

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

LİTYUM POLİMER BATARYALARDA GÜÇ
PARAMETRELERİNİN ZAMANA BAĞLI SAYISAL
İNCELENMESİ

Hazırlayan
Emrah DOĞAN

Danışman
Doç. Dr. Bilge ALBAYRAK ÇEPER

Yüksek Lisans Tezi

Ağustos 2017
KAYSERİ

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

LİTYUM POLİMER BATARYALARDA GÜÇ
PARAMETRELERİNİN ZAMANA BAĞLI SAYISAL
İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Emrah DOĞAN

Danışman
Doç. Dr. Bilge ALBAYRAK ÇEPER

Ağustos 2017
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı: Emrah DOĞAN

İmza :

YÖNERGEYE UYGUNLUK

Lityum Polimer Bataryalarda Güç Parametrelerinin Zamana Bağlı Sayısal İncelenmesi adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Danışman

Emrah DOĞAN

Doç. Dr. Bilge ALBAYRAK ÇEPER

Makine Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Necdet ALTUNTOP

KABUL VE ONAY

Doç. Dr. Bilge ALBAYRAK ÇEPER danışmanlığında Emrah DOĞAN tarafından hazırlanan “**Lityum Polimer Bataryalarda Güç Parametrelerinin Zamana Bağlı Sayısal İncelenmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

03/08/2017

JÜRİ:

Başkan : Doç. Dr. Yahya Erkan AKANSU

Üye : Prof. Dr. Sebahattin ÜNALAN

Üye : Doç. Dr. Bilge ALBAYRAK ÇEPER

ONAY :

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 11/09/2017 tarih ve 2017/38-27 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

11 /09/ 2017

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, çalışmalarımı yönlendirmesinde, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, bitiremeyeceğimi düşündüğüm zamanlarda motivasyonumu artırarak her türlü desteği veren, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Bilge ALBAYRAK ÇEPER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatta olduğu dönemde okuyup insanlığa faydalı olmam için dualarını benden esirgemeyen, hâlâ dualarını arkamda hissettiğim rahmetli annem Gönül DOĞAN'a, bu hedef doğrultusunda beni küçük bir çocuk gibi teşvik eden babam Muzaffer DOĞAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince bana verdikleri manevi destek, göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı değerli eşim Esra DOĞAN ile çocuklarım Gönül Meryem DOĞAN ve Hatice Betül DOĞAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans eğitimim süresince anlayış ve desteklerini benden esirgemeyen Elektrik Üretim Anonim Şirketi (EÜAŞ) idaresi ve personellerine teşekkür ederim.

Emrah DOĞAN

Kayseri, Ağustos 2017

LİTYUM POLİMER BATARYALARDA GÜÇ PARAMETRELERİNİN ZAMANA BAĞLI SAYISAL İNCELENMESİ

Emrah DOĞAN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2017

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bilge ALBAYRAK ÇEPER

ÖZET

Telefonlar, araçlar, bilişim ürünleri vs. hayatımızın her alanına doğrudan ya da dolaylı olarak etki etmektedir. Bu cihazlarda kullanılan bataryalar hayatımızın önemli bir parçası haline gelmiştir. Bataryaların verimli ve güvenli bir şekilde kullanımı gelecek teknolojik uygulamalar için önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında nominal kapasitesi 4800 mAh'lık, nominal gerilimi 3.7 V olan lityum polimer hücrelerden beş adet kullanılarak batarya grubu oluşturulmuştur. Batarya grubunun SolidWorks programında katı modellemesi yapılmıştır. Model ANSYS Fluent'e aktarılarak 50W, 100W, 200W ve 300W güç çekildiği (deşarj edildiği) durumlarda analiz edilmiştir.

Analizler sonucunda, farklıdeşarj durumları için gücün arttığı durumlarda batarya grubunda sıcaklık değişimlerinin arttığı, düşük güç durumlarında ise sıcaklık değişiminin daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür. Zamana bağlı değişimlerindeşarj değerlerinin artması ile kısaldığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Lityum polimer batarya grubu, HAD, sıcaklık değişimi, iç direnç

TIME-DIVIDED INVESTIGATION OF POWER PARAMETERS IN LITHIUM POLYMER BATTERIES

Emrah DOĞAN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, August 2017

Thesis Supervisor: Assoc. Dr. Bilge ALBAYRAK ÇEPER

ABSTRACT

Phones, tools, information products etc. directly or indirectly affects every aspect of our lives. The batteries we use in these devices have become an important part of our lives. The efficient and safe use of batteries is important for future technological applications.

In this thesis study, a battery group was constructed using five lithium polymer cells with a nominal capacity of 4800 mAh and a nominal voltage of 3.7 V. Solid modeling of the battery group was done in the SolidWorks program. The model was transferred to ANSYS Fluent and analyzed in 50W, 100W, 200W and 300W power drawn (discharged) conditions.

As a result of the analysis, it was observed that the temperature changes in the battery group increased in the case of increasing the power for different discharging situations and the temperature change was slower in the lower power cases. Time-related changes have been observed to decrease with increasing discharge values.

Keywords: Lithium polymer battery pack, CFD, temperature change, ohmic source

LİTYUM POLİMER BATARYALARDA GÜÇ PARAMETRELERİNİN ZAMANA BAĞLI SAYISAL İNCELENMESİ

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iv
ABSTRACT.....	vi
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
 1. BÖLÜM GİRİŞ	 1
 2. BÖLÜM GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	 2
2.1. PİLLERİN TARİHSEL GELİŞİMİ	2
2.2. PİLLERİN SINIFLADIRILMASI	7
2.3. LİTYUM İYON PİLLER	11
2.3.1. LİTYUM METALİNİN ÖZELLİKLERİ	11
2.3.2. LİTYUM PİLLERE GENEL BAKIŞ	12
2.3.3. LİTYUM İYON PİL AVANTAJ ve DEZAVANTAJLARI.....	14
2.3.4. BATARYA PARAMETRELERİ ve PERFORMANS KRİTERLERİ 15	
2.3.5. LİTYUM İYON PİL TASARIMI.....	20
2.3.6. LİTYUM İYON PİL BİLEŞENLERİ	23
2.4. LİTYUM POLİMER PİLLER.....	29

3. BÖLÜM SAYISAL ÇALIŞMALAR	31
3.1. KATI MODEL ÇİZİMİ	32
3.2. ANSYS FLUENT İNCELEMESİ	32
3.2.1. NTGK Model:	33
3.2.2. Newman P2D modeli	33
3.2.3. ECM modeli	33
3.3. YÖNETİM DENKLEMLERİ ve SINIR KOŞULLARI	35
3.3.1. YÖNETİM DENKLEMLERİ	35
3.3.2. SINIR ŞARTLARI	36
3.4. FLUENT İŞLEM ADIMLARI	37
4. BÖLÜM SONUÇLARIN İNCELENMESİ	45
5. BÖLÜM TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER	55
KAYNAKÇA	57
ÖZGEÇMİŞ	60

KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
EVs	Elektrikli araçlar	--
U	Voltaj (Gerilim)	(V)
P	Güç	(W)
C	Kapasite	(Ah)
I	Akım	(A)
T	Zaman	(h)
E	Enerji	(W/h)
PVDF	Polivinilidenflorür	--
HFP	Hegzafloropropilen	--
PE	Polietilen	--
PP	Polipropilen	--
Li-Po	Lityum Polimer	--
q_g	Hacimsel Isı Üretimi	(W/m ³)
R^I	Batarya İç Direnci	(Ω)
R^{II}	Elektriksel Direnç	(Ω)
ρ^{II}	Özdirenç	(Ωm)
l	Uzunluk	(m)
S	Enine Kesit	(m ²)
V_{tab}	Hacim	m ³
ρ	Yoğunluk	(kg/m ³)
C_p	Ortalama Öz Isı	(J/kg.K)
γ	Ortalama Termal İletkenlik	(W/m.K)
h_{conv}	Konvektif Isı Transferi	(W/m ² K)

h_{rad}	Radyasyon Isı Transferini	(W/m ² K)
ε	Hücre Yüzeyi Yayınlımlı	--
σ	Stefan Boltzmann Sabiti	--
T	Sıcaklık	(K)
T_a	Ortam Sıcaklığı	(K)



