



T.C.
Fırat Üniversitesi
Fırat University

Fen Bilimleri Enstitüsü
The Institute of Natural and Applied Sciences

**NANO PARÇACIK KATKILI ELEKTROLİTİN
KULLANILDIĞI YENİ BİR ISIL PİLİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Mehmet Cem MENTEŞ

Yüksek Lisans Tezi
Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Yasin VAROL
EYLÜL – 2015

ELAZIĞ

**NANO PARÇACIK KATKILI ELEKTROLİTİN
KULLANILDIĞI YENİ BİR ISIL PİLİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Mehmet Cem MENTEŞ

**Yüksek Lisans Tezi
Taşıt Tahrik ve Güç Sistemleri Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Yasin VAROL
EYLÜL-2015**

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO PARÇACIK KATKILI ELEKTROLİTİN KULLANILDIĞI YENİ BİR ISIL
PİLİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Cem MENTEŞ

(122136101)

Anabilim Dalı: Taşıt Tahrik ve Güç Sistemleri

Programı: Otomotiv Müh.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11.09.2015

Tezin Savunulduğu Tarih: 28.09.2015

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yasin VAROL (F.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Ahmet KOCA (F.Ü.)
Doç. Dr. Rasim BEHÇET (İ.Ü.)

EYLÜL-2015

ÖNSÖZ

İki yılı aşkın süredir devam eden yüksek lisans ve proje çalışmalarım süresince gerek maddi gerek manevi zorlukları aşmamda destek veren kurum ve kişiler sayesinde yüksek lisans tezimi elimden gelen en iyi şekilde sonuçlandırmaya çalıştım.

Bu tez çalışmasında, yüksek lisans tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Yasin VAROL'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Yüksek lisansa başlamamda ve yüksek lisansım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli Arş. Grv. Dr. Müjdat FIRAT'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince teknik olarak yol gösteren ve destekleyen Sayın Hocam Doç. Dr. Ahmet KOCA'ya teşekkür ederim. Çalışmanın gerçekleştirilmesinde katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Hakan F. ÖZTOP'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında, TÜRKİYE BİLİMSEL ve TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU (TÜBİTAK) tarafından 112M411 nolu proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı tüm çalışanlara teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca deneyimlerini ve bilgileri ile yol gösteren yardımlarını esirgemeyen çok değerli Arş. Grv. Mert GÜRTÜRK'e teşekkür ederim. Çalışmanın deneysel aşamasında yardımlarını ve bilgisini paylaşan değerli Arş. Grv. Ali TAŞKIRAN'a teşekkür ederim. Projenin her aşamasında destek olan değerli arkadaşım Sayın Gamzepelin AKSOY'a teşekkür ederim. Fizik bölümünde yapılan çalışmalarda yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN'e ve doktora öğrencisi Sayın Ayşegül DERE'ye teşekkür ederim. Değerli arkadaşım Çetin YAVUZ'a teşekkür ederim. Aynı zamanda, Teknoloji Fakültesi Enerji Laboratuvarında her zaman beraber çalıştığım tüm arkadaşlara göstermiş oldukları desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Eğitimimde ve bugünlere gelmemi sağlayan, her aşamasında maddi-manevi, destek, anlayış, saygı ve dualarını eksik etmeyen Annem Heyecan MENTEŞ, Babam (ustam) Derya MENTEŞ ve Ablam Ceylan MENTEŞ UĞURAL'a teşekkür ederim.

Sevgili Nişanlım Pınar KIRTEKE'ye sevgisi ve gösterdiği sabrı için teşekkür ederim.

Mehmet Cem MENTEŞ

ELAZIĞ – 2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VIII
SEMBOLLER LİSTESİ	IX
KISALTAMALAR LİSTESİ	X
1. GİRİŞ.....	1
2. MATERYEL ve METOT	7
2.1. Numunelerin hazırlanması	7
2.2. Isıl iletkenlik ölçümleri.....	11
2.3. DSC analizleri	12
2.4. Prototip test işleminde kullanılan ekipmanlar.....	14
2.5. Isıl pil prototipinin hazırlanması	18
2.6. Peletlerin Hazırlanması.....	21
2.7. Isıl Pil Deneyi	23
2.8. Belirsizlik Analizi.....	26
3. BULGULAR	27
3.1. Isıl pillerde kullanılacak olan kimyasal malzemelerin ısı iletkenlikleri	27

3.2. Saf Elektrolit Kimyasal Malzemelerinin DSC Analizleri	30
3.5. Prototip Sıcaklık Gerilim Testleri.....	44
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	52
5. ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ	59

ÖZET

Pil, kimyasal enerjinin depolanabilmesi ve elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi için kullanılan bir aygıttır. Piller, bir veya daha fazla elektrokimyasal hücre, yakıt hücreleri veya akış hücreleri gibi, elektrokimyasal aygıtlardan oluşur. Isıl piller normal pillere göre daha dayanıklı ve daha güçlü olup özellikle, savunma ve askeri amaçlı olarak tercih edilmektedir.

Bu tez kapsamında, ısıl pillerde kullanılan elektrolit malzemesi iyileştirilerek orta güç ölçekli yeni bir ısıl pil üretilmiştir. Orta güç ölçekli ısıl pillerde elektrolit malzemesi olarak kullanılması için ikili organik tuz sistemlerinden oluşan yen karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu yeni karışımlara nano parçacık katılarak termofiziksel özellikleri iyileştirilmiştir. Yeni karışımların termofiziksel özelliklerini belirleyebilmek için DSC ve Isıl iletkenlik ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Hazırlanan bu yeni ikili elektrolit karışımları ve nano parçacık katkılı ikili elektrolit karışımları üretilen ısıl pil prototiplerinde kullanılmıştır. Prototip test sonuçları göstermiştir ki, nano parçacık katkılı elektrolit kullanılan ısıl pilde üretilen gerilim %40 arttırılmıştır. Bazı elektrolit karışımları ise ötektik karışım özelliği sağlanması ve nano parçacık katkısı ile ısıl özellikleri iyileştirilmesine rağmen anot katot arasında iyon geçişi sağlamamıştır.

Anahtar Kelimeler: Isıl Pil, Ötektik Karışım, DSC, Nano Parçacık.

SUMMARY

The Development Of A New Thermal Battery That Used Electrolyte That Containing Nanoparticle

Battery is a device used for energy's storing and converting electrical energy. Batteries consist of electrochemical devices, like one or more electrochemical cells, fuel cells or flow cells. Thermal batteries are more enduring and stronger according to conventional battery. Especially it is preferred as defense and military purposeful.

In this thesis is manufactured medium range of a new thermal batteries by improving the electrolyte material used in thermal batteries. In thermal batteries medium power range are prepared new mixtures consist of binary organic salt systems to use as electrolyte material. The thermophysical properties of these new mixtures prepared has been improved by adding nanoparticles. DSC and thermal conductivity meter is used to determine thermophysical properties of the new mixture.

These new binary electrolyte mixtures prepared and nanoparticles doped binary electrolyte mixtures are used in thermal batteries manufactured prototypes. Prototype testing results showed that voltage generated in thermal battery used nanoparticles doped electrolyte is increased to 40 percent. Some of the electrolyte mixtures haven't been providing ion migration between the anode and cathode although to these electrolyte mixtures are provided eutectic mixture and improved thermal properties with contribution to nanoparticle.

Keywords: Thermal Battery, Eutectic Mixture, DSC, Nanoparticle.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Radwag AC220.R2.....	9
Şekil 2.2. Isıl iletkenlik ölçümleri için eppendorfların hazırlanması	9
Şekil 2.3. Değişken devirli ultrasonik karıştırıcı da ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karışımların hazırlanması	10
Şekil 2.4. KD2 PRO ısı iletkenlik ölçüm cihazı	11
Şekil 2.5. DSC analizinin yapılması	13
Şekil 2.6. Prototip testlerinde kullanılan multimetre	14
Şekil 2.7. 7708'in bağlantı portları ve iç görünüşü	15
Şekil 2.8.T tipi 0.21 mm Isıl Çift.....	16
Şekil 2.9. Omega FGS serisi ısıtıcı bant ve CN2110 sıcaklık kontrolörü	17
Şekil 2.10. Dış kabuğun ve kapağın teknik çizimi (mm)	18
Şekil 2.11. Isıl pil katı modeli	19
Şekil 2.12. Farklı boyutlardaki dış kabuk malzemeleri (teflon)	20
Şekil 2.13.a) MTI hidrolik pres b) Specac pelet kalıbı.....	21
Şekil 2.14. a)Hazırlanan peletler, b)Akım kollektörü, c) Anot peleti, d) Elektrolit peleti, e) Katot peleti, f) Oluşturulan Isıl pil prototipi.....	22
Şekil 2.15. Isıl pil prototipinin ölçüm noktaları	23
Şekil 2.16. Isıl Pil Prototip Ölçümlerinin Alınması İçin Oluşturulan Deney Setinin Blok Diyagramı	23
Şekil 2.17. Deney seti	24
Şekil 2.18. Isıl pil ısıtma tertibatı	25
Şekil 3.1. KSCN saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği	31
Şekil 3.2. C ₁₆ H ₃₆ IN saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği	32
Şekil 3.3. C ₄ H ₁₂ IN saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği	33
Şekil 3.4. C ₁₆ H ₃₆ BrN saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği	34
Şekil 3.5. C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği.....	35
Şekil 3.6. LiCl-KCl ötektiğinin DSC grafiği.....	36
Şekil 3.7. KSCN-C ₁₆ H ₃₆ IN ötektiğinin DSC grafiği	37
Şekil 3.8. KSCN-C ₄ H ₁₂ IN karışımının DSC grafiği	38
Şekil 3.9. KSCN-C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP karışımının DSC grafiği.....	39

Şekil 3.10. $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN$ karışımının DSC grafiği	40
Şekil 3.11. $KSCN-C_4H_{12}IN-SiO_2$ karışımının DSC grafiği.....	41
Şekil 3.12. $KSCN-C_{16}H_{36}F_6NP-SiO_2$ karışımının DSC grafiği	42
Şekil 3.13. $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN-SiO_2$ ötektiğinin DSC grafiği	43
Şekil 3.14. $C_4H_{12}IN-C_{16}H_{36}BrN$ elektrolit karışımı kullanılan ısıl pil prototipi sıcaklık- zaman grafiği	44
Şekil 3.15. $C_4H_{12}IN-C_{16}H_{36}BrN$ elektrolit karışımı kullanılan ısıl pil prototipi gerilim- zaman grafiği	45
Şekil 3.16. $KSCN-C_4H_{12}IN$ elektrolit karışımı kullanılan ısıl pil prototip değerleri.....	46
Şekil 3.17. $KSCN-C_4H_{12}IN-SiO_2$ elektrolit karışımı kullanılan ısıl pil prototip değerleri..	47
Şekil 3.18. $KSCN-C_4H_{12}IN$ ve $KSCN-C_4H_{12}IN-SiO_2$ elektrolitleri kullanılan prototiplerin karşılaştırma grafiği	48
Şekil 3.19. $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN$ elektrolit karışımı kullanılan ısıl pil prototip değerleri ..	49
Şekil 3.20. $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN-SiO_2$ karışımı kullanılan ısıl pil prototip değerleri.....	50
Şekil 3.21. $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN$ ve $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN-SiO_2$ elektrolitleri kullanılan prototiplerin karşılaştırma grafiği	51

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Anot kimyasal malzemelerinin termofiziksel özellikleri	7
Tablo 2.2. Katot kimyasal malzemelerinin termofiziksel özellikleri	7
Tablo 2.3. Elektrolit kimyasal malzemelerinin termofiziksel özellikleri	8
Tablo 2.4. Nano malzemenin termofiziksel özellikleri	8
Tablo 2.5. Elektrolit karışımların kütle oranları.....	10
Tablo 2.6. Kalibrasyon malzemelerinin katalog değerleri	12
Tablo 2.7. KD2 Pro ile yapılan ölçümlerin literatürdeki değerler ile karşılaştırılması	12
Tablo 2.8. Dış kabuk için kullanılan teflon malzemesinin özellikleri.....	20
Tablo 2.9. Prototiplerde kullanılan peletlerin boyutları	22
Tablo 3.1. Anot kimyasal malzemelerinin SH-1 probu ile ölçülen ısı iletkenlik değerleri	27
Tablo 3.2. Elektrolit kimyasal malzemelerinin SH-1 probu ile ölçülen ısı iletkenlik değerleri.....	28
Tablo 3.3. Katot kimyasal malzemelerinin SH-1 probu ile ölçülen ısı iletkenlik değerleri	28
Tablo 3.4. Hazırlanan elektrolit karışımlarının ölçülen ısı iletkenlik değerleri	29
Tablo 3.5. Hazırlanan nano parçacık katkılı elektrolit karışımların ısı iletkenlik değerleri	29
Tablo 3.6. Literatür karşılaştırması	37
Tablo 3.7. DSC analizleri sonucu elde edilen değerler	43

SEMBOLLER LİSTESİ

M	: Molar Kütle (g/mol)
d	: Yoğunluk (g/cm ³)
T_e	: Erime Noktası (°C)
T_m	: Ölçüm sıcaklığı (°C)
T_r	: Referans erime noktası (°C)
k_m	: Ölçülen ısı iletim katsayısı (W/mK)
k_r	: Referans ısı iletim katsayısı (W/mK)
C_v	: Hacimsel özgül ısı (MJm ⁻³ K ⁻¹)
V	: Gerilim (Volt)
W_R	: Holman eşitliği hata oranı
h_r	: Referans erime entalpisi (mJ/mg)
h_m	: Ölçülen erime entalpisi (mJ/mg)

KISALTAMALAR LİSTESİ

LiCl	: Lityum klorür
KCl	: Potasyum klorür
LiBr	: Lityum bromür
KBr	: Potasyum bromür
KI	: Potasyum iyodür
Mg	: Magnezyum
Li₂O	: Lityum oksit
H₃BO₃	: Borik asit
(CH₂CF₂)_n	: Polivinil florür
(CF₂CF₂)_n	: Politetrafloroetilen
FeS₂	: Demir disülfid
KSCN	: Potasyum tiyosiyanat
C₁₆H₃₆IN	: Tetrabutilamonyum iyodür
C₄H₁₂IN	: Tetrametilamonyum iyodür
C₁₆H₃₆BrN	: Tetrabutilamonyum bromit
C₁₆H₃₆F₆NP	: Tetrabutilamonyum heksafluorofosfat
SiO₂	: Silikon dioksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

1. GİRİŞ

Isı enerjisiyle aktive edilmiş piller, elektrolit olarak erimiş tuzları ve çalışma sıcaklıklarına getirmek için bir iç piroteknik ısı kaynağını kullanan pillerdir. İlk olarak Alman bilim adamları tarafından tasarlanmışlardır. II. Dünya savaşından beri güdümlü füzelerde (Tow, Patriot, Sidewinder, Cruise, vb.) , proximity füzelerde, mühimmat cihazlarında, bazı torpido ve güdümlü bombalar da güç kaynağı olarak kullanılmışlardır. Uzay uçuşları için (örneğin Galileo) kritik elektronik paketlere güç sağlamada ve askeri uçaklarda hidrolik sistemler için acil yedek güç sağlamada kullanılmıştır. Ayrıca ısı piller nükleer silahlar için radar ve elektronik bobinlere güç sağlamada kullanılmaktadır. Isıl piller farklı boyutlarda ve dairesel geometri olarak gelişmiş teknolojiye sahip ülkelerde ticari anlamda kullanılmaktadır.

Isıl piller güvenilir, sağlam, güçlü, hava geçirmez, yüksek şoklardan etkilenmez, bozulma sıcaklıkları (-55 ile +75 °C) geniş bir yelpazede, 25 yıl veya üzerinde silah sistemlerinde bozulmadan kalabilen güç kaynaklarıdır. Ana bozulma süreci nem ve oksijenin anot ile reaksiyona girmesiyle oluşur. Bir kez aktif olan ısı piller elektrokimyasal enerji tükenene kadar ya da anot ayırıcılarının ara yüzeyinde katı çökmesi, elektrolit donması olana kadar fonksiyonel olarak çalışırlar. Pil aktif edildikten soğumaya başlayınca kadar yalıtım malzemesinin performansı ısı kaybı oranını belirleyen etkenlerdendir. Isıl piller için en iyi ticari yalıtım malzemeleri Microtherm® ve Min-K®'dır. Bunlar genellikle 30 dakika ya da daha fazla pil ömrü için kullanılan yalıtım malzemeleridir. Yüksek işçilik maliyetinden dolayı piller biraz pahalıdır. Elektrolitlerden en yaygın olarak 352 °C de eriyen LiCl-KCl (Lityum Klorür – Potasyum Klorür) ötektiği kullanılır [1].

Isıl pillerde kupa kapak teknolojisi ve pelet teknolojisi olmak üzere iki teknoloji kullanılmaktadır. Kupa kapak teknolojisinde, her hücre bir metal kapak ile kapatılmış ve hücreler metal şeritlerle birbirine bağlanmıştır. Bu teknolojiye, ısı kaynağı olarak Zr/BaCrO₄ (Zirkonyum/Baryum Kromat) ısı kağıt kullanılmıştır. Pelet teknolojisinde, elektrolitleri bağlama yöntemi uygulanmıştır. Bunun için bir dizi seramik malzeme kullanılmaktadır. Pelet teknolojisinde, ısıl pilde kullanılan piroteknik kaynak uygulanmaktadır. Pelet ısı kaynakları Fe (Demir) ve KClO₄'e (Potasyum Kromat) dayalı olarak geliştirilmiştir[1].

Literatürde, anot, katot ve elektrolit için çeşitli kimsayasal malzemeler ve bu kimyasal malzemelerin karışımından elde edilen ötektik kimyasal malzemeler kullanılmıştır. Bu çalışmaların birçoğunun amacı, ısı piller için en uygun bileşenlerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmalardan bazıları ise aşağıda tartışılmıştır.

Guidotti ve Masset çalışmalarında, Ca veya Mg/WO₃, Ca veya Mg/V₂O₅, Ca/CaCrO₄, Li-alaşım / FeS₂, Li veya Li-alaşım/COS₂ kimyasal maddeleri anot, katot ve elektrolit olarak kullanımlarını incelenmişlerdir.[1]

Masset ve Guidotti [2] yaptıkları çalışmada, ısı pillerde kullanılan elektrolitlerin tasarım karakteristiklerine ve önemli özelliklerine genel bir bakış sunmuşlardır. Düşük erime noktasına sahip elektrolitler, güç kaynaklarında ve sondaj gibi düşük çalışma sıcaklığı gerektiren uygulamalarda, olası kullanımı için fiziksel özellikleriyle birlikte verilmiştir. Araştırmacılar lityum halid elektrolitler, alkali halid sistemler, nitrat tabanlı sistemler, kloratlar, perkloratlar, tetrakloraaluminateler ve organik tuzların kullanıldığı sistemlerden de bahsetmişlerdir. Lityum halid tabanlı sistemler, (sodyum halidlere göre) yüksek iyonik iletkenlikleri, düşük buhar basınçları ve düşük erime noktalarından dolayı kullanılmaktadırlar. Alkali halid sistemler, düşük erime noktalarından dolayı sondaj uygulamaları için güç kaynağı olarak kullanılmıştır. Nitrat tabanlı sistemler en iyi halid sistemlerden daha düşük erime noktasına sahip oldukları için bunların kullanım potansiyelleri mevcuttur. Erimiş klorat ve perkloratlar, anotla reaksiyona girmeleri sebebiyle erimiş nitratlar gibi tehlikelidirler. Bu sebeple, düşük sıcaklıklardaki ısı pil kullanımı için uygun elektrolitler olarak kabul edilemezler. Tetrakloraaluminateler 200 °C de önemli bir buhar basıncı oluşturdukları için ısı pil uygulamaları için uygun değildirler. Organik tuzlar sınırlı ısı dengeye sahiptir ve hepsi erimiş haldeyken lityum alaşımlarla tepki göstermektedir. Bazı organik tuzların üre karışımları için çok düşük iletkenleri mevcuttur. Erimiş haldeyken tüm organik tuzlar yüksek aktivitedeki anotlarla bazı sıcaklıklarda aynı uyuşmazlıkları göstermektedir. Düşük erime noktasında kullanışlı olan birçok tetraetilamonyum bulunmaktadır. Bunlar düşük sıcaklıktaki ısı piller için potansiyel adaylardır.

Masset ve Guidotti [3,4] yaptıkları çalışmada, ısı pillerde katot malzemesi olarak kullanılan piritleri (FeS₂), oksitleri ve sülfürleri incelemişlerdir. Bu kimyasal maddelerin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini, pillerde deşarj mekanizmalarını ve kendi kendine deşarj olma olaylarını incelemişlerdir.

Guidotti ve Masset [5] daha kapsamlı bir çalışmalarında ısıl pillerde kullanılması için geliştirilen anot malzemelerin tarihsel gelişimini araştırmışlardır. Bu malzemelerin kimyasal yapıları (faz) ve elektro-kimyasal özellikleri (deşarj mekanizmaları), genel termodinamik özellikleri birlikte verilmiştir.

Butler vd. [6] yaptıkları çalışmada, yüksek güç uygulamalarında kullanmak için bir ısıl pilin geliştirilmesi üzerine kapsamlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmanın temel amacı daha fazla güç gereksinimi karşılamak için seri veya paralel kombinasyonlar kullanarak, bir ısıl pil ana modülü geliştirmektir. Bu pilde anot olarak lityum, katot olarak kobalt disülfid ve elektrolit olarak lityum tuzu kullanılmıştır. Buna ek olarak, çoklu uygulamalar için yüksek güç ve hızlı tepki pil testleri geliştirmişlerdir.

Zimmerschied ve Gahl [7] çalışmalarında, ısıl pilleri karakterize edebilmek için yüksek güç test modülü geliştirmişlerdir. Isıl pilleri kompakt darbeli güç uygulamaları için cazip hale getiren çok yüksek özgül enerjileri vardır. Lityum-polimer pil ile yaptıkları çalışmada ölçülen özgül değerler belgelenmiş değerlerle uyuma göstermiştir.

Guidotti vd. [8] çalışmalarında, 180 kW gücünde, çalışma ömrü 5 dakika olan bir ısıl pil için tasarım gerçekleştirmişlerdir. Keşif çalışmaları tamamlanan ve 45 kW'lık bir modül yapılarak test edilen ısıl pilin 43 kW'lık güçle 60 sn, 37 kW'lık güçle 300 sn çalıştığını test etmişlerdir. Gücü ilk darbe için 8.97 kW son darbe için 7.7 kW olan modülün ağırlığı 4.792 kg'dır. Kullanılan test için çıkış gücü sınırlıdır. Modül boyu 12 inç ve çapı 4 inçtir. Dört modül 180 kW gücü karşılamak için seri olarak kullanılmıştır.

Fujiwara vd. [9] çalışmalarında, yüksek sıcaklıkta eriyen tuz sistemlerinde elektrolitindeşarj hızını geliştirmek için, LiF-LiBr-LiI, LiF-NaBr-LiI ve LiF-LiCl-LiBr-LiI gibi iyodürler içeren çok bileşenli ergimiş tuz sistemlerinin kullanımı incelenmiştir.

Guidotti vd. [10], petrol ve doğal gaz arama kuyularında sondaj ekipmanına güç sağlamak için bir lityum/tionil klorür teknoloji bir ısıl pili test etmişlerdir. Bu pillerin çalışma sıcaklıkları, 200 °C nin altındadır. Bu nedenle, daha yüksek sıcaklıklarda, piller ve ilgili ekipmanın korunması zaruridir. Sandia Ulusal Laboratuvarı jeotermal ve petrol/gaz sondajlarının güç kaynakları için uygun aktif iyonik sıvı ve katı hal elektrolitlere dayanan alternatif teknolojiler geliştirmişlerdir.

