sharma ve Ark., 2009
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	44	177	Peippo ve Ark., 1991
%60 Laurik asit + %40 Genişletilmiş perlit *	44,1	93,4	Sarı ve Ark., 2009
Metil eikosanat	45	230	Sharma ve Ark., 2009
$\text{K}_3\text{PO}_4 . 7\text{H}_2\text{O}$	45	-	Zalba ve Ark., 2003
$\text{K}_2\text{HPO}_4.7\text{H}_2\text{O}$	45	145	Sharma ve Ark., 2009
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$	45	110	Sharma ve Ark., 2009
Pinakol hekzahidrat	45	-	Lane G. A.,1983
%53 NH_4NO_3 +% 47 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ *	45	-	Lane G.A.,1983
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 . 4\text{H}_2\text{O}$	45,5	-	Zalba ve Ark., 2003
%53 NH_2CONH_2 + % 47 NH_4NO_3 *	46	95	Sharma ve Ark., 2009
Oktadesil karbonat	46,4	223	James, 2010
Elaidik asit($\text{C}_8\text{H}_7\text{C}_9\text{H}_{16}\text{COOH}$)	47	218	Sharma ve Ark., 2009

Çizelge 2.1. Devamı

Mg(NO ₃).2H ₂ O	47	142	Sharma ve Ark., 2009
Ca(NO ₃).4H ₂ O	47	153	Sharma ve Ark., 2009
Fe(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	47	155	Sharma ve Ark., 2009
Parafin C ₂₃	47,5	232	Sharma ve Ark., 2009
Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	48	267	Nagano ve Ark., 2003
Na ₂ HPO ₄ . 7H ₂ O	48	-	Zalba ve Ark., 2003
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	48	201	Zalba ve Ark., 2003
	48,5	210	Sharma ve Ark., 2009
3-heptadekanon	48	218	Sharma ve Ark., 2009
2-heptadekanon	48	218	Sharma ve Ark., 2009
Hidrosinamik asit	48	118	Sharma ve Ark., 2009
Na ₂ SiO ₃ .4H ₂ O	48	168	Sharma ve Ark., 2009
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	48	99	Sharma ve Ark., 2009
Parafin C ₂₀ -C ₃₃	48-50	189	Zalba ve Ark., 2003
MgSO ₄ .7H ₂ O	48,5	202	Sharma ve Ark., 2009
Setil alkol(1-hekzadekanol)	49,3	141	Sharma ve Ark., 2009
α-neptilamin	50	93	Sharma ve Ark., 2009
kamfen	50	238	Sharma ve Ark., 2009
o-nitroanilin	50	93	Sharma ve Ark., 2009
%64,9 Palmitik asit + %35,1 stearik asit*	50,4	181	Sharma ve Ark., 2009
%60 Parafin+%15 HDPE+% 25 (amonyumpolifosfat+pentaeritritol+melamin)*	50,5	74,7	Zhang ve ark., 2010
Ca(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	51	104	Sharma ve Ark., 2009
%61,5 Mg (NO ₃). 6H ₂ O+ %38,5 NH ₄ NO ₃ *	51	131,3	Jotshi ve Ark., 1992
Palmitik-stearik asit	51	160	Feldman ve Ark.,1989
9-heptadekanon	51	213	Sharma ve Ark., 2009
%60Parafin+%20HDPE+%15 (amonyumpolifosfat+pentaeritritol+melamin)+ %5genişletilmiş grafit*	51,1	68,8	Zhang ve ark., 2010

Çizelge 2.1. Devamı

%60 Parafin +%40 HDPE *	51,2	142,6	Zhang ve ark., 2010
Timol	51,5	115	Sharma ve Ark., 2009
Metil behenat	52	234	Sharma ve Ark., 2009
%61,5 $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ + %38,5 NH_4NO_3 *	52	125,5	Sharma ve Ark., 2009
%64,2 Palmitik asit + %35,8 stearik asit*	52,3	181,7	Sharma ve Ark., 2009
Pentadekanoik asit($CH_3(CH_2)_{13}COOH$)	52,5	178	Sharma ve Ark., 2009
Difenil amin	52,9	107	Sharma ve Ark., 2009
%37,5 Üre +% 63,5 asetamid*	53	-	Abhat ., 1983
p-diklorobenzen	53,1	121	Sharma ve Ark., 2009
oksolat	54	178	Sharma ve Ark., 2009
$Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	54	-	Zalba ve Ark., 2003
Hipofosforik asit	55	213	Sharma ve Ark., 2009
palmitik asit	55	163	Sharma ve Ark., 2009
($CH_3(CH_2)_{14}COOH$)	64	185,4	Dinçer ve Ark., 2002
o-ksilen diklorür	55	121	Sharma ve Ark., 2009
Stearik asit	69	202,5	Dinçer ve Ark., 2002
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ / $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	55,5	-	Mehling ve Ark., 2008
$FeCl_3 \cdot 2H_2O$	56	90	Sharma ve Ark., 2009
β -kloroasetik asit	56	147	Sharma ve Ark., 2009
Kloroasetik asit	56	130	Sharma ve Ark., 2009
Tristearin($C_{17}H_{35}COO$) C_3H_5	56	191	Sharma ve Ark., 2009
Parafin C_{26}	56,3	256	Sharma ve Ark., 2009
%75 Parafin + %25 silika seramik*	56,3	165,2	Xiangfa ve Ark., 2010
Nitro naftalin	56,7	103	Sharma ve Ark., 2009
Trimyristin	33– 57	201– 213	Sharma ve Ark., 2009
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	57	169	Sharma ve Ark., 2009
%62,5 $Mg(NO_3)_2$ + %37,5k NH_4NO_3 *	58	267	Kenisarin ve Ark.,2007

Çizelge 2.1. Devamı

MnCl ₂ .4H ₂ O	58	151	Sharma ve Ark., 2009
MgCl ₂ .4H ₂ O	58	178	Sharma ve Ark., 2009
NaOH.H ₂ O	58	-	Zalba ve Ark., 2003
Na(CH ₃ COO) .3H ₂ O	58	264	Zalba ve Ark., 2003
Miristik asit(CH ₃ (CH ₂) ₁₂ _COOH)	58	199	Sharma ve Ark., 2009
Parafin C ₂₂ -C ₄₅	58- 60	189	Zalba ve ark., 2003
% 49,3 MgCl ₂ .6H ₂ O +%50,7 Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O*	58	132,3	Lane, G. A.,1983
%50Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + %50 MgCl ₂ .6H ₂ O*	58- 59	132	Mehling ve Ark., 2008
%58,3 Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O+%41,7MgCl ₂ .6H ₂ O*	58	106	Jotshi ve Ark., 1992
Parafin C ₂₇	58,8	236	Sharma ve Ark., 2009
%58,7 Mg(NO ₃) ₃ .6H ₂ O + %41,3 MgCl ₂ .6H ₂ O*	59	132,2	Sharma ve Ark., 2009
Cd(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	59,5	-	Zalba ve Ark., 2003
%50Mg(NO ₃) ₃ .6H ₂ O+ %50MgCl ₂ .6H ₂ O*	59,1	144	Sharma ve Ark., 2009
%11 Palmitik asit + %83stearik asit+ diğer yağ asitler*	60- 66	206	Kenisarin ve Ark.,2007
Fe(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	60	-	Zalba ve Ark., 2003
	60,5	126	Sharma ve Ark., 2009
%80 Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O+ % 20 MgCl ₂ .6H ₂ O*	60	150	Mehling ve Ark., 2008
Heptadekanoik asit	60,6	189	Sharma ve Ark., 2009
NaAl(SO ₄) ₂ .10H ₂ O	61	181	Sharma ve Ark., 2009
%53 Mg(NO ₃) ₃ .6H ₂ O +%47 Al(NO ₃) ₂ .9H ₂ O*	61	148	Sharma ve Ark., 2009
α-kloroasetik asit	61,2	130	Sharma ve Ark., 2009.
Parafin C ₂₈	61,6	253	Sharma ve Ark., 2009
Balmumu	61,8	177	Sharma ve Ark., 2009
Glikolik asit	63	109	Sharma ve Ark., 2009
Gliserol tristereat	63,4	149,4	Sarı ve Ark., 2009

Çizelge 2.1. Devamı

p-bromofenol	63,5	86	Sharma ve Ark., 2009
NaOH	64,3	227,6	Zalba ve Ark., 2003
NaOH.H ₂ O	64,3	273	Sharma ve Ark., 2009
Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	65	190	Sharma ve Ark., 2009
%50 CH ₃ CONH ₂ + %50 C ₁₇ H ₃₅ COOH*	65	218	Sharma ve Ark., 2009
Parafin C ₃₀	65,4	251	Sharma ve Ark., 2009
%5 palmitik asit + %95 stearik asit*	65– 68	209	Kenisarin ve Ark.,2007
%59Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O +% 41 MgBr ₂ .6H ₂ O*	66	168	Sharma ve Ark., 2009
Poliglikol E6000	66	190	Mehling ve Ark., 2008
%67,1 Naftalin + % 32,9 benzoik asit*	67	123,4	Sharma ve Ark., 2009
Azobenzen	67,1	121	Sharma ve Ark., 2009
Parafin C ₂₁ -C ₅₀	66- 68	189	Abhat., 1983
Akrilik asit	68	115	Sharma ve Ark., 2009
Parafin C ₃₁	68	242	Sharma ve Ark., 2009
Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	68,1	-	Zalba ve Ark., 2003
Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	69	-	Zalba ve Ark., 2003
Parafin C ₃₂	69,5	170	Sharma ve Ark., 2009
LiCH ₃ COO.2H ₂ O	70	150	Sharma ve Ark., 2009
Na ₂ P ₂ O ₇ . 10H ₂ O	70	184	Zalba ve Ark., 2003
Bifenil	71	119,2	Dincer ve Ark., 2002
Al(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	72	155	Sharma ve Ark., 2009
%14 LiNO ₃ + %86 Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O*	72	>180	Heckenkamp veArk.,1997
Parafin C ₃₃	73,9	268	Sharma ve Ark., 2009
Parafin C ₃₄	75,9	269	Sharma ve Ark., 2009
%66,6 NH ₂ CONH ₂ + %33,4 NH ₄ Br*	76	151	Sharma ve Ark., 2009
Fenilasetik asit	76,7	102	Sharma ve Ark., 2009
Tiyosinamin	77	140	Sharma ve Ark., 2009

Çizelge 2.1. Devamı

Bromkafur	77	174	Sharma ve Ark., 2009
%93 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + %7 $MgCl_2 \cdot 6H_2O^*$	77,2 – 77,9	150,7	Kenisarin ve Ark., 2007
%66,6 Üre + %33,4 NH_4Br^*	76	161	Zalba ve ark., 2003
Benzilamin	78	174	Sharma ve Ark., 2009
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	78	265	Sharma ve Ark., 2009
Propiyonamid	79	168,2	Zalba ve ark., 2003
Düren	79,3	153	Sharma ve Ark., 2009
$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	80	–	Zalba ve Ark., 2003
Naftalin (aromatik)	80	147,7	Zalba ve ark., 2003
%25 $LiNO_3$ + %65 NH_4NO_3 + %10 $NaNO_3^*$	80,5	113	Sharma ve Ark., 2009
Asetamid	81	241	Sharma ve Ark., 2009
Metil brombenzoat	81	126	Sharma ve Ark., 2009
%26,4 $LiNO_3$ + %58,7 NH_4NO_3 + %14,9 KNO_3^*	81,5	116	Sharma ve Ark., 2009
%27 $LiNO_3$ + % 68 NH_4NO_3 + %5 NH_4Cl^*	81,6	108	Sharma ve Ark., 2009
n-tetrakontan($CH_3(CH_2)_{38}CH_3$)	82	–	Zalba ve Ark., 2003
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	88	–	Zalba ve Ark., 2003
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	89	162,8	Nagano ve Ark., 2003
	89,9	167	Sharma ve Ark., 2009
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	89	–	Zalba ve Ark., 2003

Çizelge 2.2. 30-90 °C arasında erime sıcaklığına sahip ticari olarak üretilen FDM'ler, T_e :erime sıcaklığı, ΔH_e :erime entalpisi

FDM	T_e (°C)	ΔH_e : (J/g)	Referans
A32	32	215	www.pcmproducts.net
TH36	36	175- 225	www.pcmsolutions.com
A39	39	190	www.pcmproducts.net
RT 42	41	174	www.rubitherm.com
A42	42	195	www.pcmproducts.net
RT 50	49	168	www.rubitherm.com
S50	50	122	www.pcmproducts.net
RT 52	52	173	www.rubitherm.com
A53	53	210	www.pcmproducts.net
RT 55	55	172	www.rubitherm.com
A55	55	195	www.pcmproducts.net
RT 58	58	178	www.rubitherm.com
A58	58	210	www.pcmproducts.net
RT 60	60	144	www.rubitherm.com
A60	60	197	www.pcmproducts.net
RT 62	61	146	www.rubitherm.com
A62	62	202	www.pcmproducts.net
RT 65	65	152	www.rubitherm.com
A70	70	158	www.pcmproducts.net
A82	82	180	www.pcmproducts.net
S83	83	181	www.pcmproducts.net
S89	89	192	www.pcmproducts.net



3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışma kapsamında, elektrikli/hibrit araçlarda lityum iyon batarya bloklarından daha güvenilir ve uzun süreli yararlanılabilmesi için bataryadan atılan ısıyı hızlı bir şekilde uzaklaştıracak FDM ve nano kompozitleri hazırlanmıştır. Bu amaçla öncelikle FDM'lerin kimyasal ve fiziksel karakterizasyonları yapılmıştır. FDM'lerin ısı iletkenliklerini artırmak için farklı katkıları belirlenmiş, uygun nanokompozitler hazırlanarak ısı iletkenlikleri ölçülmüştür. FDM'li nanokompozit kullanarak batarya blokları için pasif ısı koruma yapan prototipler geliştirilmiş ve batarya testleriyle ısı performansına katkıları ölçülmüştür.

3.1. Materyal

3.1.1. Lityum İyon Piller

Tez çalışmasında kullanılacak piller 26650 tipte olup yüksek enerjili ve yüksek güçlü olarak bu tez çalışması kapsamında tedarik edilmişlerdir.

3.1.1.1. Yüksek Enerji Pilleri

10,24 Wh 3,2V kapasitede piller K2 firmasından tedarik edilmiş olup LiFePO₄ yapısındadır. Şekil 3.1'de gösterilen yüksek enerji pillerinin özellikleri ve çalışma şartları Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Yüksek enerji piller (<http://www.k2battery.com/>) ve boyutları

Çizelge 3.1. Yüksek enerji pillerinin özellikleri ve çalışma koşulları

Pillerin özellikleri		Tavsiye edilen çalışma şartlar		Maksimum çalışma şartları	
Nominal kapasite C/5	3,2 Ah	Sürekli deşarj akımı	$\leq 3,2$ A	Sürekli deşarj akımı	12 A
Ortalama çalışma gerilimi C/5	3,2 V	Şarj akımı	$\leq 1,6$ A	Anlık deşarj (30 sn)	28 A
İç direnç 1kHz, AC	19 mΩ	Şarj kesme gerilimi	3,65 V	Şarj akımı	3,2 A
Ağırlık	82±2(g)	Deşarj kesme gerilimi	2,50 V	Şarj kesme gerilimi	4,1 V
		Maksimum çalışma sıcaklığı	60 °C	Deşarj kesme gerilimi	2,0 V
		Minimum çalışma sıcaklığı	-20 °C		

3.1.1.2. Yüksek Güçlü Piller

8,32 Wh 3,2V kapasitede piller de K2 firmasından tedarik edilmiş ve LiFePO₄ yapısındadır. Şekil 3.2’de yüksek güç pillerinin özellikleri ve çalışma şartları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Şekil 3.2. Yüksek güç pilleri (<http://www.k2battery.com/>) ve boyutları

Çizelge 3.2. Yüksek güç pillerinin özellikleri ve çalışma koşulları

Pillerin özellikleri		Tavsiye edilen çalışma şartlar		Maksimum çalışma şartları	
Nominal kapasite C/5	2,6 Ah	Sürekli deşarj akımı	≤ 10 A	Sürekli deşarj akımı	42 A
Ortalama çalışma gerilimi C/5	3,2 V	Şarj akımı	$\leq 2,6$ A	Anlık deşarj (30 Sn)	50 A
İç direnç 1kHz, AC	<9 m Ω	Şarj kesme gerilimi	3,65 V	Şarj akımı	5 A
Ağırlık	80 $\pm$ 2(g)	Deşarj kesme gerilimi	2,50 V	Şarj kesme gerilimi	4,1 V
		Maksimum çalışma sıcaklığı	60 °C	Deşarj kesme gerilimi	2,0 V
		Minimum çalışma sıcaklığı	-20 °C		

3.1.2. Faz Değiştiren Maddeler

Normal akım/gerilim seviyeleri ve çalışma koşullarında Lityum iyon pillerin sıcaklığını 20-55 °C aralığında tutulması gerekmektedir (Kizilel ve ark., 2009). Ortam sıcaklığının yükselmesi veya düzensiz kullanımlar pil üzerinde ani sıcaklık artışları ve geri döndürülemez etkilere sebep olmaktadır. Batarya bloğundaki ısı kararsızlığı gidermek amacıyla kullanılması tasarlanan FDM adaylarını belirlemek amacıyla literatür araştırması yapılmıştır. Yapılan literatür araştırmasının sonucunda elde edilen 30-90 °C arasında erime sıcaklığı olan FDM’ler önceki çalışmalar bölümünde Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2 de verilmişti. Bu tez çalışmasında denenecek FDM adayları, önceki çalışmalardan belirlenen FDM’lerden erime entalpisi 150 J/g dan yüksek olan maddeler arasından belirlenmiştir.

Organikler;

- Laurik asit ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$) - Merck
- Miristik asit ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$) - Merck
- Palmitik asit ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$) - Merck
- Stearik asit ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) - Merck
- Parafin (erime aralığı: 42-44°C)- Merck
- Parafin (erime aralığı: 46-48°C)- Merck

İnorganikler;

- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Merck
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Merck
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Merck
- $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Merck

Yağ asidi karışımları;

- % 64 Laurik asit-%36 Palmitik asit
- % 66 Laurik asit-%34 Miristik asit
- % 75.5 Laurik asit-%24.5 Stearik asit
- % 51 Miristik asit-%49 Palmitik asit

Yukarıda verilen maddelerde karışımlar vorteks cihazı ile yüksek devirde en az 30 dak karıştırılarak hazırlanmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. FDM Adaylarının Termofiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

3.2.1.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile maddenin faz değıştirme sıcaklığı ve faz değıştirme entalpileri belirlenebilmektedir. Bu çalışmada Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Diamond DSC’de 20 mL/dak debide saf azot gazı ve soğutucu ortam olarak Intracooler cihazı kullanılmaktadır (Şekil 3.3). Her bir madde için 3 örnek hazırlanıp, 3 paralel analiz yapılmıştır. DSC ısıtma-soğutma programlarında farklı hızlarda olarak (°C/dk) kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı

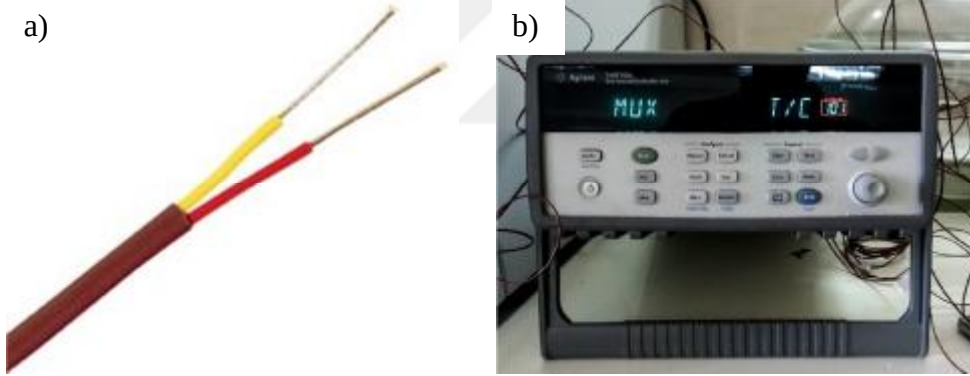
3.2.1.2. Isınma Soğuma Eğrileri

Faz değıştirme aralıkları ve faz değışim davranışlarını belirlemek için ısınma ve soğuma eğrilerinden de yararlanılır. Bu amaçla FDM’nin beklenen faz değışimini de içine alan geniş bir aralıkta zamana bağlı olarak sıcaklık değışimi ısınma ve soğuma için ölçülür. Burada Şekil 3.4 verilen programlanabilir ısıtmalı ve soğutmalı su banyosundan (Huber CC) yararlanılmaktadır. Sıcaklık ölçümlerini kaydetmek için veri kaydetme (data logger) sistemi kullanılır. Sıcaklık ölçümü için N/N-24-T tipi çift duyarlıklı ısı çiftleri ile kullanılmaktadır (Şekil 3.5). Agilent

34970A marka datalogger ve 34901A 20 kanallı multiplekser ile 10 saniyede bir ölçüm alınarak veriler bilgisayarda özel veri tabanında kaydedilmektedir.



Şekil 3.4. Deneylerde kullanılan termostatl su banyosu



Şekil 3.5. Sıcaklık ölçümlerinde kullanılan (a) T tipi ısı çiftleri (b) data logger cihazı

Elde edilen sıcaklık verilerinden, grafik işlemci yazılımı yardımı ile ısınma soğuma eğrileri oluşturulmuştur. Bu eğrilerden yararlanarak, yığın kütledeki FDM için faz değişim aralığı belirlenir. Saf maddeler için grafikteki izotermal bölgeler, karışımlar için ise eğrinin eğiminin değiştiği bölgeler faz değişimini göstermektedir.

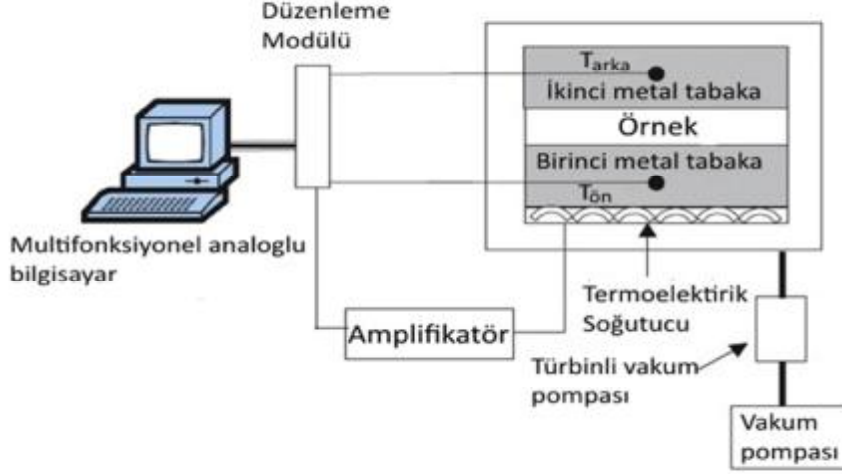
3.2.1.3. Termal İletkenliklerinin Belirlenmesi

Nanokompozitlerin termal iletkenlikleri kısaca DICO adı verilen termal difüzivite ve iletkenlik ölçüm düzeneğinde Paris EST Üniversitesi'nde Certes (Centre d' Études et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes) termal ve çevresel sistemleri araştırma merkezinde incelenmiştir. DICO sistemi Şekil 3.6' da verilmiştir.

Bu cihaz biri bakır diğeri pirinç tabaka olmak üzere iki metal plaka arasına örnek yerleştirilerek istenilen sıcaklık programında ölçüm almayı sağlamaktadır. Metalik tabakaların sıcaklıkları, örneğin sıcaklığı, ortam sıcaklığı ve basıncı K-type ısıl ölçerlerle ölçülür ve bilgisayara kaydedilir. Analiz sonuçlarına etkilememesi için; örnek konulma yeri vakum uygulanarak dış ortam sıcaklık ve gürültüsünden tamamen yalıtılmıştır. Bu veriler kullanılarak MATLAB de BOUDENNE ve arkadaşlarının geliştirdiği Fourier prensibine dayalı modelleme programı ile termal difüzivite ve iletkenlik hesaplanır (Boudenne ve ark., 2003).



a)



b)

Şekil 3.6. (a) DICO sistemi görüntüsü (b) DICO düzeneği bileşenleri (Boudenne ve ark., 2003).

3.2.2. Termal ve Kimyasal Kararlılık Deneyleri

Aday olarak seçilen FDM'lerin kullanım ömrünü belirlemek amacıyla termal çevrim analizleri yapılmıştır. Her bir termal çevrim FDM'nin erime noktasının üzerinde bir sıcaklığa kadar ısıtılması ve faz değişimi tamamlandıktan sonra yeniden soğutularak başlangıçtaki haline dönmesini içerir. Başlangıç ve her 100 çevrim sonunda termal özelliklerdeki ve kimyasal yapılarında değişim olup olmadığını incelemek için DSC ve FTIR cihazı ile analiz edilmiştir. FTIR analizleri Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer RX1 model cihaz ile yapılmıştır.