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bağdat Pili.....	2
Şekil 2.2. Volta Pili	3
Şekil 2.3. Daniel Pili	4
Şekil 2.4. Pillerin Kapasitelerinin Karşılaştırılması.....	9
Şekil 2.5. Sıvı İçerisinde Bekletilen Lityum Metali.....	11
Şekil 2.6. Farklı Geometrilere Üretilen Lityum Pilleri	13
Şekil 2.7. Lityum İyon Pillerin Zamana Bağlı Akım-Voltaj Karakteristikleri	16
Şekil 2.8. Batarya Türlerine Göre Spesifik Enerji	18
Şekil 2.9. Batarya Türlerine Göre Raf Ömürleri.....	18
Şekil 2.10. Batarya Çeşitlerine Göre Çevrim Sayısı.....	19
Şekil 2.11. Enerji Yoğunluğu Sıcaklık Grafiği	20
Şekil 2.12. Lityum İyon Pil Bileşenleri.....	21
Şekil 2.13. Lityum İyon Pil Şarj Deşarj Prosesi.....	23
Şekil 2.14. Lityum Polimer Pil Yapısı	30
Şekil 3.1. Ölçekli Model Çizimi	32
Şekil 3.2. Modelin Grid Ağ Yapısı	34
Şekil 3.3. Isı Oluşumu.....	37
Şekil 3.4. NTGK Modeline Girilen Parametreler	38
Şekil 3.5. ECM Modeline Girilen Parametreler.....	39
Şekil 3.6. P2dnewman Modeline girilen parametreler.....	40
Şekil 3.7. NTGK model parametreleri	41
Şekil 3.8. ECM model parametreleri	42
Şekil 3.9. P2Dnewman model parametreleri.....	42
Şekil 3.10. Batarya Modülü İletken Bölge Seçimleri	43

Şekil 3.11. Elektrik bağlantı sekmesi	44
Şekil 4.1. 5'li Batarya Seti İçin Her Bir Batarya Sıcaklık Değişimleri	45
Şekil 4.2. NTGK model de elde edilen farklı güçlerin değişimleri	46
Şekil 4.3.P2Dnewman model de elde edilen farklı güçlerin değişimleri	47
Şekil 4.4. Üç modelin sıcaklık Değişimlerinin Karşılaştırılması.....	48
Şekil 4.5. 50 W İçin Çevresel Sıcaklık Grafiği	48
Şekil 4.6. 50 W İçin Isı Üretimi Grafiği.....	49
Şekil 4.7. 50 W İçin Ohmic Source (Hacimsel Direnç) Grafiği	49
Şekil 4.8. 100 W İçin Çevresel Sıcaklık Grafiği	50
Şekil 4.9. 100 W İçin Isı Üretimi Grafiği.....	50
Şekil 4.10. 100 W İçin Ohmic Source (Hacimsel Direnç) Grafiği	50
Şekil 4.11. 200 W İçin Çevresel Sıcaklık Grafiği.....	51
Şekil 4.12. 200 W İçin Isı Üretimi Grafiği	51
Şekil 4.13. 200 W İçin Ohmic Source (Hacimsel Direnç) Grafiği	52
Şekil 4.14. 300 W İçin Çevresel Sıcaklık Grafiği	52
Şekil 4.15. 300 W İçin Isı Üretimi Grafiği	53
Şekil 4.16. 300 W İçin Ohmic Source (Hacimsel Direnç) Grafiği	53
Şekil 4.17. Güç Kullanımının Değişimine Bağlı Sıcaklık Değişimi.....	54

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. Pillerin Tarihsel Gelişimi.....	6
Tablo 2. Pillerin Sınıflandırılması.....	7
Tablo 3. İkincil Pillerin Karakteristik Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	8
Tablo 4. Birincil ve İkincil Pillerin Genel Karakteristikleri	10
Tablo 5. Lityum İyon Pillerin Avantaj ve Dezavantajları.....	14
Tablo 6- Lityum İyon Pil Bileşenleri	22
Tablo 7. Bazı Katot Materyalleri ve Özellikleri.....	24
Tablo 8. Anot materyalleri Kapasite Değerleri	27
Tablo 9. Modele Ait Teknik Özellikler.....	31
Tablo 10. Şerit Alanında Kullanılan Parametreler	36

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Günümüzde bataryaların önemi gün geçtikçe artmaktadır. Taşınabilir elektronik cihazların (bilgisayarlar, cep telefonları, ses ve görüntü cihazları vb.) yaygın hale gelmesi, bataryalara olan ihtiyacı çok büyük miktarda artırmıştır. Endüstriyel ve ticari uygulamalarda, şebeke elektriğindeki kesintiler sırasında batarya destekli güç istemlerinin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Uzun yıllar boyunca otomotiv sektöründe, içten yanmalı motora ilk hareketini sağlayan ve akümülatör olarak kullanılan bataryaların önemi, günümüzde hibrit veya tamamen elektrikli araçların geliştirilmesine yönelik çalışmaların hızlanmasına bağlı olarak, artışı her geçen gün bir üst noktaya çıkarmaktadır.

Kullanım alanlarındaki çeşitlilikten dolayı, çok sayıda farklı tip ve özellikte bataryalar üretilmektedir. Günlük veya tek kullanımlı bataryalar, güç yoğunlukları ve kapasiteleri düşük olmasına karşın, küçük boyutları ve taşınabilirlik avantajına sahiptirler. Endüstri tipi uygulamalarda, kapasitesi ve güç yoğunluğu yüksek, genellikle büyük hacimli batarya tipleri kullanılmaktadır ve bu gruptaki bataryalar tekrar doldurulma özelliğine sahiptir. Tek kullanımlık bataryalar çoğu zaman günlük kullanımlarda tercih edilmesine karşın, zamanla yerlerini tekrar doldurulabilen bataryalara bırakmaktadır.

Son zamanlarda, elektrikli araçlara duyulan ilginin ve eğilimin de artmasıyla farklı alanlarda birçok çalışma yapılmaya devam edilmektedir. Batarya, batarya bileşenleri ve batarya yönetim sistemlerine verilen önem artmaktadır. Bunun nedeni ise teknoloji anlamında bataryanın gelişime çok açık olması olarak belirtilebilir. Öte yandan gelişen batarya ile birlikte batarya yönetim sistemleri de ilgili araç projelerine bağlı olarak stratejik beklentileri karşılamak durumundadır. Bu doğrultuda hem akademik hem endüstri anlamında batarya konusunda araştırma-geliştirme faaliyetleri sürdürülmektedir.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1. PİLLERİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Pil, elektrik enerjisini kimyasal olarak depolayan sistem olup, en genel tanımıyla, içinde yürüyen iyonik tepkimelerle kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücredir. Kimyasal reaksiyonlar sonucunda elektrik enerjisini depolayabilen, (+) ve (-) uçları cihaza bağlandığında gerekli elektrik akımını sağlayan, genelde kapalı bir kap içerisine alınmış çeşitli tip ve boyutlardaki araçlardır [1]. Pillerin seçiminde, üretim için tasarlanan boyutlar, sağlayabileceği elektrik enerjisi miktarı, taşınabilirliği ve tek kullanımlık ya da çok kullanımlık olması gibi özellikler dikkate alınır.

Pil M.Ö. 2000 yılına kadar uzanan bir geçmişe sahiptir. 1936 yılında Bağdatta yapılan demiryolu çalışması sırasında kilden yapılmış bir küp bulunmuştur. Bu küpün içinde bakır bir silindirik kap ve ince bir demir çubuk bulunmaktaydı. Bu küpün içi sirke ile doldurulmuştu (Şekil 2.1). Bu sistem bugün çalıştırıldığında 1.1-2.0 volt elektrik eldesi mümkün olmaktadır.



Şekil 2.1. Bağdat Pili [URL 1]

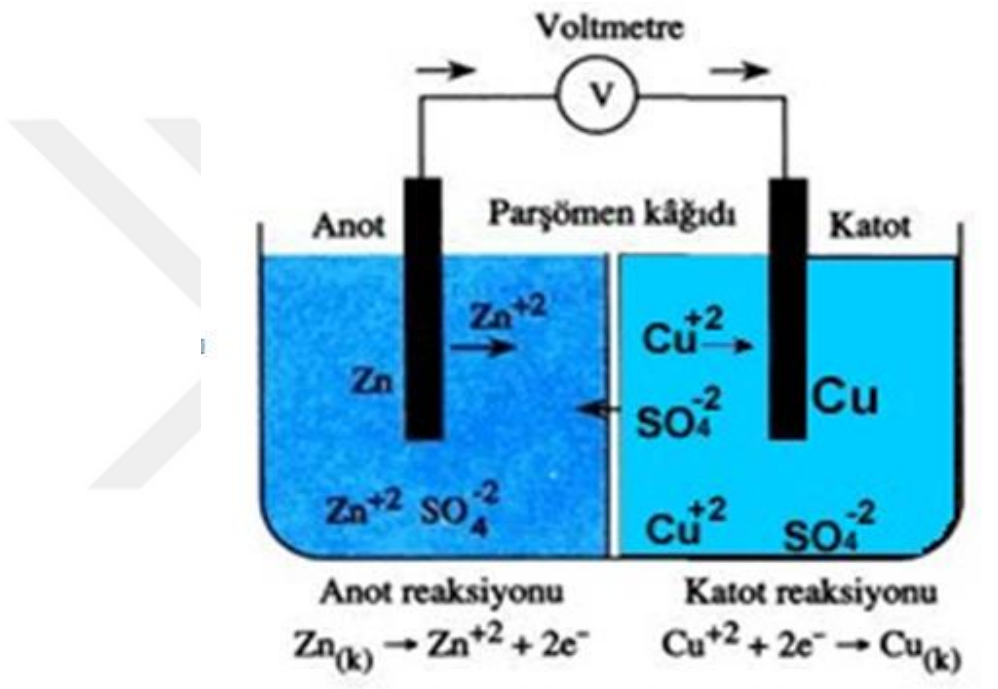
Bağdat Bataryası ait olduğu dönem itibariyle henüz elektrik keşfedilmediği için basit bir galvanik hücre olarak kullanılıyordu. Asıl pil çalışmasını, Alessandro Volta 1791 yılında, bakır ve çinko iki metal çubuğu tuzlu suyun içine, aralarına bir kumaş parçası yerleştirerek daldırmasıyla oluşturmuştur(Şekil 2.2). Bu hücreden elektrik akımı elde edilmiştir. Alessandro Volta tarafından keşfedilen Volta pili ile asidik, iletken bir ortamla ayrılmış farklı metallerin arasında oluşan kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik akımı elde edilebileceği ispatlanmıştır [2].