Wells ve Brill [11] yaptıkları çalışmada, ısıl pil performans iyileştirmeleri için artan deşarj kapasitesi, sıkı gerilim regülasyonu, iyi darbe yeteneği için düşük batarya empedansları, çalışma gerilimleri için kısa yükselme süreleri, düşük sıcaklıklarda daha iyi termal özellikleri göz önüne alarak gelişmiş taktik ve stratejik uygulamalar için test pillerinin performans iyileştirmelerini deneysel olarak sunmuşlardır.

Kauffman ve Chagnon [12] çalışmalarında, 1990'da savaş uçakları için elektronik ve acil güç sağlamada kullanılan LiAl/FeS_2 sistemiyle oda sıcaklığında ve 70 Wh/kg enerji yoğunluğuna sahip toplam enerjisi 853 Wh olan bir pil yapmışlardır.

Guibert vd. [13] yaptıkları çalışmada, ısıl piller için yeni bir vanadyum oksit ve karbon türevine dayalı katodik bileşiğini incelemiş ve geliştirmişlerdir. Bu bileşiğin deşarj performanslarının klasik bileşiklerine göre 1 A/cm² daha iyi oluşunu tespit edilmiştir.

Kubota vd. [14] yaptıkları çalışmada, dört çeşit alkali bis amidlerin üçlü faz diyagramlarını (LiFSA-NaFSA-KFSA , LiFSA-NaFSA-CsFSA , LiFSA-KFSA-CsFSA ve NaFSA-KFSA-CsFSA) incelemişlerdir. Tüm üçlü sistemlerin 309-318 K sıcaklığı ile eşit mol bileşim etrafında tek ötektik noktaya sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Masset vd. [15], ısıl pillerin de yüksek sıcaklık elektrik jeneratörleri gibi ergimiş tuz elektrolitlerinin, bir bağlayıcı madde ile (MgO gibi) korunması gerektiğini belirtmişlerdir. Bağlayıcı olarak kullanılacak magnezyum oksit'in miktarı için hacim oranının ağırlık oranından daha doğru bir parametre olduğuna dikkat çekmişlerdir. Ayrıca teknik ölçülere dayanan magnezyum hacim oranı (27-30 vol.%) aralığında tanımlanmıştır.

Masset vd. [16], endüstriyel koşullarda tek tuzların ve elektrolitin nem alımını incelemişler. Nem alma hızı v ($\text{g.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) kuru havaya sahip atmosfer ile tuzun açık alana temasına göre ölçülmüştür. Potasyum bazlı tuzlarda nem alımının çok düşük olduğuna dikkat çekmişler. LiF ve LiCl tuzların da benzer şekilde davrandığı görülmüştür. Magnezyum oksitin nem alımında 200 saat sonra bir sınıra ulaşıldığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında tek tuz, tuz karışımları ve ısıl pil elektrolitlerde kullanılan Mg 'un nem alımı ile ilgili verilerini rapor halinde sunmuşlardır.

Bailey vd. [17], ısıl enerji depolama ve salıverme döngülerindeki sistem gereksinimlerini belirlemişlerdir. Detaylı geometrisi olmayan, faz değiştiren malzemenin kalınlığı için birkaç defa eridiği tahmin edilen basitleştirilmiş tek boyutlu ısı transfer modeli bu süreçte kullanılmıştır. Modelin doğruluğunu belirlemek için sayısal akışkanlar dinamiği ve deneysel veriler karşılaştırılmıştır.

Guidotti vd. [18], ısıtılarak aktif (ısıtılarak) piller için katot CoS_2 elektrolit LiCl-LiBr-LiF , pirit FeS_2 ve LiCl-KCl ötektikleri, grafit kağıt yüzeyler üzerine termal püskürtme ile katolit karışımlar hazırlamışlardır. Bu malzemeler daha sonra tek hücreli, 5 hücreli ve 15 hücreli pilde $400-600\text{ }^\circ\text{C}$ arasında bir sıcaklık değerinde test edilmiştir.

Fujiwara vd. [19], yeni bir simülasyon sistemi kullanılarak, sistematik olarak ısıtılarak pillerde elektrolit için kullanılan LiCl-LiBr ve LiF-LiBr ikili sistemlerine dayanan yeni üçlü veya dördü ergimiş tuz sistemlerini geliştirmişlerdir.

Jarvis vd. [20], bir test platformunu ısıtılarak pillerin çalışması için inşa etmişlerdir. Katı azot kullanılan ısıtılarak pillerde, bir süper iletken akım sınırlayıcı sistemi, ısı yutucu ya da taşınabilir soğutma sistemi olarak kullanılmıştır.

Swift [21], ısıtılarak piller için geçerli son teknolojinin genellikle anot ile enerji üretimi için ikili Li/FeS_2 , Li-Si ve ya Li-Al alaşımlarına dayandığını belirtmiştir. Isıtılarak pillerde, kullanılan alaşımların termofiziksel ölçümleri, ısıtılarak modelleme ve simülasyon için gereklidir. Lazer flaş yöntemiyle sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Li-Si ve Li-Al alaşımlarının termal özelliği, ısıtılarak yayılma gücünü ve özgül ısıtılarak belirllemek için kullanmışlardır.

Lewis vd. [22], model geliştirme ve analiz süresini büyük ölçüde azaltarak tek bir sistemde 1B ve 3B modellerinin faydalarını birleştiren ısıtılarak modelleme yönetim sistemi için yaklaşımlar sunan komple bir ısıtılarak modelleme metodolojisini tanıtmışlardır. Bu yaklaşımla soğutucu akışı dengeleme sisteminin performansı üzerinde önemli bir etkisi olan pil takımı için ısıtılarak yönetim sistemini uygulamışlardır.

Miles [23], erimiş olan LiOH-NaOH , LiOH-KOH ve NaOH-KOH gibi hidroksitlerin, alüminyum, gümüş, nikel, paladyum, platin ve diğer elektrotlarla kullanımını araştırmıştır. Erimiş hidroksitler ısıtılarak pil uygulamaları için elektriksel istikrarlarına bakıldığında $250-300\text{ }^\circ\text{C}$ ta temel eriyikler için 2.5 V ve asidik eriyikler için 1.5 V 'tur. Erimiş LiOH-KOH ve NaOH-KOH olarak Li-Fe (LAN) anot ön testleri asidik şartlarda bu eriyiklerin bu anotta istikrarlı olmadığını göstermiştir.

Wells vd. [24], Eagle-Picher Phoenix füzelerinde kullanılmak üzere bir ısıtılarak pil tasarlamış ve geliştirmişlerdir. Bu pilin, EPI de yeterlilik için gerekli tahribatlı ve tahribatsız testlerle sıkı bir matrisle karşılaştığını ve pilin 100 V 'luk bölümünün bir kasıtsız aktivasyonu meydana geldiğinde sistem entegrasyon testlerini geçirdiğini belirtmişlerdir.

Butler vd. [25], minimum ağırlık ve hacim ile uzun ömürlü, çok çıkışlı ısıtılarak pil teknolojisi geliştirmek için çalışmışlardır.

Çalışmalarının hedeflerinden bazıları, en az bir saatlik aktif yaşam, dört farklı voltaj seçeneği ve ömrü sonunda önemli darbe yükleri sürdürme becerisidir.

Awano vd. [26], demir ve kobalt ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$)'tan oluşan sentetik disülfidleri tek hücrede kullanarak katot malzemesi olarak değerlendirmişlerdir. Bazı sentetik malzemeler kullanarak, deşarj eğrisinin düz bir platoda olduğunu belirtmişlerdir. FeS_2 ve $\text{FeS}_2+\text{CoS}_2$ karşılaştırıldığında artan Co atomik oranı ile deşarj zamanının uzadığı görülmüştür.

Masset [27] yaptığı çalışmada, erimiş iyodür tabanlı tuzları incelemiştir. İyodür tabanlı tuzlar düşük erime noktaları sebebiyle ısıl pil performanslarının geliştirilmesi için tasarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar iyodür tabanlı elektrolitlerin ısıl pillere uygun olduğunu göstermiştir.

Masset vd. [28], iyondür tabanlı bir dizi elektrolitlerin ısıl pillerde kullanımı için incelemiştir. Tüm lityum elektrolitleri ve çoklu katyonların iyonik iletkenliğini değerlendirmişlerdir. Isıl pil uygulamaları için kullanılan klasik LiCl-KCl , LiF-LiBr-KBr ve LiF-LiCl-LiBr elektrotlarla kıyaslamışlardır. Ölçümler elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm lityum iyodür tabanlı elektrolitler, dikkat çekici iyonik iletkenlikler göstermiştir ve ısıl pillerde elektrolit olarak kullanılmışlardır.

Masset [29] çalışmasında, $\text{LiCl.H}_2\text{O}$ 'nun dehidrasyonu farklı ısıtma dereceleri için DTA/TG ile iç helyum atmosferinin altında çalışmıştır.

Hillel ve Ein [30] yaptıkları çalışmada, CuV_2O_6 , CuV_2O_7 ve $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ oksitlerinin serisini, yüksek voltajlı lityum pillerde olası katot malzemesi olarak değerlendirmişlerdir. Yapı ve morfolojisini tanımlamışlardır. Oda sıcaklığında 525 °C'lik sıcaklıkta lityum metal alaşımı araştırılmıştır. Oda sıcaklığında vanadatenin bakır bileşimindeki bir artış Lityum metali gibi oluşturulan voltaj platosunun aşamalı negatif değişimini ortadan kaldırmıştır.

Literatür araştırmaları göstermiştir ki; birçok malzemenin karışımı ile farklı malzemeler ve ötektik karışımlar elde edilmiştir. Bu referans çalışmalardan faydanılarak tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler belirlenmiştir.

Bu çalışmanın temel amacı, elektrolit olarak erimiş organik tuzun kullanıldığı bir ısıl pil geliştirmektir. Isıl pillerde elektrolit olarak kullanılan organik tuzların birbirleriyle karışımından elde edilen ötektiklere, nano parçacık eklenerek yeni bir elektrolit malzemesi elde edilecektir. Bu kapsamda belirlenen elektrolit kimyasal malzemelerine nano parçacık katkısı yapılmıştır ve daha iyi termofiziksel özelliklere sahip yeni bir ısıl pil elektrolit kimyasal malzemesi geliştirilmiştir. Geliştirilen elektrolit kimyasal malzemesi, üretilen ısıl pil prototiplerinde kullanılmıştır.

2. MATERYEL ve METOT

Isıl pilde kullanılacak olan kimyasal malzemelerin termofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için birtakım ölçüm cihazları kullanılmıştır. Ayrıca yeni elektrolit malzemesi belirlemek için yapılan karışımları hazırlamada iki farklı karıştırma cihazı kullanılmıştır. Bu sebeple kullanılan cihazlar, ölçüm ve numune hazırlama teknikleri aşağıda ifade edilmiştir.

2.1. Numunelerin hazırlanması

Isıl pil yapımında kullanılacak olan %99 saflığa sahip kimyasal malzemeler Sigma Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Bu kimyasal maddelerin ısıl pil çalışmasına uygunluğunu belirlemek amacıyla, ısıl iletkenliklerinin ölçülmesi ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizlerinin yapılması gerekmektedir. Bu ölçümlerde ve analizlerde kullanmak üzere anot, katot ve elektrolit numuneleri hazırlanmıştır. Numunelerde kullanılan bu kimyasal maddelerin fiziksel özellikleri Tablo 2.1, 2.2 ve 2.3’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Anot kimyasal malzemelerinin termofiziksel özellikleri

Anot Kimyasalları	Molar kütle M (g/mol)	Yoğunluk d (g/cm ³)	Erime Sıcaklığı T _e (°C)	Alınan Miktar (g)
LiCl	42.394 (4)	2.068	605	100
KCl	74.5513	1.984	770	1000
LiBr	86.845 (3)	3.464	552	100
KBr	119.002	2.74	734	100
KI	166.0028	3.123	681	100
Mg	24.31	1.74	650	100

Tablo 2.2. Katot kimyasal malzemelerinin termofiziksel özellikleri

Katot Kimyasalları	Molar kütle M (g/mol)	Yoğunluk d (g/cm ³)	Erime Sıcaklığı T _e (°C)	Alınan Miktar (g)
Li ₂ O	29.88	3.123	1.438	100
H ₃ BO ₃	61.83	1.435	170.9	1000
(CH ₂ CF ₂) _n	-	1.78	165	100
(CF ₂ CF ₂) _n		2	321	50
FeS ₂	119.98	4.7	1193	100

Tablo 2.3. Elektrolit kimyasal malzemelerinin termofiziksel özellikleri

Elektrolit Kimyasalları	Molar kütle M (g/mol)	Yoğunluk d (g/cm ³)	Erime Sıcaklığı T _e (°C)	Alınan Miktar (g)
KSCN	97.181	1.886	173.2	100
C ₁₆ H ₃₆ IN	369.37	-	143	100
C ₄ H ₁₂ IN	201.05	-	>300	100
C ₁₆ H ₃₆ BrN	322.368	-	103	100
C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP	387.427	-	246	25

Isıl piller çalışma prensibine göre elektrolit olarak kullanılan kimyasal malzemelerin erimesi sonucu güç üretirler. Bu sebeple elektrolitin faz değişimi hızı ısıl pilin aktivasyon süresini ve aktif olarak güç ürettiği süre ısıl pilin performansını belirleyen bir unsurdur. Nano parçacık katkısı, elektrolit kimyasal malzemesinin termofiziksel özelliklerini artırmak ve ısıl pilin daha uzun süreli çalışmasını sağlamak amacıyla yapılmıştır. Elektrolit kimyasal malzemesine yapılan nano parçacığın termofiziksel özellikleri Tablo 2.4'te gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Nano malzemenin termofiziksel özellikleri

Nano Malzeme	Molar kütle M (g/mol)	Yoğunluk d (g/cm ³)	Erime Sıcaklığı T _e (°C)	Alınan Miktar (g)
SiO ₂	60.08	2.65	>1600	50

Numunelerin hazırlanmasında Şekil 2.1'de gösterilen Radwag AS220 hassas terazi kullanılmıştır. Hassas terazinin maksimum ölçüm değeri 220 gr ve 10 mg hassasiyettedir. Ayrıca, terazinin ölçüm sırasında dış ortamdan etkilenmesi için haznenin etrafı cam bir kutu ile kapatılmaktadır. Bu sayede daha hassas ölçüm alınması sağlanmaktadır.



Şekil 2.1. Radwag AC220.R2

Hassas terazide miktarlarını ölçtüğümüz saf kimyasal numuneler ısıl iletkenlik ölçümleri ve DSC analizleri için hazırlanan eppendorflara Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Isıl iletkenlik ölçümleri için eppendorfların hazırlanması

Isıl pilin elektrolit kısmında kullanılacak olan ötektik karışımlar ve kütle oranları Tablo 2.5’de belirtilmiştir. Tez kapsamında kullanılan karıştırıcılar Şekil 2.3’de verilmiştir. Elektrolit numuneleri ELMA SONIC S 70 H Değişken Devirli Ultrasonik Karıştırıcıda 4 saat süreyle katı fazda karıştırılmıştır.

Tablo 2.5. Elektrolit karışımların kütle oranları

Hazırlanan Elektrolit Karışımları	Kütle Oranları (%w)
KSCN + C ₁₆ H ₃₆ IN	%50 - % 50
KSCN + C ₄ H ₁₂ IN	%50 - % 50
KSCN + C ₁₆ H ₃₆ BrN	%50 - % 50
KSCN + C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP	%50 - % 50
C ₁₆ H ₃₆ IN + C ₄ H ₁₂ IN	%50 - % 50
C ₁₆ H ₃₆ IN + C ₁₆ H ₃₆ BrN	%50 - % 50
C ₁₆ H ₃₆ IN + C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP	%50 - % 50
C ₄ H ₁₂ IN + C ₁₆ H ₃₆ BrN	%50 - % 50
C ₄ H ₁₂ IN + C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP	%50 - % 50
C ₁₆ H ₃₆ BrN + C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP	%50 - % 50

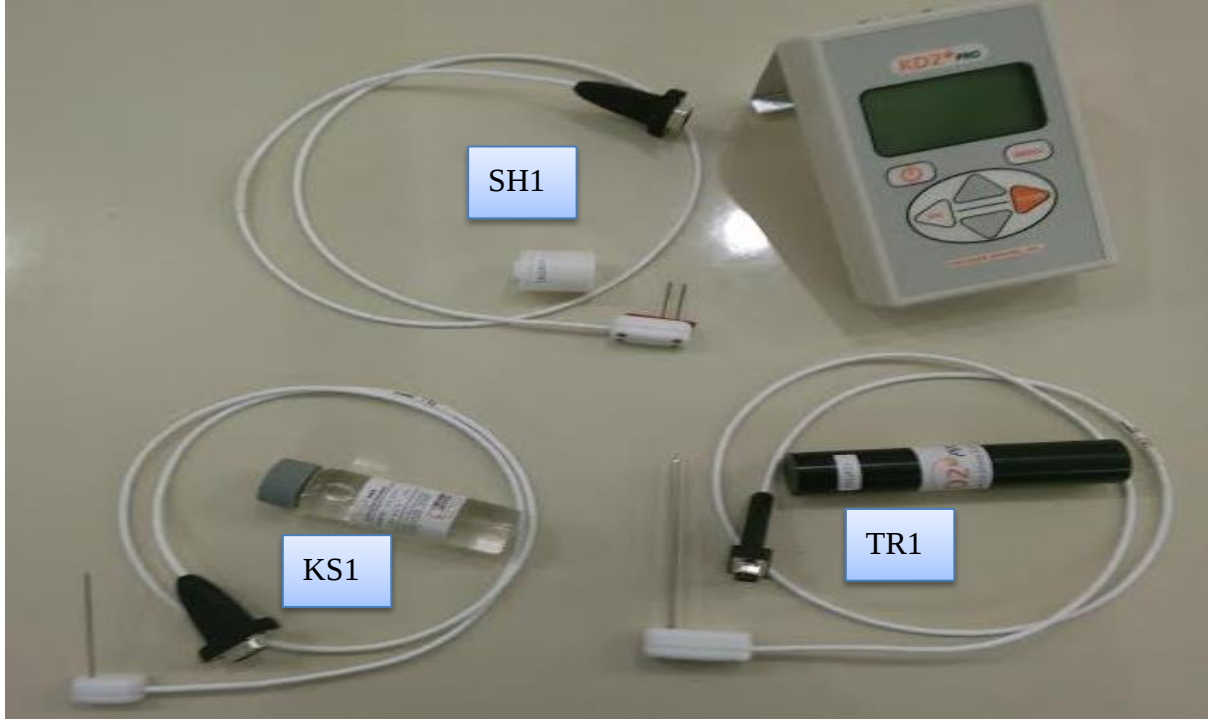


Şekil 2.3. Değişken devirli ultrasonik karıştırıcı da ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karışımların hazırlanması

Isıl pilde kullanılması için ötektik karışımın termal kararlılığa sahip olması gerekir. Bu sebeple ötektik karışımlar hazırlanırken kimyasal maddelerin sıvı fazda karıştırılması gerekmektedir. Bu amaçla WiseStir marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Numuneler bu karıştırıcıda her kimyasal malzemenin kendi erime sıcaklığına göre (100-300 °C) 600 d/dk’da, 2.5 saat karıştırılmıştır.

2.2. Isıl iletkenlik ölçümleri

Isıl pillerde kullanılan anot, katot, elektrolit kimyasal malzemeleri ve ötektik elektrolit karışımlar için ısıl iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ısıl iletkenlik ölçümleri KD2 PRO marka ısıl iletkenlik ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 2.4’te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. KD2 PRO ısıl iletkenlik ölçüm cihazı

KD2 PRO ısıl özelliklerin ölçülmesi için kullanılan bir el cihazıdır. Bu cihaz, bir denetleyici ve ölçülmek istenen ortam içine yerleştirilen sensörlerden oluşmaktadır. Tek iğneli sensörler (TR-1, KS1) ısıl iletkenlik ve öz direnç, çift iğneli olanı (SH-1) ise hacimsel özgül ısı ve ısıl yayılma ölçümlerinde kullanılır. Isıl iletkenlik ölçümlerinden önce cihazın kalibrasyon işlemi yapılmıştır.

KS-1 iğnesi için kullanılan gliserin kabının kapağı iğneye izin veren bir boşluğa sahiptir. Yapılan ölçümün doğruluğu için iğne tam olarak şişenin içine yerleştirilmiştir. İğne dikey olarak kaba yerleştirildikten sonra herhangi bir hava boşluğunu engellemek için ters çevrilmiştir. İğne kabın herhangi bir kenarına temas ettirilmeden ölçüm alınmıştır.

İki delikli beyaz silindir blok, çift iğneli olan SH-1 sensörünün kalibrasyonu için uygundur. Ölçümden önce, silindir bloğa yerleştirilen iğnenin dengeye gelmesi için 15 dk beklenmiştir. Yapılan ölçümün doğruluğu için iğne ve blok izotermal bir ortama yerleştirilmiştir.

TR-1 iğnesinin kalibrasyonu, SH-1 iğnesinin kalibrasyonuna benzer şekilde yapılmıştır. Tek deliğe sahip olan siyah plastik silindir blok tek iğneli TR-1 iğnesinin kalibrasyonu için uygundur. Siyah blok içine TR-1 iğnesi yerleştirdikten sonra ölçümün doğru sonuçlar vermesi için 15 dk beklenmiştir. Katalogda verilen kalibrasyon değerleri ve yapılan ölçümlerin sonuçları Tablo 2.6' da gösterilmiştir.

Tablo 2.6. Kalibrasyon malzemelerinin katalog değerleri				
SH-1	k (W/mK)	C (MJ/m ³ K ¹)	T (°C)	Süre (dk)
Katalog	0.388±10%	1.906±10%	21.97	2
Ölçülen	0.388	1.935	28.32	2

Yapılan ölçümlerin doğruluğunun belirlenebilmesi için literatürde verilen bazı kimyasalların ısııl değerleri ile karşılaştırma yapılmıştır. Bunun için kimyasal malzemeler kullanılmıştır. Yapılan ölçümlerde laurik asit katı fazda ölçüldüğünden dolayı SH-1 iğnesi ile ölçüm alınmıştır. Palmitik asit sıvı fazda ölçüldüğü için KS-1 iğnesi kullanılmıştır. Literatürdeki ısııl iletkenlik değerleri ve ölçümlerden elde edilen değerler, Tablo 2.7'de verilmiştir.