3.2.3. Mikro Yapı Analizi

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen nano malzemelerin ve kompozitlerin yüzey morfolojisi, Mersin Üniversitesi'nde bulunan Zeiss Supra 55 marka Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ve Mustafa Kemal Üniversitesi bulunan bu çalışmada yapılan analizlerde kullanılan Jeol JSM-5500LV markalı

SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri öncesinde numunelere platin kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu kaplama işlemi ile numunelerin yüzeyinde iletkenliği artırarak daha iyi görüntü elde edilebilmektedir.

3.2.4. Kristal Yapı Analizi

Sentezlenen nano materyallerin ve nano kompozitlerin kristal yapısının X-ışınımı kırınımı (XRD) analizleri ile kalitatif olarak incelenmiştir. Bu amaçla Çukurova Üniversitesi, Fizik Bölümünde bulunan Rigaku Miniflex-2 marka XRD cihazı kullanılmıştır. Analizler, 20°/dakika hızında 10–100 2 θ derece aralığında, CuK ışıması ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Batarya Testleri

Pillerin şarj deşarj süreçleri TÜBİTAK MAM Batarya Laboratuvarında bulunan BaSyTec marka batarya test sistemiyle yapılmıştır (Şekil 3.7). Laboratuvarında 2 adet olan bu cihazlardan biri 5 V, 3A kapasitede 8 kanal, diğeri 5 V 5A kapasitede 24 kanal içermektedir.



Şekil 3.7. Batarya test sistemi (5V, 3 A)

Piller blok haline getirildikten sonra testler 72 V, 200 A 10 kanal kapasiteli Digatron marka test sisteminde yapılmıştır. Batarya test sistemi Şekil 3.8’de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Batarya test sistemi (72V, 200 A)

Tek pil testlerinde sıcaklık verileri cihaz üzerinde doğrudan okunabilmektedir. Ancak modül testlerinde farklı noktalardan veri alma gerekliliği vardır. Bu amaçla Fluke marka 20 sıcaklık okuma kanallı data logger sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Fluke Hydra II data logger

Hazırlanmış FDM-kompozit prototipinde FDM nin depolaması gereken ısı miktarını belirlemek için hibrit/elektrikli araçların şehir içi çevrimde hızlanmaya bağlı akım grafiğinden yararlanılmaktadır. Şehir içi çevrim testinde, tek bir pilin, tam şarjlı hale gelecek şekilde kapasitesinin 1/10'u akımla 3,5 V değerine kadar şarjı ve 2,5 V değerine kadar deşarjı test edilmiştir. Tek şarj sonucu pilin kapasitesi bitene kadar (<2,5 V gerilime düşene kadar) çevrim tekrarlanmış ve pil kapasitesinin tamamı boşalana kadar 10 çevrim yapılmıştır. Bu işlemler ardışık olarak 5 kez tekrarlanmıştır.

3.2.6. FDM Kompozit Hazırlanması

3.2.6.1. Polimer yapıda tutuklama

Tuz hidratlarının bazılarında faz değişimi sırasında görülen inkongruent erime faz ayrışmasından meydana gelmektedir. İnkongruent erimenin nedeni; çözünme sırasında serbest bırakılan kristalleşme suyu miktarının, toplam katı miktarının çözünmesi için yeterli olmamasıdır. Bu durumda oluşan çözelti erime noktasında aşırı doygunluktadır. Çözelti içerisindeki katı kısımların yoğunluğu daha yüksek olduğundan, yoğunluk farklılığı yüzünden, çözünemeyen katı faz dibe çöker ve ayrışır. Bu olay faz ayrışması veya bozunma olarak isimlendirilir. İnkongruent erime durumunda, faz değişiminin tersinirliği önlenir ve tuzun ilk durumundaki yapısı, özellikle erime sıcaklığı ve erime entalpisi gibi ısı depolama bakımından önemli özellikleri değişir. Bu durumu önlemek için maddenin jelleşme ve kalınlaştırma yöntemleriyle hazırlanacak kompozitler ile faz ayrışması olmadan kristallenme gerçekleştirilebilmektedir (Gök ve ark., 2006).

Saf su içine, toz halindeki jelatin jel(%25 ve %10) eklenmiş ve bu karışım 40-50 °C ye ulaştığında jel kıvamı elde edilmiştir. Sıcak karışım oda koşullarına soğutulduğunda katı halde elastik jelatin oluşur. Katı haldeki tuz hidratı(%50-70) erimiş olan sıvı jelatin içine ilave edilerek kompozit elde edilmiştir. İnorganik tuzlarla hazırlanan jelleşme deneyleri Çizelge 3.3'de gösterilmektedir. Jelleşme yöntemiyle hazırlanan FDM kompozitlerinin termofiziksel özelliklerin belirlenmesi

için DSC ile maddenin faz değişirme sıcaklığı ve faz değişirme entalpileri belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. İnorganik tuzlarla hazırlanan jelleşme deneyleri

İnorganik tuz	Jelleştirici ajan/ kütlece Jel bileşimi	Kütlece jel-tuz Bileşimi (%)
Na(CH ₃ COO).3H ₂ O	Jelatin jel-su/%25	%50-%50
		%40-%60
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	Jelatin jel-su /%25	%50-%50
		%30-%70
Na(CH ₃ COO)	Jelatin jel-su /%10	%50-%50
		%40-%60
		%30-%70
Na ₂ S ₂ O ₃ .5 H ₂ O	Jelatin jel-su /%10	%50-%50

3.2.6.2. Çekirdekleştirici ile Karışım Hazırlanması

Tuz hidratları gibi faz değiştiren maddenin erime esnasında düzgün erime göstermez. Hem kristal suyunu tekrar kazanıp koruyamazlar; hem de farklı bir sıcaklıkta faz değiştirirler. Bu durum belirli sıcaklıkta depolama yapmak için uygun değildir. Düzensiz kristalleşerek donma noktasından düşük bir sıcaklıkta donabilirler, buna aşırı soğuma denir. Bu durum madde miktarı, kab geometrisi ve soğutma hızıyla ilgilidir. Aşırı soğuma sorununu giderebilmek için bu maddelere benzer kristal örgüye sahip çekirdekleştiriciler kullanılabilir (Mazman, 2006).

Sodyum tiyosülfat pentahidratın (Na₂S₂O₃.5H₂O) olası aşırı soğuma sorunu hakkında literatür araştırılması yapılarak çekirdekleştirici maddeler belirlenmiştir

(Koike ve ark.). Bu amaç doğrultusunda aşağıdaki çekirdekleştirici maddeler kullanılmıştır:

- Naftalin (%0,01, %0,1, %1, %10)
- Naftalin + KCl (%0,01, %0,1, %1, %10)
- Üre

3.2.6.3. Nano Kompozit Hazırlama

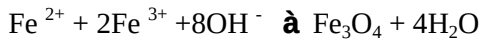
Karbon nano katkı maddeleri (tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler, karbon nanoelyaf) de FDM ile kompozit hazırlamada kullanılabilir. Hibrit/Elektrikli araçlarda kullanılan Lityum bataryalardan şehir içi çevrimde çekilen akım ve çekim buna bağlı salınan ısı çok kısa sürelerde gerçekleşebilmektedir. FDM'den beklenen salınan ısıyı hızla depolayabilmesi ve araç durduğunda eski haline geri dönmesidir. Bu nedenle FDM'nin birim zamandaki depolama kapasitesinin ve ısı iletkenliğinin yüksek olması gerekmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda nano malzemelerden çeşitli uygulamalarda ısı iletkenliğinin artırılmasında yararlanılmaktadır. Shaikh ve ark. parafin ve karbon nano tüpleriyle hazırladıkları kompozitte gizli ısı ve ısı iletkenlik değerlerini artırdıklarını belirtmişlerdir (Shaikh ve Ark., 2008). Asmatulu ve ark. tıbbi uygulamalarda kullanılmak üzere magnetit (Fe_3O_4) nano partiküllerini sol-jel yöntemi ile hazırlamışlardır (Asmatulu ve Ark., 2005). Bu çalışmada FDM nano kompozit hazırlamakta bu yöntemden yararlanılmıştır. Sol-jel yöntemi bir sıvı faz içinde bulunan katı taneciklerden oluşan kolloidal süspansiyonların (sol) ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Burada, kolloidal boyuttaki kristal olmayan tanecikler kullanılarak sulu veya susuz bir ortamda metal oksitlerin kararlı çözeltileri hazırlanır (www.chemic.org).

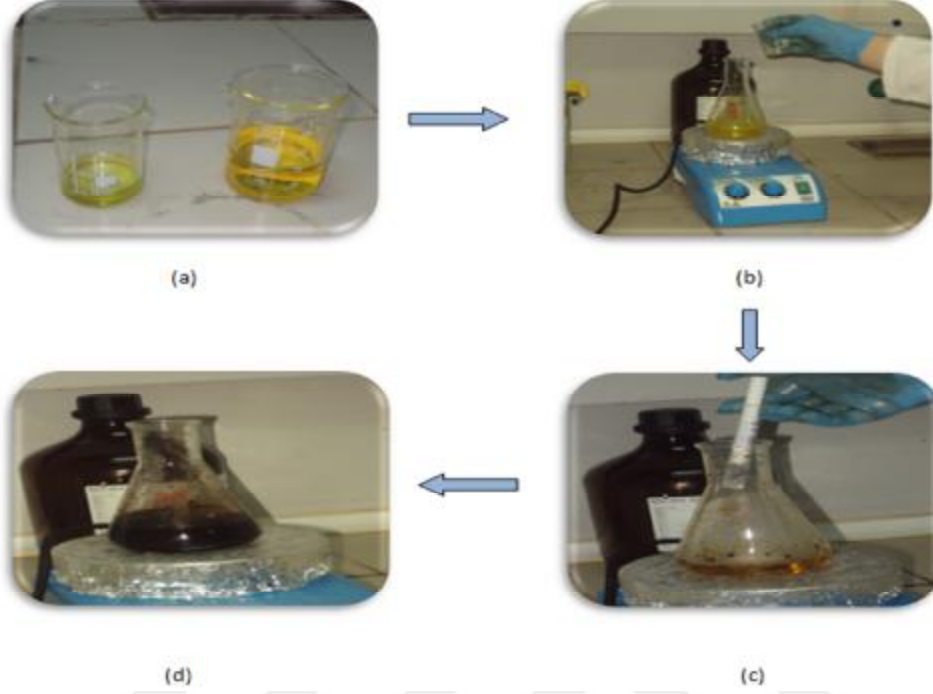
Şekil $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) tuzları kullanılarak sol jel yöntemi ile nano boyutta karakteristik rengi siyah olan Fe_3O_4 (magnetit) sentezlenmiştir. Bu yöntemde kullanılan Şekil 3.10'da gösterilen işlem basamakları şunlardır (Şahan, 2011)

1. 50 mL 2 M HCl ve 55 mL 5M NH_4OH çözeltileri 100 mL beher içerisinde mikropipet kullanarak hazırlanır.
2. 2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 mL 2 M HCl içerisinde ve 1,25 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 10 mL 2 M HCl içerisinde ayrı ayrı çözülür (Şekil 3.10-a)
3. Bu iki çözelti 125 mL erlen içerisinde magnetik karıştırıcıda 1200 rpm de 15 dak karıştırılır. (Şekil 3.10-b)
4. 55 mL NH_4OH çözeltisi damla damla 5 dakika içerisinde eklenmesiyle çökeltme başlar ve çözeltinin rengi magnetitin karakteristik rengi olan siyaha dönüşür. (Şekil 3.10-c)
5. 1200 rpm de 5 dakika beklenir (Şekil 3.10-d) ve Nd mıknatısı kullanarak manyetik partiküller çökeltir (Şekil 3.11). Beher içerisindeki karıştırıcı manyetik partiküller tamamen çökene kadar tutulur.

İkinci basamaktan itibaren partiküllerin oksitlenmemesi için deney düzeneği azot ortamında “glove box” içinde gerçekleştirilir.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının 1:2 oranında karıştırılması prensibine dayalı bu yöntemde aşağıdaki tepkime sonucunda magnetit (Fe_3O_4) oluşur.





Şekil 3.10. Sol-jel yöntemiyle nano-magnetit sentezleme basamakları(Şahan,2011)



Şekil 3.11. Sentezlenen magnetit demir nano partiküllerin mıknatıs ile çöktürülmesi (Şahan,2011)

Sentezlenen nano-magnetitler kurutulmadan oleik asit (Merck) kullanılarak boyutları stabilize edilmiştir aynı zamanda oleik asit emulsüfyer görevi yaparak nano magnetitlerin homojen olarak dağılmasını da sağlamıştır.

Farklı nano malzemelerin etkilerinin araştırmak üzere nano magnetitin yanı sıra aktif karbon ve karbon nanotüp ile de kompozitler hazırlanmıştır. Bu çalışmada Bayer firmasından temin edilen Baytubes (C-150-P, C-150-HP), çok duvarlı karbon nanotüp temin edilmiştir. Mükemmel çekme dayanımının yanı sıra üstün ısı ve elektriksel iletkenlikleri vardır.

Kütlece %5,%10,%15 nano magnetit içeren parafin 46-48 kompozitlerinin yanı sıra, kütlece %5,%10,%15 aktif karbon (Rafineks) ve kütlece %1,%10 çok karbon nanotüp içeren parafin 46-48 ile kompozitler hazırlanmıştır.

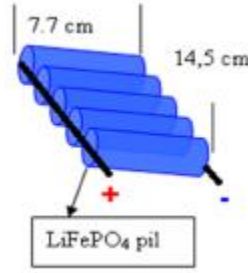
FDM-nano kompozit hazırlanırken faz değiştiren madde olarak belirlenen madde içinde nano malzemelerin homojen olarak dağılımını sağlamak amacıyla hazırlanan karışımlar vorteks cihazı yardımıyla karıştırılmıştır. Her bir örnek için bu eritme, karıştırma ve dondurma işlemi 5 kez tekrarlanmıştır. Vorteks işleminden sonra, ultrasonik karıştırıcı ile de 4 saat karıştırılmıştır. Özellikle çok duvarlı nano tüplerin üstün ısı iletkenliklerinin olması hazırlanacak FDM-kompozitin hızlı ısı depolayıp salma özelliğine önemli katkı sağlaması beklenmiştir. Hazırlanan nano kompozitler Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Parafin (erime aralığı: 46-48°C) ile hazırlanan nano kompozitler

Nano malzeme	Bileşim (%)	Emulsifiyer
Nano magnetit (Fe_3O_4)	1	Oleik asit
Nano magnetit (Fe_3O_4)	5	Oleik asit
Nano magnetit (Fe_3O_4)	10	Oleik asit
Nano magnetit (Fe_3O_4) - kuru	10	Oleik asit
Nano magnetit (Fe_3O_4)	15	Oleik asit
Nano magnetit (Fe_3O_4)	5	Tween 40
Nano magnetit (Fe_3O_4)	10	Tween 40
Nano magnetit (Fe_3O_4)	15	Tween 40
Nano magnetit (Fe_3O_4)	5	-
Aktif Karbon	5	-
Aktif Karbon	10	-
Aktif Karbon	15	-
Karbon nanotüp	1	-
Karbon nanotüp	10	-

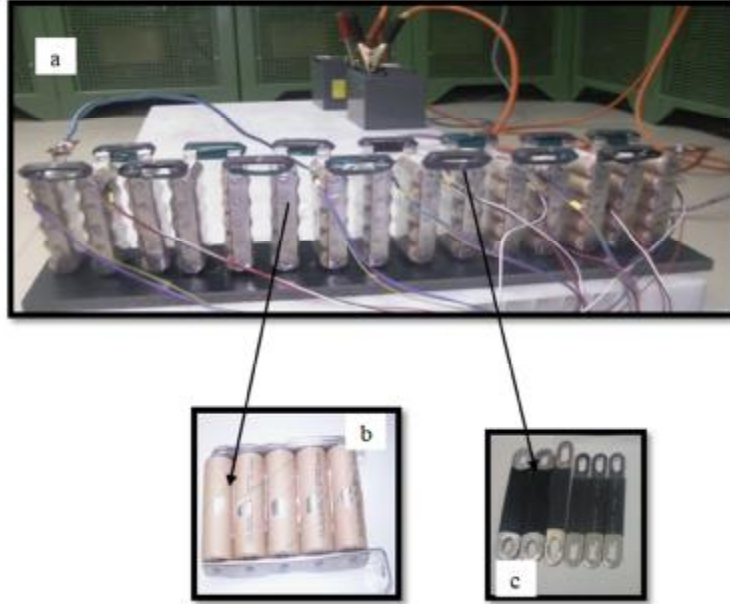
3.2.7. Batarya Alt Modülü ve Bloğunun Hazırlanması

Lityum iyon piller (2,5 Ah, 3,2 V LiFePO₄) beşli gruplar halinde paralel bağlanarak 3,2 V ve 12,5 Ah'lık alt modüller oluşturulmuştur (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. 5 paralel pil ile oluşturulan alt modül (3,2 V, 12,5 Ah)

Daha sonra bu modüllerden 10 tanesinin seri bağlanmasıyla 32 V, 12,5 Ah kapasitede bir batarya bloğu hazırlanmıştır. Modül, bağlantı elemanları, ve batarya bloğu Şekil 3.13'de gösterilmiştir.

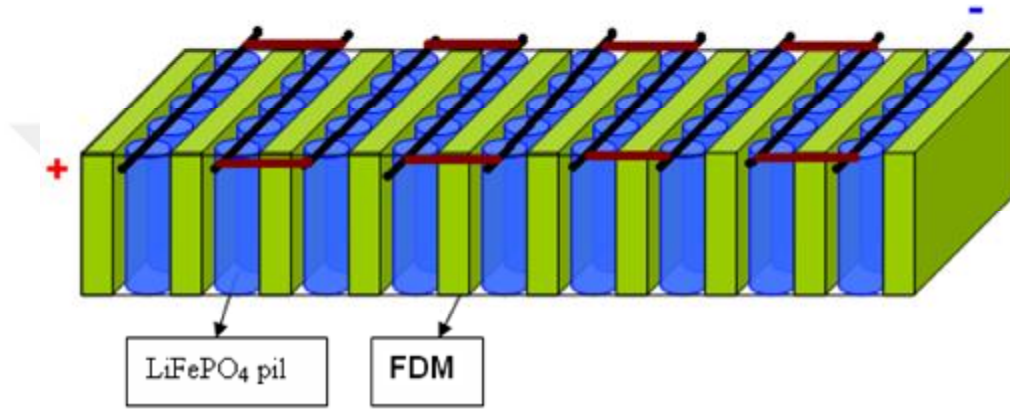


Şekil 3.13. a) Batarya bloğu b) Beşli paralel grup, c) Modül bağlantı elemanları

3.2.8. FDM'li Batarya Isıl Yönetimi Prototipi

3.2.8.1. Prototip Tasarımı

Hazırlanan 32 V, 12,5 Ah kapasitedeki batarya bloğunda alt-modüllerin arasına FDM paketleri yerleştirilmek üzere Şekil 3.14'de gösterilen ısıl yönetimi prototipi tasarlanmıştır.



Şekil 3.14. Batarya bloğu FDM ısıl yönetim prototipi şematik gösterimi

3.2.8.2. FDM'lerin Paketlenmesi

FDM paket yapımında ısıl iletkenliği yüksek, esnek, dayanıklı ve ucuz olması nedeniyle Alüminyum metalize film kullanılmıştır (Şekil 3.15). Metalize film rulo halinde alınarak Şekil 3.16'da gösterilen metalize film ısıl işlem cihazıyla (Constant marka, ME-200CFH model) FDM paketleri hazırlanmıştır.

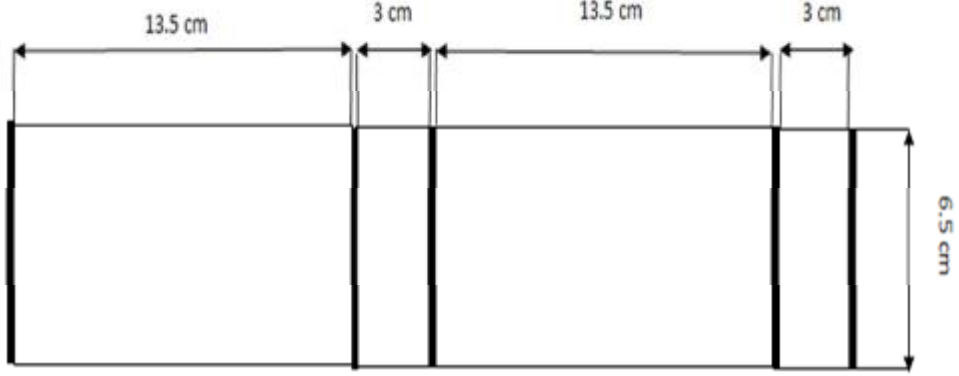


Şekil 3.15. Alüminyum metalize film paket malzemesi



Şekil 3.16. Metalize film ısıtma işlem cihazı

Her bir modül için ayrı paketler tasarlanmıştır. Bu tasarım kolay yerleşim ve karşılaşılabilecek herhangi bir sorun sonucunda tek bir modül paketinin değiştirilebilmesi açısından esneklik sağlamaktadır. Şekil 3.17’de modül ebatlarına uygun olarak hazırlanan FDM paketlerinin boyutları verilmiştir. Paket tasarımı her iki yan, taban ve üst olmak üzere dört bölmeden meydana gelmektedir. Bu bölmeli tasarım FDM ‘nin paket içinde düzgün yerleşimini sağlamak ve erime sonrasında dibe çökmesini önlemek amacıyla yapılmıştır. FDM paketleri pil bağlantı noktaları hariç modülün etrafını saracak şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 3.18).



Şekil 3.17. Tek bir pil alt modülü için tasarlanan FDM paketinin ebatları



Şekil 3.18. Hazırlanan FDM paketleri ve modüle sarılmış hali

Her bir modül için 100 gram FDM kullanılmıştır. 10 alt modülden oluşan batarya bloğunda, ısı yönetim sisteminde toplam 1000 gram FDM kullanılmıştır. Şekil 3.19’da iki farklı FDM için hazırlanan 20 adet FDM paketi görülmektedir.



Şekil 3.19. İki farklı FDM için hazırlanan 20 adet FDM paketi

3.3. Ekonomik Yarar Hesaplamaları

Hibrit /elektrikli araçlarda FDM kullanımı ile batarya ömrünün uzatılmasıyla iki kazanç elde edilebilecektir. Birincisi bataryanın daha uzun süreli kullanımından elde edilen batarya maliyetinden elde edilen kazanç, ikincisi ise bataryanın daha uzun kullanılmasıyla yakıt kullanımından elde edilecek tasarruftur. Elde edilecek ekonomik yarar hesaplamaları için Çizelge 3.5’de verilen parametreler kullanılmıştır.