Şekil 2.2. Volta Pili [URL 2]

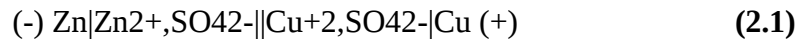
Bir metalinde oksidasyon işlemi gerçekleşen, diğer metalinde ise hidrojen iyonları indirgenen voltaik pil, çinko ve bakır elektrotlardan oluşur. 1836 yılında John Frederic Daniell tarafından geliştirilen volta pili, sülfürik asit ile suyun ya da tuzlu suyun karıştırılmasıyla elde edilen elektrolit sayesinde daha verimli bir halde gelmiş ve Daniell pili olarak anılmaya başlanmıştır.

Daniell pili, elektrokimyasal devrelerde hidrojenen ve bakırdan daha yüksek potansiyele sahip olan çinkonun, negatif yüklenmiş sülfat (SO_4^{2-}) ile tepkimeye girmesiyle çalışır. Pozitif yüklenmiş olan hidrojen iyonları bakırdaki elektronları yakalayarak hidrojen gazı, H_2 , baloncukları oluşturur. Bu olay çinko çubuğu negatif elektrot, bakır çubuğu da pozitif elektrot yapar [URL 3]. Daniell pili şematik gösterimi ve elektrokimyasal reaksiyonları Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Daniel Pili

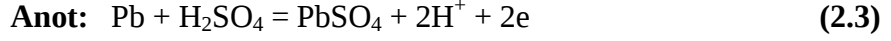
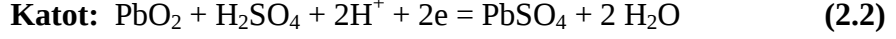
$\text{Zn}|\text{Zn}^{+2}$ ve $\text{Cu}|\text{Cu}^{+2}$ yarı hücrelerinin, aralarına bir separatör yerleştirilmesiyle birbirine karışmadan birleşmesinin sağlandığı Daniell pilinin çalışma prensibini ve yapısını gösteren formül (2.1);



şeklinde gösterilir. Burada | ve || ile gösterilen semboller, sırasıyla, farklı fazların arayüzünü ve sıvı – sıvı arasındaki separatörü temsil eder.

Daniell pilinin kullanımının, katot aktif materyalinden kaynaklanan kendiliğinden deşarj olma sorunu nedeniyle ticari olarak kısıtlanması üzerine, 1859 yılında Plante tarafından keşfedilen kurşun asit pillerinin önemi artmıştır. Yıllar içinde geliştirilen bu piller

endüstriyel boyutta üretilmeye devam etmiştir. Kurşun asit pillerinin, elektrot reaksiyonları (2.2) ve (2.3) numaralı denklemlerle gösterilmiştir [3].



Kurşun asit pillerle birlikte gün geçtikçe gelişen teknoloji, ticari olarak bilinirliği yüksek olan Ni-Cd ve Ni-metal hidrit (Ni-MH) pilleriyle ilerlemiş ve son olarak lityum iyon pil teknolojisinin ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur.

Lityum, yüksek elektrokimyasal potansiyeli ile en yüksek enerji-ağırlık oranına sahiptir. Bu nedenle lityum, teorik olarak, pil üretimi için en uygun materyal olarak nitelenmektedir. G.N. Lewis, 1912 yılında, bu özellikleriyle dikkat çeken lityum elementini kullanarak piller üzerinde çeşitli deneyler yapmıştır. 1970’lerde ise, ilk lityum iyon pil endüstride yer almıştır. 1980 yılında, Professor John B. Goodenough LiCoO_2 ’i katot olarak kullanmış ve Dr. Rachid Yazami ise grafit anotunu keşfetmiştir [4].

1990 yılının Şubat ayında, LiCoO_2 ’in katot malzemesi, kömürün ise anot olarak kullanılmasıyla ortaya çıkarılan bir pil çeşidi Sony tarafından sunulmuştur. Bu pil, iyi şarj – deşarj performansı ve yüksek kapasitesiyle dikkat çekmeyi başarmıştır. Böylelikle, ticari boyutta ilk lityum iyon pil, Sony tarafından dünyaya tanıtılmıştır. Bu sistemin en büyük başarısı, Li iyonlarının kendi kendilerine tersinir bir şekilde eklenip ayrılmasına olanak sağlayan karbon materyalinin, Li metali yerine anot olarak kullanılmasıdır. Aradan geçen 20 yıllık sürede, lityum iyon pil teknolojisi sürekli geliştirilmiş ve video kameralar, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, portatif güç kaynakları ve diğer elektronik ürünler için ilk tercih olarak hızlı bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Geniş ölçekli lityum iyon pil ise, elektrikli araçlar (EVs) ve voltaj dengeleme sistemleri için güç kaynağı olarak kullanılmak üzere piyasada yer almaktadır [5]. Tablo 1’de Pillerin tarihsel değişimi yıllar itibari ile verilmiştir.

Tablo 1. Pillerin Tarihsel Gelişimi [6]

Yıl	Buluşu Yapan Bilim Adamı	Buluşun Etkisi
1600	William Gilbert (UK)	Elektrokimya çalışmalarının başlaması
1791	Luigi Galvani (Italy)	“Hayvansal elektrik” keşfedildi
1800	Alessandro Volta (Italy)	Voltaic hücre bulundu (çinko, bakır diskler)
1802	William Cruickshank (UK)	Seri üretim kapasitesine sahip ilk batarya
1820	André-Marie Ampère (France)	Manyetizma ile elektrik üretilmesi
1833	Michael Faraday (UK)	Faraday kanunları
1836	John F. Daniell (UK)	Daniell hücresinin bulunması
1839	William Robert Grove (UK)	Yakıt hücresinin bulunması (H_2/O_2)
1859	Gaston Planté (France)	Kurşun – asit bataryanın bulunması
1868	Georges Leclanché (France)	Leclanché hücresinin bulunması (karbon-çinko)
1899	Waldmar Jungner (Sweden)	Nikel – kadmiyum pillerin bulunması
1901	Thomas A. Edison (USA)	Nikel – demir pillerin bulunması
1932	Shlecht & Ackermann (D)	Sinterlenmiş kutup plakasının bulunması
1947	Georg Neumann (Germany)	Sızdırmaz Nikel – kadmiyum pillerin bulunması
1949	Lew Urry, Eveready Battery	Alkalin – mangan pillerin bulunması
1970	Group effort	Vana kontrollü Kurşun – asit bataryanın bulunması
1990	Group effort	Nikel – metal – hidrit pillerin ticarileştirilmesi
1991	Sony (Japan)	Lityum – iyon pillerin ticarileştirilmesi
1994	Bellcore (USA)	Lityum – iyon polimer pillerin ticarileştirilmesi
1996	Moli Energy (Canada)	Mangan katodun Lityum – iyon pillerde kullanılması
1996	University of Texas (USA)	Lityum – fosfatın ($LiFePO_4$) bulunması
2002	University of Montreal, Quebec Hydro, MIT, others	Lityum – fosfatın iyileştirilmesi, nanoteknolojik çalışmalar ve ticarileştirilmesi

2.2. PİLLERİN SINIFLANDIRILMASI

Pillerin tarihsel gelişimi gözönüne alındığında, teknolojik gelişmelerin, daha yüksek verimde ve performansta pil üretmek amacı üzerine ilerlediği görülmektedir. Bu amaç çerçevesinde geliştirilen piller, yeni terimlerin ve sınıflandırma sistemlerinin oluşmasına neden olmuştur (Tablo 2).

Tablo 2. Pillerin Sınıflandırılması [6]

Birincil Piller	İkincil Piller	Rezerv Pili	Yakıt Pili
Leclanché	Kurşun Asit	Bakır Klorür	H ₂ /O ₂
Magnezyum	Edison	Çinko/Gümüş	H ₂ /Hava
		Oksit	
Alkali MnO ₂	Nikel Kadmiyum	Termal	Metanol/O ₂
Civa	Nikel Metal Hidrür		Metanol/Hava
Civa/ Kadmiyum	Gümüş/Çinko		
Gümüş Oksit	Gümüş/Kadmiyum		
Çinko/ O ₂	Çinko/Klor		
Çinko/ Hava	Çinko/Brom		
Li / SOCl ₂	Lityum İyon		
Li/SO ₂	Lityum/Demir Sülfür		
Li/MnO ₂	Lityum/Demir Mono		
	sülfür		
Li/FeS ₂	Sodyum/ Sülfür		
Li/(CF) _n	Sodyum/Nikel Klorür		
Li/I ₂			

Bir elektrokimyasal hücreden oluşan en basit voltaik pilin voltaj değeri, 0,5 – 5 V arasında değişir. Hücreler, daha yüksek voltaj değeri elde etmek için seri olarak, daha yüksek kapasite elde etmek için ise paralel olarak bağlanabilir. Bu şekilde birkaç pilin birbirine bağlanmasıyla elde edilen sistemlere batarya adı verilir [7].