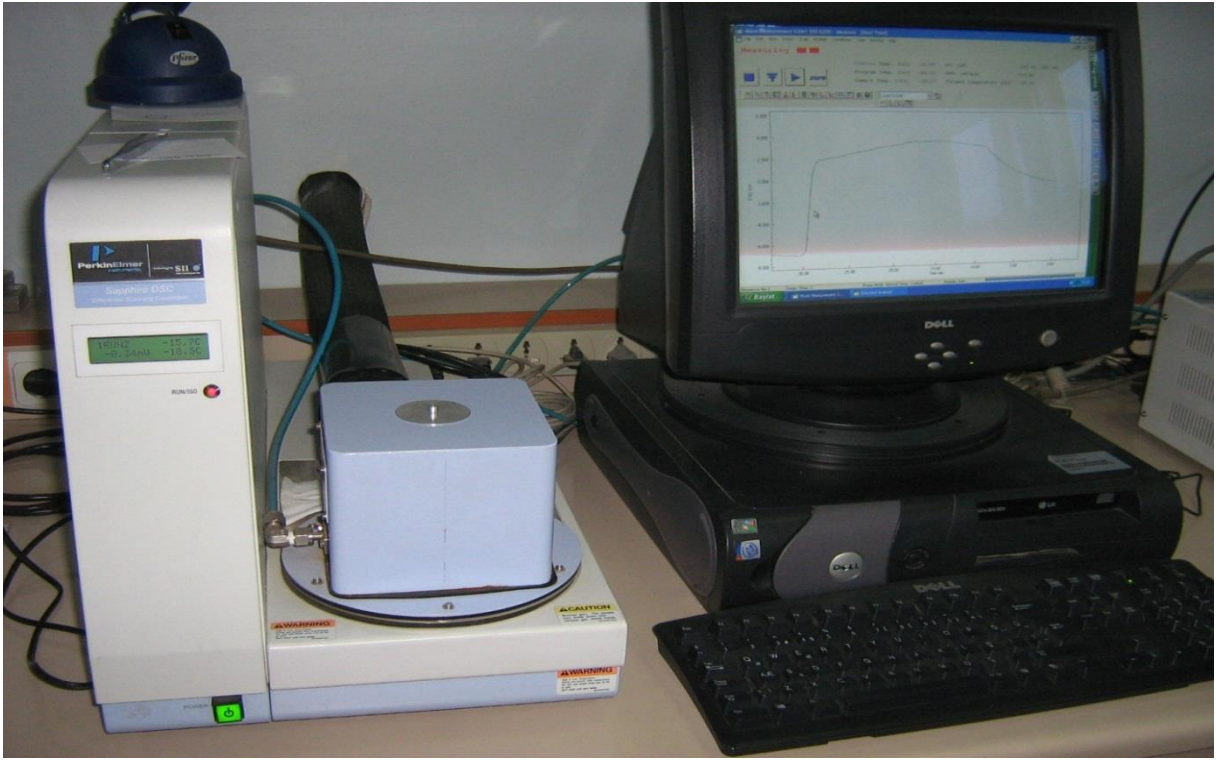
Tablo 2.7. KD2 Pro ile yapılan ölçümlerin literatürdeki değerler ile karşılaştırılması						
Kullanılan kimyasal malzemeler	k _r (W/mK)	k _m (W/mK)	% Fark	T _m (°C)	Kullanılan prob	Ölçüm Süresi (dk)
Laurik asit (katı)	0.38	0.382	0.52	31.20	SH-1	2
Palmitik asit (sıvı)	0.162	0.167	3.08	63.03	KS-1	1

2.3. DSC analizleri

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) nicel enerji değişimlerinde sıcaklıkla kullanılan bir cihazdır. Numune ve referansın sıcaklıklarını eşit tutmak için verilen enerjiyi ölçer. DSC grafiğini alabilmek için maddenin faz değişim sıcaklığı da göz önüne alınarak belli bir sıcaklık programı hazırlanır.

Bu programın tarama hızı 10°C/dk, 20°C/dk vb. şekilde ayarlanabilir. Analiz sonunda alınan grafikte faz değişim sıcaklıkları belirlenir. Bu noktaların eğimi alındıktan sonra, pik yüksekliği belirlenir ve erime entalpisi hesaplanır.

Hazırlanan yeni ikili karışımların erime noktaları, karışımı oluşturan kimyasal malzemelerin erime noktalarının aritmetik ortalaması alınarak tahmini erime sıcaklıklarına göre tarama aralığı belirlenmiştir. Belirlenen tahmini erime sıcaklıkları ile ortamdaki havadan maddelerin etkilenmemesi için 25 ml/dk gaz akış hızı ile cihaza azot gazı verilmiştir. Daha sonra 25 °C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığından belirlenen erime sıcaklıklarına kadar program ayarlanıp ölçümler yapılmıştır.



Şekil 2.5. DSC analizinin yapılması

Çalışma kapsamında yaklaşık 35 farklı numuneden DSC eğrileri alınarak, değerlendirilmiştir. Burada verilenler, proje kapsamında değerlendirilebilecek ölçüde olan DSC eğrileridir. DSC eğrileri sayesinde maddelerin erime noktaları, erime entalpileri gibi birçok özellikleri elde edilebilir.

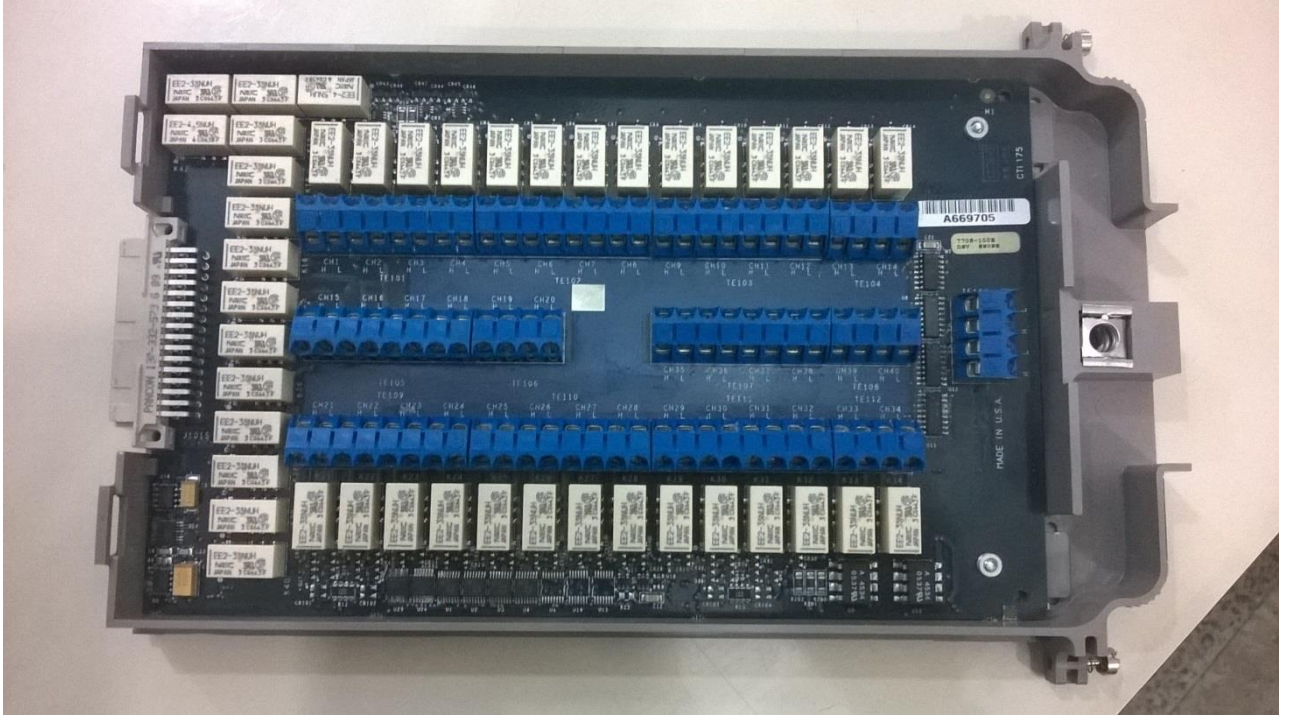
2.4. Prototip test işleminde kullanılan ekipmanlar

Hazırlanan prototiplerin test işlemi sırasında, sabit ısı akısı sağlamak için bir AC potansiyometre kullanılmıştır. Isıtma işlemi için Omega FGS ısıtıcı bant kullanılmıştır.

Test işlemine tabi tutulan prototipe uygun sıcaklık değeri için kullanılan ısıtıcıya uygulanacak gerekli gerilim değeri belirlenmiştir. Bu sayede, prototiplerde kullanılan elektrolit kimyasal malzemelerinin termofiziksel özelliklerine göre istenilen çalışma şartları belirlenmiştir. Prototiplerin test anında sıcaklık ve gerilim değişimlerini belirlemek için Keithley 2701 multimetre ve 40 kanallı multiplexer kullanılmıştır. Test sırasında prototipten ısı çiftler vasıtasıyla elektrolit ve dış kabuk sıcaklık değerleri multimetreye, bilgisayara bağlı multimetre vasıtasıyla excelin ara yüzüne aktarılmıştır. Gerilim değerleri ölçümünde ise bakır kablolar kullanılmıştır. Kullanılan multimetre Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Prototip testlerinde kullanılan multimetre



Şekil 2.7. 7708'in bağlantı portları ve iç görünüşü

Keithley marka multimetre ve 40 kanallı çoklayıcı (multiplexer) çeşitli büyüklüklerin ölçümünü almada sağladığı kolaylıklardan dolayı tercih edilmektedir. Bu nedenle, yeni bir ısıl pil geliştirmede kullanılacak olan farklı pil modellerinin deneylerinde kullanılması uygun görülmüştür. Isıl pillerin güç ölçekleri çalışma sıcaklıklarına göre belirlenmektedir. Yapılan deneylerde sıcaklık ölçümleri multimetre vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir.

Isıl çiftler bir tür sıcaklık sensörüdür. Farklı iki iletken malzemeden oluşur. Seçilen malzemeler ısıl çiftin türünü oluşturur. Isıl çiftler -250 °C'den 2316 °C'ye kadar çeşitli sıcaklıklarda, ölçüm ve kontrol için yaygın kullanılır.

Isıl çiftler, iki farklı metal alaşımın uçlarının kaynaklanması ile elde edilen bir sıcaklık ölçü elemanıdır. Kaynatılan nokta sıcak nokta, açık kalan iki uç soğuk nokta olarak adlandırılır. Isı, sıcak nokta ile soğuk nokta arasındaki sıcaklık farkından oluşur. Sıcaklık farkına orantılı olarak, soğuk nokta uçlarında mV değerlerinde gerilim üretilir. Sıcak nokta ile soğuk nokta sıcaklık dağılımı nasıl olursa olsun üretilen gerilim sıcak ile soğuk nokta arasındaki sıcaklık farkıyla orantılıdır. Isıl çiftler ölçüm alınacak uygulamadaki çalışma sıcaklığına göre seçilirler.

- K-tipi (kromal-alümel) -200 °C'den 1372 °C'ye kadar (0.1 °C hassasiyette)
- J-tipi (demir-konstant) -210 °C'den 1200 °C'ye kadar (0.1 °C hassasiyette)
- T-tipi (bakır-konstant) -250 °C'den 400 °C'ye kadar (0.1 °C hassasiyette)
- E-tipi (kromal-konstant) -250 °C'den 1000 °C'ye kadar (0.1 °C hassasiyette)

Tez çalışması orta güç ölçekli ısıl piller olduğu için çalışma sıcaklığı 150-350 °C olacağından T tipi ısıl çift seçilmiştir. Seçilen bu ısıl çift, Şekil 2.8'de gösterilmiştir. ısıl çiftler kullanım yerlerine göre çeşitli uzunluklarda ve kalınlıklarda üretilmektedir.



Şekil 2.8.T tipi 0.21 mm ısıl Çift

Isıl pil hücreleri her biri akım kolektörlerinin arasında anot, elektrolit, katot peletlerinden oluşmaktadır. Isıl piller içerisinde depoladığı gizli enerjiyi açığa çıkarmak için bir iç piroteknik malzeme kullanmaktadır. Bu piroteknik malzeme, dışarıdan bir ateşleyici vasıtasıyla ateşlenir ve ısı açığa çıkarmaya başlar. Açığa çıkan ısı enerjisi sayesinde elektrolit erir ve kutuplar arası iyon farkı oluşturarak gerilim üretmeye başlar. Ancak bu iç piroteknik malzemeden üretilen ısı enerjisi kontrollü olmadığından bu aşamada ısıl pil deneylerinde dışarıdan bir ısıtma tertibatı ile ısıtma yapılmıştır. Tercih edilen bu ısıtma şeklinin amacı, elektrolit kimyasalının kontrollü bir sıcaklık artışı ile faz değiştirmesini, deneyin ve ölçümlerin daha güvenilir olmasını sağlamaktır. Isıtma işleminde kullanılan OMEGA FGS ısıtıcı Şekil 2.9'da gösterilmiştir.

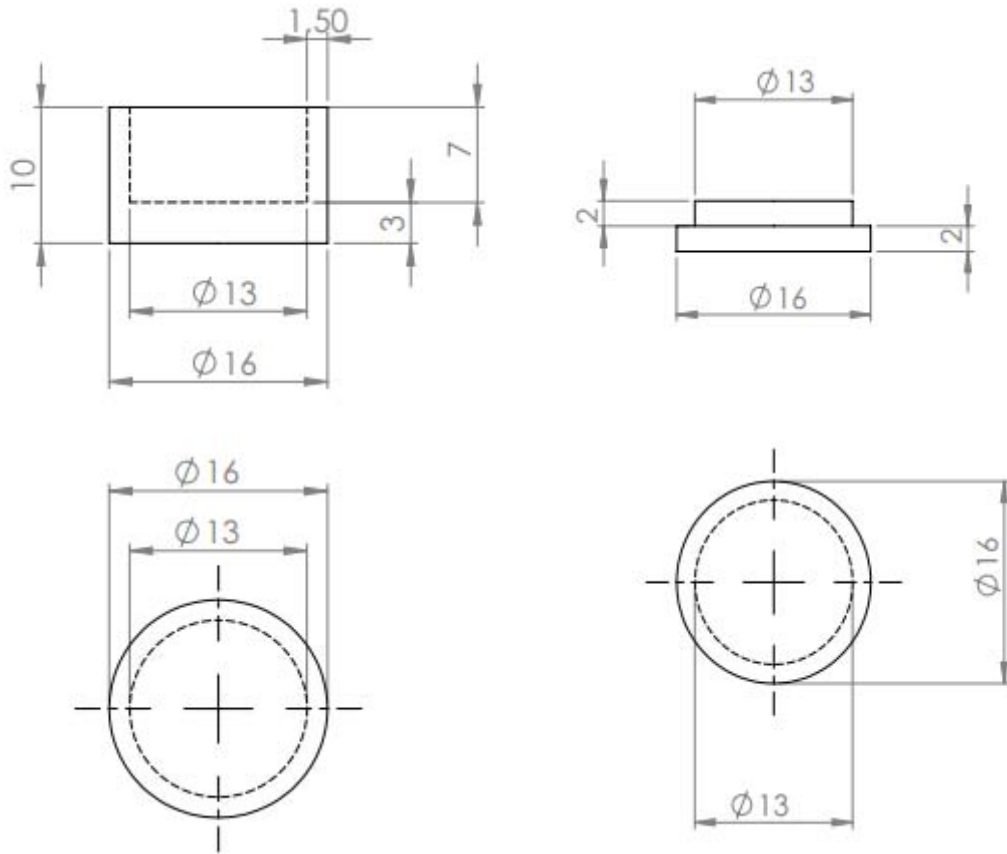


Şekil 2.9. Omega FGS serisi ısıtıcı bant ve CN2110 sıcaklık kontrolörü

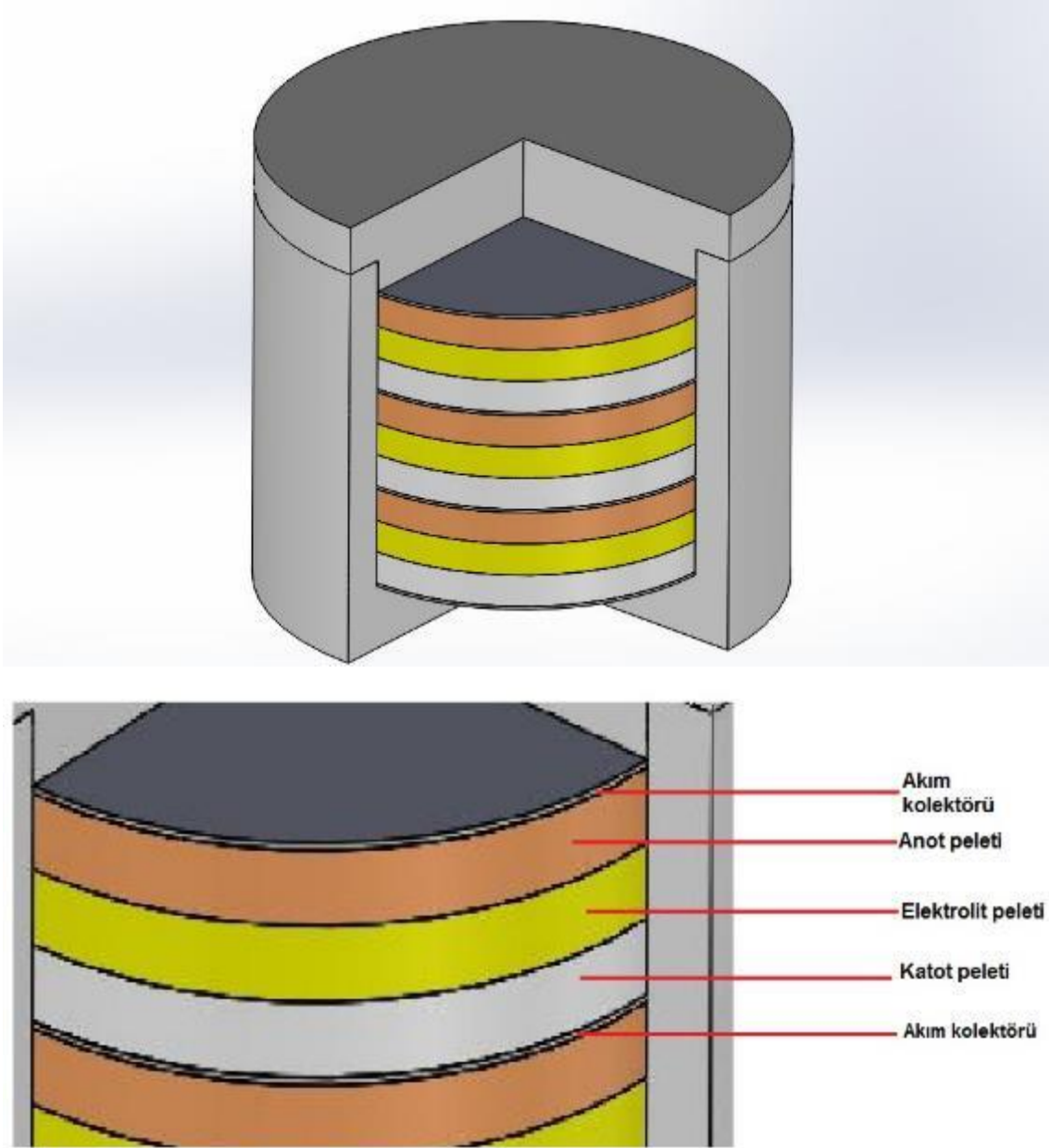
Isıtıcı bantların sıcaklığının kontrol edilmesini sağlayan Omega CN2110 sıcaklık kontrolörü, 110 volt giriş gerilimi ile çalışmaktadır. Bu nedenden dolayı ısıtma işlemi yapılırken sıcaklık kontrolör ile birlikte 220-110 V trafo kullanılmıştır. Sıcaklık kontrolör ısıtıcı bandın kutuplarına uygulanan gerilimi arttırarak sıcaklığını yükseltmektedir. Bu amaçla kontrol panelinden belirlenen sıcaklık değeri, referans ısı çiftten gelen sıcaklık değerine göre gerilim uygulamaktadır ve istenilen sıcaklık değerinde tutmaktadır. Üretilen ilk prototipte sıcaklık kontrolör ile ısıtma işlemi yapılırken, diğer prototipilerin test işlemi sırasında sabit ısı akısı sağlamak için bir AC potansiyometre kullanılmıştır. Test işlemine tabi tutulan prototipe uygun sıcaklık değeri için gerekli gerilim değeri belirlenmiştir. Bu sayede, prototiplerde kullanılan elektrolit kimyasal malzemelerinin termofiziksel özelliklerine göre istenilen çalışma şartları belirlenmiştir. Prototiplerin test anında sıcaklık ve gerilim değişimlerini ölçmek için Keithley 2701 multimetre ve 40 kanallı multiplexer kullanılmıştır. Test sırasında prototipten ısı çiftler vasıtasıyla elektrolit ve dış kabuk sıcaklık değerleri multimetreye, bilgisayara bağlı multimetre vasıtasıyla Excel'ine aktarılmıştır. Gerilim değerleri ölçümünde ise bakır kablolar kullanılmıştır.

2.5. Isıl pil prototipinin hazırlanması

Isıl pil prototipinin hazırlanmasında öncelikle pil elemanlarının boyutları belirlenmiştir. Isıl pilin genel ölçüleri ise 3 hücreli bir prototip üretimine göre boyutlandırılmıştır. Daha sonra katı model çizimleri gerçekleştirilmiştir. Bilindiği üzere ısıl pil hücreleri her biri akım kolektörlerinin arasında anot, elektrolit, katot peletlerinden oluşmaktadır. Hücreleri oluşturulan bu elemanların her biri için ayrı ayrı çizimler gerçekleştirilmiştir. Bu elemanların oluşturduğu hücreler silindirik şeklindeki dış kabuk katı modeline montajlanmıştır. Hazırlanan dış kabuğun teknik çizimi ve ölçüleri Şekil 2.10’da verilmiştir. Yapılan bu katı modelin montaj resmi Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



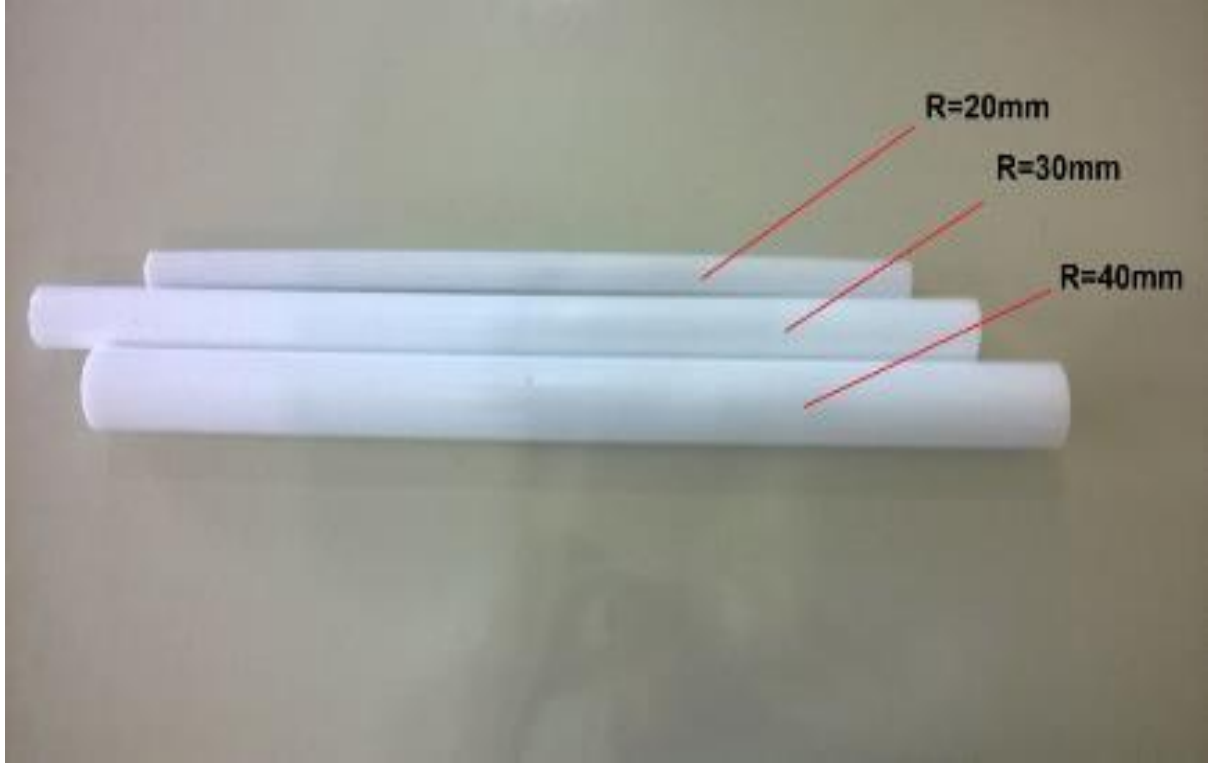
Şekil 2.10. Dış kabuğun ve kapağın teknik çizimi (mm)



Şekil 2.11. Isıl pil katı modeli

CNC torna tezgahında, dış kabuk için üretim programı yazıldı. Isıl pil prototipleri oluşturulurken değişken olarak farklı kimyasal malzemeler kullanılacaktır. Oluşturulacak prototiplerde bir önceki deneyden herhangi bir kalıntının deney sonucunu etkilemesini önlemek amacıyla her yeni prototip için yeni bir kabuk kullanılmıştır. Bu amaçla, kabuk üretiminin pratik ve hızlı olması için CNC torna tezgahı tercih edilmiştir. Dış kabuk için teflon malzemesi seçilmiştir. Isıl pillerin kapasitelerini, pillerin boyutları ve kullanılan malzemelerin özellikleri belirlemektedir.