Çizelge 3.5. Ekonomik yarar hesaplamalarında kullanılan parametreler

Batarya maliyeti	$M_B(TL)$
Batarya kullanım ömrü	$t(yıl)$
FDM’li batarya maliyeti	$M_{FB}(TL)$
FDM kullanımıyla bataryanın yeni kullanım süresi	$t_{yeni}(yıl)$
Batarya kullanım süresinden elde edilecek kazanc	$K_b(TL/yıl)$
Yakıt tasarrufundan elde edilecek kazanc	$K_y(TL)$
Aracın bir yılda kat ettiği ortalama yol	$yol(km/yıl)$
Aracın ortalama yakıt tüketimi	$yakıt (L/km)$
Yakıt birim fiyatı	$M_Y(TL/L)$

Hallaj ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, yüksek çalışma sıcaklıklarında Lityum-iyon bataryalarının pil kapasitelerini %30-40 oranında kaybettiklerini ve kullanım sürelerinin bu oranla azaldığı belirtilmektedir (Hallaj ve ark., 1999). Bataryanın FDM ile yeni kullanım süresinin (t_{yeni}) hesaplanması için kullanılan Eşitlik 1’de batarya ömrünün %30’ oranında arttırıldığı düşünülerek kullanım süresi (t) 0,3 katsayısıyla çarpılmıştır. Kullanım süresinin arttırılmasıyla bataryadan yılda elde edilecek kazanç (K_b) Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır.

$$t_{yeni} = 0,3t + t \quad (3.1)$$

$$K_b = \frac{M_B}{t} - \frac{M_{FB}}{t_{yeni}} \quad (3.2)$$

FDM kullanımıyla arttırılan batarya ömrü süresince yakıt kullanılmadığı varsayılırsa, Eşitlik 3’de hesaplanan maliyet kadar, her bir araç için yakıt tasarrufundan da kazanç (K_y) elde edilecektir.

$$K_y = 0,3t \times yol \times yakıt \times M_y \quad (3.3)$$

3.4. Çevresel Yarar Hesaplanması

Tez çalışması kapsamında hibrit/elektrikli araçlarda FDM kullanımı ile ısıl yönetimin sağlanması batarya performansını arttırarak kullanım süresini uzatmaktadır. Böylece bu süre boyunca yakıt kullanımından tasarruf edilmesi ve zararlı emisyon değerlerinin azaltılacağı öngörülmektedir. Çizelge 3.6’da benzin veya dizel yakıt kullanan otomobillerin çevreye yaydığı zararlı emisyonlar ve miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.6. Farklı yakıt tüketen orta büyüklükte otomobiller için CO₂ emisyonları
(<https://www.sunearthtools.com/tools/CO2-emissions-calculator>)

	Emisyon (g CO ₂ /km)
Benzin	195
Dizel	162
LPG	135

Arttırılan batarya ömrü süresince çevreye salınması engellenen zararlı emisyon miktarları Eşitlik 4'teki denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Denklemde E_T (g), uzatılan süre boyunca bir araç için engellenen toplam emisyon miktarını, yol (km/yıl) bir aracın bir yılda kat ettiği ortalama yol, t (yıl) batarya kullanım ömrü ve E (g/km) benzinli bir aracın kullanılmasıyla oluşan emisyon miktarını göstermektedir.

$$E_T = E \times yol \times (0,3 \times t) \quad (3.4)$$



4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. FDM'lerin Termofiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

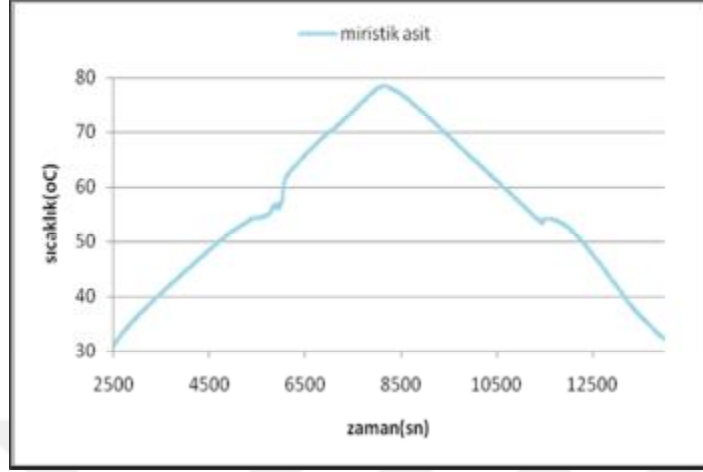
FDM adaylarının faz değiştirme sıcaklıkları, gizli ısı depolama kapasitesi belirlenmesi amacıyla, DSC analizleri ve ısınma soğuma eğrilerinden yararlanılarak lityum iyon bataryaları termal yönetimi amacıyla kullanılmak üzere en uygun faz değiştiren maddeler belirlenmiştir.

4.1.1. Isınma Soğuma Eğrileri

Isınma ve soğuma eğrilerinde faz değişimi sırasında sıcaklığın sabit kaldığı platoların olması beklenmektedir. Şekil 4.1- 4.15'de ısınma soğuma eğrileri verilmiştir. Saf maddelerde (Şekil 4.1- 4.9) bu plato belirgin olarak görülürken, karışımlardan Şekil 4.13'de verilen Laurik asit (%75.5 k)+Stearik asit (%24.5 k) dışındakilerde aralık şeklinde görülmektedir.

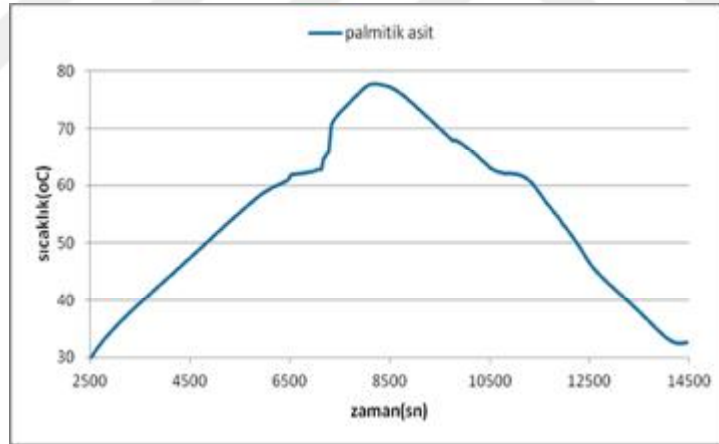
Soğuma eğrilerinde donma bölgesinde plato çok belirgin olarak görülemezken, donma noktasının altına inen piklerde aşırı soğuma olabileceğini göstermektedir. Aşırı soğuma maddenin donma noktasına ulaşıldığı halde kristallenmenin başlayamadığı bir durumdur. Madde miktarı, maddenin bulunduğu kabın malzemesi, geometrisi ve soğuma hızı aşırı soğumayı etkileyen faktörlerdir. Aşırı soğumanın önlenmesi için çekirdekleştirici madde kullanılabilir. Bunun yansıra hidratlı tuzlarda inkongurent erime görülerek, tuzlar kimyasal yapılarını kaybederek düzensiz faz değiştirme davranışı sergilerler.

Miristik asit su banyosunda elde edilen ısınma soğuma eğrisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Erime aralığı 57–64°C olarak bulunmuştur.



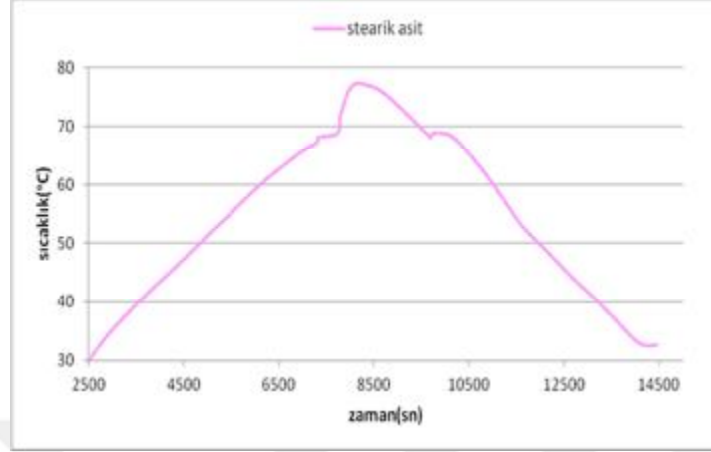
Şekil 4.1. Miristik asit ısınma-soğuma eğrisi

Palmitik asit su banyosunda elde edilen ısınma soğuma eğrisi Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Erime aralığı 59–70 °C olarak bulunmuştur.



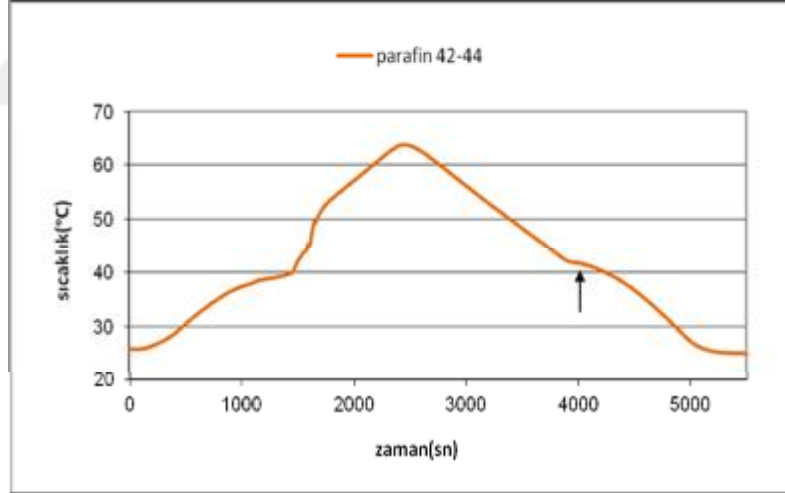
Şekil 4.2. Palmitik asit ısınma-soğuma eğrisi

Stearik asit su banyosunda elde edilen ısınma soğuma eğrisi Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Erime aralığı 65–71 °C olarak bulunmuştur.



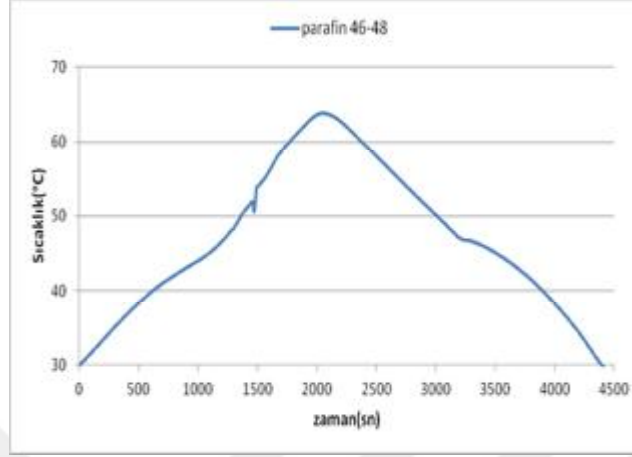
Şekil 4.3. Stearik asit ısınma-soğuma eğrisi

Parafin(42-44)' ün su banyosunda elde edilen ısınma soğuma eğrisi Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Erime aralığı 39–50°C olarak bulunmuştur.



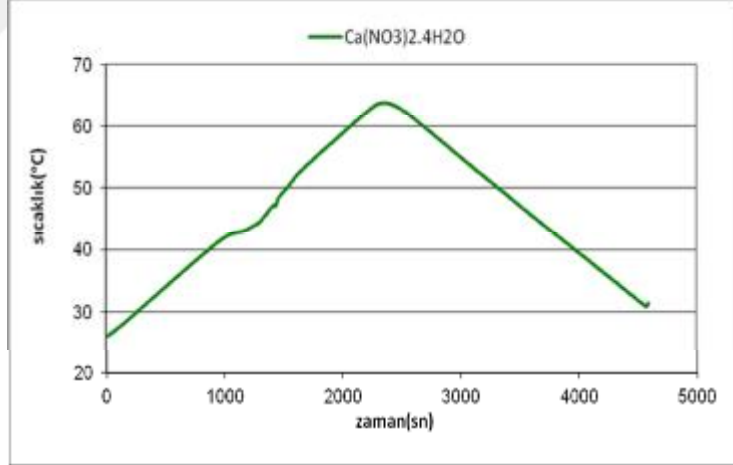
Şekil 4.4. Parafin(42-44) ısınma-soğuma eğrisi

Parafin(46-48)' in su banyosunda elde edilen ısınma soğuma eğrisi Şekil 4.5 'de gösterilmiştir. Erime aralığı 50–53°C olarak bulunmuştur.

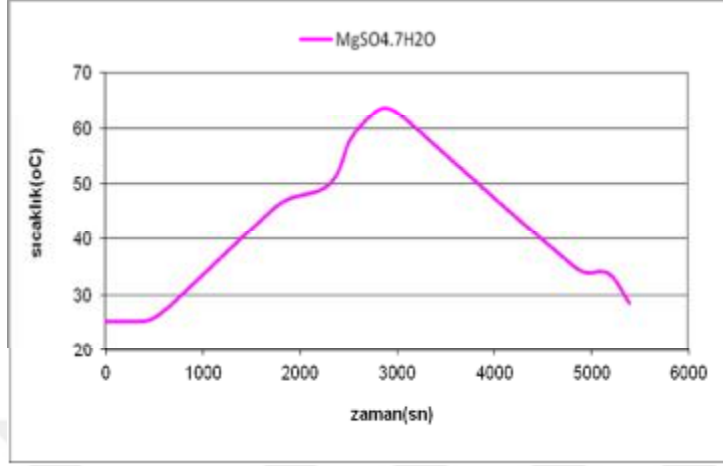


Şekil 4.5. Parafin(46-48) ısıma-soğuma eğrisi

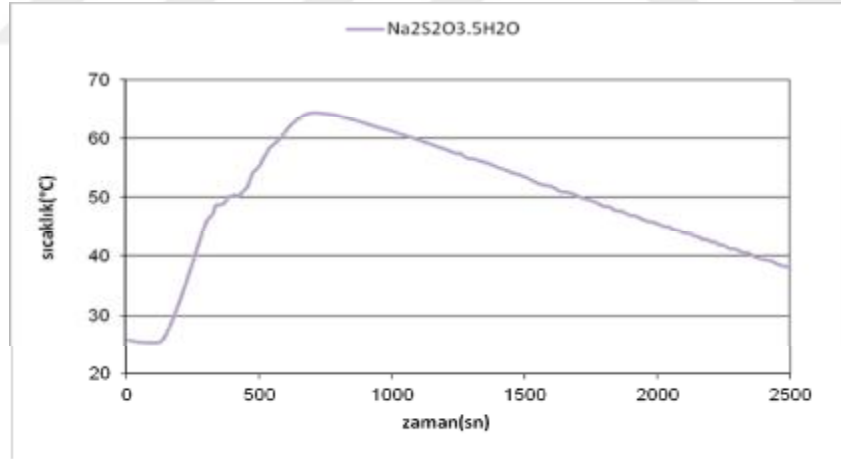
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın su banyosunda elde edilen ısıma soğuma eğrisi Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Erime aralığı $49\text{--}58^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Ancak donma piki inkongurent erimeden dolayı gözlenmemiştir.

Şekil 4.6. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın ısıma-soğuma eğrisi

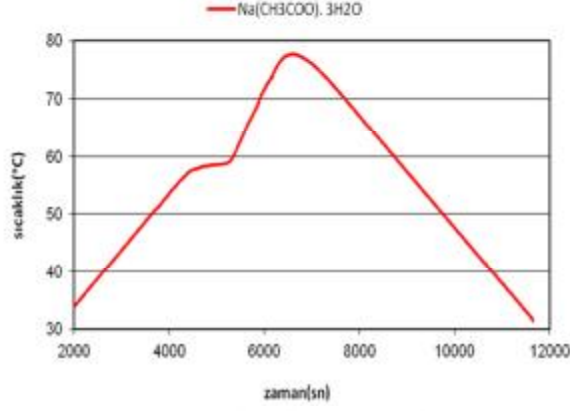
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ın su banyosunda elde edilen ısıma soğuma eğrisi Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Erime aralığı $49\text{--}59^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Ancak donma piki inkongurent erimeden dolayı gözlenmemiştir.

Şekil 4.7. MgSO₄.7H₂O ısıtma-soğuma eğrisi

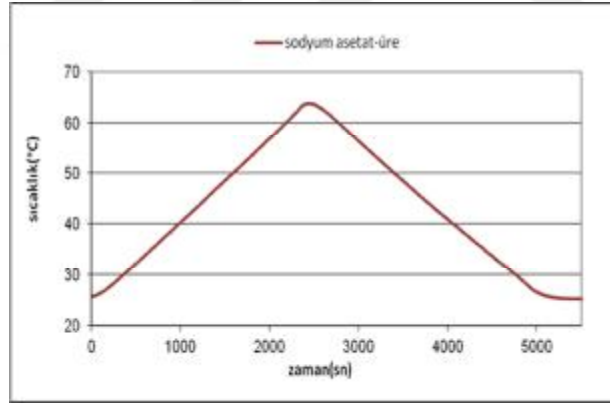
Na₂S₂O₃.5H₂O 'ın su banyosunda elde edilen ısıtma soğuma eğrisi Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Erime aralığı 49–59°C olarak bulunmuştur. Ancak donma piki inkongurent erimeden dolayı gözlenmemiştir.

Şekil 4.8. Na₂S₂O₃. 5H₂O ısıtma-soğuma eğrisi

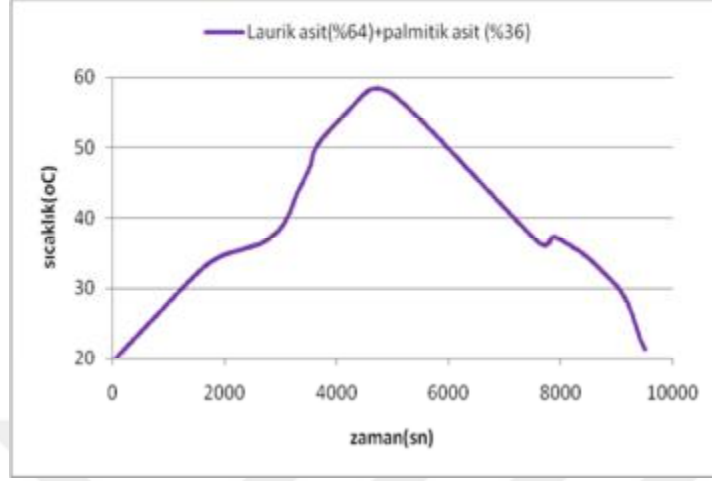
Na(CH₃COO).3H₂O 'ın su banyosunda elde edilen ısıtma soğuma eğrisi Şekil 4.9'da gösterilmiştir .Erime aralığı 57–64°C olarak bulunmuştur. Ancak donma piki inkongurent erimeden dolayı gözlenmemiştir.

Şekil 4.9. Na(CH₃COO).3H₂O ısıtma-soğuma eğrisi

%50 Na(CH₃COO).3H₂O + % 50 üre karışımının su banyosunda elde edilen ısıtma soğuma eğrisi Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Na(CH₃COO).3H₂O'nun inkongurent erimesinin önlenmesi için üre eklenerek karışım hazırlanmıştır. Ancak faz değişimi gözlenememiştir.

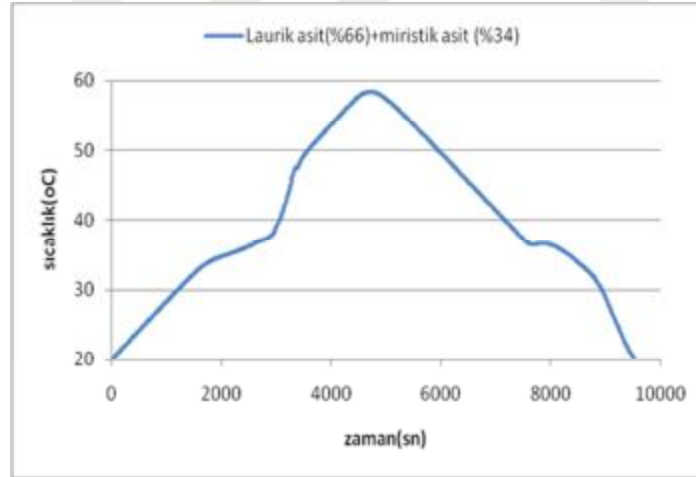
Şekil 4.10. %50 Na(CH₃COO).3H₂O + % 50 üre ısıtma-soğuma eğrisi

%64 Laurik asit + %36 palmitik asit karışımının su banyosunda elde edilen ısıtma soğuma eğrisi Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Erime aralığı 36–50°C olarak bulunmuştur. Ancak maddenin az miktarda aşırı soğuma gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.11. %64 Laurik asit + %36 palmitik asit ısınma-soğuma eğrisi

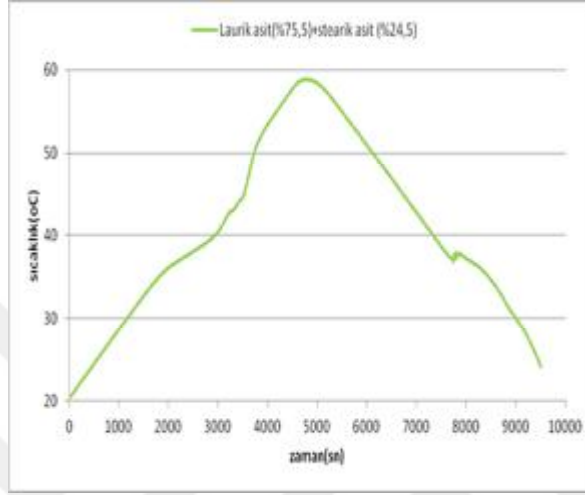
%66 Laurik asit + %34 miristik asit karışımının su banyosunda elde edilen ısınma soğuma eğrisi Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Erime aralığı 34–49 °C olarak bulunmuştur. Ayrıca, karışımın az miktarda aşırı soğuma gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.12. %66 Laurik asit + %34 miristik asit ısınma-soğuma eğrisi

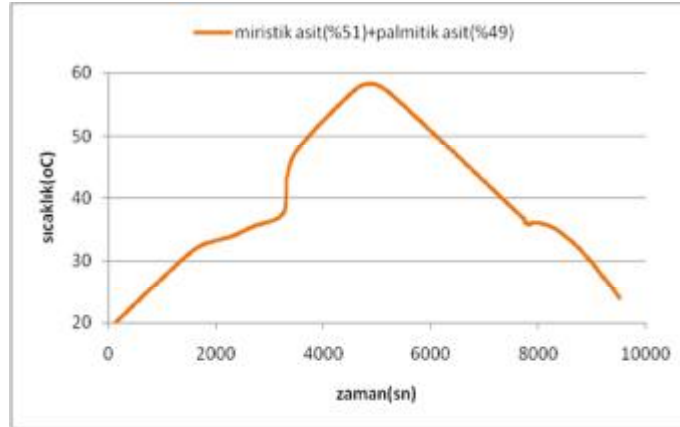
Laurik asit–stearik asit (75,5:24,5 kütlece/kütlece) karışımı için su banyosunda elde edilen ısınma soğuma eğrisi Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Erime

aralığı 37–50 °C olarak bulunmuştur. Ayrıca, karışımın az miktarda aşırı soğuma gösterdiği görülmüştür.



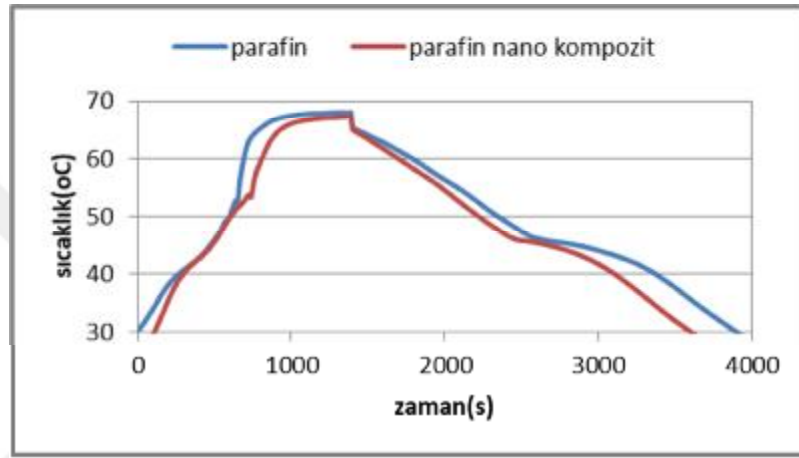
Şekil 4.13. %75,5 Laurik asit + %24,5 stearik asit ısınma-soğuma eğrisi

Miristik asit–palmitik asit karışımı (51:49 k/k) su banyosunda elde edilen ısınma soğuma eğrisi Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Erime aralığı 33–47 °C olarak bulunmuştur. Ayrıca, karışımın az miktarda aşırı soğuma gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.14. % 51 Miristik asit + % 49 palmitik asit (%49) ısınma-soğuma eğrisi

Parafin-parafin nano magnetit kompoziti karışımı (90:10 parafin/nano magnetit k/k) su banyosunda elde edilen ısınma soğuma eğrisi Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Erime aralıkları 50–54 °C olarak bulunmuştur ancak donarken her iki madde de az miktarda aşırı soğuma gözlemlenmiştir. Her iki örneğinde erime-donma hızlarında önemli bir fark görülmemiştir.