Bataryalar, elektrokimyasal enerji depolama ve enerji dönüşümü için kullanılan ve bu işlemlerin aynı hücrede gerçekleştiği kapalı sistemlerdir. Elektrik enerjisi, kimyasal enerjinin anotta ve katotta redoks reaksiyonlarıyla dönüşümü ile elde edilir. Anotta meydana gelen reaksiyonlar genellikle, katotta gerçekleşenlerden daha düşük potansiyele sahip oldukları için, negatif ve pozitif elektrot terimleri kullanılır [8].

Piller ya da bataryalar, çalışma prensibine ve mekanizmasına göre; birincil piller, ikincil piller ve yakıt pilleri olarak üç grupta analiz edilebilir.

Birincil piller, elektriksel olarak yüklenemezler ve bir kere kullanıldıktan sonra atılırlar. Birçok birincil pil elektrolitin bir polimer ya da herhangi bir başka malzeme içine

yerleştirildiği kuru piller olarak adlandırılır. Birçok birincil pil, ucuz, bilinen amaçlarla hafif uygulamalarda kullanılır. Bu uygulamalar; oyuncaklar, el feneri, fotoğraf çeken cihazlar, hafıza kayıtları gibi uygulamaların yanı sıra enerji yoğunluğuna bağlı olarak sinyalizasyon ve hazır beklemede tutulması gereken cihazlarda kullanılmaktadır.

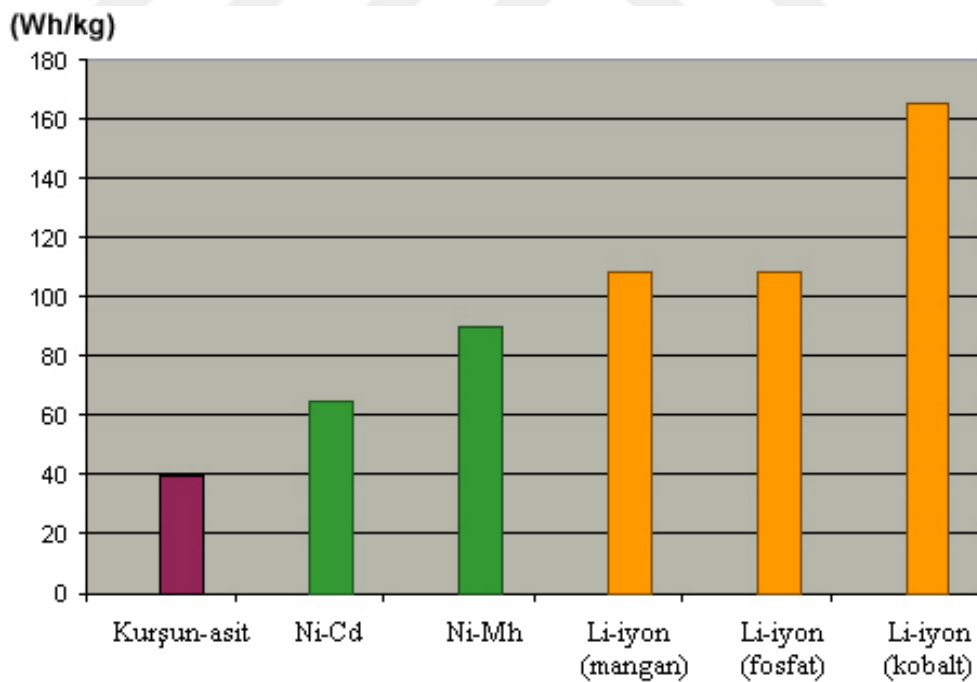
İkincil piller elektriksel olarak, deşarj akımının ters yönünde akım uygulanarak şarj edilebilen pillerdir. Bu piller depolama sistemleri ya da akümülatör olarak adlandırılırlar. İkincil pillerin uygulama alanı ikiye ayrılır. Birinci grup, bir elektrik sistemine bağlı olarak çalışan ve ihtiyaç duyulduğunda elektrik enerjisi gereksinimini destekleyen, otomobil, uçak ve kesintisiz güç kaynağı gibi hibrit sistemler. İkinci grup ise, herhangi bir elektrik sistemine bağlı olmayan deşarj kapasitesinden doğrudan faydalanılan, cep telefonları, bilgisayarlar, elektrikli otomobiller gibi sistemler. İkincil piller, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek deşarj hızı, düz ve stabil deşarj eğrisi ile düşük sıcaklıkta iyi performans göstermek gibi avantajlara sahiptir. Yaygın olarak kullanılan pillerin temel karakteristikleri Tablo 3 ve Tablo 4'te belirtilmiştir.

Tablo 3. İkincil Pillerin Karakteristik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Yaygın Olarak Kullanılan İkincil Pillerin Karakteristikleri						
	Ni-Cd	Ni-Mh	Pb-Asit	Li-İyon (Kobalt)	Li-İyon (Mangan)	Li-İyon (Fosfat)
Kütleli Enerji Yoğunluğu (mAhg ⁻¹)	45-80	60-120	30-50	150-190	100-135	120-150
İç Direnç(m Ω)	100-200, (6V)	200-300, (6V)	≤ 100, (12V)	100-130 Hücre başına	25-75 Hücre başına	25-50 Hücre başına
Çevrim Ömrü (Başlangıç kapasitesinin%80'i)	1500	300-400	200-300	300-500	400-500	≤ 1000
Hızlı Şarj Süresi	1 saat	2-4 saat	8-16 saat	1,5-3 saat	≤ 1 saat	≤ 1 saat
Aşırı Şarj Toleransı	Orta	Düşük	Yüksek	Oldukça düşüktür. Düşük şarja toleransı yoktur.		
Kendiliğinden Deşarj/Ay (25 °C)	20%	30%	5%	≤ 10%		
Hücre Voltajı (ortalama)	1,25 V	1,25 V	2 V	3,7 V	3,8 V	3,3 V
Yükleme Akımı (en iyi sonuç)	1 C	≤ 0,5 C	0,2 C	≤ 1 C	≤ 10 C	
Operasyon Sıcaklığı (yalnızca deşarj)	-40-60 °C	-20°C ile 60 °C				
Bakım Gereksinimi	30-60 gün	60-90 gün	3-6 ay	Bakım gereksinimi yoktur.		
Ticarileşme Yılı	1950	1990	1970	1991	1996	2006
Toksosite	Yüksek	Orta	Yüksek	Yüksek	Düşük toksosite	

Rezerv pili (Reserve Battery) olarak literatürde yer alan piller ise kendi kendine deşarj olmayan elektrokimyasal sistemlerdir. Uzun süre kendi kendine deşarj olmadan, elektrik enerjisi depolama kabiliyetine sahiptir. Pilin elektroliti çevresel şartlardan iyi izole edilmiştir. Bu izolasyon sayesinde elektrolit ısıtılmadan ya da ortam sıcaklığı elektrolitin erime noktasına ulaşmadan iletken olmaz. Çok kısa sürede, yüksek enerji yoğunluğuna ulaşabilen roket, torpido ve diğer silahlarda kullanılır [2].

Yakıt pili, hidrojen ya da türevi olan metanol gibi yakıtlar beslenmediğinde çalışmayan elektrokimyasal sistemlerdir. Enerji yoğunluğu yüksek olan bu sistemler yerel enerji ihtiyacını karşılayacak miktarda enerji üretebilirler. Şekil 2.4’de kapasite karşılaştırmaları verilmiştir. Yakıt pilleri, otomobillerde, jeneratör sistemi olarak evlerde, hastanelerde ve endüstriyel tesislerde kullanılabilirler. Bataryalar ve yakıt pillerinde, elektrik enerjisi kimyasal enerjiden redoks reaksiyonları ile negatif ve pozitif elektrotlarda üretilir. Aralarındaki en büyük farklılık, bataryalar kapalı sistemken yakıt pillerinin, dış bir kaynaktan yakıt alan açık sistemler olmasıdır [9].