Bu amaçla farklı boyutlarda ısıl pil prototipleri üretilmesi planlanmıştır. Ancak sadece tek ölçüde üretim yapılmıştır. Teflon malzemesi olarak Şekil 2.12’de gösterilen 20 mm çapındaki silindir kullanılmıştır. Teflon malzemenin özellikleri Tablo 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.12. Farklı boyutlardaki dış kabuk malzemeleri (teflon)

Tablo 2.8. Dış kabuk için kullanılan teflon malzemesinin özellikleri

Yoğunluğu	2.1-2.3 g/cm ³
Kopma mukavemeti	471-350 kg/cm ³
Kopma uzaması	%200-400
Eğilme mukavemeti	50-70 kg/cm ²
Basma mukavemeti	80-120 kg/cm ²
Darbe mukavemeti	13-50 kg/cm ²
Sertlik	D50-68 shore
Sürtünme katsayısı	0.07-0.20
Havadan aldığı nem	0
Sudaki doygunluk	%0.01
Maksimum çalışma sıcaklığı	210-270 °C
Isıl genleşme katsayısı	60-120x10 ⁻⁶
Isıl iletkenlik katsayısı	5.0-6.0x10 ⁻⁴ cal/s.cm.°C

2.6. Peletlerin Hazırlanması

Isıl pil prototipinde kullanılacak olan kimyasal maddeleri pelet şekline getirmek için Mti marka hidrolik pres ve 13 mm Specac marka pelet kalıbı kullanılmıştır. Kullanılan hidrolik pres ve pelet kalıbı Şekil 2.13’de gösterilmiştir.



a)



b)

Şekil 2.13.a) MTI hidrolik pres b) Specac pelet kalıbı

Isıl pil prototipinde kullanılacak olan peletler, 10Mpa(6ton) basınç altında belirlenen kimyasal maddeler sıkıştırılarak elde edilmiştir. Peletler hazırlanmadan önce ilk prototipte kullanılması planlanan kimyasal malzemeler seçilmiştir. Uygulanan presleme işlemi ve elde edilen peletler Şekil 2.14’de gösterilmiştir. Isıl pil prototipi oluşturulurken presle hazırlanan peletler dış kabuk malzemesinin içine anot, elektrolit, katot sırasıyla yerleştirilmiştir. Ayrıca her bir hücrenin başında ve sonunda olmak üzere akım kolektörleri yerleştirilmiştir. Daha sonra her bir hücre için elektrolitlere gelecek şekilde ısıl çiftler bağlanmıştır. Prototiplerde kullanılan pelet malzemeleri ve boyutları Tablo 2.9’da belirtilmiştir.

Tablo 2.9. Prototiplerde kullanılan peletlerin boyutları

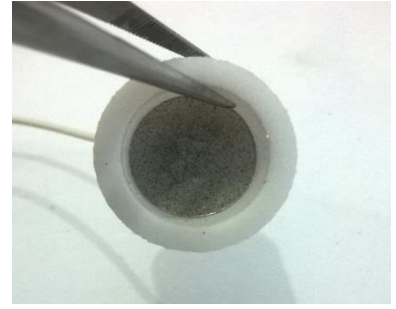
	Anot			Elektrolit			Katot		
	Kullanılan Malzeme	Kalınlık (mm)	Ağırlık (gr)	Kullanılan Malzeme	Kalınlık (mm)	Ağırlık (gr)	Kullanılan Malzeme	Kalınlık (mm)	Ağırlık (gr)
1.Prototip	KCl	1	0.250	$C_4H_{12}IN-C_{16}H_{36}BrN$	0.6	0.150	$(CF_2CF_2)_n$	0.6	0.200
2.Prototip	MgO	1	0.200	KSCN- $C_4H_{12}IN$	0.6	0.150	FeS_2-Li_2O	0.6	0.200
3.Prototip	MgO	1	0.200	KSCN- $C_4H_{12}IN-SiO_2$	0.6	0.150	FeS_2-Li_2O	0.6	0.200
4.Prototip	MgO	1	0.200	$C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN$	0.6	0.160	FeS_2-Li_2O	0.6	0.200
5.Prototip	MgO	1	0.200	$C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN-SiO_2$	0.6	0.160	FeS_2-Li_2O	0.6	0.200



a



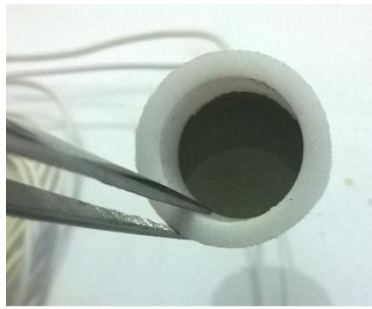
b



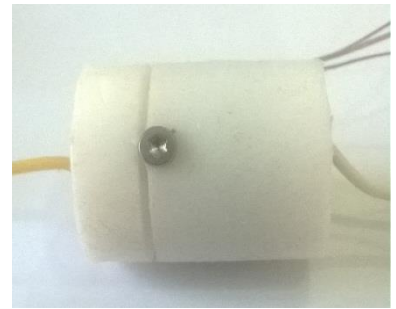
c



d

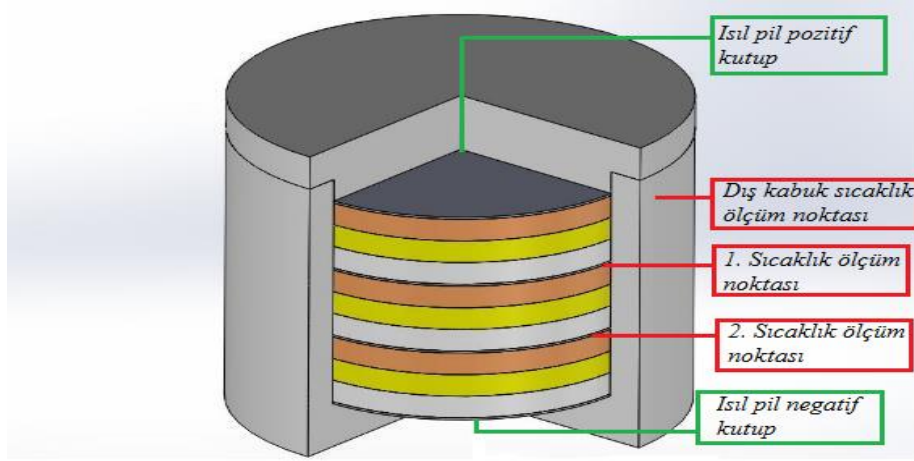


e



f

Şekil 2.14. a) Hazırlanan peletler, b) Akım kollektörü, c) Anot peleti, d) Elektrolit peleti, e) Katot peleti, f) Oluşturulan Isıl pil prototipi

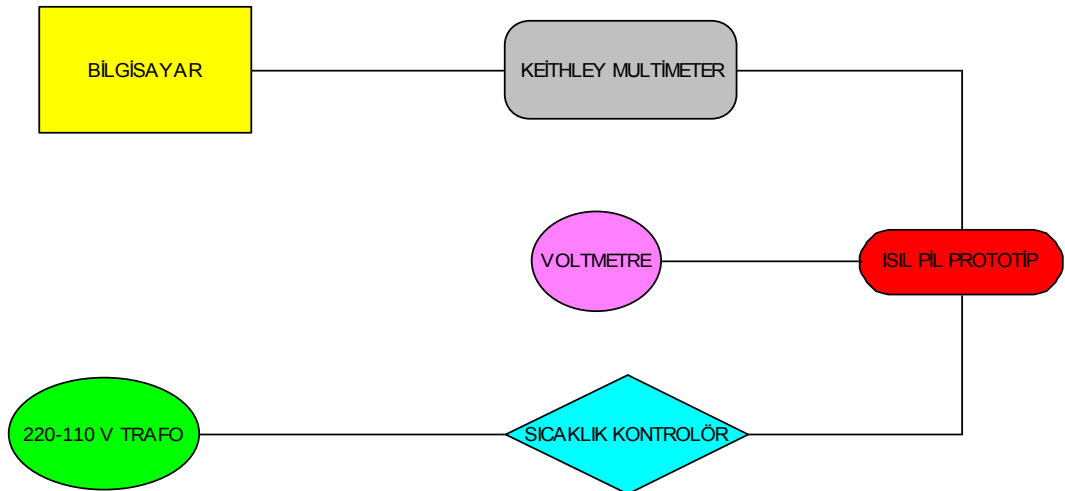


Şekil 2.15. Isıl pil prototipinin ölçüm noktaları

Isıl pillerde anot malzeme negatif kutup, katot malzeme ise pozitif kutuptur. Gerilim ölçümleri alınırken, multimetre bağlantıları pozitif ve negatif kutuplara göre yapılmıştır. Isıl pil prototipinin sıcaklık ölçümleri, elektrolit malzemelerinden ve dış kabuktan olmak üzere 4 noktadan alınmıştır. Prototip üzerindeki ölçüm noktaları Şekil 2.15'te gösterilmiştir.

2.7. Isıl Pil Deneyi

Isıl pil prototipinin çalıştırılması ve ölçümlerinin alınması için deney seti hazırlanmıştır. Bu deney setinin blok diyagramı Şekil 2.16'da gösterilmiştir.

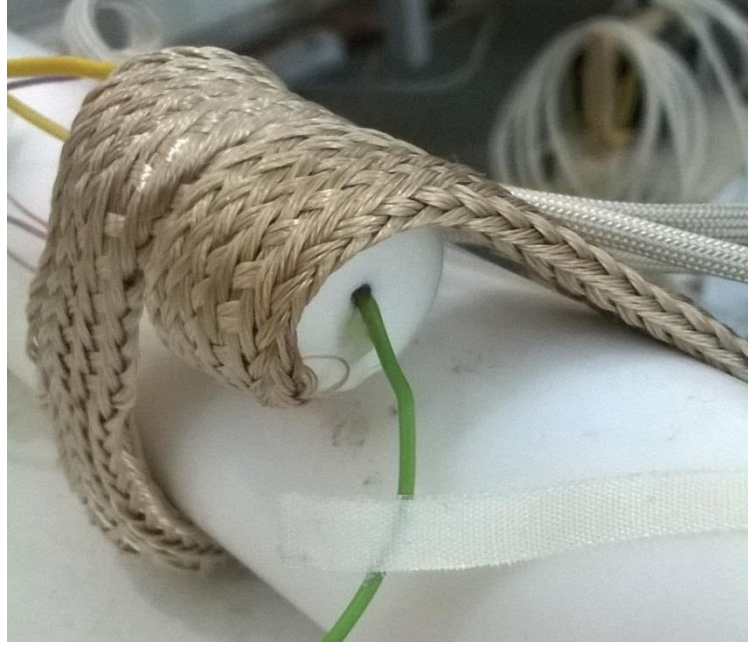


Şekil 2.16. Isıl Pil Prototip Ölçümlerinin Alınması İçin Oluşturulan Deney Setinin Blok Diyagramı

Isıl pil prototipinin ısı dayanım testleri yapılmıştır. Yapılan bu deneyler sonucunda prototipte kullanılan dış kabuk malzemesi olan teflonun orta güç ölçekli ısı pillerin çalışma sıcaklığına ($\approx 300^{\circ}\text{C}$) uygun olduğu ve kullanılan kimyasal malzemelerle herhangi bir sorun teşkil etmediği belirlenmiştir. Isıl pil prototipinin aktifteşmesi için önce bölümlerde belirtilen sıcaklık kontrolör ve ısıtıcı bant ile dışarıdan ısıtma yapılmıştır. Bunun amacı, elektrolitin daha kontrollü bir faz değişimi ile ısıl pilin kutuplarından kontrollü bir güç artışı sağlamaktır. İçten ısıtma tertibatı olan ısıl pillerde bir ateşleyici vasıtasıyla iç ısıtma kaynağı ani ve kontrolsüz bir ısı ortaya çıkarmaktadır. Ölçümlerin daha doğru ve güvenilir olması için dıştan ısıtma tercih edilmiştir. Kurulan deney seti Şekil 2.17’de gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Deney seti



Şekil 2.18. Isıl pil ısıtma tertibatı

Isıl pil prototipi ısıtma tertibatı ile Şekil 2.18’de gösterilmiştir. Her noktasında eşit bir ısıtma sağlayabilmek amacıyla dış kabuğun etrafı tamamen ısıtıcı bant ile sarılmıştır. Şekil 2.18’de görüldüğü gibi ısıtıcı bant ve deney setinin sıcaklığını kontrolü için ayrı bir ısı çift ve pil aktifleştğinde oluşacak gerilimin kontrolü için voltmetre kullanılmıştır. Isıl pil üzerinde üç noktadan ısı çiftler ile sıcaklık kontrollü yapmak için Keithley multimetre ile ölçüm alınmıştır. Sıcaklık artışına bağlı olarak oluşacak gerilimin kontrolü için ısıl pilin kutupları, Keithley 40 kanallı çoklayıcının gerilim ölçümü yapılan kanalına bağlanmıştır.

Bahsedilen bu ölçümlerin bilgisayara aktarılması Microsoft Excel’de çalışan Excelinx ile sağlanmaktadır. Excelinx konfigürasyon menüsünden multimetrenin bağlantı şekli seçilir. Kanal listesinden çoklayıcının kullanılan kanalları aktifleştirilir. Daha sonra aktif hale getirilen her kanal için ölçülecek parametre belirlenir. Kanallardan ilk dördü sıcaklık ölçümü için ve 5. kanal gerilim ölçümü için kullanılmıştır. Excelinx de konfigürasyon yapılacak ölçümlerin kaydı için scan menüsünden veri kayıt ayarları yapılır. Daha sonra ölçüm süresi belirlenir. Ölçümü başlatmak için komut satırından scan seçilir. Deney setinin kurulumu tamamlandıktan sonra Excelinx’den ölçüm başlatılmıştır. Isıl pili aktifleştirmek için sıcaklık kontrolörden sıcaklık ayarı yapılmıştır. Isıl pil prototipinden elde edilen sıcaklık- zaman ve gerilim- zaman grafikleri bulgular bölümünde verilmiştir.

2.8. Belirsizlik Analizi

Yapılan deneyde gerilim ve sıcaklık parametreleri ölçülmüştür. Bu parametrelerin ölçümü için Keithley Multimetre kullanılmıştır. Deneysel çalışmanın belirsizlik analizinde Holman (1) eşitliği kullanılmıştır [2].

$$W_R = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} W_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} W_2 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} W_n \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$W_V = \left[\left(\frac{W_{V_1}}{V_1} \right)^2 + \left(\frac{W_{V_2}}{V_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{W_{V_n}}{V_n} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

Keithley multimetrenin hata oranı (W_V) 0.001'dir. Zaman adımları için ölçülen gerilim değerleri denklemde yerine yazılarak toplam hata oranı $W_R=0.013707$ olarak hesaplanmıştır.

$$W_T = \left[\left(\frac{W_{T_1}}{T_1} \right)^2 + \left(\frac{W_{T_2}}{T_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{W_{T_n}}{T_n} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

Zaman adımları için farklı iki noktadan okunan sıcaklık değerleri, yukarıdaki denklemde yazılarak hesaplanan toplam hata oranları 1. ara elektrolit için $W_{T1}=0.000959$, 2. ara elektrolit için $W_{T2}=0.001028$ olarak bulunmuştur.

3. BULGULAR

Çalışma kapsamında, ısıtıcı pillerde kullanılan elektrolit kimyasal malzemelerinin ısıtıcı özelliklerinin iyileştirilmesi vardır. Bu amaçla, öncelikle kullanılan saf kimyasal malzemelerin termofiziksel özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Önceki bölümde bahsedildiği gibi KD2 Pro ve DSC cihazı kullanılarak saf kimyasal malzemelerin, ikili karışımların ve nano parçacık katkılı ikili karışımların erime noktaları, erime entalpileri ve karışım özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Gerçekleştirilen analizler sonucunda ısıtıcı pil prototipinde kullanılacak malzemeler belirlenmiştir. Belirlenen malzemeler üretilen ısıtıcı pil prototiplerinde kullanılmıştır ve prototipler test edilmiştir. Test edilen prototiplerden elde edilen veriler bu bölümde verilmiştir.

3.1. Isıtıcı pillerde kullanılacak olan kimyasal malzemelerin ısıtıcı iletkenlikleri

Isıtıcı piller her biri bir dizi hücre oluşturan anot, katot, elektrolit ve bir ısıtıcı kütlesinin birleşiminden oluşur. Ötektik organik tuzun kullanıldığı yeni bir ısıtıcı pilin geliştirilmesi için kullanılacak kimyasal malzemelerin ısıtıcı özellikleri incelenmiştir. Bu özellikler ısıtıcı iletkenlik, hacimsel ısı depolama kapasitesi olarak sıralanabilir. Kimyasal malzemelerin ısıtıcı özelliklerini belirlemek için KD2 PRO ısıtıcı iletkenlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Her kimyasal malzemenin ölçümü üç kez tekrarlanmıştır ve ölçülen bu üç değerlerin ortalaması alınmıştır. Ortam şartlarındaki sıcaklık değerlerinde yapılan bu ölçümlerde her ölçümden sonra 10 dk beklenerek cihazın dengeye gelmesi sağlanmıştır. Yapılan her 10 ölçümden sonra ölçümlerin doğru sonuç vermesi için cihazın kalibrasyon işlemi yapılmıştır. Ölçümlerde kullanılan kimyasal malzemeler katı fazdadır. Isıtıcı iletkenlik ölçüm cihazı ile yapılan saf kimyasal malzemelerin ölçüm değerleri Tablo 3.1-3'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Anot kimyasal malzemelerinin SH-1 probu ile ölçülen ısıtıcı iletkenlik değerleri			
Kimyasal formülü	Isı iletim katsayısı	Hacimsel özgül ısı	Ölçüm sıcaklığı
	k (W/mK)	Cv (MJ/m ³ K)	T _m (°C)
LiCl	0.216	1.468	30.96
KCl	0.243	1.027	27.26
LiBr	0.192	1.119	30.74
KBr	0.198	0.756	30.80
KI	0.217	0.692	31.97
Mg	0.108	0.553	29.66

Tablo 3.1’de anot malzemesi olarak kullanılması planlanan saf kimyasal malzemelerin çift iğneli prob ile kullanılan ısı iletkenlik cihazından elde edilen ısı iletim katsayıları verilmiştir.

Saf kimyasal malzemelerin belirlenen ısı iletim katsayıları incelendiğinde, en yüksek değere KCl kimyasal malzemesinin sahip olduğu görülmektedir. Mg kimyasal malzemesinin ise anot kimyasal malzemeleri içinde en düşük ısı iletim katsayısına sahip olduğu belirlenmiştir. Hacimsel ısı depolama kapasitesi incelendiğinde ise en yüksek değere LiCl kimyasal malzemesinin sahip olduğu görülmüştür. Anot kimyasal malzemeleri içerisinde belirlenen C_v değeri en düşük malzeme Mg’dir.

Tablo 3.2. Elektrolit kimyasal malzemelerinin SH-1 probu ile ölçülen ısı iletkenlik değerleri

Kimyasal formülü	Isı iletim katsayısı k (W/mK)	Hacimsel özgül ısı C_v (MJ/m ³ K)	Ölçüm sıcaklığı T_m (°C)
KSCN	0.147	1.054	26.82
C ₁₆ H ₃₆ IN	0.093	1.012	25.84
C ₄ H ₁₂ IN	0.135	1.084	25.84
C ₁₆ H ₃₆ BrN	0.159	0.818	30.03
C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP	0.269	2.970	27.3

Tablo 3.2’de elektrolit malzemesi olarak kullanılması planlanan saf kimyasal malzemelerin belirlenen ısı iletim katsayıları ve hacimsel ısı depolama kapasiteleri verilmiştir.

Bu değerler incelendiğinde, ısı iletim katsayısı en yüksek malzeme C₁₆H₃₆F₆NP’un sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca hacimsel ısı depolama kapasitesi en yüksek olan malzemede C₁₆H₃₆F₆NP’dır. En düşük hacimsel ısı depolama kapasitesine sahip olan malzeme ise C₁₆H₃₆BrN’dir. Isı iletim katsayısı en düşük olan elektrolit malzemesi ise C₁₆H₃₆IN olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.3. Katot kimyasal malzemelerinin SH-1 probu ile ölçülen ısı iletkenlik değerleri

Kimyasal formülü	Isı iletim katsayısı k (W/mK)	Hacimsel özgül ısı C_v (MJ/m ³ K)	Ölçüm sıcaklığı T_m (°C)
Li ₂ O	0.202	1.606	29.04
H ₃ BO ₃	0.221	1.344	27.27
(CH ₂ CF ₂) _x	0.116	1.276	27.73
(CF ₂ CF ₂) _n	0.086	0.943	26.24
FeS ₂	0.097	0.649	27.99

Tablo 3.3’de katot malzemesi olarak kullanılması planlanan saf kimyasal malzemelerin belirlenen ısı iletim katsayıları ve hacimsel ısı depolama kapasiteleri verilmiştir.

SH-1 probu kullanılarak elde edilen bu değerler incelendiğinde, en yüksek ısı iletim katsayısına sahip kimyasal malzeme H_3BO_3 ’dir. Hacimsel ısı depolama kapasitesi katot kimyasal malzemeler içerisinde en yüksek Li_2O kimyasal malzemesidir.

FeS_2 kimyasal malzemesinin ısı iletim katsayısı, katot kimyasal malzemeleri içerisinde en düşük malzemedir. Hacimsel ısı depolama kapasitesi en düşük olarak belirlenen kimyasal malzeme FeS_2 ’dir.

Saf kimyasal malzemelerin ısı iletkenlik ölçümleri alındıktan sonra, kütlece %50 oranında hazırlanan elektrolit karışımlarının KD2 PRO ile ısı iletkenlik ve hacimsel ısı depolama kapasiteleri ölçülmüştür. Alınan sonuçlar Tablo 3.4’ de verilmiştir.