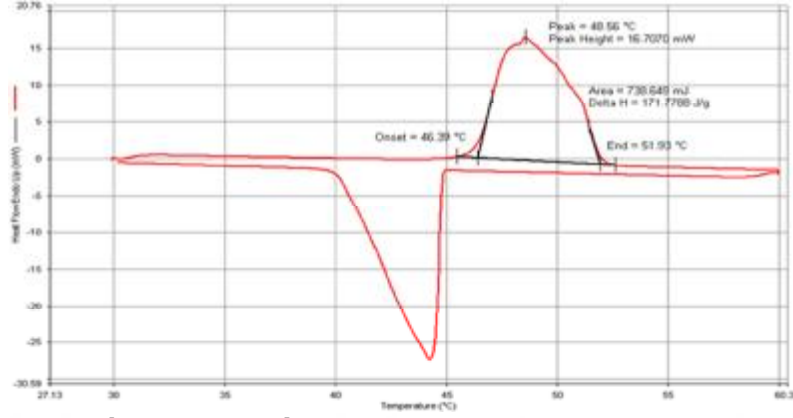


Şekil 4.15. Parafin ve parafin/ nano kompozit (ısınma-soğuma eğrisi)

4.1.2. DSC Analizleri

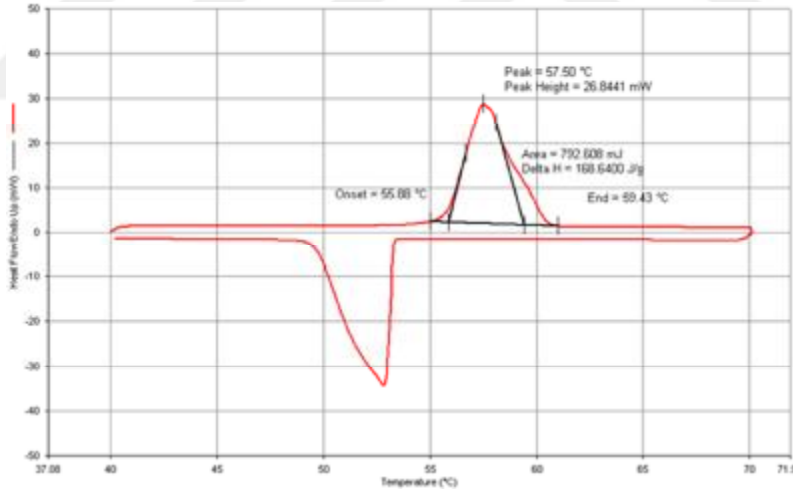
DSC analizleri ile maddenin termal enerji depolama kapasitesi ve faz değişim sıcaklıkları belirlenebilir. FDM adayı olarak belirlenen saf FDM ve kompozit adaylarının erime sırasındaki faz değiştirme sıcaklık aralığını (T_e), donma sırasındaki sıcaklık aralığını (T_d) ve erime gizli ısılarını (ΔH_e) belirlemek için DSC analizleri yapılmıştır.

Laurik asitin DSC termogramı Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Erime sıcaklık aralığı 46,4-52 °C ve gizli ısı depolama kapasitesi 171,7 J/g olarak bulunmuştur.



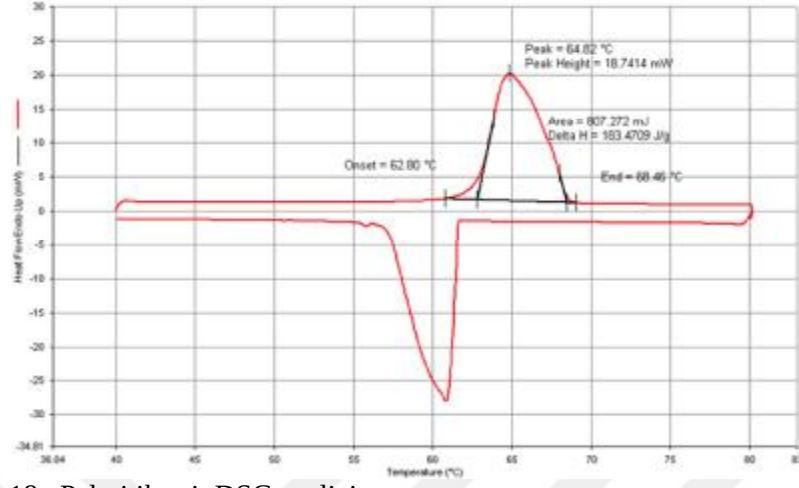
Şekil 4.16. Laurik asit DSC analizi

Miristik asitin DSC termogramı Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Düzgün erime-donma davranışı göstermiştir. Erime sıcaklık aralığı 55,8-59,4 °C ve gizli ısı depolama kapasitesi 168,6 J/g olarak bulunmuştur.



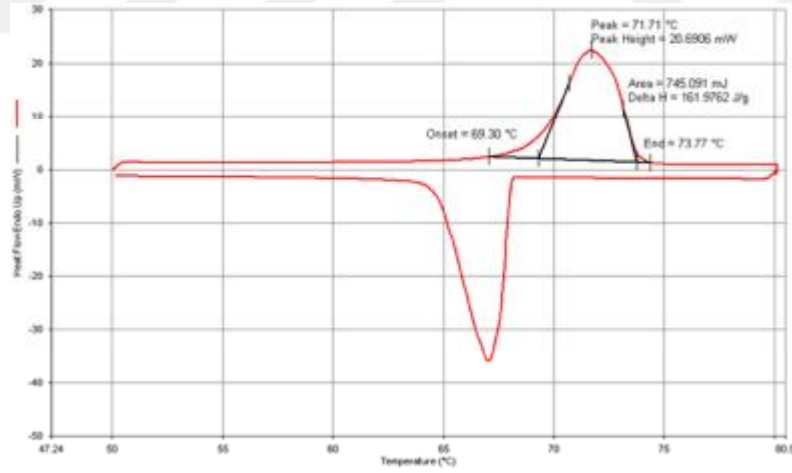
Şekil 4.17. Miristik asit DSC analizi

Palmitik asitin DSC termogramı Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Palmitik asit, düzgün faz değiştirirken yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Faz değiştirme aralığı 62,8-68,5 °C ve ısı depolama kapasitesi 183,5 J/g ‘dır.



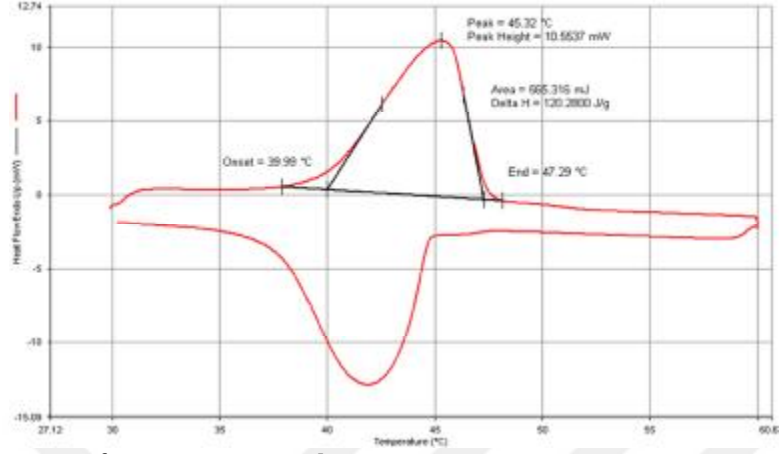
Şekil 4.18. Palmitik asit DSC analizi

Stearik asite ait DSC termogramı Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Erime sıcaklık aralığı 69,3-73,7 °C ve gizli ısı depolama kapasitesi 161,9 J/g olarak bulunmuştur.



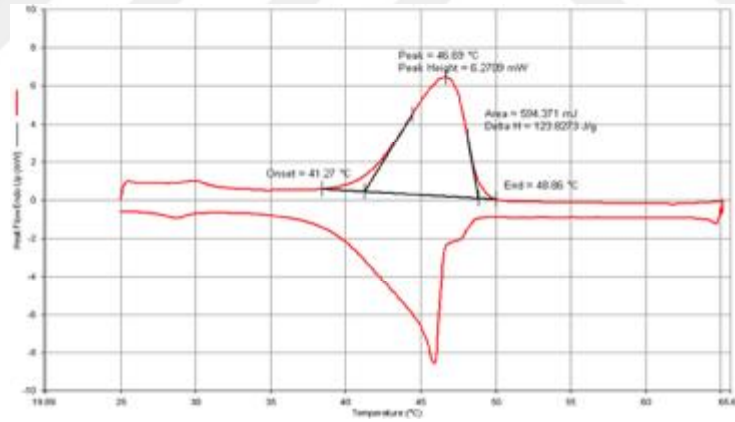
Şekil 4.19. Stearik asit DSC analizi

Parafin 42-44’e ait DSC termogramı Şekil 4.20’de gösterilmiştir. Erime sıcaklık aralığı 39,9-47,3 °C ve gizli ısı depolama kapasitesi 120,3 J/g olarak bulunmuştur.



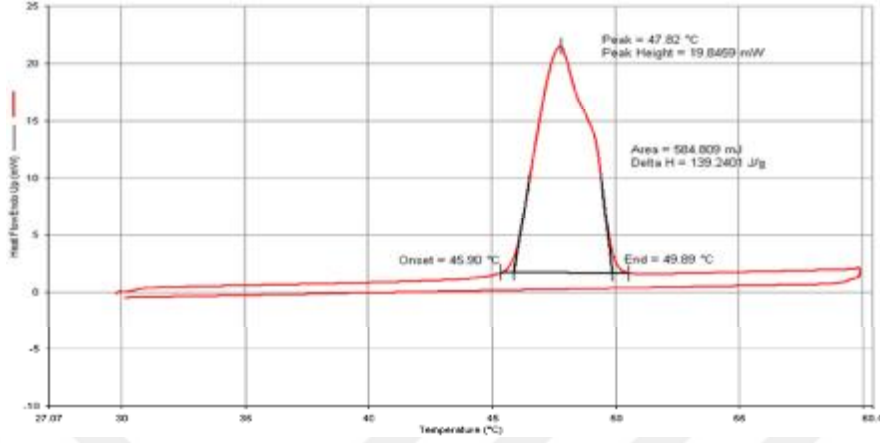
Şekil 4.20. Parafin 42-44 DSC analizi

Parafin 46-48' e ait DSC termogramı Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Düzgün erime davranışı göstermiştir. Erime sıcaklık aralığı 41,3-48,9 °C ve gizli ısı depolama kapasitesi 123,8 J/g olarak bulunmuştur.

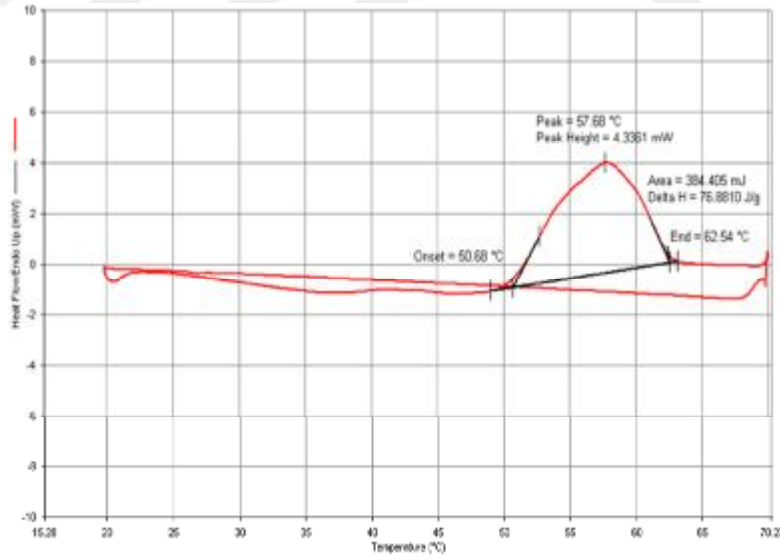


Şekil 4.21. Parafin 46-48 DSC analizi

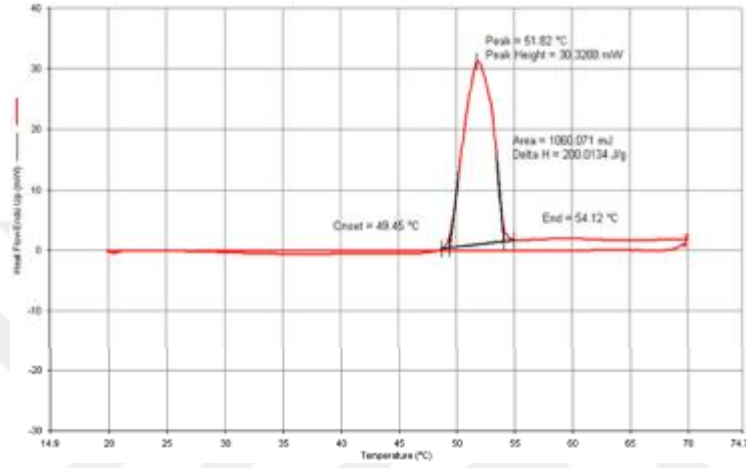
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ait DSC termogramı Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Erime piki gösterirken , inkongurent erimeden dolayı donma piki göstermemiştir. Erime sıcaklık aralığı 45,9-49,9 °C ve gizli ısı depolama kapasitesi 139,2 J/g olarak bulunmuştur.

Şekil 4.22. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DSC analizi

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ DSC termogramı Şekil 4.23’de gösterilmiştir. Bu tuz örneğinde de kristal suyu içerdiği için inkongurent erime meydana gelmiş ve düzgün faz değiştirme davranışı görülmemiştir. Erime sıcaklık aralığı 50,7-62,5 °C ve erime entalpisi 76,9 J/g olarak bulunmuştur.

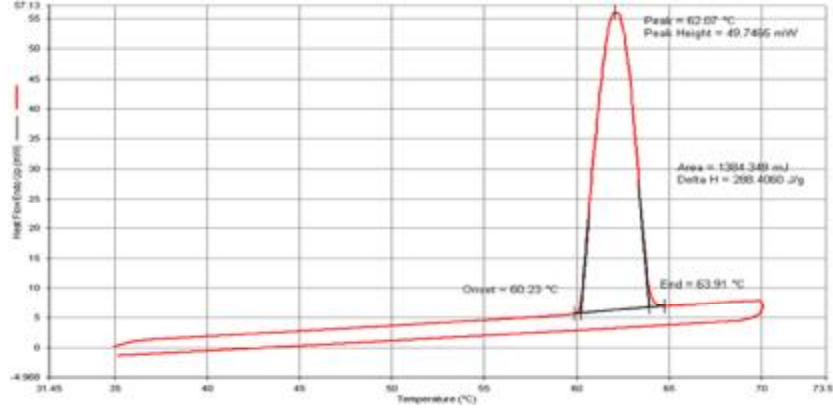
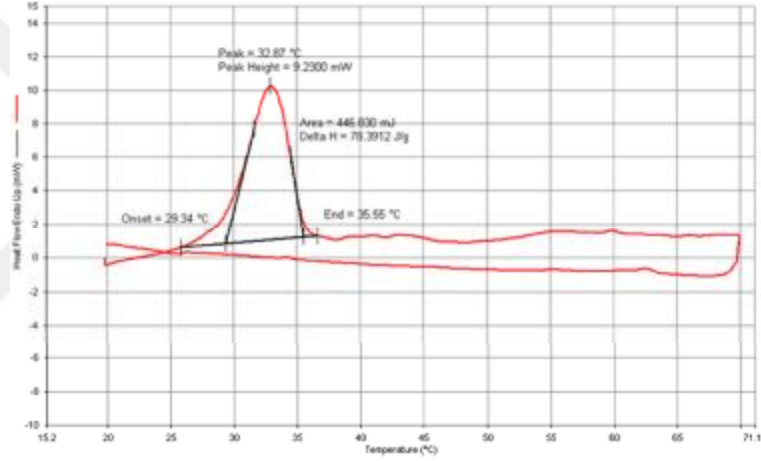
Şekil 4.23. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ DSC analizi

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’ a ait DSC termogramı Şekil 4.24’de gösterilmiştir. Donma piki göstermemiştir. Erime sıcaklık aralığı 49,5 -54,1 °C ve erime entalpisi 200 J/g olarak bulunmuştur.

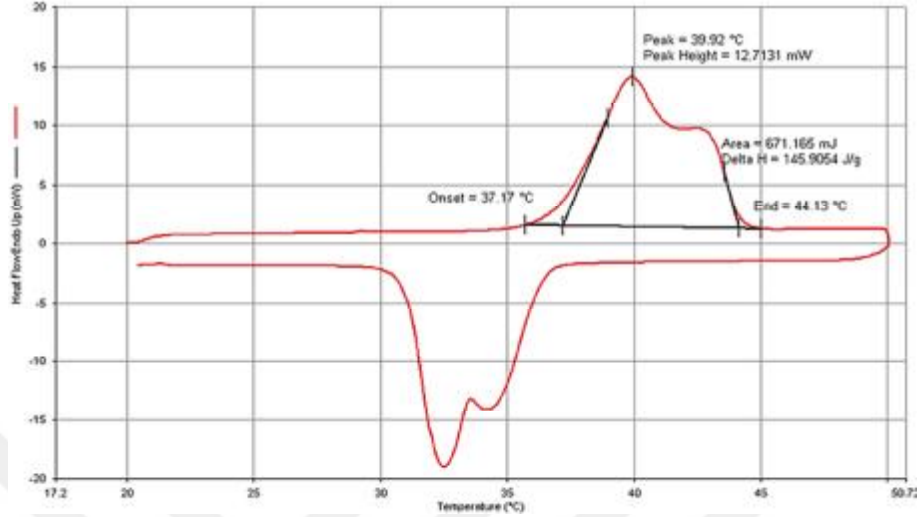


Şekil 4.24. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ DSC analizi

$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ’ a ait DSC termogramı Şekil 4.25’de gösterilmiştir. Erime piki keskin ve net görülür iken; donma piki göstermemektedir. Erime sıcaklık aralığı 60,3-63,9 °C ve erime entalpisi 288,4 J/g olarak bulunmuştur. Şekil 4.26’ da ise aşırı soğumayı önlemek için kütlece %50 oranında üre eklenmiş $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ’ a ait DSC termogramı verilmiştir. Erime sıcaklık aralığı 29,2-36,5 °C ve erime entalpisi 78,3 J/g olarak bulunmuştur.

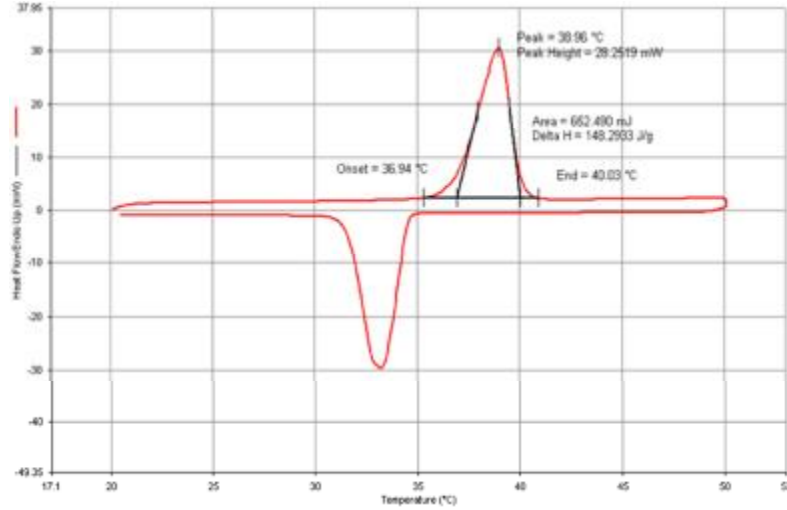
Şekil 4.25. $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ DSC analiziŞekil 4.26. $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (50% k)+üre (50% k) karışımı DSC analizi

Laurik-Palmitik asit kütlece 64:36 karışımının DSC sonucu Şekil 4.27’de gösterilmiştir. Karışımın donma pikinde parçalanma olduğu görülmüştür. Yağ asitlerinde donma sırasında meydana gelebilen polimorfik geçişlerin bu duruma neden olduğu düşünülmektedir. Polimorfik geçiş kristalleşme sırasında yarı-kararlı kristal yapılarının meydana gelmesi olarak tanımlanmaktadır (Sato,2001). Erime sıcaklık aralığı 37,1-44,1 °C ve erime entalpisi 145,9 J/g olarak bulunmuştur.



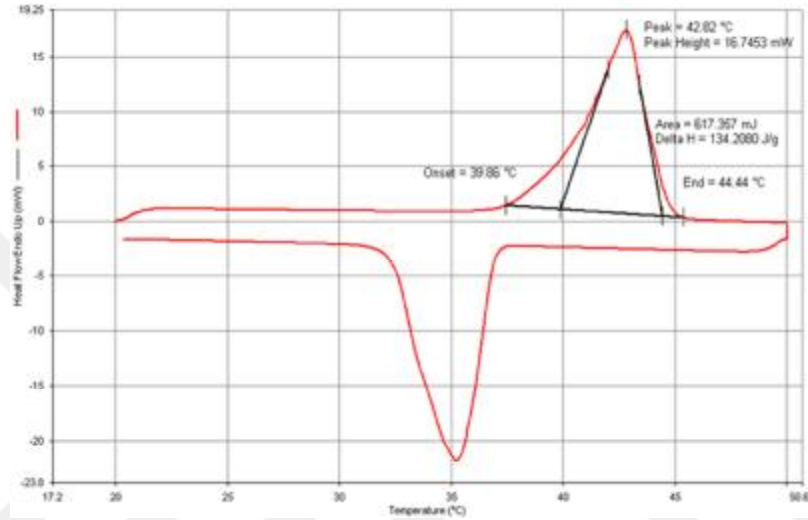
Şekil 4.27. %64 Laurik asit + %36 palmitik asit karışımının DSC analizi

Kütlece 75,5:24,5 Laurik –Stearik asit karışımına ait DSC termogramı Şekil 4.28’de gösterilmiştir. Keskin ve düzgün erime ve donma davranışı gösterdiği için ötektik bir karışım olarak değerlendirilebilir. Erime sıcaklık aralığı 36,9-40,0 °C ve erime entalpisi 148,3 J/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.28. %75,5 Laurik asit + %24,5 Stearik asit karışımının DSC analizi

Kütlece 51:49 miristik-palmitik asit karışımının DSC sonucu Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Keskin ve düzgün erime ve donma davranışı göstermesi olası bir ötektik karışım olarak değerlendirilebilir. Erime sıcaklık aralığı 39,9-44,4 °C ve erime entalpisi 134,2 J/g olarak bulunmuştur



Şekil 4.29. %51 Miristik asit + %49 palmitik asit karışımının DSC analizi

DSC termogramlarından (Şekil 4.16-4.29) elde edilen T_e ve ΔH_e sonuçları Çizelge 4.1'de toplu olarak gösterilmiştir. Her örnek için 3'er paralel DSC analiz sonucundan elde edilen standart sapma değerleri erime entalpisi ile beraber Çizelge 4.1'de verilmiştir. Erime aralığı başlangıç (onset) ve bitiş (end) değerleri verilerek gösterilmiştir. Ancak inkongruent erime nedeniyle bozulan tuz hidratlarının 2. paralellerinde örnek bozulduğu için standart sapma hesabı yapılamamıştır. Ayrıca Çizelge 12' de ısınma soğuma eğrilerinden elde edilen erime ve donma noktaları da verilmiştir.

Şekil 4.16-4.29 'da verilen DSC termogramlarında tüm saf maddelerin erime pikleri (yukarıya doğru olan) düzgün olarak görülmektedir. Donma pikleri ise Şekil 4.22-4.26 dışındaki maddeler için düzgün olarak elde edilmiştir. Tuz

hidratları için görülen bu durum inkongruent erime nedeniyle faz ayrışması meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır.