Şekil 2.4. Pillerin Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Tablo 4. Birincil ve İkincil Pillerin Genel Karakteristikleri [10]

Birincil Piller					
Pilin Bileşimi	Tipik Voltajı (V)	Anot	Katot	Elektrolit	Kullanım Alanları
Çinko-Karbon	1.5 ve 9	Çinko	Mangan dioksit	Amonyum klorür veya çinko klorür	Oyuncaklar, saatler, el fenerleri, radyolar, vs.
Alkali	1.5 ve 9	Çinko	Mangan dioksit	Potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit	Kameralar, kaset çalarlar, radyolar, oyuncaklar, el fenerleri, vs.
Çinko-Hava	1.4	Çinko	Oksijen	Potasyum hidroksit	İşitme aletleri, hoparlör sistemleri
Civa oksit	1.35	Çinko, kadmiyum	Civa oksit	Potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit	Tansiyon aletleri, işitme cihazları, hesap makineleri, saatler, vs.
Gümüş oksit	1.55	Çinko	Gümüş oksit	Potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit	Tansiyon aletleri, işitme cihazları, hesap makineleri, saatler, vs.
Metalik lityum	3	Lityum	Metal oksitler	Tuz çözeltileri veya organik çözeltiler	Fotoğrafçılık cihazları, hesap makineleri, cd çalarlar, mp3 çalarlar, vs.
İkincil Piller					
Pilin Kimyası	Tipik Voltajı (V)	Anot	Katot	Elektrolit	Kullanım Alanları
Kurşun-Asit	12	Kurşun	Kurşun oksit	Sülfürik asit	Her türden kara ve deniz taşıtları (akü)
Nikel-Kadmiyum	1.2	Kadmiyum	Nikel oksit	Potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit	Dizüstü bilgisayarlar, fotoğraf makineleri, traş makineleri, vakumlu temizlik aletleri, vs.
Nikel-Metal Hidrür	1.2	Metal alaşımları	Nikel oksit	6 M Potasyum hidroksit	Mobil telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, vs.
Lityum polimer	3.7	Grafit karbon	Lityum metal oksitler	Katı veya jel polimerler	Özel şekil, boyut ve esneklik gerektiren düşük güç gereksinimi olan cihazlar
Lityum-iyon (kobalt)	3.6	Grafit karbon	Lityum kobalt oksit	Lityum tuzları	Mobil telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, vs.
Lityum-iyon (mangan)	3.7	Grafit karbon	Lityum mangan oksit	Lityum tuzları	Mobil telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, vs.
Lityum-iyon (fosfat)	3.3	Grafit karbon	Lityum demir fosfat	Lityum tuzları	Mobil telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, vs.

2.3. LİTYUM İYON PİLLER

2.3.1. LİTYUM METALİNİN ÖZELLİKLERİ

Yüksek enerji yoğunluklu piller için yapılan araştırmalar 6.941 g/mol atom ağırlığı ve 0.53 g/cm³ özgül ağırlığı ile en hafif ve elektronegatifliği en düşük (3.04 V, standart hidrojen elektrota karşı) alkali metal olan lityum metalinin keşfedilmesine sebep olmuştur. Lityum metalinin teorik enerji yoğunluğu ise 3.86 Ah/g ile en yüksektir.

Alkali bir metal olan lityum 3 olan atom numarası ile periyodik cetvelin hidrojen ve helyumdan sonra en küçük atomudur. Bu nedenle kimyasal reaksiyonlarda anot-katot arasında iyon mobilizasyonu çok kolaydır. Elektron verdiğinde -3.04V gibi diğer tüm metallerden çok daha yüksek bir E⁰ standart potansiyel üretme yeteneğine sahiptir.

Bu özellikleri nedeniyle lityum özellikle tekrar şarj edilebilir (ikincil) pil teknolojilerinin en tercih edilen elementlerinden biri haline gelmiştir [10].

Lityum, hidrokarbon yağ içinde yüzebilen en hafif metaldir. Ayrıca, suda yüzebilen üç metalden biridir. Diğer tüm alkali metaller gibi lityum, yüksek reaktifliğe ve alevlenebilirliğe sahiptir. Ayrıca, nemli hava ile teması halinde yüzeyi kolaylıkla korozyona uğrar ve rengi önce koyu griye, sonra ise siyaha döner. Bu nedenle genellikle mineral yağ içinde depolanır (Şekil 2.5). Yüksek reaktifliği nedeniyle, doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmaz. Bunun yerine, yalnızca iyonik bileşik şeklinde görülebilir. Lityum, birçok mineralde bulunur, ancak bir iyon olarak çözünürlüğü nedeniyle, çoğunlukla okyanus suyunda, deniz suyunda ve killi tabakalarda rastlanabilir [URL 5].



Şekil 2.5. Sıvı İçerisinde Bekletilen Lityum Metali [URL 5]

Lityum ısı transfer uygulamalarında, alaşımlama ajanı olarak seramik ve cam üretiminde kullanılır. En yüksek negatif elektrokimyasal gerilime (-3.07 V) sahiptir. Bu nedenle pil yapımında çok fazla kullanılan bir elementtir. Lityum klorür ve lityum bromür yüksek nem tutma kabiliyeti nedeniyle nem gidericilerde, lityum stearat yüksek sıcaklıkta yağlama malzemesi olarak kullanılır. Lityum bazı psikiyatrik vakaların tedavisinde beyindeki biyokimyasal reaksiyonları düzenler. Lityum, bor ile oluşturduğu hidrür bileşiği ile hidrojen depolama özelliğine sahiptir. Füzyon reaktöründe, ⁶Lityum izotopu nötron tutma kabiliyetinden dolayı termonükleer cihazlarda nötron kalkanı olarak ve trityum üretiminde kullanılır. Son olarak organik lityum bileşikler kauçuk türü polimerlerin üretiminde başlatıcı ajan olarak rol alır [2].

Lityum elementi, doğada en bol bulunan elementler arasında 31. sırada yer alır. Dünyada, özellikle Çin, Kuzey Amerika, Brezilya, Şili, Arjantin, Rusya, İspanya ve Afrika'nın bazı bölgelerinde madenciliği yapılmaktadır. Rezervlerinin (deniz suyundan elde edilebilecekler hariç) 28.4 milyon ton civarında olduğu sanılmaktadır. 1.4×10^{21} kg deniz suyunda bağlı olarak 0.17 ppm oranında Lityum bulunur. Yani tüm denizler, 200 milyar ton lityum rezervi barındırır [10].