Hazırlanan elektrolit karışımı	Isı iletim katsayısı k (W/mK)	Hacimsel özgül ısı Cv (MJ/m ³ K)	Ölçüm sıcaklığı T _m (°C)
KSCN-C ₄ H ₁₂ IN	0.098	0.702	26.17
KSCN- C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP	0.101	1.118	26.29
C ₁₆ H ₃₆ IN-C ₁₆ H ₃₆ BrN	0.114	0.819	30

İkili karışımların ısı iletim katsayıları incelendiğinde KSCN-C₄H₁₂IN karışımı en düşük değere sahip olduğu görülmüştür. KSCN-C₄H₁₂IN karışımında kullanılan saf malzemelerin ısı iletim katsayılarına göre düşüş göstermiştir. Hacimsel ısı depolama kapasitesi hazırlanan karışımlar içerisinde en düşük değere sahip olan yine KSCN-C₄H₁₂IN ikili karışımdır. Isı iletim katsayısı en yüksek olan karışım ise C₁₆H₃₆IN-C₁₆H₃₆BrN ikili karışımdır. C₁₆H₃₆IN-C₁₆H₃₆BrN karışımının hacimsel ısı depolama kapasitesi ise ikili karışımlar içerisinde en yüksek değere sahiptir.

Elektrolit karışımlarına kütlece %1 oranında SiO₂ eklenerek hazırlanan numunelerin ölçülen değerleri Tablo 3.5’de verilmiştir.

Hazırlanan elektrolit karışımı	Isı iletim katsayısı k (W/mK)	Hacimsel özgül ısı Cv (MJ/m ³ K)	Ölçüm sıcaklığı T _m (°C)
KSCN- C ₄ H ₁₂ IN - SiO ₂	0.182	0.651	24.63
KSCN- C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NP- SiO ₂	0.125	1.375	26.97
C ₁₆ H ₃₆ IN-C ₁₆ H ₃₆ BrN- SiO ₂	0.123	1.351	30.49

Tablo 3.5’de ikili karışımların nano katkısı yapıldıktan sonra belirlenen ısı iletkenlik ve hacimsel ısı depolama kapasiteleri verilmektedir. KSCN-C₄H₁₂IN-SiO₂ karışımının hazırlanan karışımlar içerisinde en iyi ısı iletim katsayısına sahip olduğu görülmektedir.

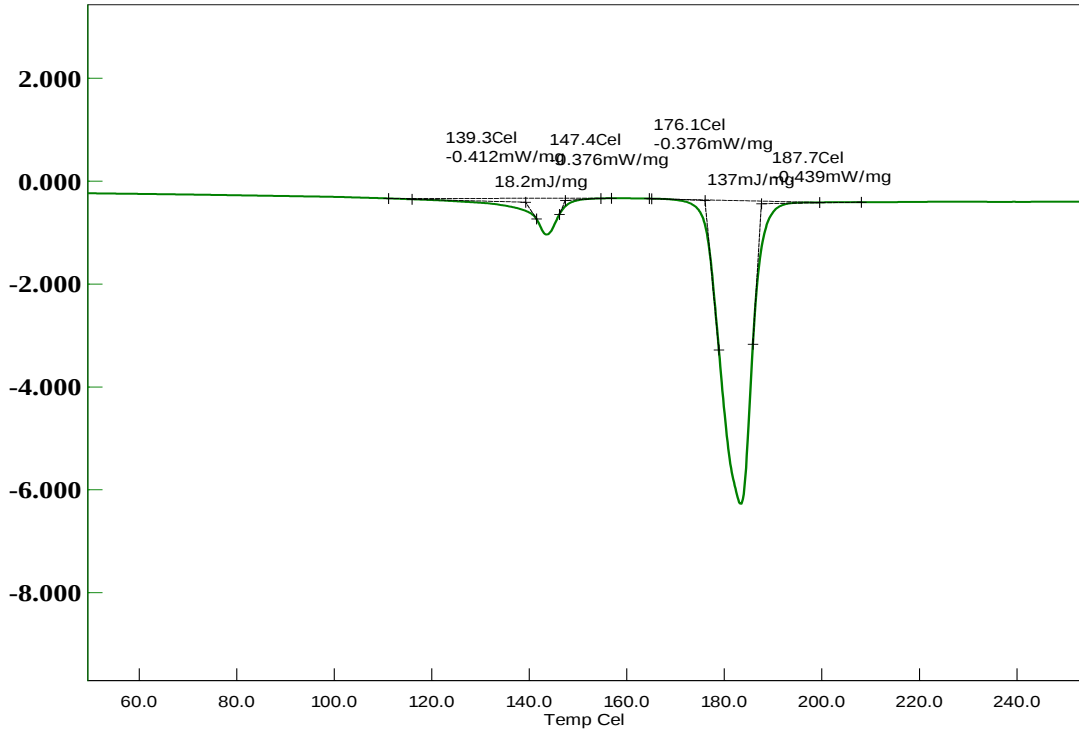
Ayrıca, nano parçacık katkısından sonra ısı transfer özelliğinin yaklaşık iki kat arttığı gözlemlenmiştir. Diğer iki karışımında nano parçacık katkısından sonra ısı iletim katsayıları artmıştır.

KSCN-C₁₆H₃₆F₆NP-SiO₂ karışımının diğer nano parçacık katkılı karışımlar içerisinde en iyi hacimsel ısı depolama kapasitesi değerine sahip olduğu belirlenmiştir. KSCN-C₄H₁₂IN-SiO₂ karışımının ısı iletim katsayısı nano parçacık katkısından sonra arttığı fakat katkısız haline göre hacimsel ısı depolama kapasitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca nano parçacık katkılı karışımlar içerisinde en düşük hacimsel ısı depolama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Yapılan tüm ölçümler sonucunda kütlece %1 nano parçacık katkısının ısı transfer özelliğini arttırdığı açık bir şekilde görülmektedir.

3.2. Saf Elektrolit Kimyasal Malzemelerinin DSC Analizleri

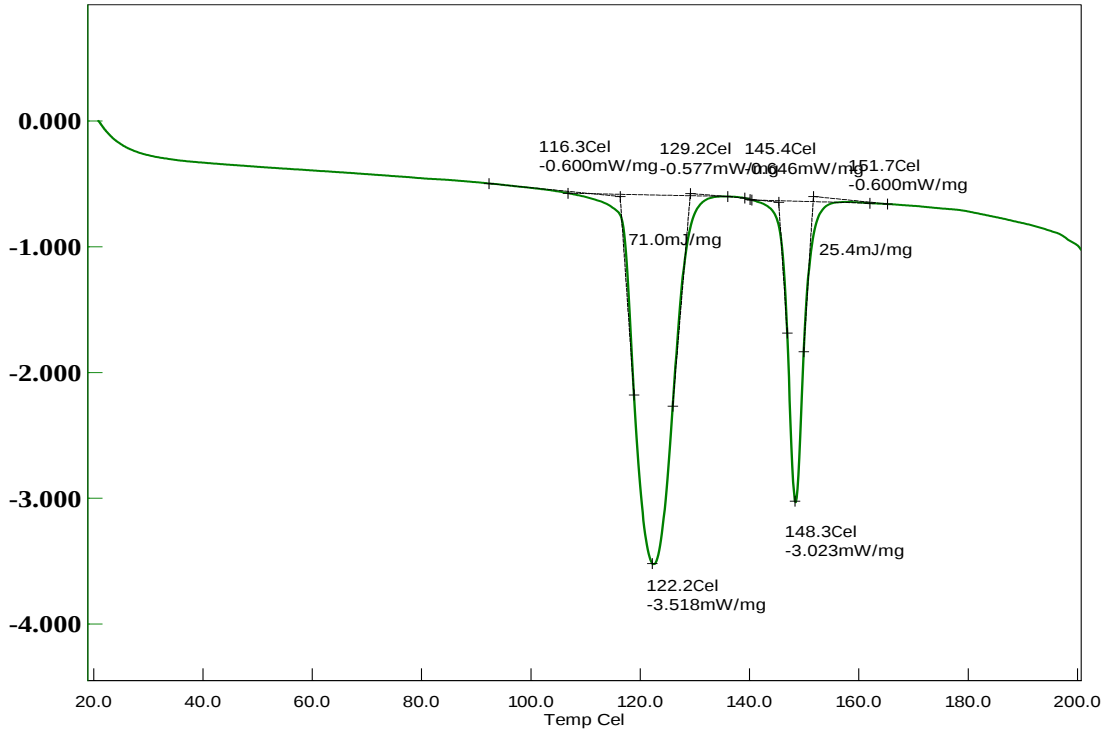
Çalışmanın DSC analizleri kapsamında, ilk olarak saf elektrolit kimyasal malzemelerinin analizleri yapılmıştır. Elde edilen bulgular bu bölümde verilmiştir. KSCN saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. KSCN saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği

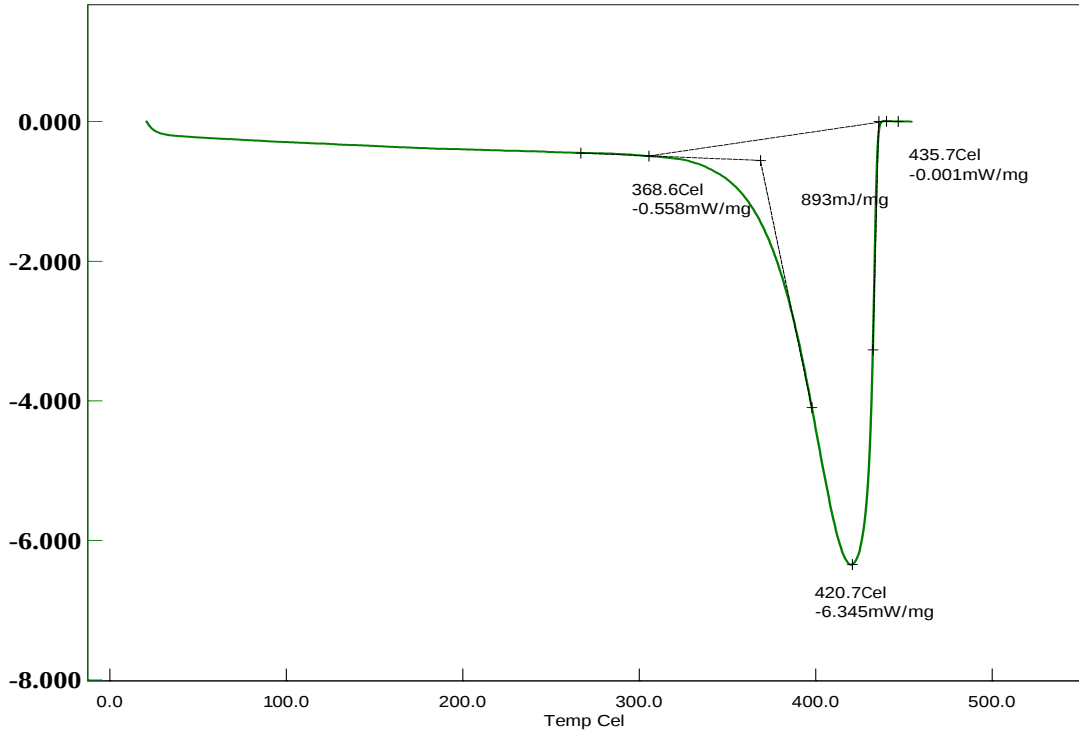
Bu grafikte, iki adet pik görülmüştür. Birinci pik noktası 139.3 °C’de başlayıp 147.4 °C’de tamamlanan eğrinin alanından hesaplanan değer 18.2 mJ/mg’dır. İkinci pik noktası ise 176.1 °C’de başlayıp 187.7 °C’de tamamlanan eğri üzerinde görülmektedir.

KSCN’ nin erime noktası 173 °C olarak literatürde bulunmaktadır. 181 °C’de görülen pik malzemenin erime noktası olarak kabul edilmiştir ve bu erime noktasının üzerinde bulunduğu eğrinin alanından hesaplanan entalpi değeri 137 mJ/mg olarak belirlenmiştir. Bu değer, malzemenin erime entalpisidir.



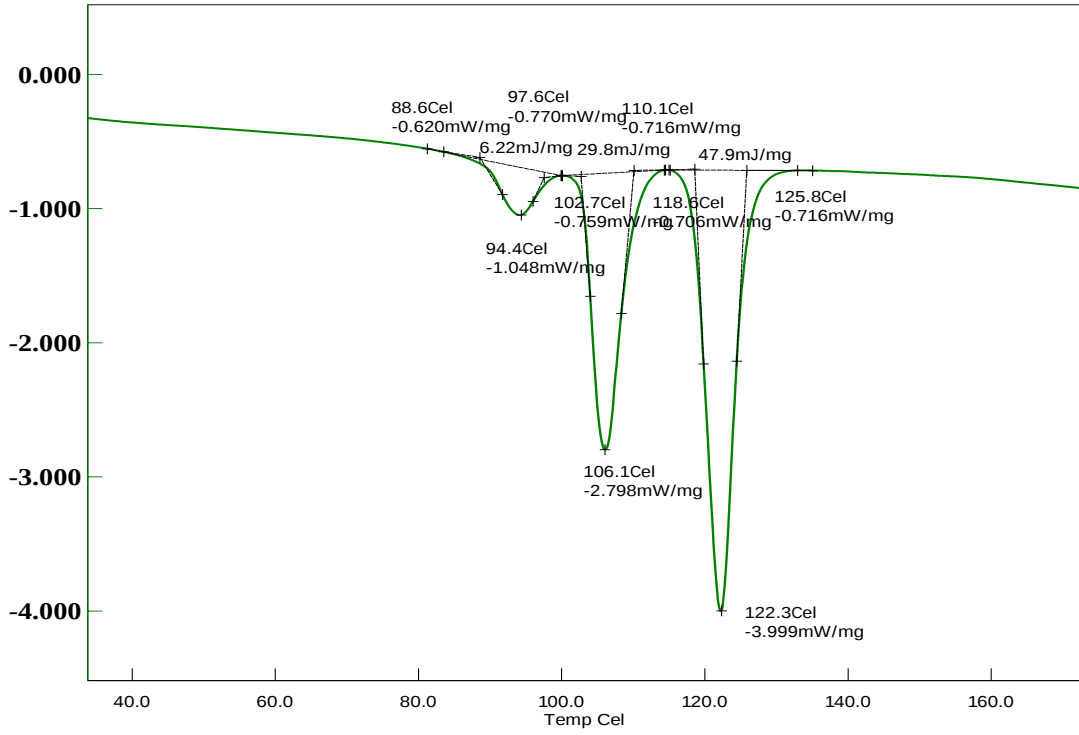
Şekil 3.2. $C_{16}H_{36}IN$ saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği

$C_{16}H_{36}IN$ saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Bu grafikte görülen iki adet pik noktasından ilkinin kimyasal maddenin yapısındaki bir bağın kopmasından dolayı oluştuğu düşünülmektedir. $C_{16}H_{36}IN$ kimyasal malzemesinin literatürdeki erime noktası $143^{\circ}C$ ’dir. İkinci pik noktasındaki değer ise $148.3^{\circ}C$ olarak belirlenmiştir. Belirlenen sıcaklık değeri, numunenin erime noktasıdır ve erime entalpisi 25.4 mJ/mg olarak belirlenmiştir.



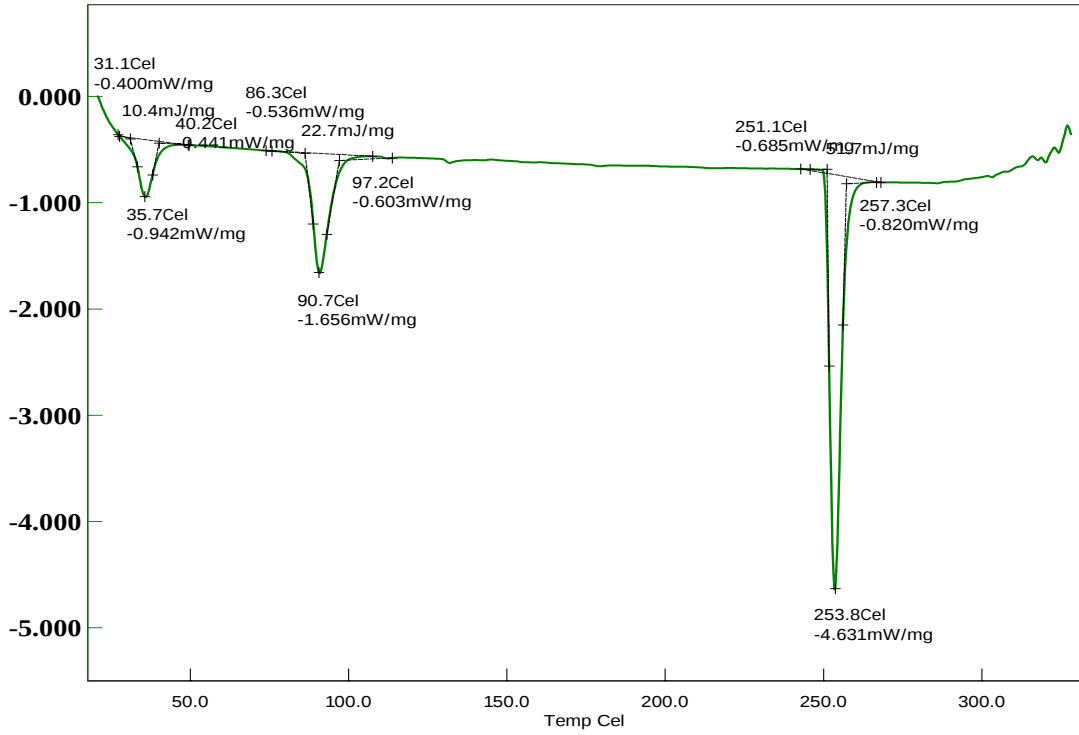
Şekil 3.3. C₄H₁₂IN saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği

C₄H₁₂IN saf kimyasal malzemesinin DSC analizi sonucu elde edilen grafik Şekil 3.3’de verilmiştir. DSC cihazı analizinde kimyasal malzeme 500 °C’ye kadar ısıtılmıştır. Isıtma işlemi 25 °C tarama aralığı belirlenerek yapılmıştır. C₄H₁₂IN’nin DSC grafiğinde 300 °C’ye kadar bir reaksiyon görülmemektedir. Ancak, 368.6 °C numune negatif yönde bir eğri oluşturmaya başlamıştır. Bu eğri 420.7 °C’de pik yapmış pozitif doğrultuda devam etmiştir ve 435.7 °C’ta son bulmuştur. Oluşan bu eğrinin alanından hesaplanan entalpi değeri 893 mJ/mg dır. C₄H₁₂IN malzemesinin literatürdeki erime noktası 300 °C’den büyük olduğundan dolayı elde edilen bu eğri malzemenin faz değişim eğrisi olarak kabul edilebilir. Hesaplanan entalpi değeri de erime entalpisi olarak kabul edilmiştir.



Şekil 3.4. $C_{16}H_{36}BrN$ saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği

$C_{16}H_{36}BrN$ saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği Şekil 3.4’de gösterilmiştir. Bu grafikte farklı sıcaklık değerlerinde üç adet pik görülmüştür. Bu piklerden ilki 94.4 °C’de, ikincisi 106.1 °C’de ve üçüncüsü ise 122.3 °C’de oluşmuştur. $C_{16}H_{36}BrN$ kimyasal malzemesinin DSC grafiği beklendiği gibi bir faz değişim eğrisi elde edilememiştir. Elde edilen grafikten, saf kimyasal malzemenin erime noktasının 103 °C’de olması gerekirken, 106.1 ve 122.3 °C’de oluşan piklerden, ölçümün sağlıklı bir şekilde gerçekleştirilemediği görülmektedir.

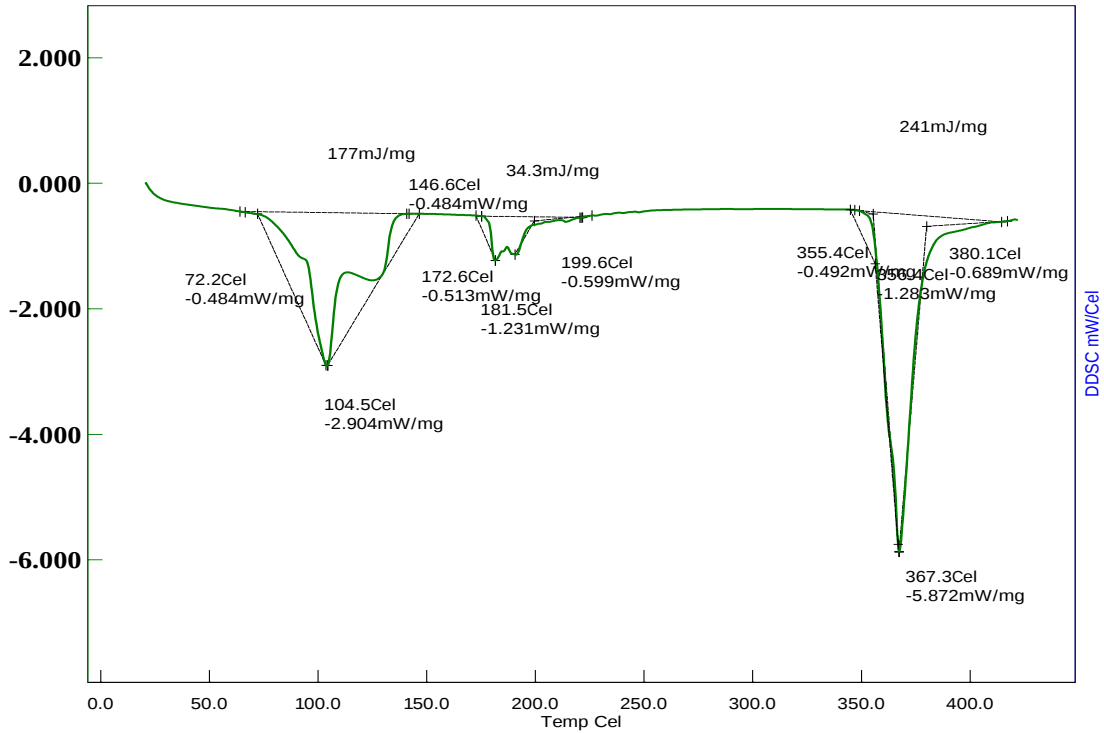


Şekil 3.5. $C_{16}H_{36}F_6NP$ saf kimyasal malzemesinin DSC grafiği

$C_{16}H_{36}F_6NP$ saf kimyasal malzemesinin DSC analizi sonucu elde edilen grafik Şekil 3.5'te verilmiştir. Kimyasal malzemenin analizi için kullanılan numune 350 °C'ye kadar 25 °C/dk tarama hızıyla ısıtılmıştır. Grafikte üç adet pik görülmektedir. Bunlardan ilk ikisi 100 °C'den önce oluşmuştur. Üçüncü pik ise 251.1 °C'de başlayıp 257.3 °C'de bitmiştir. 253.8 °C'deki üçüncü ve son piki oluşturan eğrinin alanından hesaplanan entalpi değeri 51.7 mJ/mg'dır. Malzemenin katalog değerine göre erime noktası 243 °C'dir. Yapılan erime DSC analizine göre bulunan değer 253.8 °C'dir. Katalog değeri ile yapılan ölçüm sonucu elde edilen değer arasında oluşan %4'lük fark, ölçüm yapılan cihazların hassasiyet farklılıklarından kaynaklanmaktadır.