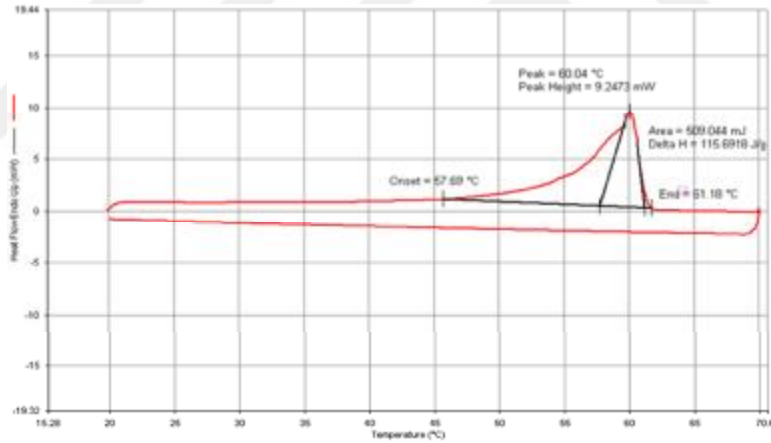
Şekil 4.27-4.29’ da verilen karışımların tamamında düzgün erime ve donma pikleri elde edilmiştir. Şekil 4.27’de verilen %64 Laurik asit + %36 Palmitik asit karışımının DSC termogramında omuzlu pikler görülmektedir. Bu durum, mg seviyesinde çok küçük örneklerle yapılan DSC analizinde, örneğin homojen olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. DSC ve ısınma soğuma analizlerinden elde edilen erime entalpileri ve erime noktaları

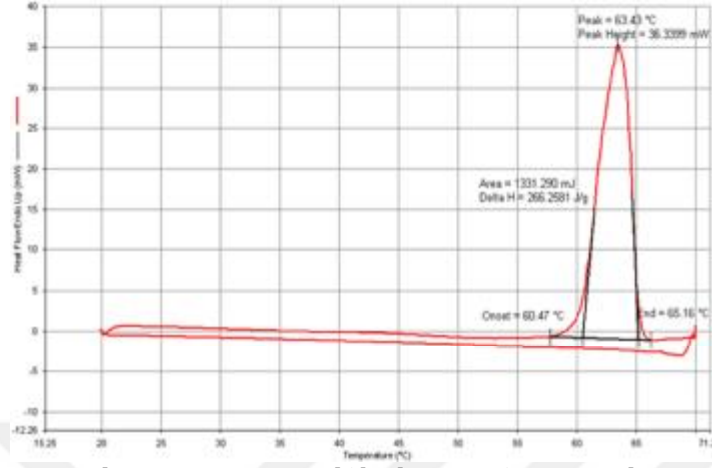
FDM	Isınma- Soğuma Eğrileri		DSC	
	Te(°C)(Onset/end)	Td(°C) (Onset/end)	Te(°C) (Onset/end)	ΔH (J/g)
Laurik Asit	41,8-46,1	41,8-43,9	45,8 – 49,5	227,3 ± 39,1
Miristik asit	53,5-57,4	53,4-53,8	55,7 – 60,4	159,1 ± 8,39
Palmitik asit	61,3-62,7	61,3-62,5	63,1 – 67,8	179,4 ± 4,8
Stearik asit	68,1-69,3	68,1-68,6	69,4 – 74,0	158,3 ± 5,8
Parafin 42-44	37,9-40,3	41,1-42,9	40,9 / 47,5	116,9 ± 4,5
Parafin 46-48	40,7-46,9	46,2-46,7	44,3 / 52,2	125,4 ± 5,9
Ca(NO ₃).4H ₂ O	41,5-43,8	-	46,8 / 50,6	127,9
MgSO ₄ .7 H ₂ O	46,6-49,7	33,8-34,5	50,7 / 57,7	76,9
Na(CH ₃ COO).3H ₂ O	56,5-58,9	-	60,6 – 65,8	256,6
Na ₂ S ₂ O ₃ .5 H ₂ O	48,7-50,8	-	49,5 / 51,8	200,0
Na(CH ₃ COO).3H ₂ O+Üre(%50-50)	-	-	29,3 / 32,9	78,4
% 64 Laurik asit+%36 Palmitik asit	33,6-37,2	36,5-37,3	38,0 - 44,8	140,7 ± 7,8
% 66 Laurik asit+%34 Miristik asit	33,5-38,1	36,1-36,7	36,6 – 40,9	133,3 ± 7,8
% 75,5 Laurik asit+%24,5 Stearik asit	35,6-44,1	36,4-36,9	39,6 – 44,4	146,9 ± 7,4
%51 Miristik asit + %49 palmitik asit	31,8-36,9	35,7-36,0	38,8 – 43,1	128,7 ± 5,7

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde en yüksek depolama kapasitesinin inorganiklerde, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ için; organiklerde ise laurik asit olduğu görülmektedir. Ancak FDM uygulamalarında tuz hidratlarının kullanılması inkongruent erime ve aşırı donma sorunları nedeniyle kararsızlıklara neden olmaktadır.

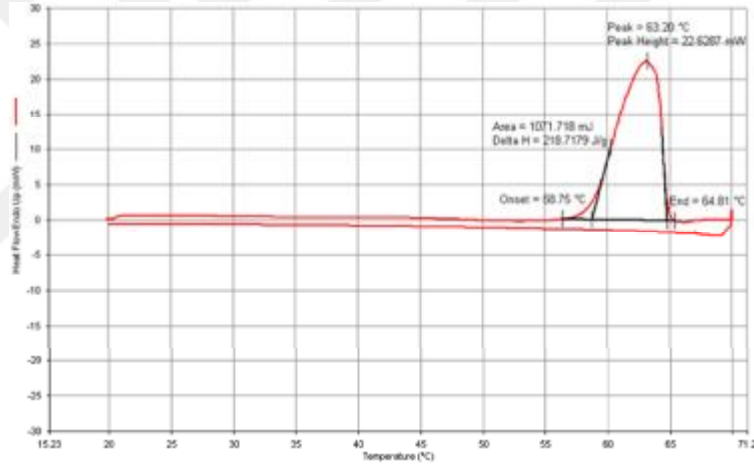
Sodyum tiyosülfat pentahidrat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sodyum asetat ($\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$) ve sodyum asetat trihidrat ($\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tuz hidratlarında inkongruent erime sorununun çözümüne yönelik Çizelge 3.3’de gösterilen farklı bileşimlerde jelleşme deneyleri yapılmıştır. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ inorganik tuzunda yapılan jelleşme deneyleri sonucunda faz ayrışması meydana gelmiştir. Bu nedenle $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ karışımları için DSC analizleri yapılamamıştır. Diğer jelleşme denemelerinin DSC analizleri Şekil 4.30-4.33 ‘de verilmiştir.



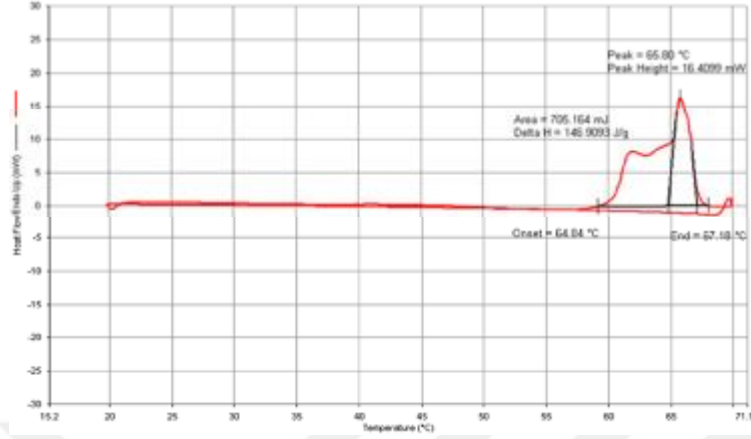
Şekil 4.30. %60 Sodyum asetat tri hidrat - %40 jel (kütlece %25) DSC analizi



Şekil 4.31. %50 sodyum asetat -%50 jel(kütlece %10) DSC analizi



Şekil 4.32. %60 sodyum asetat- %40 jel(kütlece %10) DSC analizi

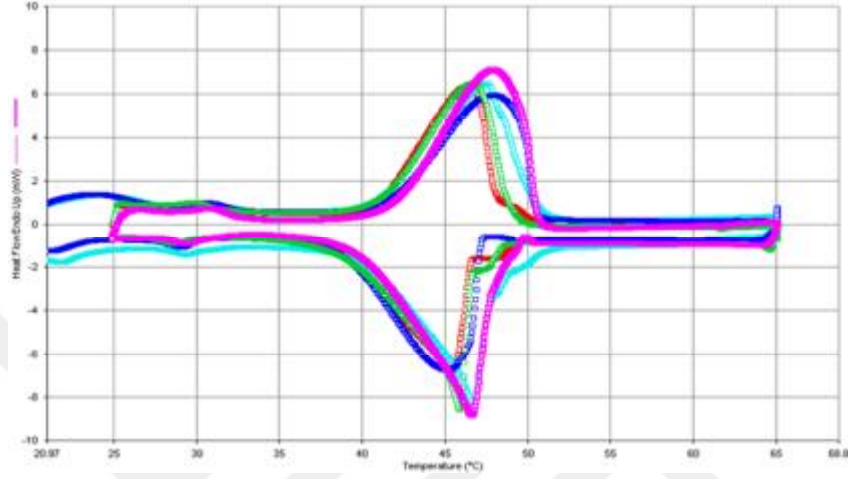


Şekil 4.33. %70 sodyum asetat- %30 jel(küttelece %10) DSC analizi

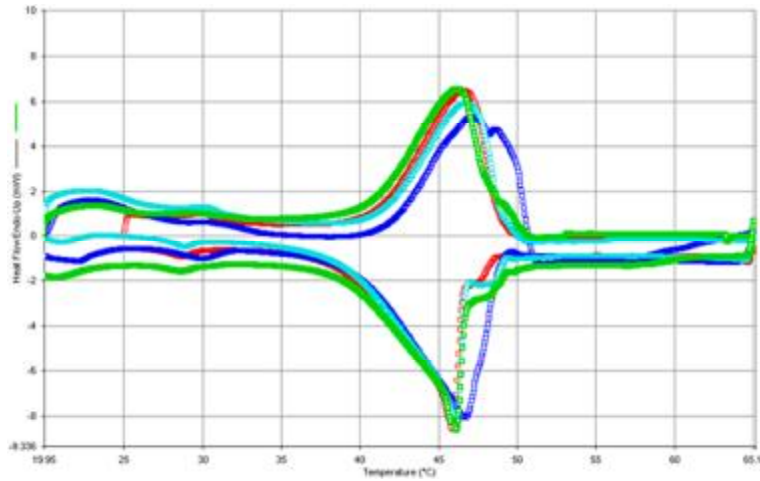
%50 sodyum asetat tri hidrat- %50 jelatin jel(küttelece %25)ve %70 sodyum asetat tri hidrat- %30 jelatin jel(küttelece %25)için yapılan denemelerde çalışma koşullarına uygun sıcaklık aralıklarında soğuma ve erime pikleri gözlemlenmemiştir. Hazırlanan diğer kompozitlerin DSC analizleri (Şekil 4.30-4.33) incelendiğinde ise erime piki görülürken donma piki görülmemektedir. Bu durum tuz hidratlarının bazılarında faz değişimi sırasında görülen inkongruent erime sonucunda meydana gelen faz ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde FDM adayı olarak belirlenen tuz hidratlarında inkongruent erimenin jelleşme ile önlenemediğini göstermiştir. Tuz hidratlarının bu kararsız yapıları ve pillerle etkileşme tehlikesine karşı kullanımının uygun olmayacağına karar verilmiştir.

FDM olarak daha kararlı faz değişimi gösteren organik malzemelerden parafin 42-44 ve parafin 46-48 'in daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Düşük ısı iletkenliğe sahip parafinlerin iyileştirilmesi için Çizelge 3.4 de verilen nano kompozitler hazırlanmıştır. DSC analizlerinden (Şekil 4.34-4.38) elde edilen erime aralığı ve erime entalpileri, her madde için maliyet hesabı, her örnek için 3'er paralel DSC analiz sonucundan elde edilen standart sapma değerleri ve nano

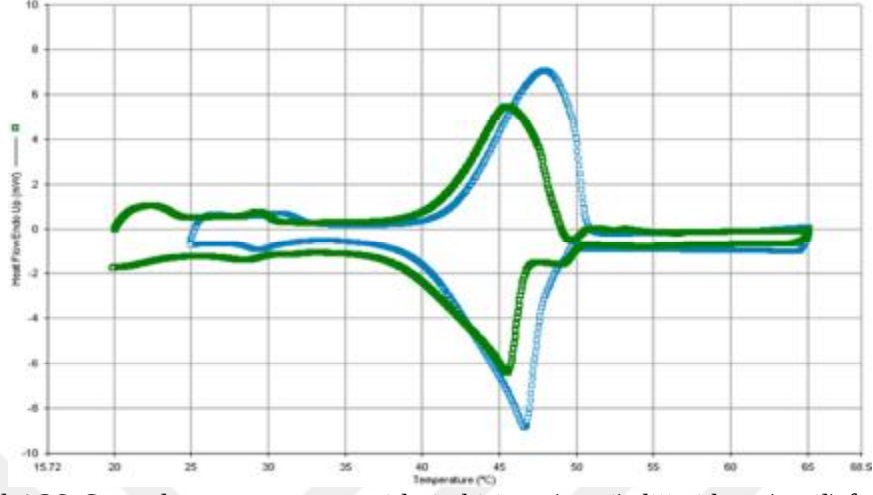
malzeme ekleme sonucunda meydana gelen % entalpi artış değerleri ile beraber Çizelge 4.2’de verilmiştir.



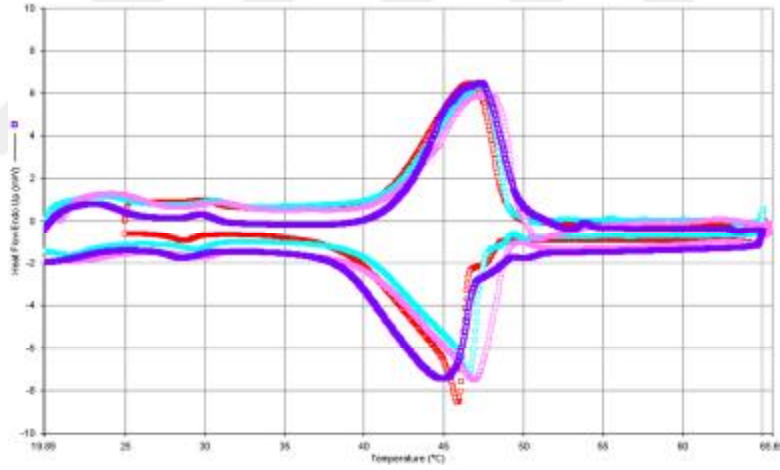
Şekil 4.34. Emülsifiyer olarak oleik asitin kullanıldığı Nano-magnetitli kompozitlerin DSC analizleri (yeşil: parafin 46-48, kırmızı:%1 Nano magnetit, mavi: %5 Nano magnetit, mor: %10Nano magnetit, lacivert: %15Nano magnetit)



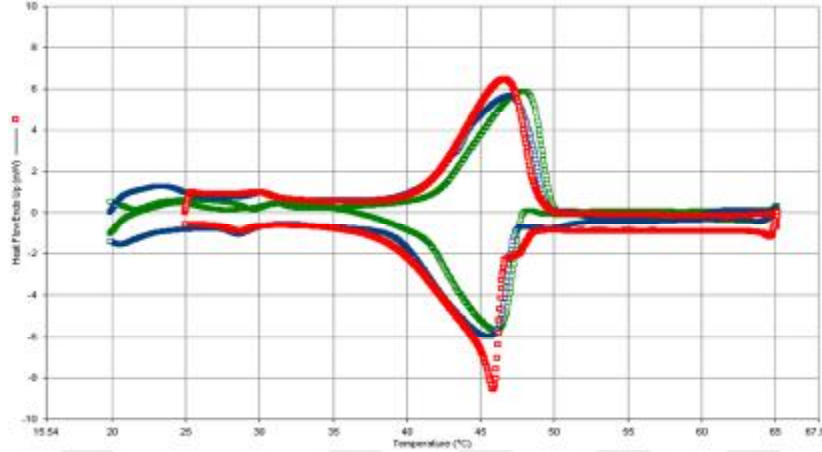
Şekil 4.35. Emülsifiyer olarak Tween 40’ın kullanıldığı nano-magnetitli kompozitlerin DSC analizleri(kırmızı: parafin 46-48, lacivert: %5 Nano magnetit, mavi: %10 Nano magnetit, yeşil:%15 Nano magnetit)



Şekil 4.36. Sentezlenen nano-magnetitlerin biri yaş(mavi) diğeri kuru(yeşil) formda alınarak hazırlanan %10'luk nano-magnetit -oleik asit kompozitlerinin DSC analizleri



Şekil 4.37. Aktif karbon kullanılarak oluşturulan kompozitlerin DSC analizleri(kırmızı:parafin 46-48, mavi: %5 aktif karbon, pembe: %10 aktif karbon, mor: %15 aktif karbon)



Şekil 4.38. Karbon nanotüp ile hazırlanan kompozitlerin DSC analizleri(kırmızı: parafin 46-48, mavi: %1karbon nanotüp, yeşil: %10 karbon nanotüp)

Çizelge 4.2. Kompozitlerin maliyetleri, DSC analizlerinde elde edilen erime-donma sıcaklıkları, erime entalpileri ve artışları

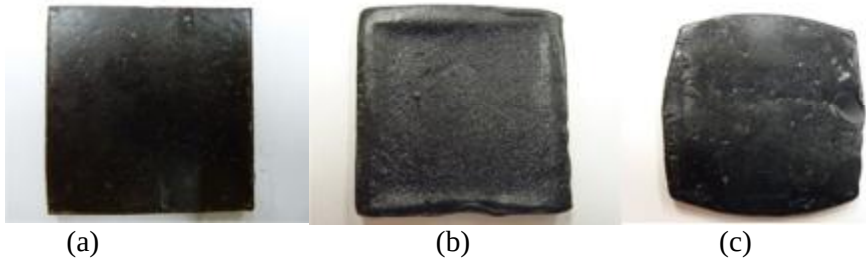
FDM	Birim Fiyatı (TL/kg)	DSC		% Entalpi Artışı
		T(°C) (Onset/end/peak)	ΔH (J/g)	
%1 Nano magnetit-Oleik asit	167	40,9 / 46,4 / 48,2	113,4±0,09	8
%5 Nano magnetit-Oleik asit	155	42,0 / 47,5 / 50,1	120,6±1,2	-
%10 Nano magnetit-Oleik asit	167	42,3 / 47,9 / 50,7	149,5±2,4	21,5
Kuru-%10 Nano magnetit-Oleik asit	167	40,6 / 45,9 / 48,3	106,1±13,0	-
%15 Nano magnetit-Oleik asit	180	42,7 / 47,9 / 50,7	123,7±0,4	-
%5 Nano magnetit-Tween 40	155	42,1 / 47,5 / 50,4	138,1±1,5	12,2
%10 Nano magnetit-Tween 40	168	41,0 / 46,7 / 48,8	91,9±17,0	-
%15 Nano magnetit-Tween 40	180	40,8 / 46,2 / 48,6	148,3±0,7	20,5
%5 Aktif Karbon	149	41,5 / 47,3 / 49,2	129,4±2,7	5,2
%10 Aktif Karbon	154	43,0 / 48,1 / 50,3	132,5±4,9	7,7
%15 Aktif Karbon	160	41,5 / 47,0 / 49,7	156,5±3,5	27,2
%1 Karbon nanotüp	3142	41,8 / 47,1 / 49,6	124,4±7,3	0,8
%10 Karbon nanotüp	30142	42,5 / 48,0 / 49,8	111,9±2,9	-

Bu sonuçlara göre nano malzemelerden nano magnetit ve aktif karbon eklendiğinde % 20 -27 arasında erime entalpi değerlerinde artış gözlenmiştir. Emulsifiyer olarak kullanılan oleik asit ve Tween 40 da aynı etki gözlenmiştir.

4.1.3. Termal İletkenlik Analizleri

DICO sistemiyle ölçüm yapabilmek için boyutları 44x44 mm² olan ve kalınlıkları 2-5 mm arasında değişen örnekler hazırlanmıştır. Parafin ve kompozitlerinin yumuşak özelliğinden dolayı örneklerin kalınlıklarını daha hassas ölçmek için 3 farklı yöntem geliştirilmiştir.

1. Örnekler 45°C de eritilerek ölçülü kaplara dökülmüş ve hızlı soğutularak tekrar katılaştırılmıştır. Şekil 4.39(a) da gösterilmiştir.
2. Örnekler 30-40 °C arasında ısıtılarak iki metal plaka arasına konulmuş ve kalınlığı ölçülü vidalarla ayarlanmıştır. Sonra basınç uygulanarak yüzeyi pürüzsüz hale getirilmiştir. Şekil 4.39(b) de örnek gösterilmiştir.
3. Örnekler 30-40 °C arasında ısıtılarak yumuşatılmış ve bu örnekler yağlı kâğıt arasına konularak merdane ile hamur gibi açılmış ve açılan örnek katlanarak iki metal plaka kullanarak ayarlı vidalar yardımıyla basınçla şekil verilmiştir. Şekil 4.39 (c) de örnek gösterilmiştir.

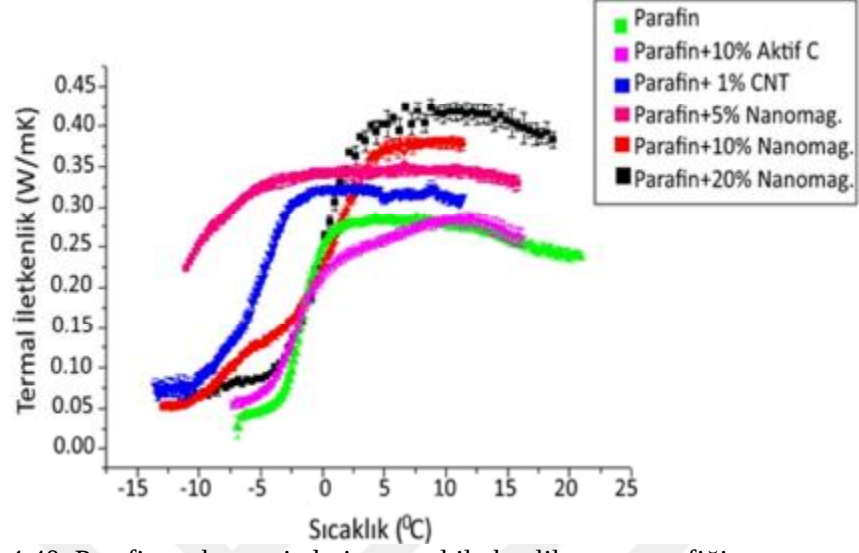


Şekil 4.39. DICO ile ısı iletkenlik ölçümü için farklı yöntemlerle hazırlanan örnek görüntüleri (a) Ölçülü kapta dondurma tekniği (b) İki metal plaka arasında basınç uygulanarak (c) Merdane kullanarak ve basınç uygulanılarak

Hazırlanan bu örnekler 2,65-4,5 mm arasında değişen kalınlıklara sahiptir. 7-10°C arasında değişen sıcaklıklarda DICO ile ölçümler yapılmıştır. Termal iletkenlik, k (W/mK), difüzivite, a (m^2/s), % hatalar ve termal iletkenlik artış oranı (%),difüzivite değişimi ($\pm\%$) Çizelge 4.2 'de verilmiştir.

Termal iletkenlik ölçümlerinde iki farklı metot kullanılarak analiz yapılmıştır. İzotermal metot da Tablo 4.2 'de olduğu gibi sadece belli bir sıcaklık değeri için ölçüm alınmıştır. Diğer basamaklı metotda ise sıcaklık aralığı 10°C' den + 10 °C' ye değişen sıcaklık aralıklarının da ölçümler yapılmıştır. Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde termal iletkenlik artışı saf parfine kıyasla % 1 lik karbon nanotüp eklenmesi ile %25.9, %10 aktif karbonla 6.5, %5 nano magnetit ile %11.4, %10 nano magnetit ile % 59 ve %20 nano magnetit ile % 80.32 artış göstermiştir.

Şekil 4.40 da parafin ve kompozitlerinin sıcaklıkla değişen termal iletkenlikleri verilmiştir. Bu kompozitlerde %1 karbon nanotüp, %5 nano magnetit, %10 nano magnetit ve %20 nanomagnetit içermektedir. Bu grafik incelendiğinde grafiğin pik yaptığı noktada, parafinin ortalama termal iletkenliği 0.25 W/mK, %1 karbon nanotüp içeren kompozitin 0.27 W/mK, %5 nanomagnetit içeren 0.32W/mK, %10 içeren ise 0.37 W/mK ve %20 nanomagnetit içeren kompozitin ise 0.40 W/mK. olarak bulunmuştur. Termal iletkenlik değeri %20 magnetit eklenmesiyle yaklaşık %80 oranında artırılmıştır.



Şekil 4.40. Parafin ve kompozitlerin termal iletkenlik sonuç grafiği

Çizelge 4.3. DICO ile yapılan ölçüm sonuçları

Ömek	1% CNT's	10%Aktif C	5% Nano Magnetit	10% Nano Magnetit	20% Nano Magnetit
Sıcaklık (°C)	10	10	7	10	10
Kalınlık (mm)	3.9	4.5	2.65	3.9	3.9
Zaman (s)	704	704	528	528	528
Periyot	12	12	20	8	8
İletkenlik (W/mK)	0.2970	0.2513	0.26273	0.37519	0.42531
İletkenlik Hata(%)	2.4	2.8	2.5	5.26	2.6
Difüzivite (m^2/s)	1.44×10^{-7}	1.39×10^{-7}	1.14×10^{-7}	2.14×10^{-7}	2.90×10^{-7}
Difüzivite Hata (%)	7.8	7.2	11.3	18.7	11.96
Artan İletkenlik oranı (%)	25.9	6.5	11.4	59	80.32
Difüzivite değişimi ($\pm\%$)	+0.18	-3.2	+20.3	+49.3	+99.8

Uygun erime aralığına, düzgün faz değiştirme davranışına, gizli, ısı depolama kapasitesi ve termal iletkenliğe sahip faz değiştiren maddeler ve nano-kompozit adayları belirlenmiştir. Bu çalışma için en uygun FDM adayı olarak %10 nanomagnetit içeren parafin 46-48 kompozitini uygulama da kullanılmasına karar verilmiştir.