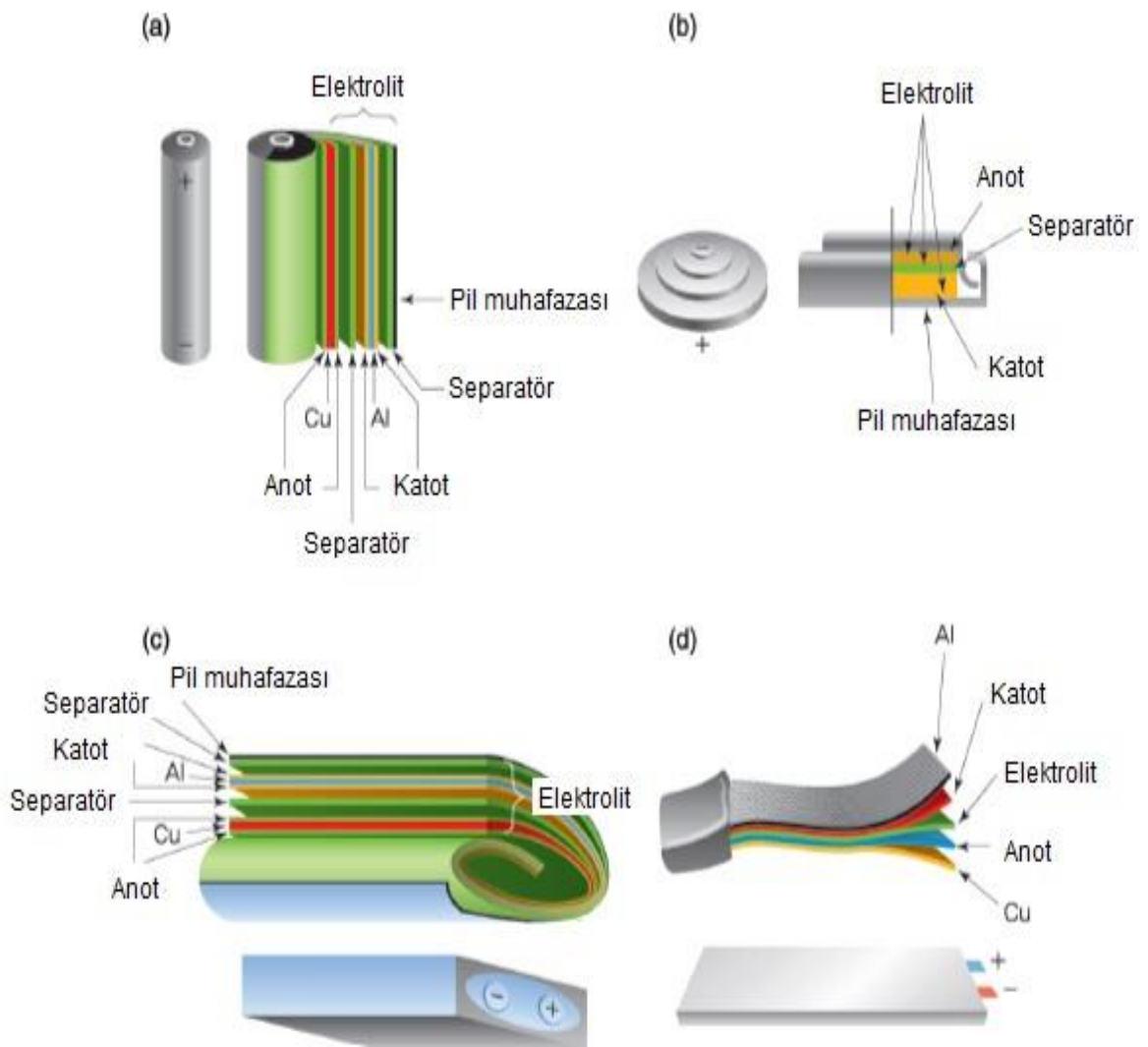
2.3.2. LİTYUM PİLLERE GENEL BAKIŞ

Lityum iyon piller Li^+ iyonunu kristal yapısı içerisine yerleşebilen iki elektrot içerir. Yerleşme (Insertion) terimi tek ve üç boyutlu yapıları içerir. Tek boyutlu yapılar tabakalı olduğu için ve Li^+ bu tabakaların arasına yerleşir. 1970'lerin sonunda Oxford Üniversitesi'nde lityum iyonunun kristal kafeslerin içine yerleştiği tespit edilmiştir. LiCoO_2 yapısı bu tespit sonucu oluşturulmuş ve SONY tarafından ticari hale getirilmiştir. LiCoO_2 yapısı, sıkı paket-yüzey merkezli kübik oksit iyonlarının tabakaları arasına Co^{3+} , Li^+ yerleşmesi ile oluşmuştur. Oksit iyonlarının 111 düzlemindeki sıkı pakette katyon iyonları bulunur. Bu nedenle bu kristal kafes yapısı basit kübik kristal yapı olarak tanımlanmaz ve tabakalı yapı olarak adlandırılır. Buna rağmen üç değerlikli katyon ile tek değerlikli katyonun bağlanma enerjilerinin farklı olması nedeniyle lityum iyonu hareketlidir [2].

1999 yılında lityum polimer pillerin kullanımına kadar geçen sürede lityum iyon pillerde birçok güvenlik problemi görülmüştür. Bu amaçla sıvı elektrolitli sistemlerin yerine polimer elektrolitli sistemler geliştirilmiştir. Bu tür piller, sızıntı yapmayan,

esnek film tipi pillerin üretimine olanak sağlarken, diğer taraftan polimer elektrolitlerin oda sıcaklığında iletkenliğin düşmesi gibi problemler yaşanmaya başlanmıştır. Polimer elektrolitlerdeki iletkenlik problemi sıvı elektrolitin bir polimer içine hapsedilerek jel tipi polimer elektrolit üretimi ile çözülmüştür. Lityum iyon polimer piller 3-4 mm hatta 2 mm inceliğe kadar ulaşabilmektedir [2].

Lityum iyon piller Şekil 2.6'da görüldüğü gibi farklı geometrilere üretilmektedir. Sahip olduğu bu esneklik kullanım alanının artarak devam etmesini sağlamıştır. Şekilde a olarak işaretlenen pil silindirik, b'de düğme pil, c'de prizmatik, d'de ise düz ve ince pil tasarımları görülmektedir [10].



Şekil 2.6. Farklı Geometrilere Üretilen Lityum Pilleri

2.3.3. LİTYUM İYON PİL AVANTAJ ve DEZAVANTAJLARI

Lityum iyon bataryalar, yüksek spesifik enerjisi (~ 150 Wh/kg) ve enerji yoğunluğu (~ 400 Wh/L) ile ağırlık veya hacmin önemli olduğu uygulamalarda öne çıkmaktadır. Düşük kendiliğinden deşarj olma oranı (ayda % 2 – 8), uzun ömür (1000 çevrimden fazla) ve geniş işlem sıcaklığı (-20 °C – 60 °C’de şarj, -40 °C – 65 °C’de deşarj) lityum iyon bataryaların geniş bir alanda kullanımını mümkün kılmaktadır. Piller tek başına genellikle $2.5 - 4.2$ V arası voltaj aralığında (Ni-Cd veya Ni-MH pillerin yaklaşık üç katı) çalışabildikleri için, batarya sistemlerinin verilen voltaj aralığında çalışması için daha az pil gerekir.

Lityum iyon piller, düşük maliyetli, çeşitli pil tasarımlarıyla teknolojinin birçok farklı alanında kullanıma sahiptir [11]. Avantaj ve dezavantajları Tablo 5’te belirtilmiştir.

Tablo 5. Lityum İyon Pillerin Avantaj ve Dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
✓ Kapalı hücreler, bakım gerektirmez ✓ Uzun çevrim ömrü ✓ Geniş işlem sıcaklık aralığı ✓ Yüksek hız ve yüksek enerjide deşarj olabilirlik ✓ Yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğu ✓ Yüksek kolombik verim ve enerji verimliliği ✓ Uzun raf ömrü ✓ Hızlı şarj edilebilirlik ✓ Düşük kendiliğinden deşarj olma oranı	✓ Yüksek maliyet ✓ Yüksek sıcaklıklarda bozunabilirlik ✓ Koruyucu devre ekipmanları ihtiyacı ✓ Gereğinden fazla şarj olması halinde kapasite kaybı veya termal kaçak ✓ Çarpma durumunda hava alma ve muhtemel termal kaçaklar ✓ Silindirik pillerde, Ni-Cd veya Ni-MH pillerinden daha düşük enerji yoğunluğu

Lityum iyon piller için en büyük dezavantaj, 2V altında deşarj olduklarında yapılarının bozunması ve gereğinden fazla şarj edildiğinde hava alabilmeleridir. Su içeren pil kimyalarından farklı olarak, gereğinden fazla şarj olma durumunu hasarsız karşılayabilecek bir kimyasal mekanizmaları yoktur. Bu nedenle, gereğinden fazla şarj olma, deşarj olma ve yüksek sıcaklık durumlarına karşı koruyucu devre ekipmanları ve mekanik bağlantı kesme cihazları kullanılmaktadır. Diğer bir dezavantajı ise, düşük bir oranda bile olsa, yüksek sıcaklıklarda kapasite kaybı göstermeleridir [11].

2.3.4. BATARYA PARAMETRELERİ ve PERFORMANS KRİTERLERİ

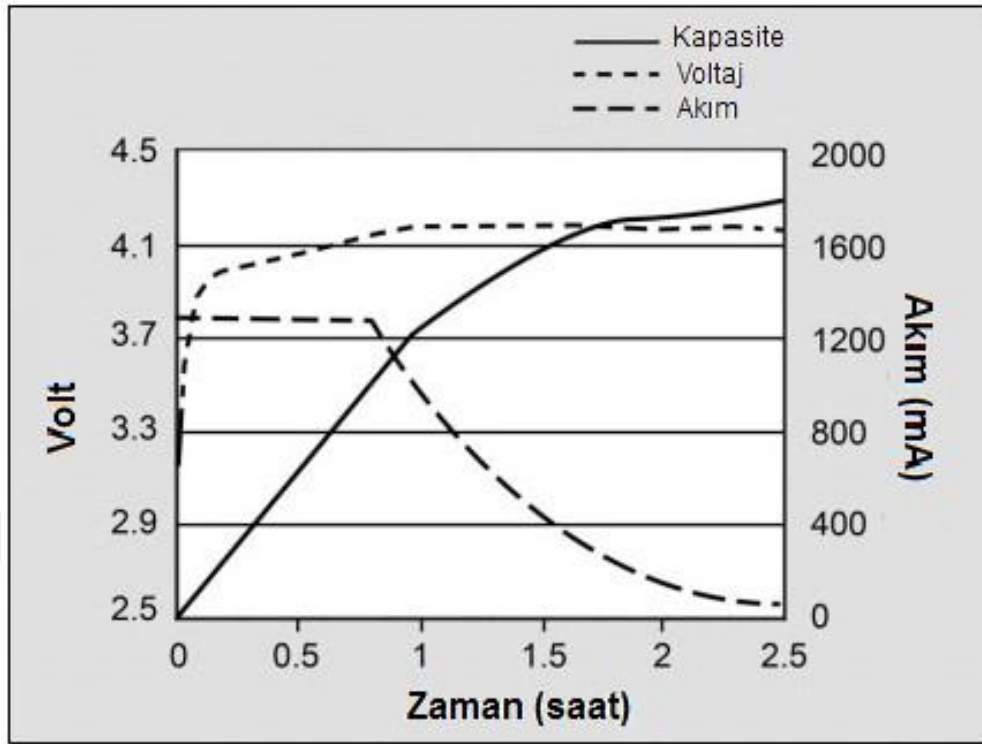
Lityum iyon batarya gibi enerji depolama cihazlarının depolayabileceği enerji miktarı ve ne kadar hızlı şarj/deşarj olabildikleri gibi özellikleri performanslarının değerlendirilmesini sağlayan başlıca kriterlerdir. Lityum iyon bataryaların şarj/deşarj prosesleri esnasında performansını etkileyen birçok parametre bulunur. Akım, voltaj, sıcaklık gibi pil parametreleri, pil performanslarının kıyaslanması için belirlenmesi gereken parametrelerdir.