3.3. Elektrolit kimyasal malzemelerinin ikili karışımlarının DSC analizleri

Saf kimyasal malzemelerin DSC analizlerinden sonra materyal metot bölümünde bahsedildiği şekilde hazırlanan ikili karışımların DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Karışım yönteminin ve DSC ölçüm yönteminin doğruluğunu teyit etmek için ilk olarak ısıl pillerde en çok kullanılan LiCl-KCl ötektiğinin DSC analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. LiCl-KCl ötektiğinin DSC grafiği

Literatürde, LiCl ve KCl saf kimyasal malzemelerinin birbirleriyle kütsel olarak $\approx 50\%$ oranında karıştırılarak, DSC analizleri yapılmıştır. Aynı şekilde yapılan karışımın amacı, uygulanan yöntemin ve ölçüm cihazının doğruluğunu kontrol etmektir.

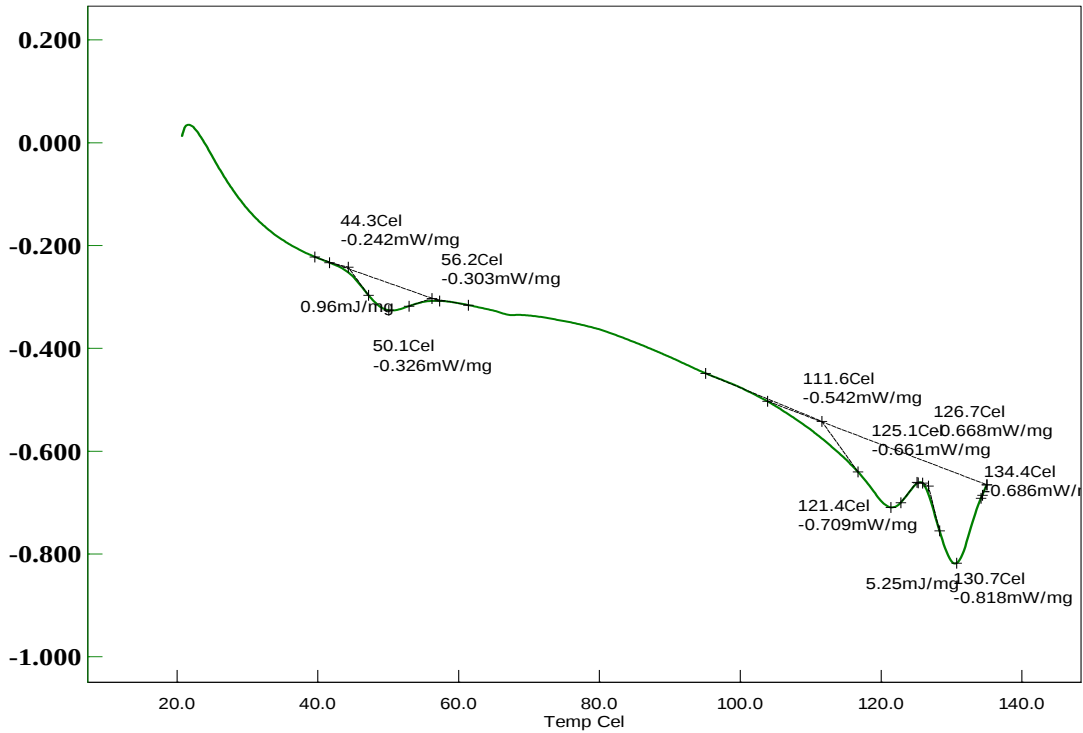
LiCl-KCl karışımının DSC ölçümünden elde edilen eğri Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Bu karışımın DSC grafiğinde üç adet pik görülmektedir. Bu grafiğin sol tarafında bulunan 72.2 °C'de başlayan ve 199.6 °C'de biten pik noktalarının numunedeki hava boşluğundan dolayı oluştuğu düşünülmüştür. DSC grafiğinin sağında kalan eğri ise 355.4 °C'de başlayıp, 380.1 °C'de sonlanmıştır ve 367.3 °C'de pik yaptığı görülmektedir.

Elde edilen eğrinin alanından hesaplanan entalpi değeri 241 mJ/mg'dır. Bu sıcaklık ve entalpi değeri literatürle karşılaştırıldığında, karışım ve ölçüm yönteminin kabul edilebilir olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuç ve literatürdeki benzer çalışmalardan elde edilen sonuçların karşılaştırılması Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6. Literatür karşılaştırması

Kimyasal malzemeler	Literatür erime noktası T_r (°C)	Belirlenen erime noktası T_m (°C)	Literatür entalpi değeri h_r (mJ/mg)	Belirlenen entalpi değeri h_m (mJ/mg)
LiCl	605 [32]	-	26.8[2]	-
KCl	770 [33]	-	20.1 [2]	-
LiCl-KCl	352 [2]	367	244[2]	241

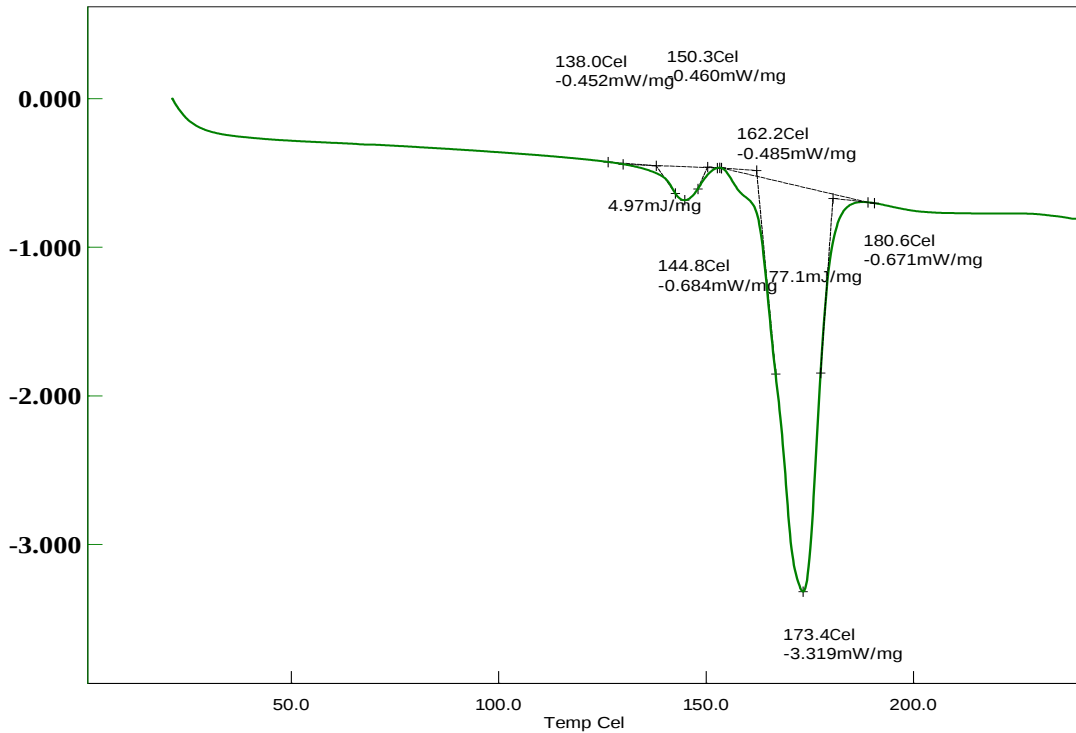
LiCl-KCl ötektiğinin DSC analizinden elde edilen değerlerin literatürdeki değerler ile yakınsaması sonucu karışım yöntemi doğruluğu teyit edilmiştir. Materyal metot bölümündeki karıştırma işlemine göre hazırlanan diğer numunelerin DSC analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. KSCN-C₁₆H₃₆IN ötektiğinin DSC grafiği

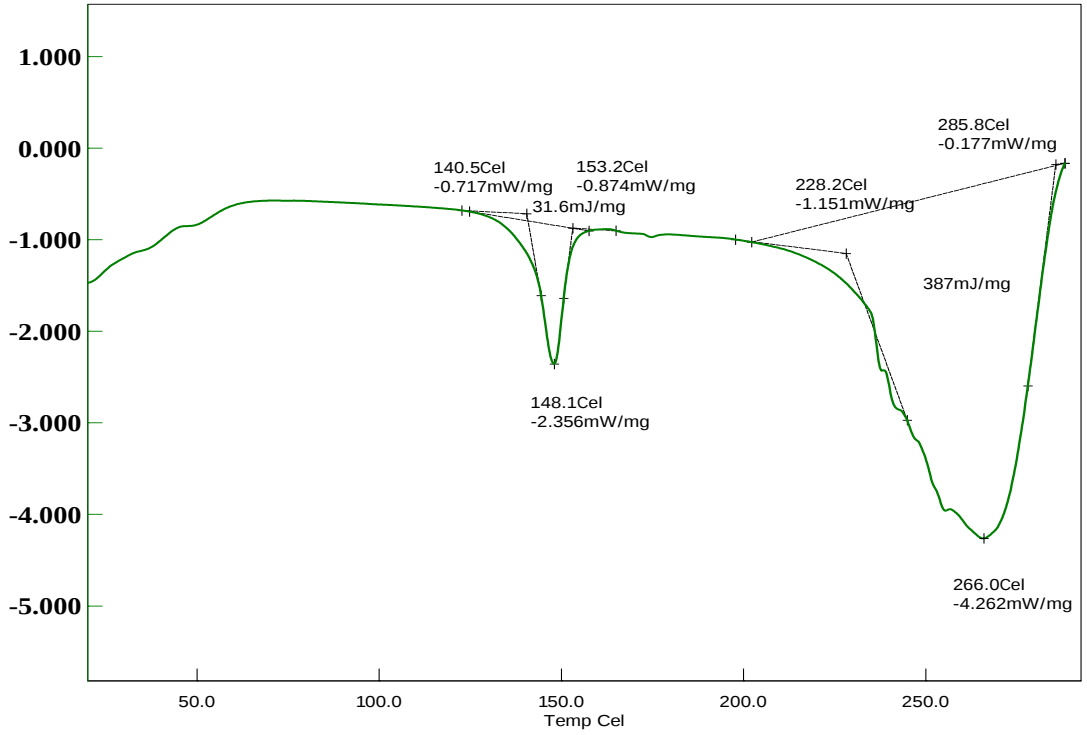
KSCN-C₁₆H₃₆IN karışımının DSC analizinden elde edilen grafik Şekil 3.7'de verilmiştir. Analizde ısıtma işlemi 150 °C'ye kadar 25 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Bu işlem sonucu elde edilen eğride 50.1 °C 121.4 °C ve 130 °C endotermik pikler görülmüştür. Bu piklerin oluşturduğu eğrilerin alanından hesaplanan entalpi değerleri sırasıyla 0.96 mJ/mg, 5.25 mJ/mg'dır. Hazırlanan karışımın DSC analizinden elde edilen eğri istenilen ötektik karışım özelliği göstermemiştir. Yani saf malzemelerde olduğu gibi her noktasında aynı özelliğe sahip olmadığı, eğrinin birkaç noktada birden yakın pikler görülmesinden anlaşılmaktadır. Bu durumda, karışımın kararlı bir yapıda olmadığını göstermektedir.



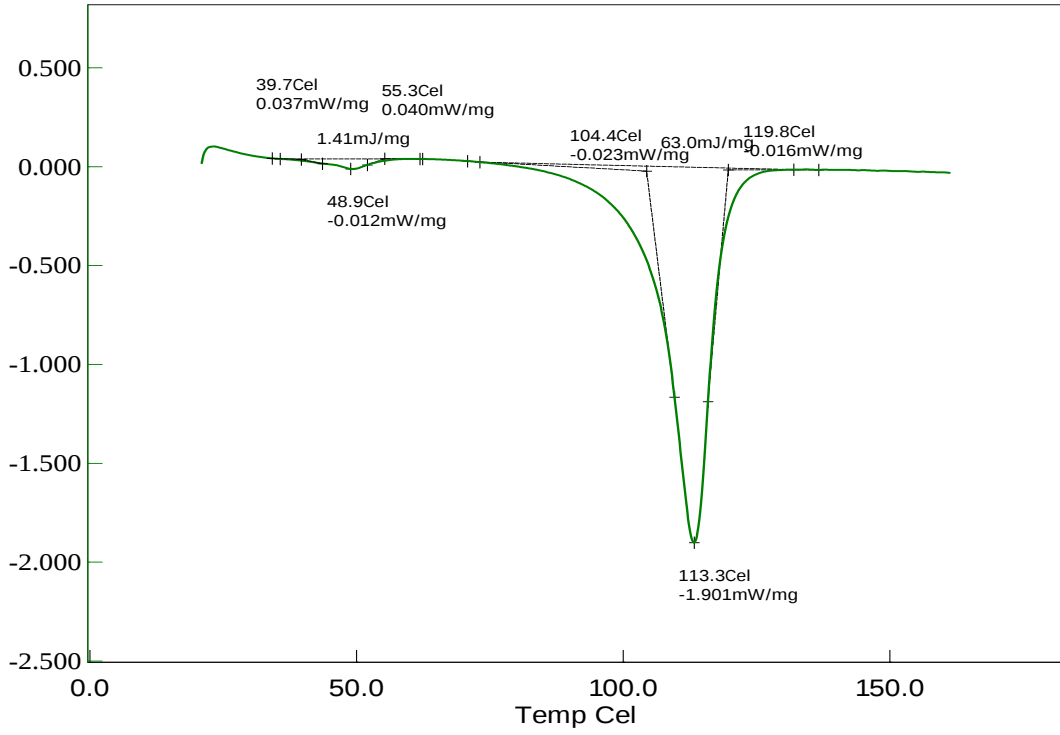
Şekil 3.8. KSCN-C₄H₁₂IN karışımının DSC grafiği

KSCN-C₄H₁₂IN ikili karışımının DSC analizinden elde edilen grafik Şekil 3.8'de verilmiştir. Bu ikili karışımın analizinde ısıtma işlemi 300 °C'ye kadar 25 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu elde edilen eğride erime 162.2 °C'ye başlayan eğri 180.6 °C' de sonlanmıştır. Eğri 173.4 °C'de pik yapmıştır. 173.4 °C'de pik yapan eğriden önce 144.8 °C'de ihmal edilebilecek kadar küçük bir eğri daha oluşmuştur. Karışım analizi istenildiği gibi bir ötektik karışım özelliği sağlandığını göstermiştir. Tez çalışmasının konusu olan orta güç ölçekli pillerin çalışma sıcaklığına uygun bir sıcaklık değerine sahip yeni bir ötektik elektrolit karışımı elde edilmiştir.



Şekil 3.9. KSCN-C₁₆H₃₆F₆NP karışımının DSC grafiği

KSCN-C₁₆H₃₆F₆NP ötektiğinin DSC eğrisinde iki farklı pik görülmektedir. Oluşan ilk pik 140.5 °C’de başlayıp 153.2 °C’de sonlanmıştır. Yapılan bu analizde oluşan bu pikin erime noktasını gösterdiği ve 228 °C’de başlayıp 285.8 °C’de oluşan diğer pikin numunenin yüksek sıcaklık sebebiyle yanmasından kaynaklandığı görülmüştür. Erime noktasının 148.1 °C olduğu, erime entalpisinin 31.6 mJ/mg olduğu bulunmuştur.

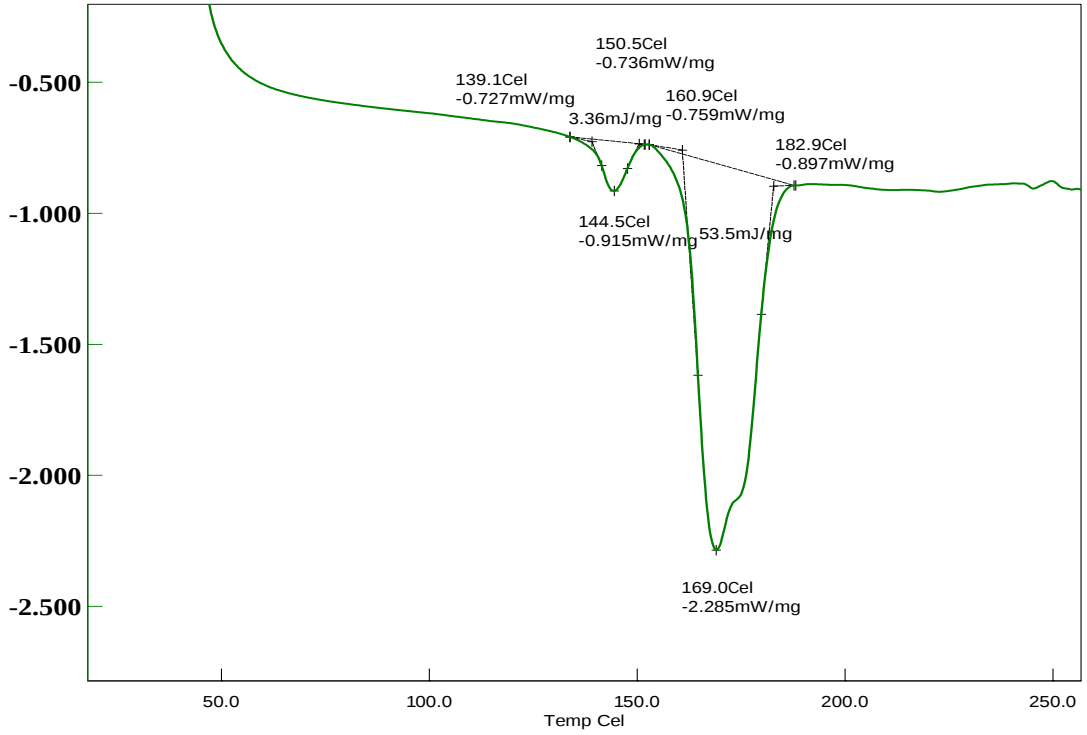


Şekil 3.10. $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN$ karışımının DSC grafiği

$C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN$ karışımının DSC grafiği Şekil 3.10’da gösterilmiştir. Yapılan bu karışımın DSC cihazının tarama aralığı 0-150 °C’ye ayarlanmıştır. Bunun sebebi ise kullanılan kimyasal malzemelerden erime sıcaklığı yüksek olan malzemenin dikkate alınmasından dolayıdır. Karışımın DSC grafiğindeki ilk pikin oluşma sebebinin, numunedeki hava boşluğundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Grafiğin sağ tarafında görülen pik ise karışımın erime noktası kabul edilebilir. Şekil 3.10’da da görüldüğü gibi tarama sıcaklığının sonuna kadar başka bir pik oluşumu görülmemiştir. Erimenin başladığı sıcaklık değeri 104.4 °C ve bittiği sıcaklık değeri ise 119.8 °C’dir. 113.3 °C’ de görülen erime pikine göre hesaplanan entalpi değeri 63 mJ/mg’dır.

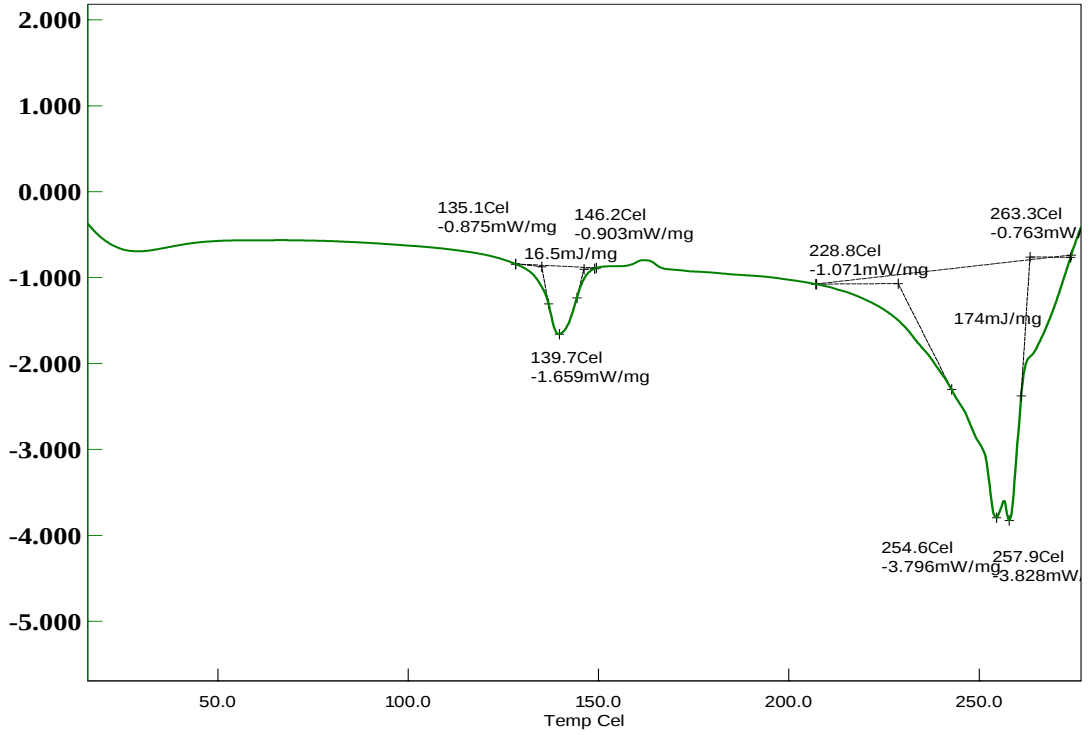
3.4. Nano parçacık katkılı ikili elektrolit karışımlarının DSC analizleri

Bölüm 3.3’te verilen DSC analizleri sonucunda istenilen ötektik özelliği gösteren ikili karışımlara kütlece %1 SiO_2 nano parçacığı eklenmiştir. Hazırlanan nano parçacık katkılı bu karışımların DSC analizlerinden elde edilen grafikler bu bölümde yer almaktadır.



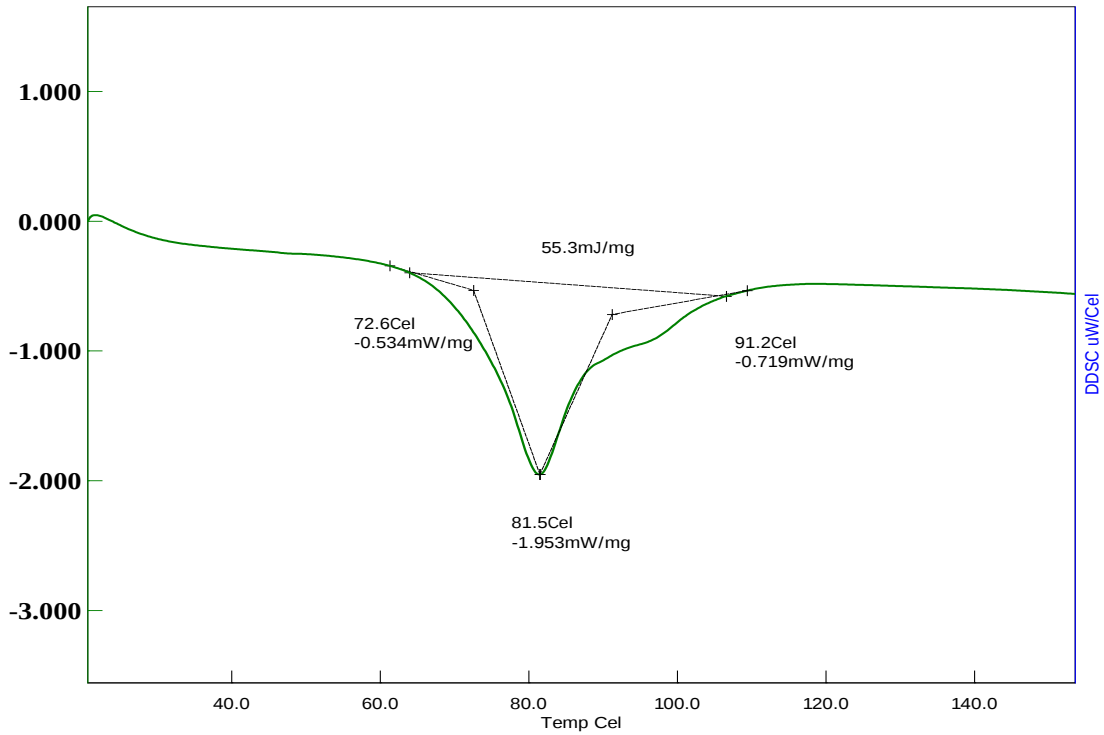
Şekil 3.11. KSCN-C₄H₁₂IN-SiO₂ karışımının DSC grafiği

KSCN-C₄H₁₂IN-SiO₂ karışımında SiO₂ %1 oranında eklenerek DSC analizi yapılmıştır. Yapılan bu analiz Şekil 3.11’de görülmektedir. Yapılan bu analizde nano parçacık katkılı elektrolit karışımı 160.9 °C’de erimeye başlayıp 182.9 °C’de erime sonlanmıştır. Eğriden hesaplanan erime entalpisi 53.5 mJ/mg bulunmuştur. Nano parçacık katkısı yapılmadan önce ötekiğin erime noktası 173.4 °C iken nano parçacık katkısı ile bu değer 169 °C olmuştur. Sonuç olarak erime noktasının 4.2 °C azaldığı görülmüştür.