4.1.4. Termal ve Kimyasal Kararlılık Deneyleri

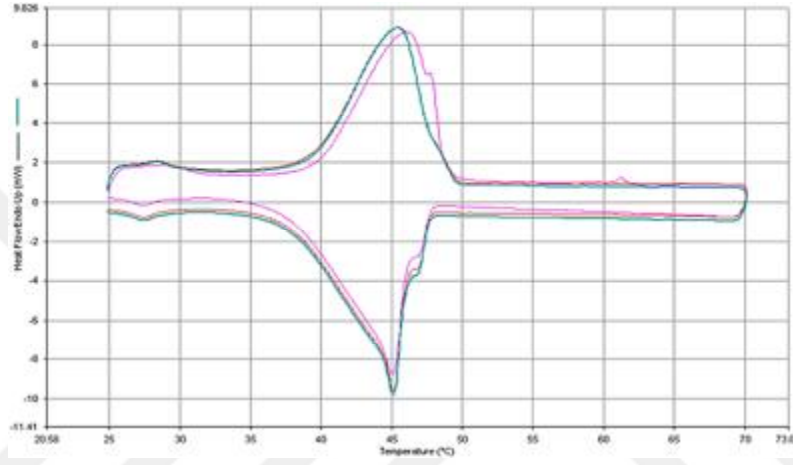
4.1.4.1. Termal Kararlılık Testleri

Parafin nano kompozitin kullanım ömrü ve termal kararlılığın belirlenebilmesi için erime-donma çevrimleri 500 kez tekrarlanmıştır. Bu amaçla eşit miktardaki FDM örneklerinin sabit sıcaklıktaki ortamda ısıtılıp, soğutulup erime ve donması sağlanmıştır. Ardışık olarak yapılan erime-donma çevrimlerinde 0, 100, 200, 300, 400 ve 500 termal çevrim gerçekleştirilmiştir. Termal çevrimler sonrasında örneklerin termofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için yukarıda belirtilen özelliklerdeki DSC cihazı kullanılmıştır. DSC ısıtma-soğutma programlarında hız olarak 3°C/dk kullanılmıştır. Her 100 termal çevrim için alınan DSC analiz sonuçları Şekil 4.41-4.45 de verilmektedir.

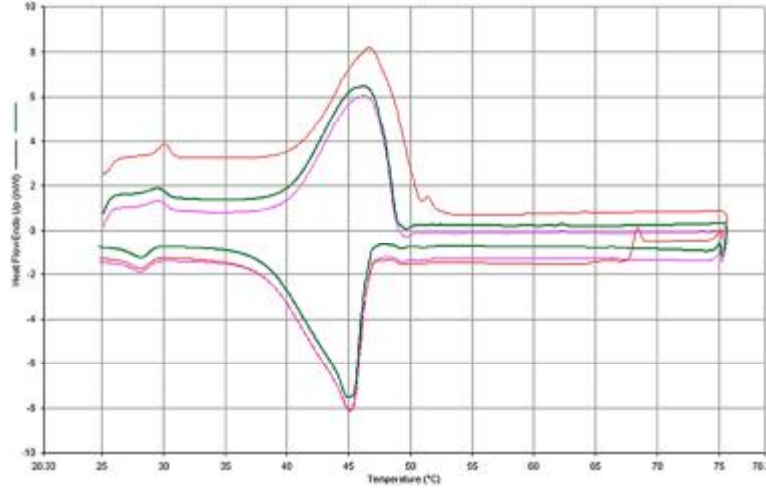
Nano kompozitin her 100 çevrimden sonra elde edilen paralel olarak tekrarlanan üç DSC eğrileri Şekil 4.41’de üst üste çakıştırılmıştır. Erime noktası (T_c , onset-end-peak) ve erime entalpileri (ΔH_e) Çizelge 4.4 de verilmiştir. Erime noktasındaki kayma önemsenmeyecek düzeyde olup sabit kaldığı varsayılabilir, erime entalpisindeki değişim ise yaklaşık %11,5 oranında hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra çevrimsiz parafin nano kompozitin, çevrimler sonrasında daha yüksek erime entalpilerine sahip olduğu saptanmıştır. Her 100 termal çevrim sonrasındaki DSC analizleri karşılaştırıldığında 100., 200. ve 400. çevrim değerlerin birbiriyle tutarlılık içinde olduğu gözlemlenmiştir. 300. ve 500. termal çevrim deneylerindeki sapmanın DSC cihaz kalibrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

2006’ da Mehling ve Schossig tarafından yapılan FDM’lerin kalite kontrolü için standard yöntem geliştirme çalışmasında erime entalpilerindeki kabul

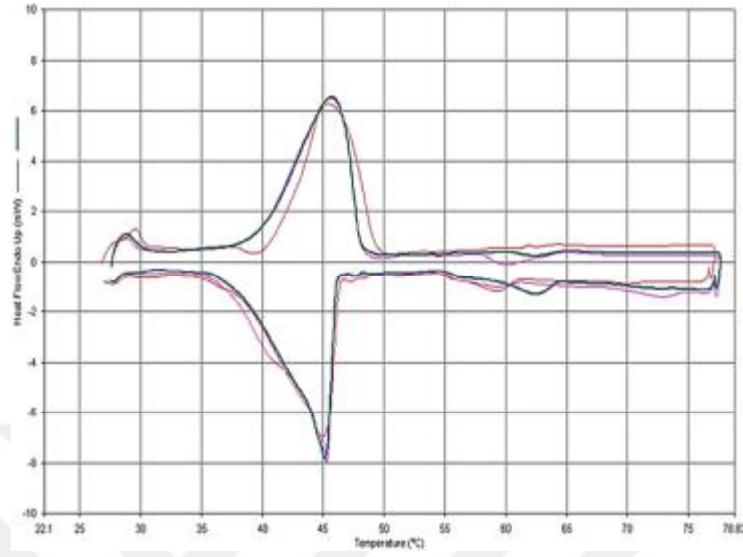
edilebilir sapma $\pm$ %10 olarak belirlenmiştir. Buna göre elde edilen DSC sonuçlarındaki sapmalar FDM lerin kararlılığını göstermektedir (Mehling ve Schossig, 2006). Faz değişim sıcaklığı ve gizli ısı depolama kapasitesindeki değişim kabul edilebilir düzeyde olup, aday FDM nano kompozit 500 termal çevrim sonunda termal kararlılığını korumuştur.



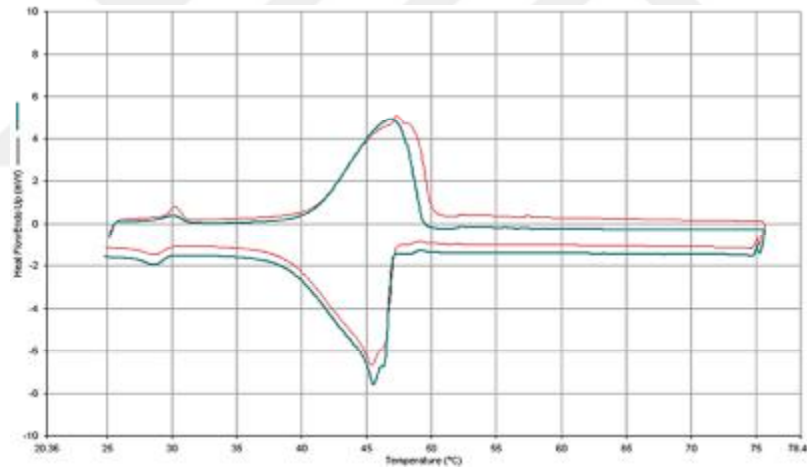
Şekil 4.41. 100 termal çevrim1.tekrar(kırmızı)- 100 termal çevrim 2.tekrar (pembe) –100 termal çevrim 3.tekrar(yeşil)



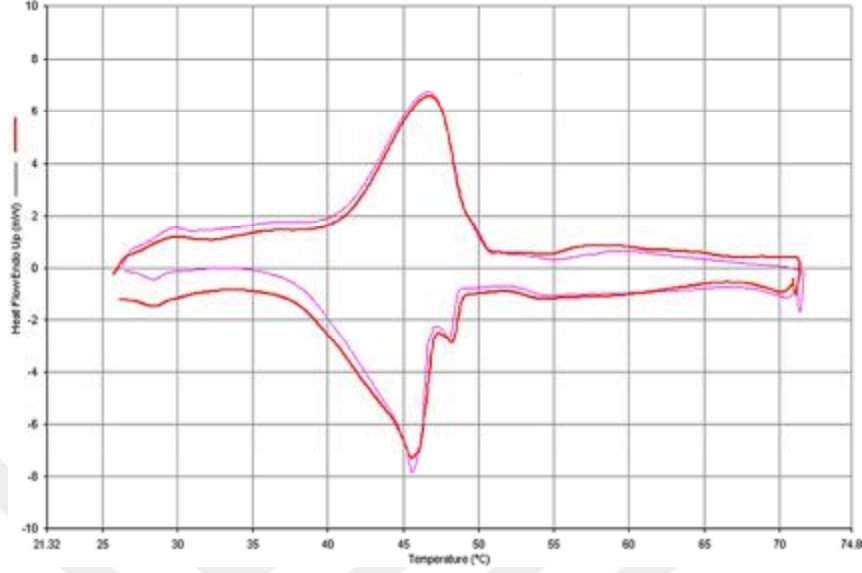
Şekil 4.42. 200 termal çevrim1.tekrar(kırmızı)- 200 termal çevrim 2.tekrar (pembe)–200 termal çevrim 3.tekrar(yeşil)



Şekil 4.43. 300 termal cevrim1.tekrar (kırmızı) - 300 termal cevrim 3.tekrar (yeşil)



Şekil 4.44. 400 termal cevrim1.tekrar(kırmızı)- 400 termal cevrim 2.tekrar (pembe)–400 termal cevrim 3.tekrar(yeşil)



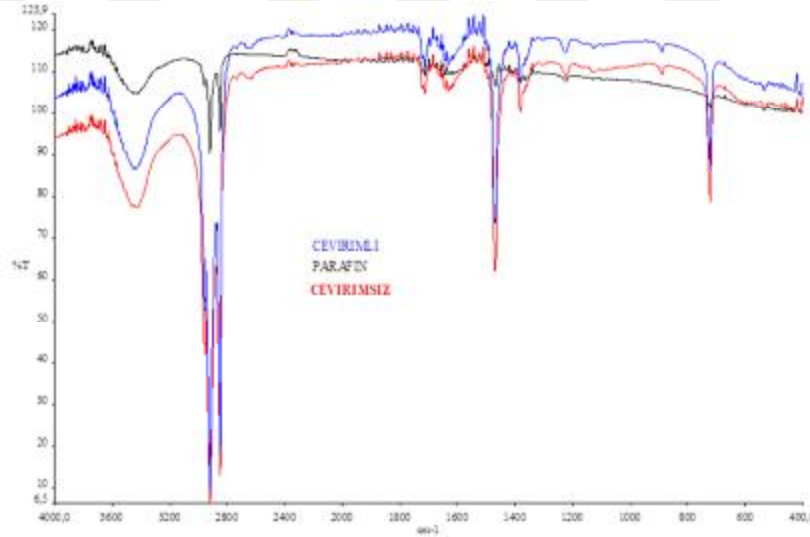
Şekil 4.45. Parafin nano kompozitinin 500 termal çevrim 1.tekrar(kırmızı)- 500 termal çevrim 2.tekrar (pembe)

Çizelge 4.4. Parafin nano kompozitlerinin termal çevrimler sonrasında DSC analizlerinde elde edilen erime sıcaklıkları ve entalpileri

FDM	DSC	
	T(°C) (Onset/end/peak)	ΔH _e (J/g)
Parafin 46-48	41,2 / 46,7 / 48,9	123,8
Parafin nano kompozit	41,9/ 47,9 / 50,6	151,6
Parafin nano kompozit 100 termal çevrim	39,5 / 45,5 / 48,2	164,0
Parafin nano kompozit 200 termal çevrim	40,0/ 46,3 / 49,0	164,8
Parafin nano kompozit 300 termal çevrim	40,7 / 46,9/ 49,3	138,5
Parafin nano kompozit 400 termal çevrim	39,8 / 45,7 / 48,0	167,4
Parafin nano kompozit 500 termal çevrim	41,3 /46,7 / 49,4	134,1

4.1.4.2. Kimyasal Kararlılık Testleri

FDM kompozitlerinin erime-donma öncesi ve sonrasındaki kimyasal yapılarında değişim olup olmadığını belirlemek için IR spektrofotometresiyle alınan FTIR spektrumları da incelenmiştir. Bu analizler Şekil 4.46'da görülmektedir. Parafin nano kompozit ve 100 termal çevrim geçiren parafin nano kompozitin kimyasal yapılarının karşılaştırılması amacıyla yapılan FTIR spektrumu sonuçları incelendiğinde her iki maddeye ait karakteristik piklerin çakıştığı gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda termal çevrim sonrasında kimyasal yapıda bir değişiklik olmadığı düşünülmektedir.



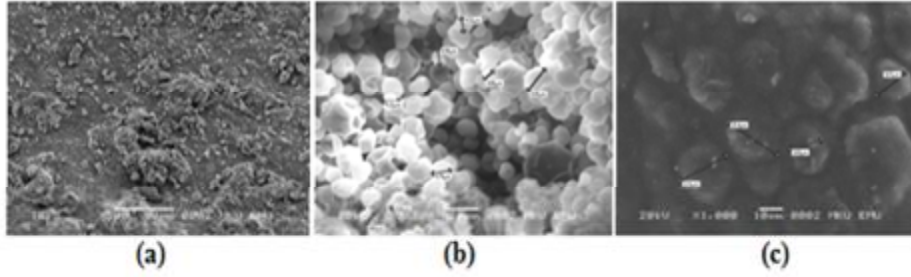
Şekil 4.46. Parafin, parafin nano kompozit ve 100 termal çevrim yapılmış parafin nano kompozitin FTIR spektrumları

4.1.5. Mikro Yapı Analizi (SEM)

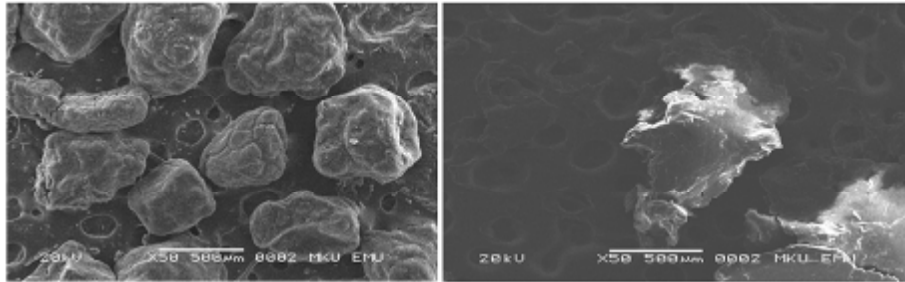
Sentezlenen nano magnetin, karbon nanotüp, aktif karbonun ve bunların nano kompozitlerinin morfolojisi SEM cihazı ile incelenmiştir.

Şekil 4.47(a)'da görüldüğü gibi nano partiküllerin boyutları 25-650 nm arasında ve şekilleri düzensiz iken Şekil 4.47(b)'de oleik asit ile stabilize edilen

nano partiküllerin şekilleri düzenli ve boyutları 4-9 μm olarak değişmektedir. Stabilizasyon sonucunda taneciklerin etrafında oluşan katmanın partikül boyutlarını beklenen nano boyutun üzerine çıkmış ve boyut aralığı daha homojen hale gelmiştir. Şekil 4.47 (c)'de gösterilen stabilize edilmiş nano magnetit - parafin kompozitinin SEM görüntüsünde nano partiküllerin küresel yapısını korurken parafin tarafından sarılmasıyla boyutlarının 15-25 μm arasında değişen ebatlara büyüdüğü görülmüştür. Baytubes C 150 P örneğinin 50 kez büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 4.48 (a) da verilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp aglomerası olan Baytubes için elde edilen SEM görüntüsü üretici firma Bayer tarafından verilen, verilen TEM görüntüsüyle benzer olduğu görülmektedir (www.baytubes.com). Karbon nano tüp – parafin kompozitinin yapısı ise 50 kez büyütülmüş olarak Şekil 4.48 (b)' de verilmiştir.



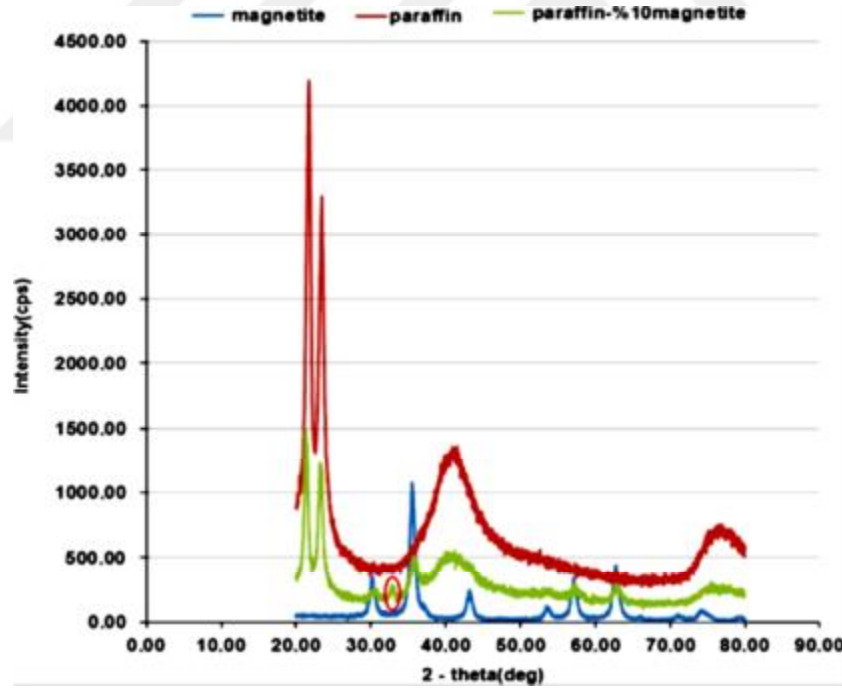
Şekil 4.47. (a) nano magnetit örneği (b)Oleik asit ile stabilize edilmiş nano magnetit örneği (c)Stabilize edilmiş nano magnetit - parafin kompoziti görülmektedir.



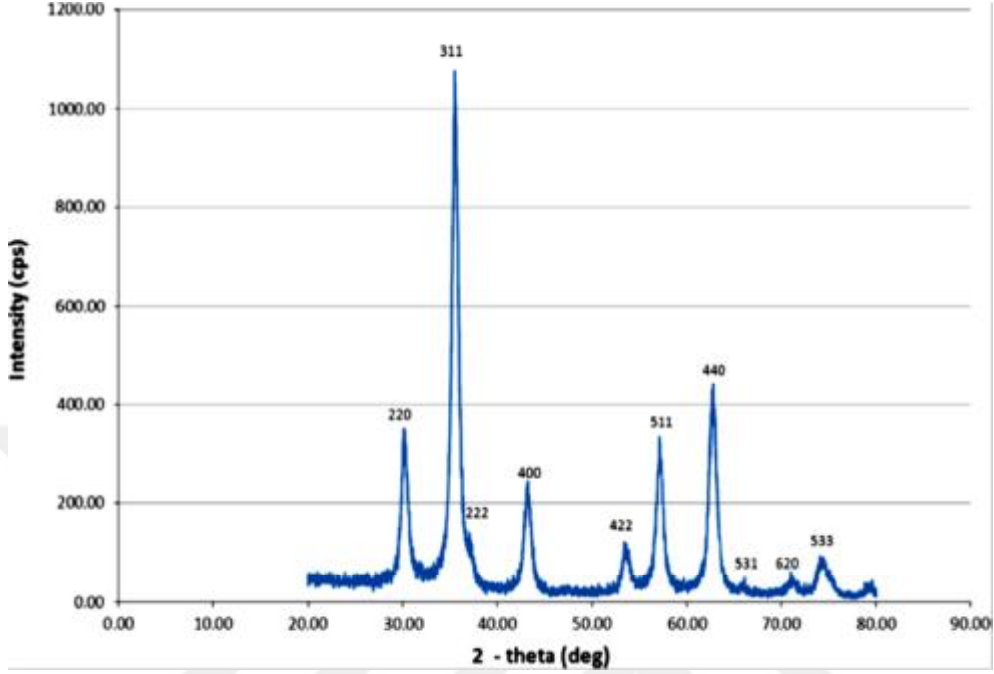
Şekil 4.48. (a) Karbon nanotüp (b) Karbon nanotüp- parafin kompoziti

4.1.6. Kristal yapı (XRD)

Sentezlenen nanomagnetit ve kompozitin kristal yapısını aydınlatmak için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.49’da parafin, parafin+%10 nanomagnetit ve nano magnetitin ve Şekil 4.50’de ise nanomagnetitin XRD’leri gösterilmektedir. Nanomagnetit XRD sonucunda görülen 30.15°,33.54°, 37.04°,43.17°,53.55°, 57.06°,62.62°, 66.12°, 70.93°, 74.16° de 2θ açıları literatürdeki magnetitin karakteristik kristal pikleri ile örtüşmektedir (Şahan ve Paksoy, 2014). Ancak parafin–nano magnetit kompozitin XRD sonucunda 32.8° de ekstra bir pik gözlemlenmiştir. Bu pikin magnetitin yüzey bozuklukları, Fe^{+2} ve Fe^{+3} atomlarının farklı dizilim göstermesi nden kaynaklanabileceği tahmin edilirken, ayrıca magnetit parafin arasında moleküler arası etkileşimden kaynaklı olabileceği öngörülmüştür.



Şekil 4.49. Nanomagnetit , parafin ve 10%nanomagnetit-parafin kompozitinin XRD difraktogramlarının karşılaştırması

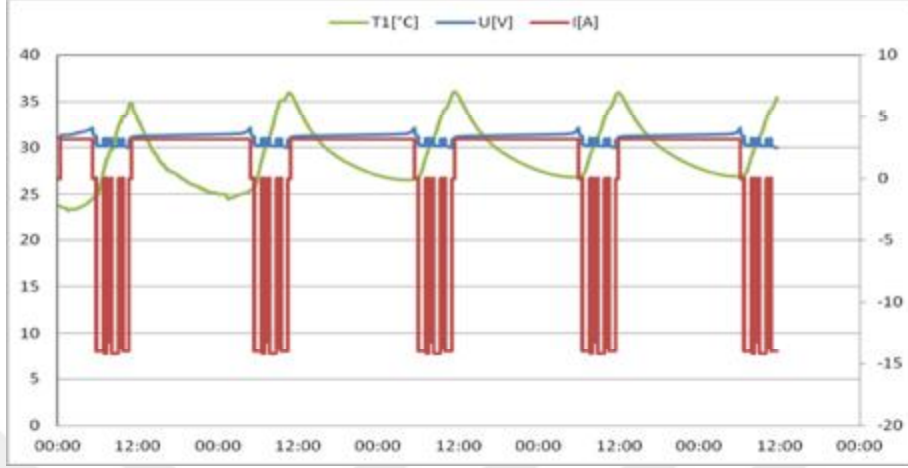


Şekil 4.50. Nanomagnetit XRD difraktogramı

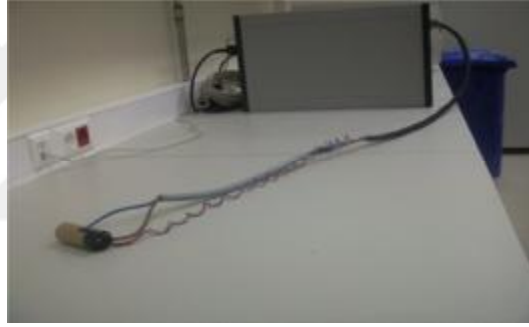
4.2. Batarya Performans Testleri

4.2.1. Tek Pil

2,5 Ah' lik tek bir pil, tam şarjlı hale gelecek şekilde kapasitesinin 1/10'u akımla 3,65 V değerine kadar şarjı ve şehir içi çevrimlerde 2,5 V değerine kadar deşarjı test edilmiştir. Tek şarj sonucu pilin kapasitesi bitene kadar (<2,5 V gerilime düşene kadar) çevrim tekrarlanmıştır. Her çevrim 600 sn (10 dk) sürmüş pil kapasitesinin tamamı boşalana kadar 10 çevrim yapılmıştır. Bu prosedür ardışık olarak 5 kez tekrarlanarak çekilen akım, gerilim ve sıcaklık ölçülmüştür (Şekil 4.51). Bu performans testi 23°C sıcaklığındaki şartlı odada gerçekleştirilmiştir. Test ortamı Şekil 4.52'de gösterilmektedir

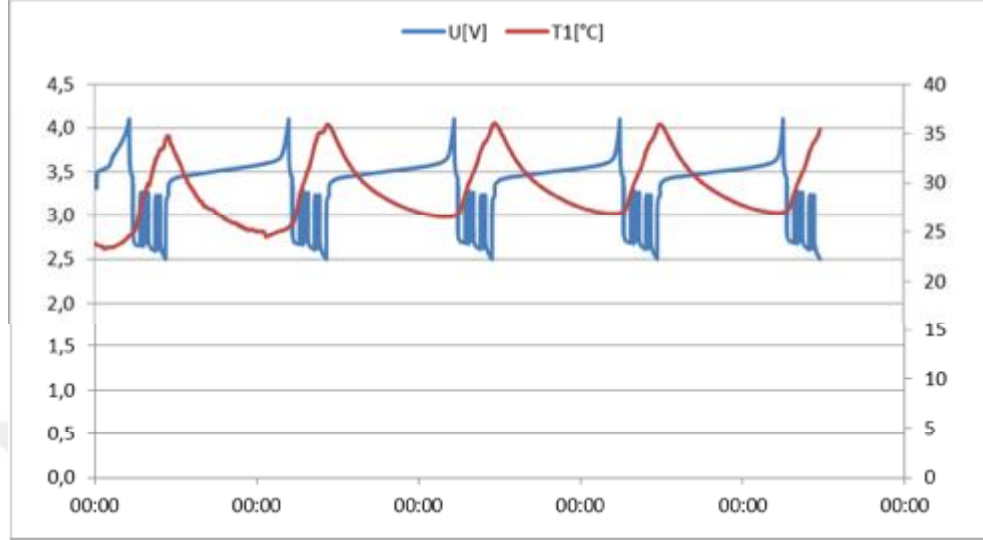


Şekil 4.51. 2.5 Ah lik pilin performans testi sonucunda elde edilen akım, gerilim ve sıcaklık değerleri



Şekil 4.52. 2.5 Ah lik pilin performans test ortamı

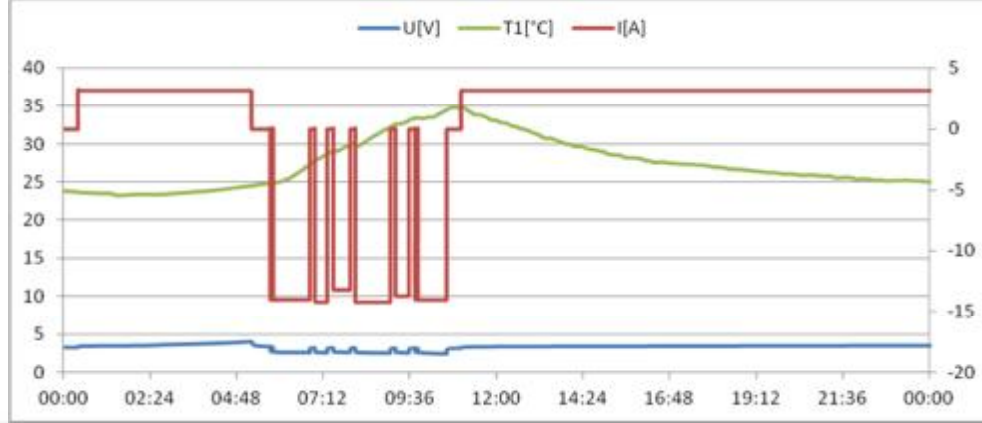
Bu çalışma kapsamında seçilen LiFePO4 yapılı piller diğer Li-iyon pillerle karşılaştırıldığında ısı değişiminin daha düşük olduğu görülmektedir. Fakat çevrimlerin ardışık olması durumunda deşarj sürecinde piller ısınmaktadır. İlerleyen çevrimlerde iç direnç artışına bağlı daha yüksek sıcaklık değişimleri belirlenmiştir. Şekil 4.53’de ilerleyen çevrimlerde deşarj sonrası sıcaklık değerleri görülmektedir.