2.3.4.1. Voltaj

Voltaj, en genel anlamıyla, uzayda yer alan iki nokta arasındaki elektrik potansiyelleri farkıdır. Birim şarj başına potansiyel elektrik enerjisi miktarı olarak hesaplanır ve volt birimi ile ifade edilir [URL 4]. Voltaj (U), pil şarj ve deşarjı sırasında, kutuplar arasında ölçülür. Aynı zamanda, teorik termodinamik terminal voltajı, pil reaksiyonlarından elde edilen termodinamik veriler ile hesaplamak da mümkündür. Ancak bu değer, kısıtlı denge hali veya yan reaksiyonlar nedeniyle çoğu zaman pil kutupları arasında ölçülen voltaj değerinden farklıdır [7]. Şekil 2.7’de lityum iyon pillerin zamana bağlı akım-voltaj karakteristikleri şematik olarak gösterilmiştir.

Lityum iyon pilin akım–voltaj karakteristikleri, deneysel olarak ölçülebilen önemli bir özelliktir. Bu, denklem (2.4) deşarj akımının bir fonksiyonu olarak elektrokimyasal pil tarafından sağlanan terminal voltajı verir. Akımın ve terminal voltajın sonucunda, herhangi bir zamanda pil tarafından sağlanan elektrik enerjisi hesaplanır [7].

$$P = I \cdot U_{\text{terminal voltage}} \quad (2.4)$$



Şekil 2.7. Lityum İyon Pillerin Zamana Bağlı Akım-Voltaj Karakteristikleri

2.3.4.2. Kapasite

Kapasite, pil voltajı tükenmeden önce, bataryanın 1 saatte iletebildiği akım miktarıdır ve birimi amper-saat (Ah) olarak ifade edilir. “C” ile gösterilen kapasite, sayısal olarak amper-saate eşittir. Şarj ve deşarj akımları, genellikle C’nin fraksiyonları veya katları olarak ifade edilir [10]. Batarya, sabit bir akım ile deşarj olduğunda, kapasitesi (2.5)’de gösterilmiştir [12].

$$C_{ah} = I \cdot t \quad (2.5)$$

Daha genel denklem (2.6)’da verilmiştir.

$$C_{ah} = \int_0^1 I(t) \cdot dt \quad (2.6)$$

Lityum iyon batarya gibi ikincil piller için C, deşarj akımının nominal kapasiteye oranı olarak verilir (Denklem 2.7)[7]:

$$C = \frac{\text{deşarj akımı}}{\text{nominal kapasite}} \quad (2.7)$$

Kapasiteyi etkileyen başlıca deşarj parametreleri, deşarj akımı, voltaj limiti ve sıcaklık olarak sayılabilir. Diğer parametreler ise, uzun süreli şarj ve önceki enerji depolama periyodudur. Kapasite ile ilgili yapılacak karşılaştırmalarda, tüm bu parametreler göz önünde bulundurulmalıdır [12].

2.3.4.3. Enerji

Batarya enerjisi (E) birimi Watt-saattir ve Denklem 2.8’de gösterildiği şekilde ifade edilir (U voltaj (V), I deşarj akımı (A), t deşarj periyodu (saat)) [12].

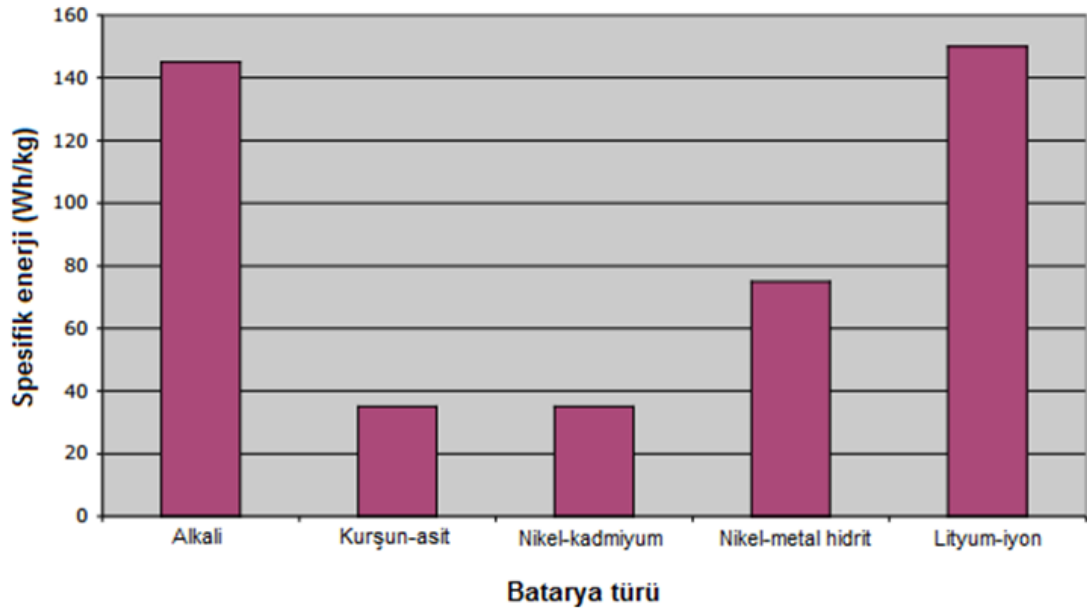
$$E = \int_0^t U(t).I(t).d(t) \quad (2.8)$$

Enerji miktarı genellikle, ölçülen kapasite değerinin deşarj voltajıyla çarpılması sonucu hesaplanır. Bu nedenle, ya integrasyon formülüne göre hesaplanır ya da ortalama voltaj değeri hesaplanır [12].

2.3.4.4. Spesifik Enerji ve Enerji Yoğunluğu

Batarya enerji miktarının, batarya ağırlığına ya da hacmine oranı, sistem karşılaştırmaları için yaygın bir parametredir. Ağırlığa bağlı enerji, spesifik enerji olarak tanımlanır ve Wh/kg olarak gösterilir. Spesifik enerji, gravimetrik yoğunluk şeklinde de adlandırılır. Şekil 2.8’de batarya türlerine göre spesifik enerjiler verilmiştir, lityum iyon bataryaların diğer bataryalara göre daha yüksek spesifik enerjiye sahip oldukları görülmektedir [12].

Hacime bağlı enerji yoğunluğu ya da volumetrik enerji yoğunluğu ise, bataryanın sahip olduğu enerjinin birim hacim başına miktarı olarak tanımlanır ve Wh/cm³ birimi ile ifade edilir. Lityum iyon bataryalar gibi taşınabilir cihazlarda taşınan bataryalar için hacim kavramı, ağırlık kadar büyük öneme sahiptir[12].

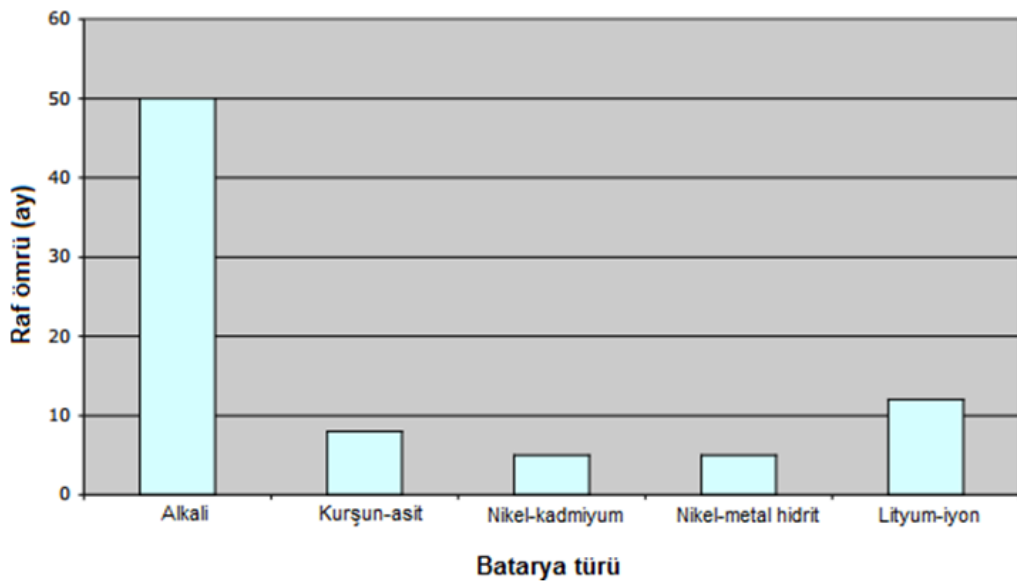


Şekil 2.8. Batarya Türlerine Göre Spesifik Enerji

2.3.4.5. Kendiliğinden Deşarj Olma

Kendiliğinden deşarj olma, bilinen kullanımıyla self-discharge, batarya kullanılmadığı zaman pozitif ya da negatif elektrotta meydana gelen şarj kaybı olarak tanımlanır [10]. Kendiliğinden deşarj, aynı zamanda raf ömrünü de doğrudan etkileyen bir parametredir.

Şekil 2.9’da lityum iyon batarya ile diğer batarya türlerinin, kendiliğinden deşarj olmalarına bağlı raf ömürleri grafiksel olarak gösterilmiştir.