Şekil 3.12. KSCN-C₁₆H₃₆F₆NP-SiO₂ karışımının DSC grafiği

Şekil 3.12’de KSCN-C₁₆H₃₆F₆NP-SiO₂ karışımının DSC grafiği görülmektedir. Karışıma nano parçacık katkısı eklenmeden önce yapılan analizdeki gibi bu analizde de oluşan ilk pik ötektiğin erimesi sebebiyle kaynaklanmış olup ikinci pik DSC panındaki numunenin yanması sonucu oluşmuştur. Nano parçacık katkısı yapılmadan önce ötektiğin erime noktası 148.1 °C iken nano parçacık katkısı ile bu değer 139.7 °C olmuştur. Erime entalpisinin ise 16.5 mJ/mg olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.13. $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN-SiO_2$ ötektiğinin DSC grafiği

$C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN-SiO_2$ karışımının DSC analizi Şekil 3.13’de gösterilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi, net bir pik elde edilmiştir. Karışım 72.6 °C’de erimeye başlamış ve 91.2 °C’de erime sonlanmıştır. Karışımın erime entalpisi 55.3 mJ/mg olarak bulunmuştur. Nano parçacık katkısı yapılmadan önce ötektiğin erime noktası 113,8 °C iken nano parçacık katkısı ile bu değer 81,5 °C’ye düşürülmüştür.

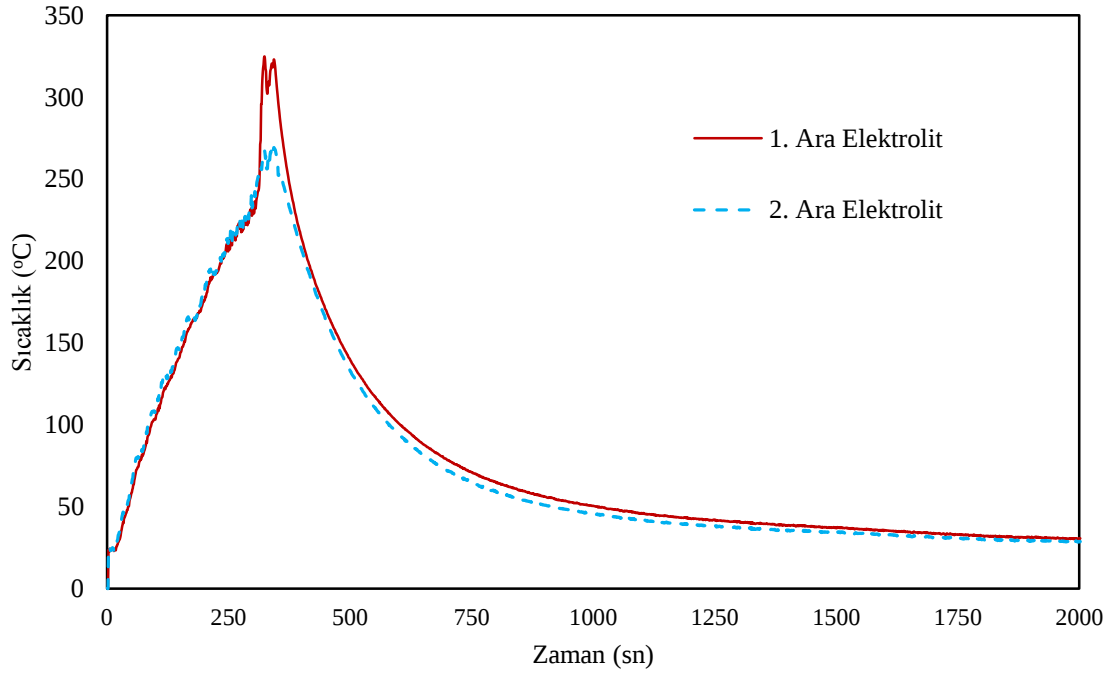
Saf kimyasal malzemelerin, oluşturulan ikili karışımların ve nano parçacık katkılı ikili karışımların DSC analizleri sonucunda elde edilen değerler Tablo 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.7. DSC analizleri sonucu elde edilen değerler

Numuneler	T_m (°C)	h_m (mJ/mg)
KSCN	182	137
$C_{16}H_{36}IN$	148.3	25.4
$C_4H_{12}IN$	420	893
$C_{16}H_{36}BrN$	-	-
$C_{16}H_{36}F_6NP$	253.8	51.7
KSCN- $C_{16}H_{36}IN$	-	-
KSCN- $C_4H_{12}IN$	173.2	77.1
KSCN- $C_{16}H_{36}F_6NP$	148.1	31.6
$C_{16}H_{36}IN- C_{16}H_{36}BrN$	113.3	63
KSCN- $C_4H_{12}IN-SiO_2$	169.0	53.5
KSCN- $C_{16}H_{36}F_6NP-SiO_2$	139.7	16.5
$C_{16}H_{36}IN- C_{16}H_{36}BrN-SiO_2$	81.5	55.3

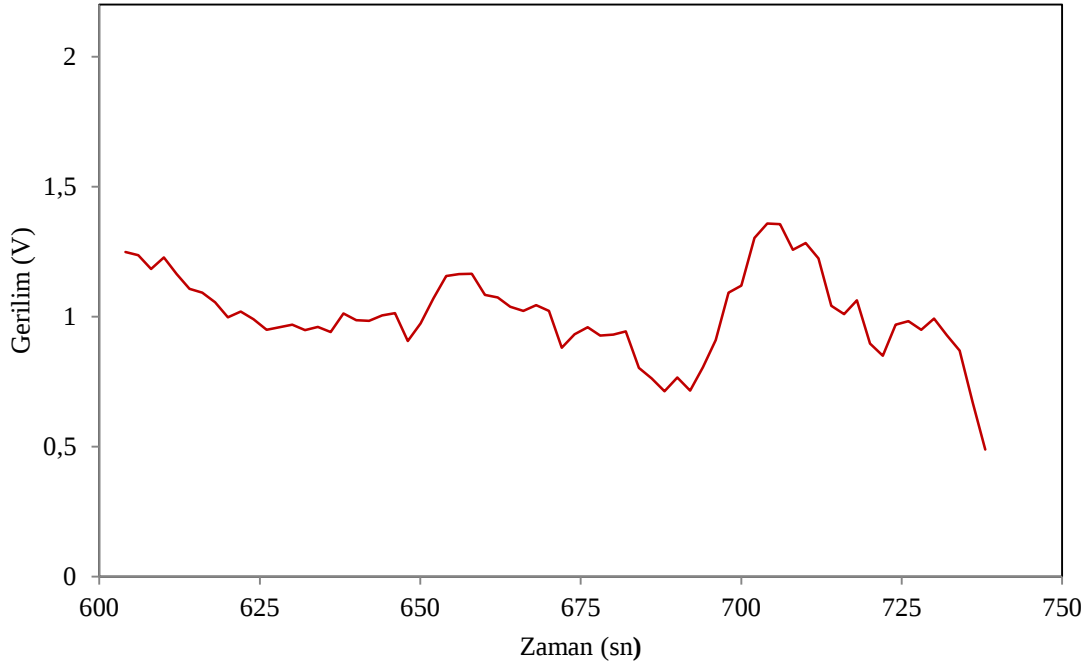
3.5. Prototip Sıcaklık Gerilim Testleri

DSC analizleri ve ısı iletkenlik ölçümleri sonuncunda seçimi yapılan ısı ıl pil bileşenleri kullanarak materyal metot bölümünde bahsedildiği şekilde ısı ıl pil prototipleri üretilmiştir. Üretilen 5 adet prototipin test sonuçları bu bölümde verilmiştir.



Şekil 3.14. $C_4H_{12}IN-C_{16}H_{36}BrN$ elektrolit karışımı kullanılan ısı ıl pil prototipi sıcaklık-zaman grafiğı

Şekil 3.14'de de görüldüğü gibi 400. saniyeye kadar elektrolit ısıtılmıştır. Bu aşamada ulaşılan sıcaklık 300-350°C aralığındadır. Bu sıcaklık değeri, test edilen elektrolit karışımı için ($C_4H_{12}IN-C_{16}H_{36}BrN$) uygun erime sıcaklığıdır. Bu sıcaklığa kadar çıkılarak üç hücreli ısı ıl pilin her bir hücresindeki elektrolitin faz değıştirmesi sağlanmıştır. Bu sıcaklıktan sonra ısıtıcı ünite kapatılarak, oda sıcaklığına kadar kendiliğinden soğuması sağlanmıştır. Birinci ara noktanın sıcaklığı, ikinci ara noktanın sıcaklığına göre çok az da olsa daha yüksektir.



Şekil 3.15. $C_4H_{12}IN-C_{16}H_{36}BrN$ elektrolit karışımı kullanılan ısıl pil prototipi gerilim-zaman grafiği

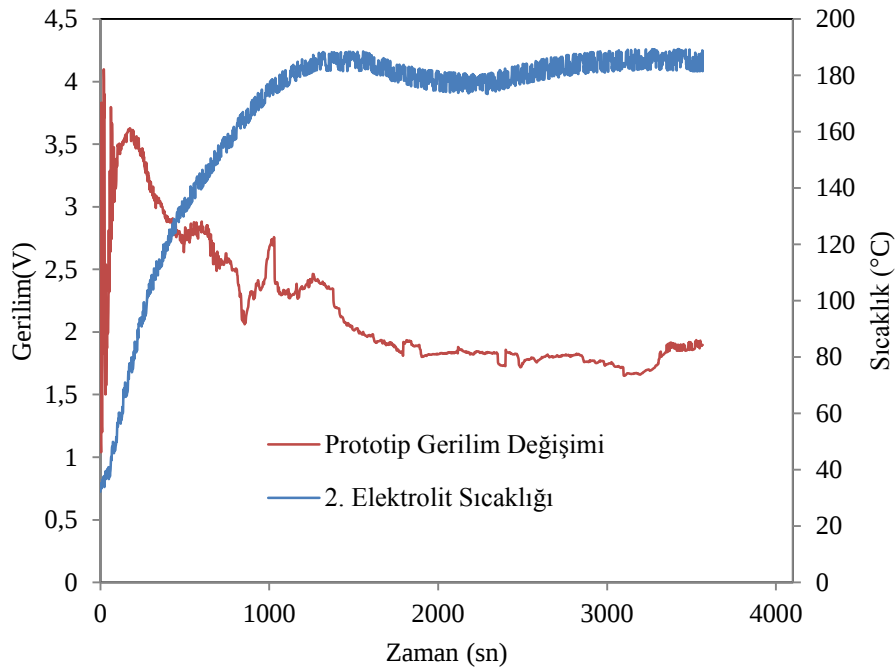
Şekil 3.15’de ısıl pilden elde edilen gerilimin (V) zamanla (sn) değişimi verilmiştir. Tüm hücrelerdeki elektrolitler eridikten sonra (yaklaşık 600. saniyeden itibaren) ölçülen gerilimler grafikte verilmiştir. Hem sıcaklık hem de gerilim ölçümleri yaklaşık iki saniye aralıklarla alınmıştır. Kullanılan veri toplama cihazı, (Keithley 2701 Data Logger) çok yüksek hassasiyetle ölçüm alabilmektedir. Sıcaklıklar virgülden sonra dört rakam, gerilimler ise altı rakam olarak ölçülmüştür.

Gerilimin okunduğu zaman değerleri için sıcaklık artış profili Şekil 3.15’de verilmiştir. Prototipin şarj olması için erime noktasındaki sıcaklık değerine ulaşması gerekmektedir. Yapılan prototipte kullanılan elektrolit kimyasal malzemesinin erime noktası $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu için pildeki gerilim değerleri, sıcaklığın $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye ulaştığı andan itibaren görülmeye başlanmıştır. Multimetre ile yapılan sıcaklık ölçümlerinde piyasada bulunan en ince ısıl çiftler kullanılmasına rağmen, ısıl çiftler elektrolitlerin merkezine yerleştirilememiştir. Elektrolit peletlerinin çok ince olması ve yapılacak olan ölçümlerde ısıl çiftin pilin içerisindeki iletkenliği etkilememesi için Şekil 2.14’de gösterildiği gibi pil içerisine yerleştirilmiştir. Bu sebeple elektrolit merkez sıcaklığının $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye 300.saniyeden sonra ulaştığı söylenebilir. Ölçülen sıcaklık değerleri 250-300 sn arasında

220 °C ye ulaşmasına rağmen 600. saniyeye kadar kayda değer bir gerilim değeri okunamamıştır. Bu sebeple grafikte verilen zaman değerleri 600. saniyeden başlatılmıştır.

Şekilde 3.15’de düşük oranlarda da olsa inişli çıkışlı gerilim değerleri görülmektedir. Bu benzer çalışmalarda da görülen değişimlerdir [19,35,36]. Diğer prototiplerde literatüre oranla fazla olan parazitlenmeleri giderebilmek bakırı güçlendirilmiş elektriksel iletim direnci az olan kablo kullanılmıştır. Ayrıca multimetrenin ölçüm aralığı 1mV olarak belirlenmiştir ve ölçüm esnasında tüm elektrikli cihazlar kapatılmış ve güç kablolarının şebeke bağlantıları kesilmiştir.

Üretilen ikinci prototip çalıştırılması sonucu elde edilen zaman-sıcaklık-gerilim grafiği Şekil 3.16’da gösterilmiştir. İkinci prototip ısıtma işleminde ısıtıcı bandın kontrolü bir AC potansiyometre ile gerçekleştirilmiştir. Bunun sebebi sabit ısı akısı oluşturmaktır.

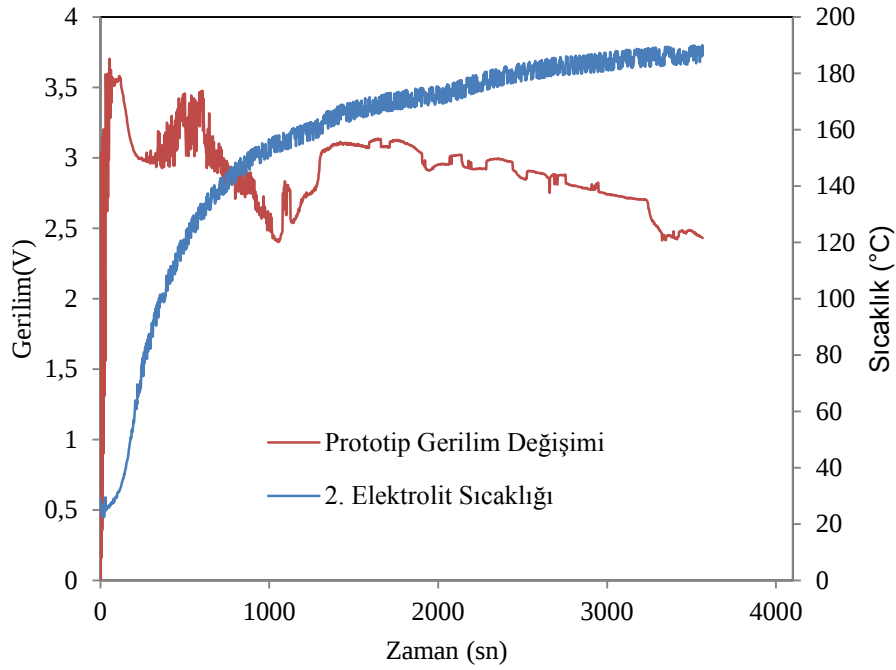


Şekil 3.16. KSCN- C₄H₁₂IN elektrolit karışımı kullanılan ısıl pil prototip değerleri

İkinci prototipten elde edilen sonuçlar, prototipte kullanılan elektrolit karışımı olan KSCN-C₄H₁₂IN kimyasal malzemenin DSC analizi sonucu belirlenen erime noktası referans alınarak elde edilmiştir. Grafikte sol dikey eksen zamana göre gerilim değişimini, sağ eksen ise sıcaklığın zaman göre değişimini göstermektedir. Test sırasında gerilim prototipin çalışma sıcaklığı olarak belirlenen değer görüldükten sonra gerilim değerinin de daha dengeli bir hal aldığı görülmektedir. Çalışma sıcaklığında görülen gerilim değerleri

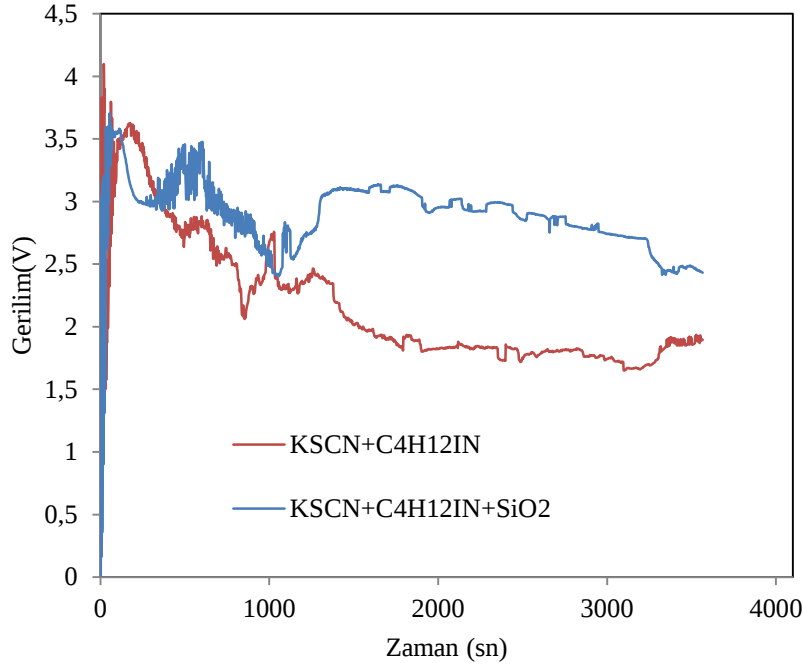
2.73 V ile başlamış ve 1.88 V olarak son bulmuştur. Isıtma işlemine 3550 saniye boyunca devam edilmiştir. Elde edilen gerilim değerleri ısıl pil prototipi ısıtma işlemi kesildikten sonra düşüş göstermiştir.

Şekil 3.17’de gösterilen grafik üretilen üçüncü prototipin zaman-sıcaklık-gerilim değerlerini göstermektedir. Üçüncü prototipte ikinci protipte olduğu olduğu gibi ısıtıcı bandın kontrolü AC potansiyometre ile yapılmıştır.



Şekil 3.17. KSCN-C₄H₁₂IN-SiO₂ elektrolit karışımı kullanılan ısıl pil prototip değerleri

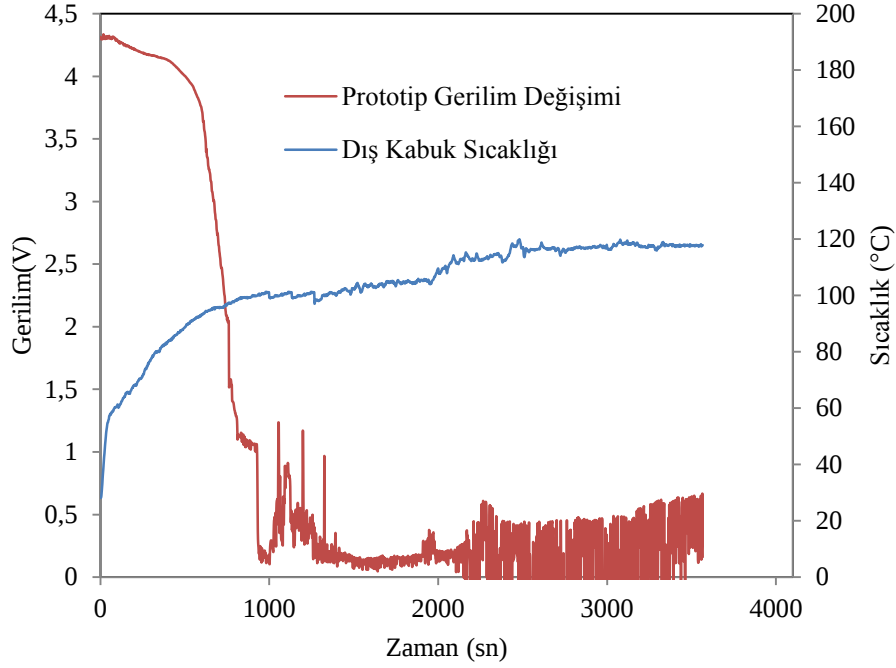
Üçüncü prototipte kullanılan elektrolit karışımı, ikinci prototipte kullanılan elektrolit karışımında kullanılan kimyasal malzemelere ek olarak, SiO₂ nano parçacığı %1 mertebesinde katılarak hazırlanmıştır. Isıl pil prototipinin test işlemi için belirlenen sıcaklık değeri KSCN-C₄H₁₂IN-SiO₂ elektrolit karışımının DSC analizi sonucu belirlenen erime noktası referans alınmıştır. Üçüncü prototip 1662 saniye için elektrolit peletinin erime noktasına ulaştığı görülmüştür. Ayrıca, bu zaman adımı için 3.08 V olarak ölçülmüş ve 3550. saniyeye kadar Şekil 3.17’de görüldüğü gibi değişimler gözlenmiştir. Isıtma işlemine 3550 saniye boyunca devam edilmiştir. Isıtma işlemi son bulduğu zaman adımı için elde edilen gerilim değeri ise 2.43 olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.18. KSCN-C₄H₁₂IN ve KSCN-C₄H₁₂IN- SiO₂ elektrolitleri kullanılan prototiplerin karşılaştırma grafiği

Şekil 3.18’de ikinci prototip ve üçüncü prototipten elde edilen gerilim değerleri karşılaştırılmıştır. Aynı zaman adımı için ölçülen değerlere bakıldığında prototiplerin her ikisinin de çalışma sıcaklığına gelene kadar ölçülen değerlerin düzensiz olduğu görülmektedir. Ancak, prototip sıcaklığı rejime girdikten sonra her iki ısıl pil prototipi için değerlerin daha dengeli bir hal almaktadır. Elde edilen değerlerin karşılaştırıldığı Şekil 3.18’deki grafikte çalışma sıcaklığına gelen ikinci prototipin 2.73 V değeri gösterirken, üçüncü prototip 3.08 V değerini göstermiştir. Aynı şekilde çalışmanın son zaman adımı için ikinci prototip 1.88 V değeri gösterirken, üçüncü prototipten 2.43 V değeri ölçülmüştür.