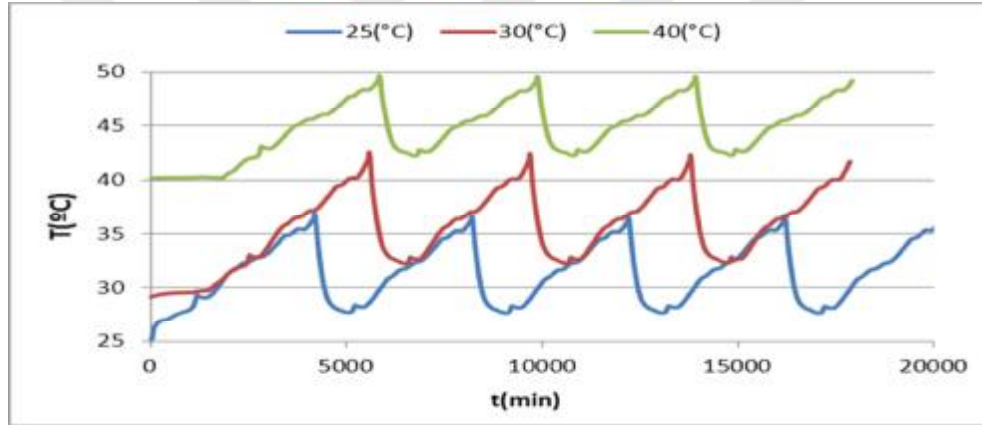
Şekil 4.53. İlerleyen çevrimlerde deşarj sonrası sıcaklık değerleri

Şekil 4.54’de 10 çevrim bir döngü içerisinde verilen akım ve gerilim sonrasında pilin ulaştığı sıcaklık değerleri verilmektedir. Sonuç değerlendirildiğinde, performans testi başlangıcında 23 °C’de olan pilin bir döngü sonrasında 35°C’ye yükseldiği ve 25°C’ye düştüğü gözlemlenmektedir. 10 çevrimden oluşan 5 tekrar sonrasında ise sıcaklık 37 °C’ye kadar çıkmıştır. Şekil 4.55’de ise 25, 30 ve 40 °C ortam sıcaklığındaki tek bir pilin çevrimler sonrasındaki sıcaklık değerleri gösterilmektedir. Sıcaklık değerlerinin sırasıyla en çok 36, 42,5 ve 49,7°C’ye yükseldiği gözlemlenmektedir.

Tek pil için ölçülen sıcaklık artışının alt modül ve batarya bloğu göz önüne alındığında bağlantı elemanlarındaki dirençler nedeniyle daha da artacağı öngörülmüştür.



Şekil 4.54. Bir döngü içinde pilde oluşan sıcaklık değişimleri

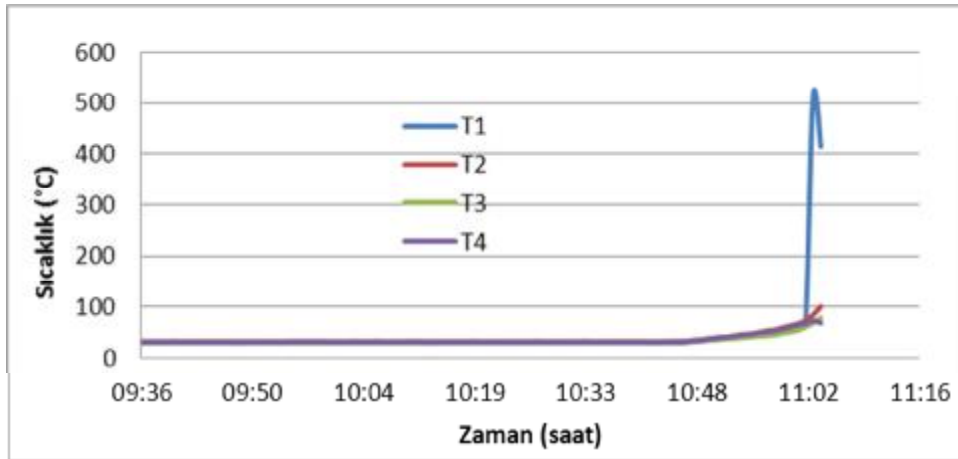


Şekil 4.55. 25, 30 ve 40 °C ortam sıcaklığındaki tek bir pilin çevrimler sonrasındaki sıcaklık değerleri

Pilin uygun çalışma koşullundaki sıcaklık değerleri(<55°C) düşünüldüğünde performans testi sonucundaki sıcaklık artışının kabul edilebilir olduğu düşünülmüştür. Ancak aracın daha yüksek sıcaklık değerine sahip dış ortamda çalıştığı ve 5 adet pilin bir araya gelmesiyle oluşan batarya alt modülü ve 10 adet alt modülün bir araya gelerek oluşturduğu batarya bloğu (50 pil) ölçümlerinde sıcaklık artışının daha da yükseleceği varsayılırsa her bir çevrim sonrasında ki sıcaklık artışının pilin çalışmasını olumsuz etkileyeceği düşünülmüştür.

4.2.2. Batarya Modülü

Toplam batarya bloğunda test edilecek FDM' nin doğru olarak belirlenebilmesi için 40 °C ve 45 °C ortam sıcaklığında 5 paralel pil ile oluşturulan batarya alt modülü (3,2 V, 12,5 Ah) üzerinde ön denemeler yapılmıştır. Çevrimler tek pil için kullanılan programla aynı olup yüksek enerji ve yüksek güç değerli hücrelerde tekrar edilmiştir. Yüksek enerjili hücrelerde belirgin bir sıcaklık farkı gözlenmemiştir. Bunun sebebi pillerin şehir içi çevrim senaryosuna göre gerekli yüksek akımları sağlayamaması ve program gereği işlevini yerine getiremeden basamak atlamasıdır. Pil gereksinimi karşılamak yönünde zorlanmadığı için ısı da üretilmemektedir. Bu durum elektrikli araç şehir içi çevrim gereksinimlerini karşılamak için ön görülen senaryoyu yüksek enerjili pillerin sağlayamadığını ortaya koymaktadır. Yüksek güç yoğunluğuna sahip pillerle aynı çevrim deneyleri tekrarlanmıştır. Testler devam ederken şarj gerilim üst sınırı aşılmış ve aşırı şarj başlamıştır. Termal kaçış olarak adlandırılan bu süreçte termal bozulmaya başlamış ve Şekil 4.56'da gösterilen ani sıcaklık artışı sonrası seperatörün erimesi ve kısa devre ile sonuçlanmıştır. Bunun sonucunda laboratuvar ortamında oluşan patlamayla pille, bağlantı kabloları ve sıcaklık okuyucuları deforme olmuştur. Patlama sonrası batarya bloğunun görüntüsü Şekil 4.57'de verilmiştir.



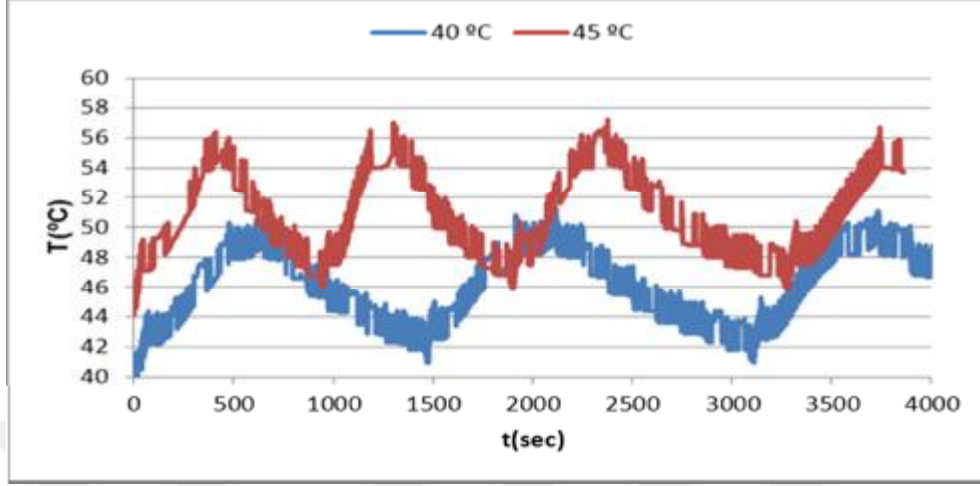
Şekil 4.56. Termal bozunma süreci



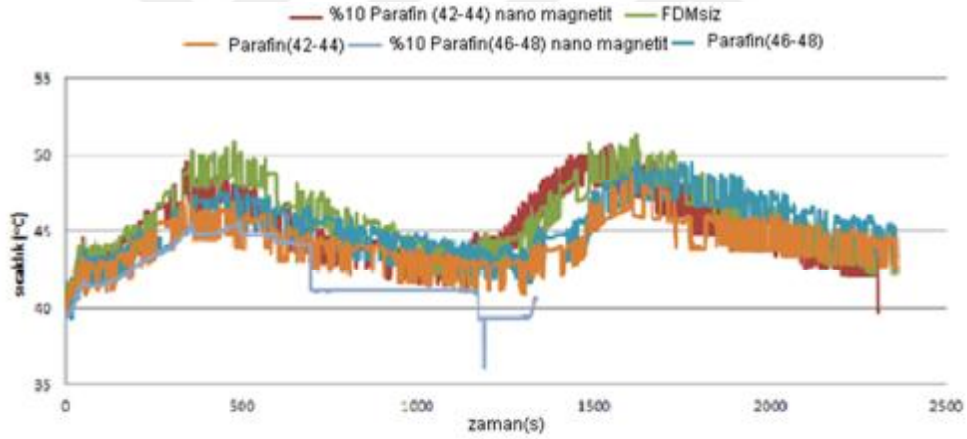
Şekil 4.57. Patlama sonrasında batarya bloğu ve sıcaklık okuyucularının görüntüsü

Şekil 4.55’den de görüleceği gibi 12-15 dk gibi bir sürede süreç tamamlanmakta ve sıcaklık 500 °C’yi aşmaktadır. Yangın sonucunda önlenemeyen bir tahribat meydana gelmiştir.

Laboratuvarda yaşadığımız kaza deneylerimizin durmasına sebep olmuş ve sistemin tekrar çalışır hale gelmesi zaman almıştır. Sistem çalışır duruma geldiğinde batarya bloğu üzerinde FDM’li ve FDM’siz performans testleri devam ettirilmiştir. FDM’siz alt modül için çevrimler sonrasında ölçülen sıcaklık değerleri Şekil 4.57’de verilmiştir. FDM’li ve FDM’siz batarya modülü, 40 °C ortam sıcaklığından başlayan iki ardışık çevrim ve 45 °C ortam sıcaklığından başlayan ardışık üç çevrime tabi tutulmuş ve ölçülen sıcaklık değerleri karşılaştırılmıştır. Batarya alt modülünün 4 ayrı noktasından alınan ölçümlerin ortalama değerleri üzerinden grafik çizimleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.58-4.60). Çizelge 4.5 ve 4.6 ’da sırasıyla 40 ve 45 °C ortam sıcaklığındaki çevrim testleri sonucunda her bir çevrimde deşarj sonrası oluşan en yüksek sıcaklık değerleri gösterilmiştir.



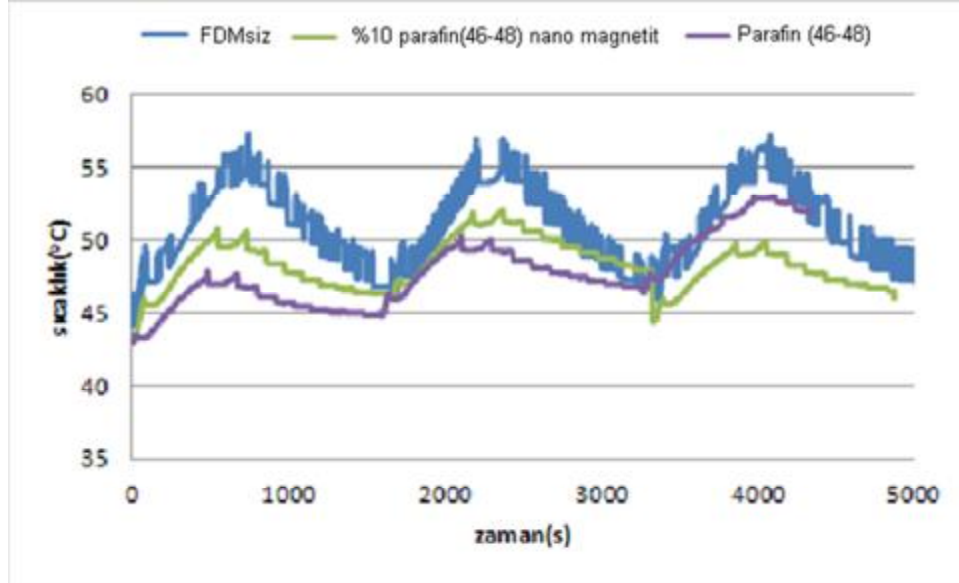
Şekil 4.58. FDM'siz batarya alt modülleri için 40 ve 45°C'den başlayan ve ilerleyen çevrimler sonrasında oluşan sıcaklık değerleri



Şekil 4.59. FDM'li ve FDM'siz batarya alt modülleri için 40°C den başlayan ve ilerleyen çevrimlerde deşarj sonrası oluşan sıcaklık değerleri

Çizelge 4.5. 40 °C ortam sıcaklığındaki çevrim testleri sonucunda her bir çevrimde deşarj sonrası oluşan bataryanın dört noktasında alınan ölçümlerin ortalamasının en yüksek sıcaklık değerleri

FDM	1.Çevrim sonrası oluşan en yüksek sıcaklık değerleri(°C)	2.Çevrim sonrası oluşan en yüksek sıcaklık değerleri(°C)
FDM'siz	50,8	51,3
Parafin 42-44	47,2	48,7
Parafin 46-48	47,9	49,5
%10 parafin(42-44) nano magnetit	49,6	50,6
%10 parafin(46-48) nano magnetit	45,5	-



Şekil 4.60. FDM'li ve FDM'siz batarya alt modülleri için 45°C den başlayan ve ilerleyen çevrimlerde deşarj sonrası oluşan sıcaklık değerleri

Çizelge 4.6. 45 °C ortam sıcaklığındaki çevrim testleri sonucunda her bir çevrimde deşarj sonrası oluşan bataryanın dört noktasında alınan ölçümlerin ortalamasının en yüksek sıcaklık değerler

FDM	T _{y,1} (°C)	T _{y,2} (°C)	T _{y,3} (°C)
FDM'siz	57,2	56,9	56,8
Parafin 46-48	47,5	49,8	52,9
%10 parafin(46-48) nano magnetit	50,4	51,6	49,6

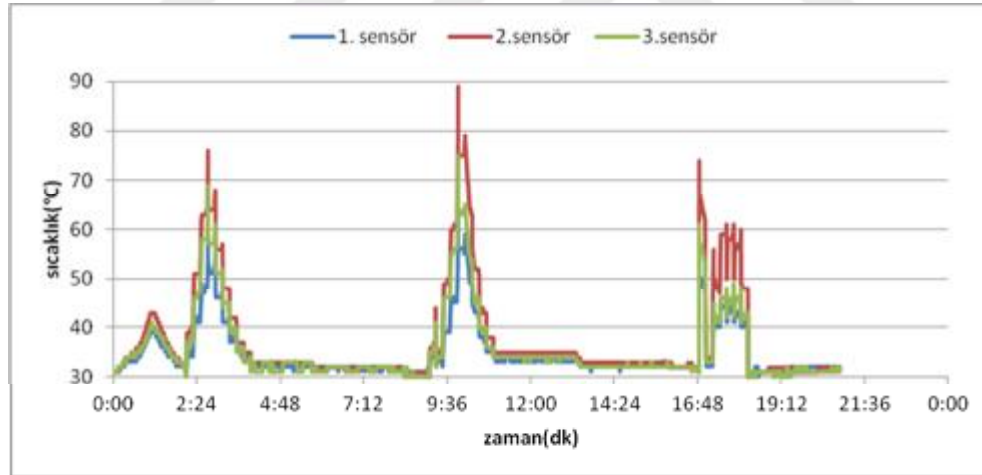
Sonuçlar değerlendirildiğinde her iki durumda da en yüksek ortalama sıcaklık artışlarının FDM' siz batarya alt modülünde olduğu gözlemlenmektedir. Bu modülde sıcaklıkların 40°C dış ortam için 51,3°C'ye, 45°C dış ortam için 57,2 °C'ye yükseldiği ölçülmüştür. 10 alt modülden oluşan batarya bloğu ve artan çevrim sayısı düşünüldüğünde sıcaklık artışının daha fazla olacağı düşünülmektedir. Alt modül deneyleri göz önüne alınarak batarya bloğunun soğutulması için parafin 46-48 ve %10 parafin(46-48) nano magnetit içeren paketler hazırlanmıştır.

4.2.3. Batarya Bloğu

10 pil alt modülü bir araya getirilip 32 V 12,5 Ah'lik bir batarya bloğu oluşturulmuştur. Bu batarya bloğunda 12 ayrı noktadan sıcaklık ölçümleri alınmıştır. Sıcaklık ölçümlerinin alındığı iklim kabini ve batarya modülü Şekil 4.61'de gösterilmektedir. Ölçümler sonucunda kenar ve üst piller çok ısınmazken orta kısımdaki pillerin daha çok ısındığı gözlemlenmektedir. 30 °C' lik dış ortamda FDM siz pil bloğunun orta kısmının farklı 3 yerinden alınan sıcaklık ölçümleri Şekil 4.62'de gösterilmektedir.



Şekil 4.61. Sıcaklık ölçümlerinin alındığı iklim kabini ve batarya modülü



Şekil 4.62. FDM'siz batarya bloğunun orta kısmının üç farklı bölgesinden alınan sıcaklık ölçümleri

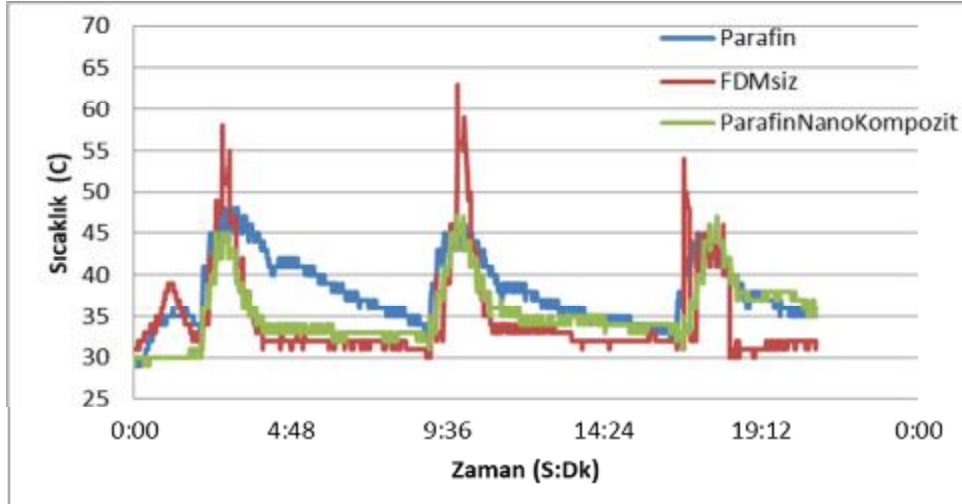
Sonuçlar değerlendirildiğinde ölçülen en yüksek sıcaklık değerinin 89°C olduğu görülmektedir. Çizelge 4.7 'de sırasıyla 30 °C ortam sıcaklığında gerçekleştirilen çevrim testleri sonucunda her bir çevrimde deşarj sonrası oluşan en

yüksek sıcaklık değerleri gösterilmektedir. Sonuçlar batarya modülünde yüksek sıcaklık değişimi beklentisini doğrulamıştır.

Çizelge 4.7. Deşarj sonrası her bir çevrimde batarya bloğunda ölçülen en yüksek sıcaklık değerleri

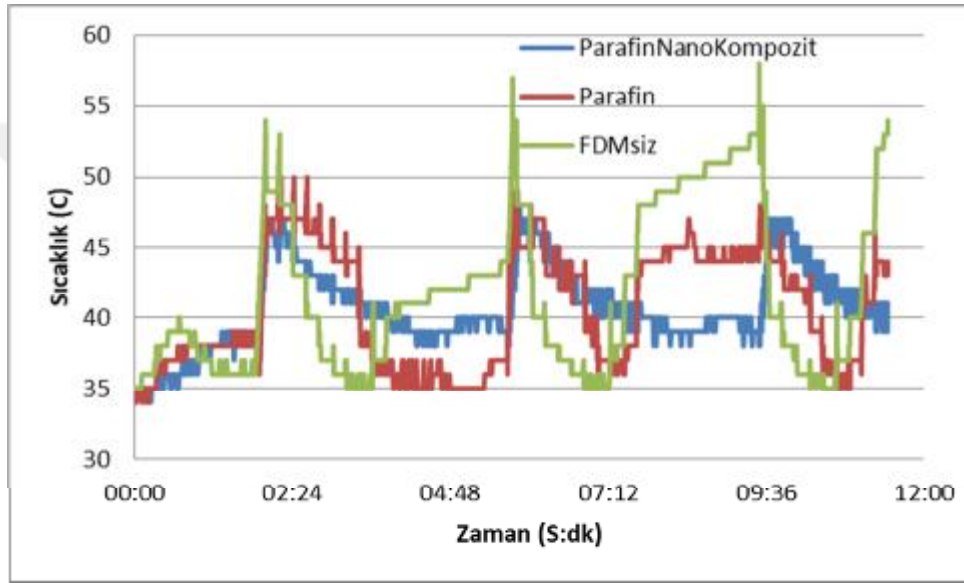
	$T_{y,1}$ (°C)	$T_{y,2}$ (°C)	$T_{y,3}$ (°C)
FDM'siz (1. Sensör)	58	63	54
FDM'siz (2. Sensör)	76	89	74
FDM'siz (3. Sensör)	69	75	61

Tüm pil bloğu için yapılan denemelerde FDM kullanılmayan örneklerde sıcaklık verileri 85 °C'yi geçmiştir. Bu nedenle 35 °C ve 40°C FDMsiz denemeler kontrollü yapılmış ve pil açısından tehlikeli bulunduğu için tamamlanamamıştır. Şekil 4.63 30 °C şartlı sıcaklık altında yapılan şehir içi çevrimde ısınma verilerini göstermektedir. Şekilde FDMsiz örnek için uç değerler değil daha ılımlı ısınan yan kısımdaki pil blokları sıcaklık verileri alınmıştır. Şekilden görüleceği gibi parafin ve nanokompozit kullanımı sıcaklık yükselmesini önemli şekilde baskılamıştır.



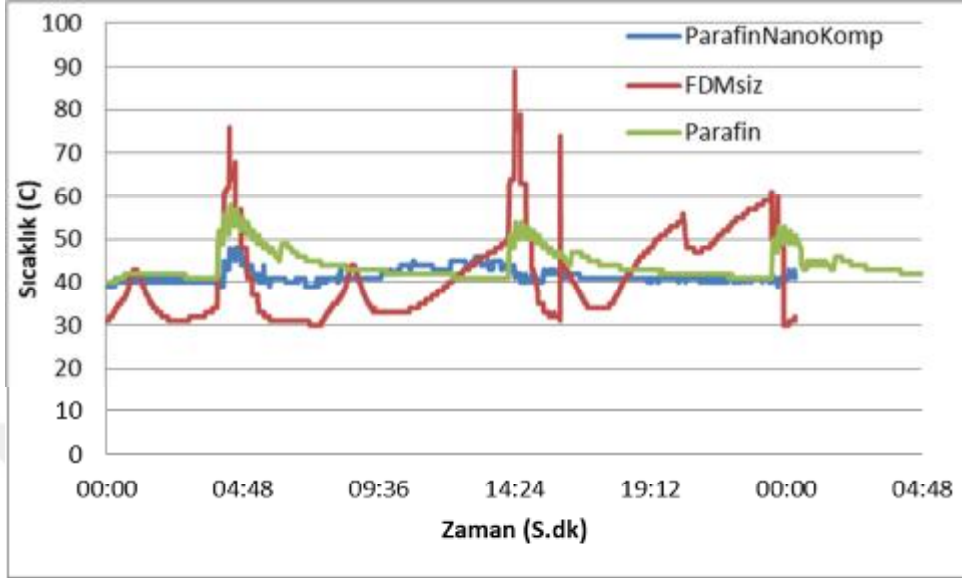
Şekil 4.63. 30°C'de FDM kullanılmadan, parafinle ve nanokompozitle sarılmış piller için şehir içi çevrim boyunca sıcaklık değişimi

Sıcaklık değerleri şartlı olarak 35°C'ye çıkarılmış ve deneyler tekrarlanmıştır. FDM' siz piller uç koşullarda güvenlik nedeniyle denenmemiştir. FDM kullanılan piller ise normal senaryoya göre test edilmiştir. Sonuçta FDM'siz pillerin ılımlı koşullarda dahi ısındığı FDM kullanılan pillerin normal senaryoda kendi erime aralıklarında sıcaklığı baskıladığı Şekil 4.64'de görülmektedir.



Şekil 4.64. 35°C'de FDM kullanılmadan, parafinle ve nanokompozitle sarılmış piller için şehir içi çevrim boyunca sıcaklık

40°C gibi yüksek bir sıcaklığa çıktığında FDMsiz deneme güvenlik nedeniyle hiç yapılmamıştır. Onun yerine 30°C'de yapılan FDMsiz ölçümler, 40 °C'deki FDM'li ölçümlerle kıyaslanmıştır. Sonuçta FDM kullanıldığında sıcaklığın erime bölgesi üstüne kısmen çıktığı sonra dengelendiği Şekil 4.65'de görülmektedir.



Şekil 4.65. 30°C’de FDM kullanılmadan, 40°C’de parafinle ve nanokompozitle sarılmış piller için şehir içi çevrim boyunca sıcaklık

Yapılan denemelerde parafin ve nanokompozitin ısı korumada etkin olduğu, nanokompozit malzemenin yalnız parafine göre daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Deneyler sürecinde 30 °C şartlarında 15 °C olarak ölçülen ortalama sıcaklık değişimi 35°C şartlarında nanokompozit için 10°C, parafin için 14°C, 40°C şartlarında ise nanokompozit için 5°C, parafin için 10°C dolayında tespit edilmiştir. Maksimum sıcaklık farkları kıyaslandığında ise 40°C parafin için 40°C, nanokompozit için 50°C civarında farklar olması, bataryanın en çok ısınan bölümlerinde de homojen bir sıcaklık dağılımı elde edilebildiğini göstermektedir. Ani sıcaklık artışlarında nanokompozit, daha yüksek ısı depolama kapasitesi ve ısıl iletkenliği ile daha hızlı tepki verebilmektedir. Bu veriler sıcaklığın FDM tarafından korunduğunu ve batarya içinde homojen bir sıcaklık dağılımı elde edildiğini göstermektedir.

4.3. Ekonomik ve Çevresel Yararlar

4.3.1. Ekonomik Yararlar

Bölüm 3.3 de verilen eşitlik 1-2 kullanılarak hibrit/elektrikli araçlarda ısı yönetim sonucu uzatılan batarya ömründen elde edilen kazanç, eşitlik 3 kullanılarak uzatılan süre boyunca yakıt tasarrufundan elde edilen kazanç hesaplanmıştır.

Batarya kullanım ömrünün (t) 3-5 yıl arasında, batarya maliyetinin ise (M_B) 300 –1,000 \$/kWh arasında olduğu ve elektrikli araçların marka ve modeline göre 4,4 – 30 kWh arasında farklı Li-ion pil kullandığı belirtilmektedir (www.batteryuniversity.com). Bu bilgilerden yararlanarak hesaplamalar yapılırken, batarya ömrü 3 yıl batarya maliyeti olarak yaklaşık 1500 \$ (5625 TL) alınmıştır. FDM’li batarya maliyeti (M_{FB}) FDM’siz batarya maliyetine FDM maliyeti (350 TL) eklenerek hesaplanmıştır. Yakıt tasarrufundan elde edilen kazancın hesaplanması için uzatılan süre boyunca benzinli (5,60 TL/L ve 0,083 L/km), dizel (5,17 TL/L ve 0,065 L/km) ve LPG’li (3,41 TL/L ve 0,10 L/km) araçların harcadığı yakıt tutarları ayrı ayrı hesaplanmış ve elektrikli aracın uzatılan süre boyunca harcadığı yakıt tutarından çıkartılmıştır. Böylece farklı yakıt tiplerindeki araçlara göre elde edilen kazançlar karşılaştırılmıştır. Bir aracın yılda ortalama gittiği yol 10000 km alarak yapılan batarya ve yakıt kazanç hesaplamaları Çizelge 4.8 de gösterilmektedir. Burada Bölüm 3.3 de verilen eşitlik 2 ve 3’e göre:

$$K_b = \frac{5625}{3} - \frac{5975}{3,9}$$

$$K_{y,benzin} = 0,3 \times 3 \text{ yıl} \times 10000 \frac{\text{km}}{\text{yıl}} \times 0,083 \frac{\text{L}}{\text{km}} \times 5,6 \frac{\text{TL}}{\text{L}}$$

$$K_{y,dizel} = 0,3 \times 3 \text{ yıl} \times 10000 \frac{\text{km}}{\text{yıl}} \times 0,065 \frac{\text{L}}{\text{km}} \times 5,17 \frac{\text{TL}}{\text{L}}$$

$$K_{y,LPG} = 0,3 \times 3 \text{ yıl} \times 10000 \frac{\text{km}}{\text{yıl}} \times 0,10 \frac{\text{L}}{\text{km}} \times 3,41 \frac{\text{TL}}{\text{L}}$$

Bir araç için hesaplanan toplam ekonomik kazanç ise Çizelge 4.9 'da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Batarya ve yakıt kazanç hesapları

Batarya kazanç (K_b) Hesabı	
t (yıl)	3
t_{yeni} (yıl)	3,9
M_B (TL)	5625
M_{FBM} (TL)	5975
K_b (TL/yıl)	343
Yakıt Kazanç (K_y) Hesabı	
K_y (TL) (benzinli araca göre)	4183
K_y (TL) (dizel araca göre)	3024
K_y (TL) (LPG'li araca göre)	3069

Çizelge 4.9. Bir araç için batarya ömrünün uzatılmasıyla farklı yakıtlara göre elde edilen toplam kazanç

Kazanç (TL/yıl)	Benzinli	Dizel	LPG
Batarya	343	343	343
Yakıt	4183	3024	3069
Toplam (TL/yıl)	4526	3367	3412

4.3.2. Çevresel Yararlar

Batarya ömrünün uzatıldığı süre boyunca hibrit/elektrikli aracın kullanılacağı ve benzinli bir aracın çevreye saldığı zararlı emisyonların engelleneceği öngörülmektedir. Bölüm 3.3' da verilen eşitlik 4 kullanılarak bir araç için çevreye salınması engellenen zararlı emisyon miktarları hesaplanmıştır. Hesaplanan miktarlar Çizelge 4.10'da verilmektedir.

$$E_{T,benzin} = 195 \times 10000 \times (0,3 \times 3)$$

Çizelge 4.10. Bir araç için çevreye salınımı engellenen zararlı emisyon miktarları

	Engellenen emisyon salınımı (kg CO ₂ /yıl)
Benzin	1755
Dizel	1458
LPG	1215

4.3.3. Yaygın Etki

Türkiye’de 2016 yılı sonunda 21 090 424 adet toplam araç bulunmaktadır (TUIK,2017). Türkiye genelindeki taşıtların %1’inin elektrikli olması hedeflenmesi durumunda yaklaşık 200000 araçtan elde edilebilecek kazanç benzinli araca göre 905 milyon 200 bin TL/yıl ve yaklaşık 150 milyon L/yıl benzin tasarrufu olarak hesaplanabilir. 2016’da petrol ithalatı 40 milyon tonu (280 milyon varil) aşan ülkemizde (<http://www.bloomberght.com/haberler/>) benzinden elde edilecek tasarrufun ham petrol karşılığı 5 milyon varil (1 varil ham petrol=30 L benzin) olup, yıllık ithalatımızın yaklaşık %1,7 sine karşılık gelmektedir. Petrol ithalatına yaklaşık 15 milyon \$/yıl ödendiği düşünüldüğünde bu tasarrufun ülke ekonomisine katkısı 268 bin \$/yıl olarak hesaplanır. CO₂ emisyonunda sağlanabilecek azalma ise 351 milyon kg/yıl’dır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Lityum pillerin daha uzun ömürlü ve güvenli kullanımı için hibrit/elektrikli araçlarında kullanımları sırasında açığa çıkan ısıyı uzaklaştıracak faz değiştiren maddeler (FDM) ısı yönetim sistemi geliştirilmiştir.

5.1. Sonuçlar

- Lityum pillerin ısıl yönetimini yapmak üzere parafin (46-48°C) en uygun FDM olarak belirlenmiştir.
- Parafinin ısıl özelliklerini iyileştirmek için bu çalışmada bir nano kompozit madde geliştirilmiştir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan nano magnetit (Fe_3O_4) ile parafin kullanılarak oluşturulan nano kompozitin depolama kapasitesinin parafine göre yaklaşık %20 daha fazla olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan nano kompozitin maliyeti 167 TL/kg olup, bu çalışmada denenen %1 karbon nanotüp (3142 TL/kg) kompozite göre çok daha ekonomik olduğu görülmüştür.
- Bu çalışmada ilk defa FDM ile beraber nanomagnetit kullanılması ile yüksek kapasite ve hızda ısı depolama ve geri kazanma gerektiren termal enerji depolama uygulamaları için yeni açılımlar sağlamıştır.
- Geliştirilen FDM'lerin batarya bloklarında uygulanabilmesi için özel termal enerji depolama paketleri tasarlanmıştır.
- FDM'li paketlerin kullanımıyla geliştirilen ısıl yönetim sistemi, LiFePO_4 pillerinin 5 li paralel alt modüllerin 10 seri bağlanmasıyla elde edilen 32 V 12,5 Ah'lık kapasitedeki bataryada denenmiştir. Şehir içi çevrim için tek pil, 5 pilli alt modül ve 50 pilli bataryada olmak üzere FDM'li ve FDM'siz olarak şarj-deşarj testleri uygulanmıştır. Testler farklı ortam koşullarında (30, 40, 45°C 'lerde) yapılarak batarya bloğu içinde farklı noktalarda sıcaklık değişimleri ölçülmüştür.

- FDM'siz batarya testleri tek pil için 40°C'de, 5 pilli modül için 40 ve 45°C 'lerde ve 50 pilli batarya bloğu için 30°C ortam sıcaklığında bile sıcaklık değerlerini 80°C'nin üstüne çıktığını göstermiştir.
- FDM olarak parafin 46-48 ve %10 nanomagnetit içeren parafin nano kompozitin kullanılmasıyla batarya bloklarının en sıcak orta bölgedeki sıcaklıkların 45°C'yi aşmadığı görülmektedir. Böylece FDM'siz uygulamaya göre parafin kullanımından 40°C, parafin nano kompozit kullanımından ise 50 °C'ye varan bir sıcaklık farkı elde edilerek bataryanın güvenli kullanımı sağlanabilmektedir. Bu durum bataryanın ömrünü uzatırken, sıcak iklim koşullarında bile güvenilirlikle kullanılmasına imkan sağlayacaktır.
- Türkiye genelindeki araçların %1 'inin elektrikli olması hedeflendiğinde, FDM'li ısı yönetim sisteminin bu araçlara uygulanmasıyla elde edilecek toplam kazanç benzinli araçlara göre 905 milyon 200 bin TL/yıl ve yaklaşık 150 milyon L/yıl benzin tasarrufu olarak hesaplanabilir. Bu yakıt tasarrufunun karşılığı olarak 5351 milyon kg/yıl CO₂ emisyonunun azaltılacağı öngörülmektedir.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasının devamında yapılması önerilen çalışmalar şunlardır:

- Geliştirilen FDM'li ısı yönetim sisteminin prototip bir hibrit/elektrikli araçta uygulanması ve pil ömrü ve kararlılığına etkilerinin gerçek uygulamada denemesi gereklidir.
- Batarya üreticileri ve otomotiv sektör temsilcileri ile beraber yeni bir proje geliştirilerek hibrit/elektrikli uygulamalarında çalışmalara devam edilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abhat, A., (1983). Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy*, 30, 4, 313-32.
- Aifantis E.K., S.A. Hackney, R.V. Kumar, (2010). High Energy Density Lithium Batteries. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 13-16.
- Al Hallaj S., Maleki H., Hong J.S., Selman J.R., (1999). Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 83, 1–8.
- Al-Hallaj S. ve Selman J.R., (2000). A novel thermal management system for electric vehicle batteries using phase-change material. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 3231–36.
- Asmatulu R., Zalich M.A., Claus R.O., Riffle J.S., (2005). Synthesis, characterization and targeting of biodegradable magnetic nanocomposite particles by external magnetic fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 292, 108–119.
- Beare-Rogers J, Dieffenbacher A, Holm J.V., F., (2011). *Lexicon of Lipid Nutrition*; IUPAC Technical Report. International Union of Pure and Applied Chemistry; Joint Committee of International Union of Nutritional Sciences and IUPAC Commission on Food. *Pure Applied Chemistry*, 73, 4, 685-744.
- Boersma M., , (1988). In *carbon – Electrochemical and Physiochemical Properties*. John Wiley & Sons, New York, 201–15.
- Boudenne, A., Ibos, L., Gehin, E., Candau, Y. (2003). A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(1), 132.

- Cabeza, L.F. (2012). Thermal energy storage. *Comprehensive renewable energy*, 3, 211-253.
- Dinçer İ., Rosen M.A., (2002). *Thermal Energy Storage: Systems and Applications*, John Wiley and Sons, Pp:575,
- Eröztürk, B. (2015). Cep Telefonu Pillerinin Asidik Ortamda Çözündürülerek Metal Miktarlarının Tespiti Ve Hidroksitleri Şeklinde Çöktürülmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Feldman D., Shapiro M. M., Banu D., FuksC. J. (1989) Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage, 18, 3, 201-216.
- Fukai J., Morozumi Y., Hamada Y., Miyatake O., Effect of carbonfiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 45, 4781–92,(2002).
- Ghoneim A. A., (1989). Comparison of theoretical models of phase change and sensible heat storage for air and water-based solar heating systems, *Solar Energy*, 42, 3, 209-220 .
- Gok O., Yilmaz M.O., Paksoy H.O., (2006).Stabilization of Glauber’s Salt for Latent Heat Storage, 10th International Conference on Thermal Energy Storage, Ecstock , NJ, USA, pp:79-88.
- Hawes D.W., Feldman D., Banu D., (1993). Latent heat storage in building materials, *Energy and Buildings* 20, 77–86,
- IEA (International Energy Agency), (2011), “World Energy Outlook 2011. OECD”, , IEA Publishing, France. ISBN: 97892-64-12413-4
- IEA (International Energy Agency), (2017), Global EV outlook 2017 Two million and counting. IEA Publishing
- James A.K.,(2010). Latent heat characteristics of biobased oleochemical carbonates as potential phase change materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 10, 1697–1703.

- Jotshi, C. K., Goswami, D. Y.; Tomlinson, J. J., 1992). Solar thermal energy storage in phase change materials, Presented at the National Solar Energy Conference, Cocoa Beach, FL.
- Kaya, Muammer, 2009, <https://www.ogu.edu.tr/images/birimduyuru/20091539.ppt>
- Kerem, A. (2014). Elektrikli Araç Teknolojisinin Gelişimi ve Gelecek Beklentileri. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(1), 1-13
- Kizilel R., Lateef A., Sabbah R., Farid M.M., Selman J.R., Al Hallaj S. 2008. Passive control of temperature excursion and uniformity in high-energy Li-ion battery packs at high current and ambient temperature, J. Power Sources 183, 370–75.
- Lane G.A., (1986). Solar heat Storage: Latent Heat Material. Volume II: Technology, CRC Press, Florida
- Linden, D., Reddy, T. B. (2001). Handbook Of Batteries McGraw-Hill. New York, NY, USA.
- Lopez J.A., González F., Bonilla F.A., Zambrano G., Gómez E.M, 2010. Synthesis and characterization of Fe₃O₄ magnetic nanofluid. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales; 30(1):60-66.
- Lv, Y., Yang, X., Li, X., Zhang, G., Wang, Z., & Yang, C. (2016). Experimental study on a novel battery thermal management technology based on low density polyethylene-enhanced composite phase change materials coupled with low fins. Applied Energy, 178, 376-382.
- Mazman M., Uzun, D., Kaypmaz C., Biçer E. 2011, Elektrikli Araçlar İçin Enerji Depolama Çözümleri, Mühendis ve Makine, (21), 628
- Mizushima K , Jones P.C. , Wiseman P.J. , Goodenough J.B. , (1980). Li_xCoO₂ (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density, Mater. Res. Bull. , 15, 783

- Nagano, K., Takeda, S., Mochida, T., Shimakura, K. (2003). Thermal characteristics of direct heat exchange between granulated phase change materials and air. In: Proceedings of the 4th International Conference on Cold Climate HVAC, Trondheim, Norway.
- Öz Erdiñç (2015), Bor Katkılı Li-iyon Pil Üretimi ve Elektriksel Performanslarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Paksoy, H., Evliya, H., Bozdog, S., Mazman, M., Konuklu, Y., Turgut, B., Gok, O., Yilmaz, M., Yilmaz, S., Beyhan, B. (2009). CO2 mitigation with thermal energy storage. International Journal of Global Warming, 1(1-3), 253-269.
- Peippo K., Kauranen P., Lund, P. D.(1991). A multicomponent PCM wall optimized for passive solar heating, Energy and Buildings, 17, 4, 259-270.
- Rao, Z., Huo, Y., Liu, X., & Zhang, G. (2015). Experimental investigation of battery thermal management system for electric vehicle based on paraffin/copper foam. Journal of the Energy Institute, 88(3), 241-246.
- Ruiz, V., Pfrang, A., Kriston, A., Omar, N., Van den Bossche, P., Boon-Brett, L. (2017). A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles. Renewable and Sustainable Energy Reviews.
- Şahan N., 2013, Faz Değıştiren Maddelerin Nano Malzemelerle Kullanımının Araştırılması, Çukurova Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimler, 29-4
- Şahin Ü. A., Onat B., Sivri N, Yalçın E., Hurda yasaının otomobil kaynaklı sera gazı emisyonunda oluşturacağı muhtemel etki, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 26, 3, 677-682 (2011).
- Sarı, A. (2016). Thermal energy storage characteristics of bentonite-based composite PCMs with enhanced thermal conductivity as novel thermal storage building materials. Energy Conversion and Management, 117, 132-141.

- Schweitzer B., Wilke S., Khateeb S., Al-Hallaj S. (2015). Experimental validation of a 0-D numerical model for phase change thermal management systems in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 287, 211-219.
- Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R., & Buddhi, D. (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 13(2), 318-345.
- Spotnitz R., Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 113, 1, 72-80, (2003).
- Ünlü, N., Karahan, Ş., Tür, O., Uçarol, H., Özsu, E., Yazar, A., Turhan, L., Akgün, F., Tırıs, M. (2003). Elektrikli Araçlar, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Sistemleri ve Çevre Araştırma Enstitüsü, Gebze
- Wilke, S., Schweitzer, B., Khateeb, S., Al-Hallaj, S. (2017). Preventing thermal runaway propagation in lithium ion battery packs using a phase change composite material: An experimental study. *Journal of Power Sources*, 340, 51-59.
- Wu W. , Yang X., Zhang G., Ke X., Wang Z., Situ W., Li X., Zhang J. (2016). An experimental study of thermal management system using copper mesh enhanced composite phase change materials for power battery pack, *Energy*, 113, 909-916.
- Xiangfa, Z.; Hanning, X.; Jian, F.; Changrui, Z.; Yonggang, J., (2010). Pore structure modification of silica matrix infiltrated with paraffin as phase change material. *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 8 , 1013-1017.
- Zalba B, Marin J.M., Cabeza L.F., Mehling H., 2003. Review on thermal energy storage with phase change materials, heat transfer analysis and applications, *Applied Thermal Engineering*, 23, 251-83.

Zhang, P., Hu Y., Song L., Ni, J., Xing W., Wang J., (2010). Effect of expanded graphite on properties of high-density polyethylene/paraffin composite with intumescent flame retardant as a shape-stabilized phase change material. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94, 2, 360-365.

Zhou, D., Zhao, C. Y., & Tian, Y. (2012). Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. Applied energy, 92, 593-605.

[http:// www.rubitherm.com](http://www.rubitherm.com) (son erişim tarihi: 04/11/2017)

<http://www.gazbir.org.tr/uploads/files/Karbon%20Emisyonu-Rev-Son.pdf> (son erişim tarihi:06/01/2017)

[http://www. http://www.columbia.edu/](http://www.columbia.edu/) (son erişim tarihi: 06/01/2017)

[http:// http://www.enerji.gov.tr/](http://www.enerji.gov.tr/) (son erişim tarihi: 06/01/2017)

<http://www.pcmproducts.net>(son erişim tarihi: 06/01/2017)

[http://tap.org.tr/ rsm/dosyalar/86/P%C4%B0L%20VE%20BATARYALARIN%20%C3%96M%C3%9CRLER%C4%B0.pdf](http://tap.org.tr/rsm/dosyalar/86/P%C4%B0L%20VE%20BATARYALARIN%20%C3%96M%C3%9CRLER%C4%B0.pdf), (son erişim tarihi: 06/01/2017)

http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/battery_characteristics.php#8,

University of Cambridge (2005) Cambridge, (son erişim tarihi: 06/01/2017)

<http://www.bloomberght.com/haberler/> (son erişim tarihi: 06/01/2017)

<https://www.sunearthtools.com/tools/CO2-emissions-calculator> (son erişim tarihi: 06/01/2017)

www.pcmproducts.net (son erişim tarihi: 06/01/2017)

www.rubitherm.com (son erişim tarihi: 06/01/2017)

www.tehad.org.com (son erişim tarihi: 06/01/2017)

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Aksaray’da doğdu. İlk ve ortaöğretimini Adana’da tamamladı. 2003 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden 2007 yılında mezun oldu ve aynı yıl başladığı Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim dalı Enerji Laboratuvarında yüksek lisans eğitimini 2011 yılında tamamladı. 2011 yılında, Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü Enerji Laboratuvarında’nda doktora eğitimine başladı.