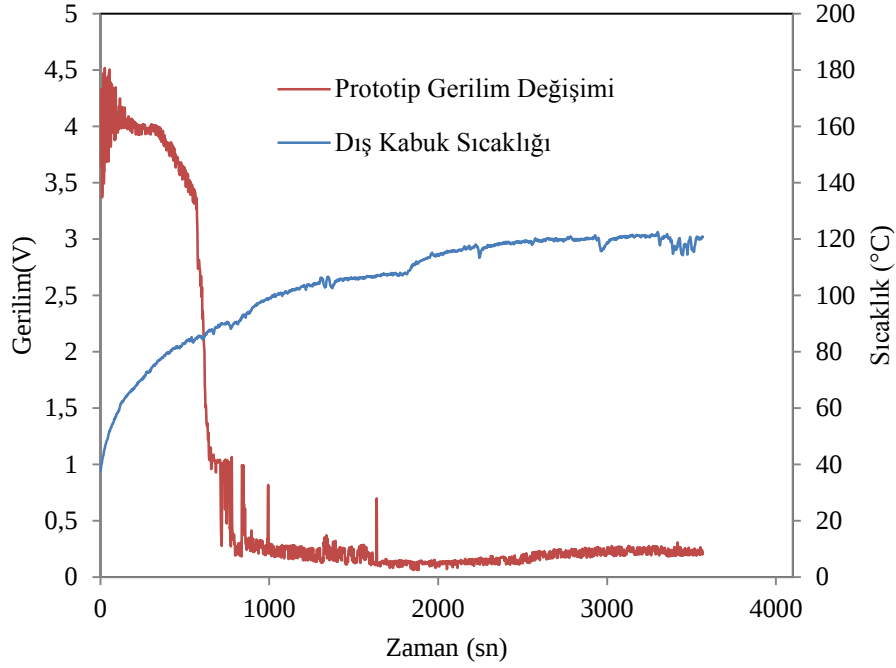
Üretilen dördüncü prototipte elektrolit olarak C₁₆H₃₆IN-C₁₆H₃₆BrN karışımı kullanılmıştır. Dördüncü prototipten elde edilen zaman-sıcaklık-gerilim değerlerinin grafiği Şekil 3.19’da gösterilmiştir. Kullanılan elektrolit karışımının DSC analizi sonucu elde edilen erime noktası referans alınarak çalışma sıcaklığı belirlenmiştir.



Şekil 3.19. $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN$ elektrolit karışımı kullanılan ısıl pil prototip değerleri

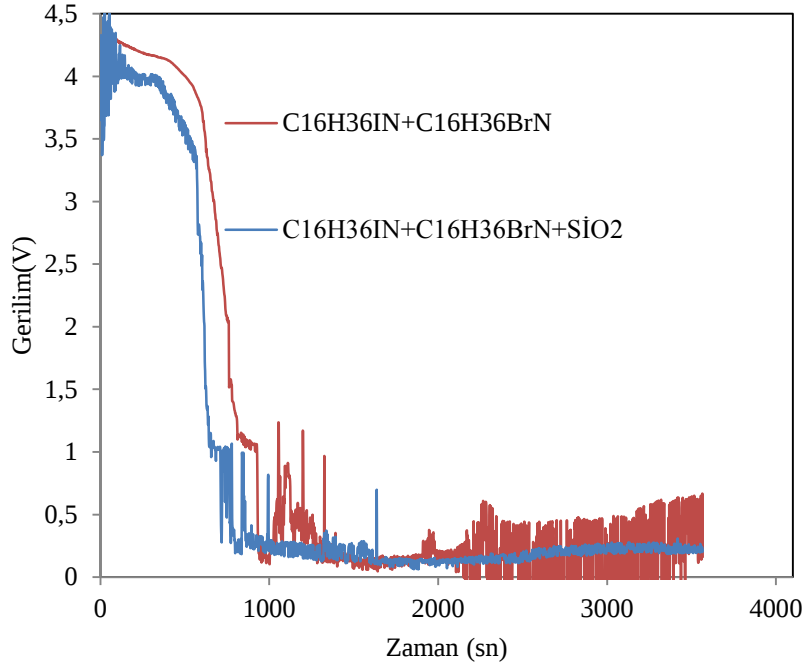
Dördüncü prototipin grafiğinde verilen sıcaklık değeri dış kabuk sıcaklığıdır. Bu prototipte elektrolitin sıcaklığı artması sonucunda ısıl pilin hücrelerinden sıcaklıkları okuyan ısıl çiftlere zarar vermiştir. Bunun sonucunda hücre içi sıcaklık değişimi yerine dış kabuk sıcaklık değeri kullanılmıştır. Şekil 3.19’da görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte gerilim değerlerinde ani bir düşüş görülmüştür. Prototip sıcaklığı çalışma sıcaklığına ulaştığında ise 0.15 V değerlerine kadar düşmüştür. Yaklaşık 2100. saniyeden sonra gerilim değerleri negatif olarak gözlenmiştir. 3550 saniye için yaklaşık gerilim değeri 0.60 V olarak ölçülmüştür.

Şekil 3.20’de beşinci prototip olan dördüncü prototip te kullanılan elektrolit karışımının SiO_2 nano parçacık katkısı yapılan elektrolit karışımı kullanılmıştır. $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN-SiO_2$ karışımın DSC analizi sonucu referans alınan erime noktası beşinci prototipin çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu prototipinde test aşamasında elektrolit karışımı ısıl çiftlere zarar verdiğinden dış kabuk sıcaklığı kullanılmıştır. Sıcaklık değeri elektrolit karışımının erime noktasına gelene kadar hızlı bir gerilim düşüşü gözlenmiştir.



Şekil 3.20. $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN-SiO_2$ karışımı kullanılan ısıl pil prototip değerleri

Bu prototipte elektrolitin sıcaklığı artması sonucunda ısıl pilin hücrelerinden sıcaklıkları okuyan ısıl çiftlere zarar vermiştir. Bunun sonucunda hücre içi sıcaklık değişimi yerine dış kabuk sıcaklık değeri kullanılmıştır. Şekil 3.20’de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte gerilim değerlerinde ani bir düşüş görülmüştür. Beşinci prototip için gerilim değeri çalışma süresi boyunca en yüksek 0.69 V olarak görülmüştür. 3550. saniye için 0.20 V olarak ölçülmüştür. Bu prototip test işlemi sırasında elektrolit malzemesinin anot ve katot arasında istenildiği gibi iyon geçişi sağlamadığı görülmüştür.



Şekil 3.21. $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN$ ve $C_{16}H_{36}IN-C_{16}H_{36}BrN-SiO_2$ elektrolitleri kullanılan prototiplerin karşılaştırma grafiği

Şekil 3.21’de prototip dört ve beş çalıştırılmasından elde edilen gerilim değerleri karşılaştırılmıştır. Şekilde de görüldüğü gibi her iki prototip için elde edilen gerilim değerleri istenilen değerleri sağlamamıştır. Ancak nano parçacık katkılı olan prototipin daha dengeli gerilim değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar kapsamında ısıl pillerde elektrolit olarak kullanılan ötektik erimiş tuzların termofiziksel özellikleri, DSC ve KD2 Pro gibi cihazların yardımı ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, saf elektrolit kimyasal malzemeleri ile ikili ötektik karışımlar oluşturulmuştur ve istenilen ötektik özellikleri gösteren karışımlara nano parçacık katılarak termofiziksel özellikler iyileştirilmeye çalışılmıştır. Analizlerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda ısıl pil elemanlarını oluşturan anot, elektrolit ve katot kimyasal malzemeleri prototiplerde kullanılmak için belirlenmeye çalışılmıştır. Uygun görülen kimyasal malzemeler prototip üretiminde kullanılmıştır ve sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

Projenin prototip üretimi aşamasında, farklı anot, elektrolit, katot malzemesi kullanılan beş adet üretim yapılmıştır. Üretilen prototiplerden elde edilen veriler bulgular bölümünde tartışılmıştır. Hazırlanan birinci prototipin deney setinde çalıştırılmasıyla gerilimin ve sıcaklığın zamana bağlı değişimi incelenmiştir. Üretilen ilk prototipte bir sıcaklık kontrolör ile ısıtma işlemi uygulanmıştır ve multimetre yardımıyla bilgisayara aktarılan veriler excelin ara yüzüne kaydedilmiştir. Çok kısa süreli bir gerilim kaydedilmiştir. Üç hücreli seri dizilmiş bir prototip olmasına rağmen gerilim değerleri en yüksek 1.9 V gerilim elde edilmiştir. Birinci prototipte kullanılan anot ve katot malzemesi, elektrolit malzemesi olarak $C_4H_{12}IN-C_{16}H_{36}BrN$ karışımı istenildiği gibi anot katot arasında iyon farkı göstermediğinden ısıl pil malzemesi olarak kullanılması uygun bulunmamıştır.

Üretilen ikinci prototipte ısıl pillerde yaygın olarak kullanılan anot ve katot malzemeleri seçilmiştir. Elektrolit malzemesi olarak ise DSC ve ısıl iletkenlik ölçümleri sonucunda istenilen ötektik karışım özelliği gösteren $KSCN-C_4H_{12}IN$ ikili karışımı kullanılmıştır. İkinci prototipin test işlemi sırasında ısıl pillerin aktivasyonuna daha yakın olması için AC potansiyometre ile ısıtma işlemi yapılmıştır. Kullanılan elektrolit karışımının erime noktası ısıl pil prototipinin çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Belirlenen çalışma sıcaklığını sağlayan gerilim değeri önceden tespit edilip potansiyometre üzerinde ayarlanmıştır. Bu sayede ısıtma işleminde istenilen çalışma sıcaklığına daha hızlı ulaşılmıştır. Test grafiğine göre ikinci prototip 2.73 V gerilim değeri ile yaklaşık 1000.

saniyede görülmüş ve dengeli bir şekilde 1.88 V gerilim değerlerinde yaklaşık 2500 saniye çalışmıştır.

Bu süre zarfından ısıtma işlemine devam ettirilmiştir. Gerilim değeri 3550 saniye sonunda kesilmiş ve gerilimin sıcaklığa bağlı olarak düştüğü görülmüştür. Üretilen üçüncü prototipte ikinci prototip ile aynı anot katot malzemeleri kullanılmıştır. Elektrolit malzemesi olarak ikinci prototipte kullanılan KSCN-C₄H₁₂IN karışımının SiO₂ nano parçacık katkılı olanı kullanılmıştır. Bu prototipinde test işlemi sırasında ısıtma işleminde AC potansiyometre kullanılmıştır. Çalışma sıcaklığı olarak DSC analizinde tayin edilen elektrolitin erime noktası belirlenmiştir. Test işlemi sonucunda elde edilen zaman-sıcaklık-gerilim grafiği Şekil 3-17’de verilmiştir. Test grafiğine göre üçüncü prototip 3.08 V gerilim değeri görülmüş ve ısıtma işlemi süresince 2.43 V değere düştüğü kaydedilmiştir.

İkinci ve üçüncü prototiplerde aynı anot ve katot malzemeleri kullanılmıştır. Üçüncü prototipte kullanılan elektrolit kimyasal malzemesi ikinci prototipte kullanılan kimyasal malzemenin nano parçacık katkısı yapılmış olanıdır. Nano parçacık katkısı yapılan ısı analizler sonucunda karışımın termofiziksel özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Isıl özellikleri iyileştirilen elektrolit karışımı üçüncü prototipte kullanılmış ve test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, ısı pilin çalışma sıcaklığı aşağı düşürülmüştür. Prototiplerin test sonuçlarına göre ise nano parçacık katkılı elektrolit kullanılan ısı pil prototipinin gerilim değerleri başlangıç zamanı göz önüne alındığında %40 gerilim değerinin yükseldiği ve çalışma süresi boyunca devam ettiği görülmüştür.

Dördüncü ve beşinci prototiplerde de anot katot malzemesi olarak önceki iki prototipte kullanılan malzemeler kullanılmıştır. Dördüncü prototipte elektrolit kimyasal malzemesi olarak C₁₆H₃₆IN-C₁₆H₃₆BrN karışımı kullanılmıştır. Beşinci prototipte ise C₁₆H₃₆IN-C₁₆H₃₆BrN-SiO₂ karışımı kullanılmıştır. Nano parçacık katkılı olarak da hazırlanan bu karışım termofiziksel özellikleri iyileşmiş olmasına rağmen üç hücreli bir ısı pil için istenilen gerilim değerini sağlamamıştır. Anot ve katot arasında bulunan elektrolit istenilen iyon farkını oluşturmamıştır ve ısı pillerde kullanılması uygun değildir.

Bu tez çalışmasının sonucunda, ısı pillerde kullanması için yeni ikili elektrolit karışımları yapılmıştır. Bu karışımlar sonucunda ikili karışımlar içerisinde ötektik karışım özelliği gösterenlere nano parçacık katkısı yapılarak termofiziksel özellikleri iyileştirilmiştir.

Hazırlanan bu yeni ikili elektrolit karışımları ve nano parçacık katkılı iki elektrolit karışımları üretilen ısıl pil prototiplerinde kullanılmıştır. Prototip test sonuçlarından elde edilen bulgular nano parçacık katkılı elektrolit kullanılan ısıl pilde üretilen gerilim %40 arttırılmıştır. Bazı elektrolit karışımları ise ötektik karışım özelliği sağlanması ve nano parçacık katkısı ile ısıl özellikleri iyileştirilmesine rağmen anot katot arasında iyon geçişi sağlamamıştır.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada nano parçacık katkılı yeni bir ısı geliştirilmiştir. Bu kapsamda saf organik tuzlardan oluşan birçok elektrolit ötektik karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımlara nano parçacık katkısı yapılarak ısı özellikleri iyileştirilmiştir. Bu çalışmalara ek olarak;

- ❖ Elektrolit karışımları farklı oranlarda yapılarak yeni ötektikler denenebilir,
- ❖ İkili karışımlar yerine üçlü hatta dördü karışımlar elektrolit malzemesi olarak hazırlanabilir,
- ❖ Elektrolit karışımlarına nano parçacık katkı miktarı arttırılarak hazırlanan yeni karışımların ısı özelliklerindeki ve ısı pil performansında ki değişimleri incelenebilir,
- ❖ Literatürde de karşılaşılan anot ve katot malzemelerinin ikili ve üçlü sistemleri yeni elektrolit karışımları ile ısı pilde kullanılarak test edilebilir,
- ❖ Nano parçacık katkısı anot ve katot malzemelerde uygulanarak ısı pil performansındaki değişimler incelenebilir,
- ❖ Yüksek çalışma sıcaklığındaki ısı piller içinde yeni nano parçacık katkılı elektrolit karışımları ısı pilde kullanılarak iyileştirmeler yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Guidotti, R.A. and Masset, P.**, 2006. Thermally activated (“thermal”) battery technology Part I: An overview, *Journal of Power Sources* **161**, 1443–1449.
- [2] **Masset, P. and Guidotti, R.A.**, 2007. Thermal activated (thermal) battery technology Part II: Molten salt electrolytes, *Journal of Power Sources* **164**, 397–414.
- [3] **Masset, P.J. and Guidotti, R.A.**, 2008. Thermal activated (“thermal”) battery technology Part IIIa: FeS₂ cathode material, *Journal of Power Sources* **177**, 595–609.
- [4] **Masset, P.J. and Guidotti, R.A.**, 2008. Thermal activated (“thermal”) battery technology Part IIIb: Sulfur and oxide-based cathode materials, *Journal of Power Sources* **178**, 456–466.
- [5] **Guidotti, R.A. and Masset, P.J.**, 2008. Thermally activated (“thermal”) battery technology Part IV. Anode materials, *Journal of Power Sources* **183**, 388–398.
- [6] **Butler, P., Guidotti, R.A., Moya, L., Reinhardt, F. and Peterkin, F.**, 2002. High power thermal battery development, *IEEE* ., 0-7803-7540-8/02
- [7] **Zimmerschied, K. and Gahl, J.**, 2010. Modulated High Power Thermal Battery Test Stand, *IEEE*., 978 -1-4244-7129-4/10,
- [8] **Guidotti, R.A., Scharrer, G.L., Binasiewicz, E. and Reinhardt, F.W.**, 1998. Feasibility of a 8kW/kg, 5 Minute Thermal Battery, *IEEE*., 0-7803-4245-5/98/
- [9] **Fujiwara, S., Kato, F., Watanabe, S., Inaba, M. and Tasaka, A.**, 2009. New iodide-based molten salt systems for high temperature molten salt batteries, *Journal of Power Sources* **194**, 1180–1183.
- [10] **Guidotti, R.A., Reinhardt, F.W. and Odinek, J.**, 2004. Overview of high-temperature batteries for geothermal and oil/gas borehole power sources, *Journal of Power Sources*, **136**, 257–262.
- [11] **Wells, J. and Brill S.**, 1990. Thermal Battery Performance Demonstration For Advanced Tactical And Strategic Applications, *IEEE*, 90CH2863-9/90/0000-0156.

- [12] **Kauffmann, S. and Chagnon, G.**, 1992. Thermal Battery For Aircraft emergency Power, *IEEE*, 0-7803-0552-3/92.
- [13] **Guibert, A. de., Crepy, G., Buchel, J.P., Dane1, V. and Geard J.**, 1990. Thermal Battery Based On A New, High-Voltage Cathodic Material, *IEEE*, 90CH2863-9/90/0000-0145.
- [14] **Kubota, K., Nohira, T. And Hagiwara, R.**, 2012. New inorganic ionic liquids possessing low melting temperatures and wide, electrochemical windows: ternary mixtures of alkali bis(fluorosulfonyl)amides, *Electrochimica Acta*, **66**, 320– 324.
- [15] **Masset, P., Schoeffert, S., Poinso, J.Y. and Poignet J.C.**, 2005 Retained molten salt electrolytes in thermal batteries, *Journal of Power Sources*, **139**, 356-365.
- [16] **Masset, P., Poinso, J.Y. and Poignet J.C.**, Water uptake by salts during the electrolyte processing for thermal batteries, *Journal of Power Sources*, **137**, 140-144.
- [17] **Bailey, J.M., Davidson, A.W., Smith, G.R. and Cotton J.S.**, 2011. Evaluation of thermal energy storage and recovery for an electrical energy mediator system, *Simulation Modelling Practice and Theory*, **19**, 1164–1174.
- [18] **Guidotti, R.A., Reinhardt, F.W., Dai, J. and Reisner, D.E.**, 2006. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes, *Journal of Power Sources*, **160**, 1456–1464.
- [19] **Fujiwara, S., Inaba, M. and Tasaka, A.**, 2011. New molten salt systems for high temperature molten salt batteries: Ternary and quaternary molten salt systems based on LiF–LiCl, LiF–LiBr, and LiCl–LiBr, *Journal of Power Sources*, **196**, 4012–4018.
- [20] **Jarvis, A.L.L., Swann, B.M. and Archer, J.C.**, 2012. The Effect of Cooling Methods on the Performance of Solid Nitrogen Thermal Batteries, *Physics Procedia*, **36**, 1378 – 1383.
- [21] **Swift, G. A.**, 2011. Thermophysical Properties of Lithium Alloys for Thermal Batteries, *Int J Thermophys*, **32**, 2102–2111.
- [22] **Lewis, H., Zandi, B., Lewis, G. and Ketkar S.**, 2012. Variable Fidelity Methodology for Thermal Battery Modeling, *IEEE*, 978-1-4244-9532-0/12.
- [23] **Miles, M.H.**, 2003. Exploration of molten hydroxide electrochemistry for thermal battery applications, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33**, 1011–1016.

- [24] **Wells, J., Saltat, R., Lamb, C.M. and Fiechtl, M.D.**, 1992. Unintentional Thermal Battery Activation Due To Missile System Power Application To Battery Outputs; Cause And Corrective Actions, *IEEE*, 0-7803-0552-3/92.
- [25] **Butler, P., Wagner, C., Guidotti, R. and Francis, I.**, 2004. Long-life, multi-tap thermal battery development, *Journal of Power Sources*, **136**, 240–245.
- [26] **Awano, A., Haraguchi, K. and Yamasaki, H.**, 1992. Li/Fe_{1-x}Co_xS₂ System Thermal Battery Performance, *IEEE*, 0-7803-0552-3/92.
- [27] **Masset, P.**, 2006. Iodide-based electrolytes: A promising alternative for thermal batteries, *Journal of Power Sources*, **160**, 688–697.
- [28] **Masset, P., Henry, A., Poinso, J.Y. and Poignet, J.C.**, 2006. Ionic conductivity measurements of molten iodide-based electrolytes, *Journal of Power Sources*, **160**, 752–757.
- [29] **Masset, P. J.**, 2009. Thermogravimetric Study Of The Dehydration Reaction Of LiCl·H₂O, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **96**, 2, 439–441.
- [30] **Hillel, T. and Ein, E. Y.**, 2013. Copper vanadate as promising high voltage cathodes for Li thermal batteries, *Journal of Power Sources*, **229**, 112-116.
- [31] www.sigmaaldrich.com/catalog
- [32] **Mahendran K.H., Nagaraj S., Sridharan R., Gnanasekaran T.**, 2001 Differential scanning calorimetric studies on the phase diagram of the binary LiCl–CaCl system, *Journal of Alloys and Compounds* **325**, 78–83.
- [33] **Brostöm M., Enestam S., Backman R., Makela K.**, 2013 Condensation in the KCl–NaCl system, *Fuel Processing Technology* **105**, 142-148.
- [34] **Parker, V .B.**, 1965. Thermal Properties of Uni-Univalent Electrolytes, Natl., Stand. Ref. Data Series *Natl. Bur. Stand .(U.S.)*, **2**.
- [35] **Niu, Y., Wu, Z., Du, J., Duan, W.**, 2014. A new thermal battery for powering borehole equipment: The discharge performance of Li-Mg-B alloy/LiNo3-KNO3/MnO2, *Journal of Power Sources*, **245**, 537-542.
- [36] **Au, M.**, 2003. Nanostructured thermal batteries with high power density, *Journal of Power Sources*, **115**, 360-366.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Cem MENTEŞ, 27 Ocak 1984 yılında İzmir’de doğmuştur. İlköğrenimini ve ortaöğrenimini İzmir’ de yapmıştır. 2006 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Keçiborlu Meslek Yüksek Okulu Otomotiv programına kayıt yaptırmıştır ve 2008 yılında mezun olmuştur. 2009 yılında Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi Otomotiv Öğretmenliği programına dikey geçiş sınavı ile kayıt yaptırmış ve 2012 yılında mezun olmuştur. 2013 yılı Şubat ayında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı Taşıt Tahrik ve Güç Sistemleri Programında Yüksek Lisansa başlamıştır. 2014 yılında Teknoloji Fakültesi Otomotiv Mühendisliği Programına Mühendislik Tamamlama Sınavı ile yerleştirilmiştir ve 2015 yılında mezun olmuştur. 2015 Mayıs ayından itibaren Fırat Teknokent’te Mehmet Cem MENTEŞ şahıs firmasında çalışma hayatına devam etmektedir.