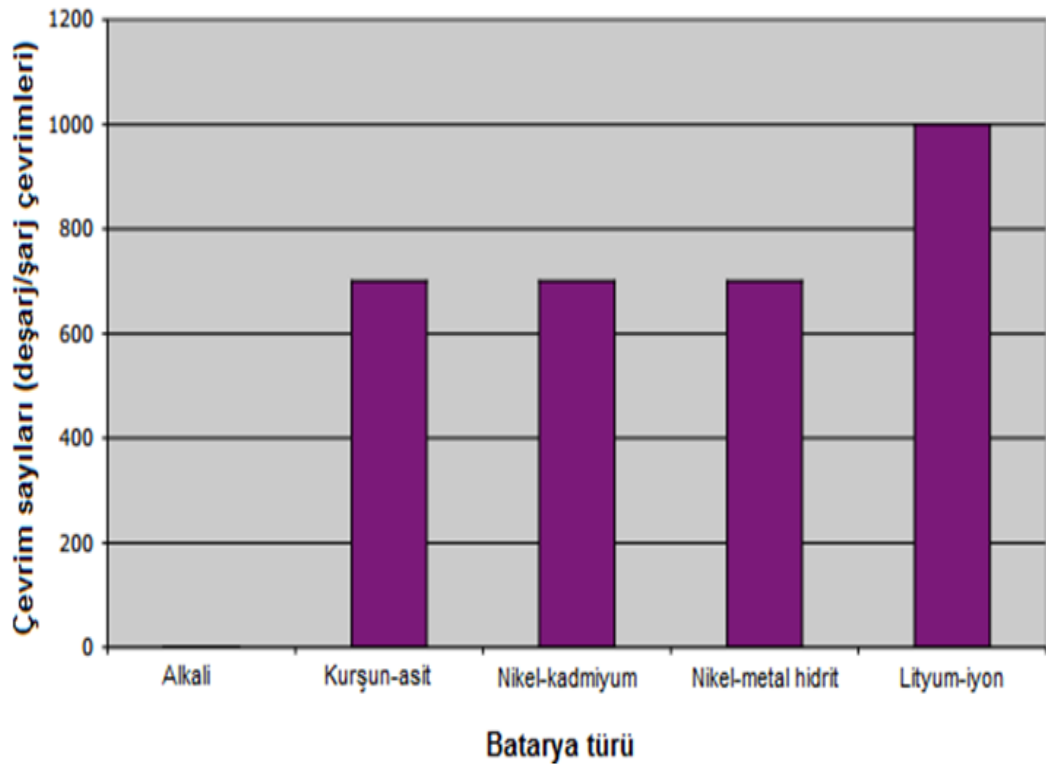
Şekil 2.9. Batarya Türlerine Göre Raf Ömürleri

İkincil batarya sistemleri, oda sıcaklığında, sistem ve pil yapısına göre %2 - %30 arasında değişen self-discharge oranları gösterir. 1 aylık periyotta değerlendirilen değerler, lityum iyon bataryalar için %5 - %10 arasındadır.

Depolama sırasında meydana gelen kapasite kaybı (ΔCS), sistem yapısı ve sıcaklık gibi depolama koşullarından etkilenir. Lityum iyon piller gibi ikincil batarya grupları, birincil bataryalara göre hızlı kendiliğinden deşarj olma oranına sahiptir [10].

2.3.4.6. Çevrim Sayısı

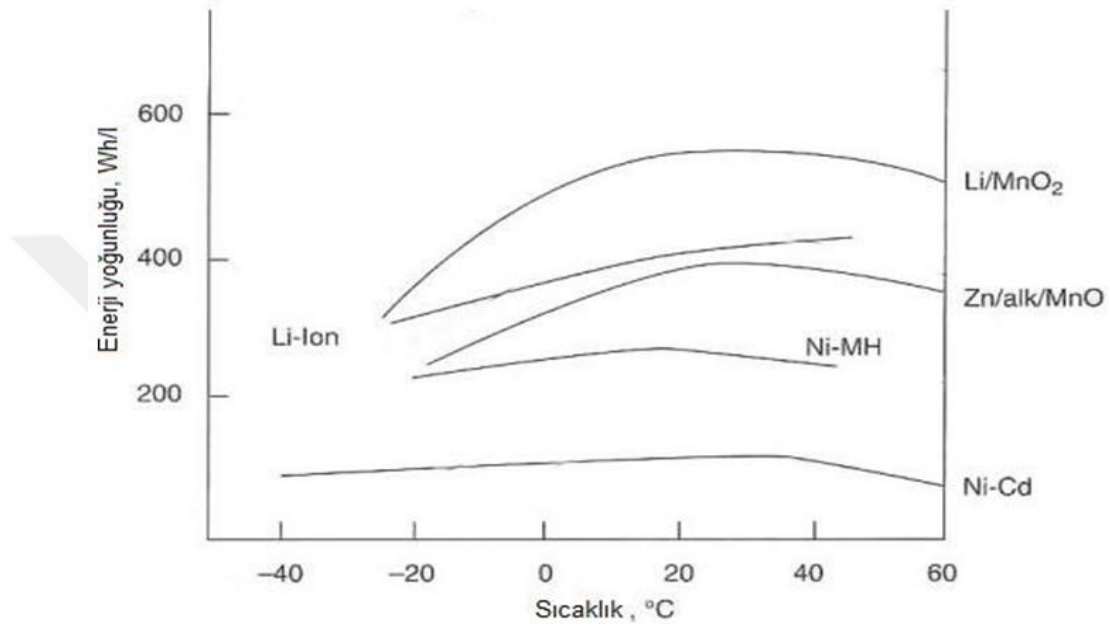
Lityum iyon bataryalarda çevrim sayısı, bataryanın ne kadar süre boyunca şarj ve deşarj olabildiğinin ölçüsüdür (Şekil 2.10). Ekonomik ve ekolojik nedenlerden ötürü, yüksek çevrim sayısına sahip bataryalar tercih edilir. Çevrim sayıları ve bağlantılı olarak raf ömrü, şarj ve deşarj esnasında oluşan yan reaksiyonlardan, sıcaklıktan ve pil yapısından etkilenir [7].



Şekil 2.10. Batarya Çeşitlerine Göre Çevrim Sayısı

2.3.4.7. Sıcaklık

Lityum iyon bataryalar 0 – 45 °C arasında güvenle şarj edilebilir. Deşarj esnasında ise -20 – 60 °C arasında işlem sıcaklığı uygundur [10]. Şekil 2.11’da, çeşitli ikincil pillerin geniş bir sıcaklık aralığında performansı verilmiştir.



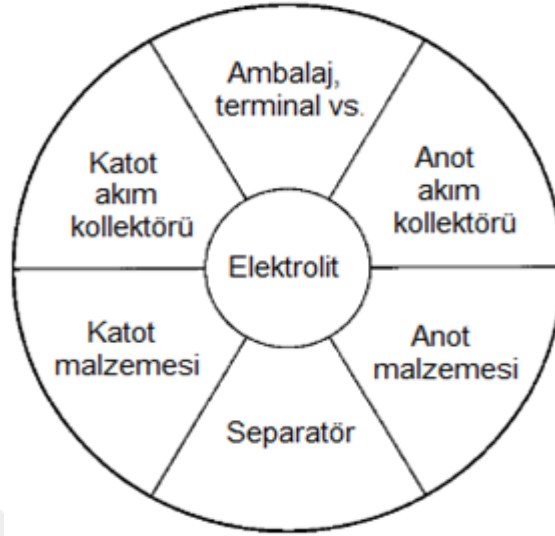
Şekil 2.11. Enerji Yoğunluğu Sıcaklık Grafiği

2.3.5. LİTYUM İYON PİL TASARIMI

Lityum iyon pillerin genel tasarımı, anot, katot, separator ve elektrolit olmak üzere dört ana bileşen üzerine kurulmuştur (Şekil 2.12). Anot ya da negatif elektrot, dış devre üzerinden elektron verir ve elektrokimyasal reaksiyonlarla okside olur. Katot ya da pozitif elektrot ise, oksitleyici elektrot olarak görev alır ve dış devreden gelen elektronları alarak oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu indirgenir. Elektrolit ya da diğer adıyla iyonik iletken, pil içinde, anot ve katot arasında elektronların transferi için ortam oluşturur. Diğer bir parça olan separatörün görevi de, anot ve katodu ayırmak ve güvenliğini sağlamaktır. Pil çok ısındığında, düşük erime noktasına sahip polimer separatör erir ve pil içinden geçen akım kesilir.

Elektrokimyasal sistemlerle iletilen maksimum enerji, kullanılan aktif malzeme yapısına ve miktarına bağlıdır. Pratikte, bataryanın teorik enerjisinin yalnızca bir kısmı elde

edilir. Bu durum, elektrolite ve ağırlığa ve hacme eklenen reaktif olmayan bileşenlere (pozitif – negatif kutuplar, separatörler, elektrotlar) olan ihtiyaçtan kaynaklanır [11].



Şekil 2.12. Lityum İyon Pil Bileşenleri

Lityum iyon piller için anahtar bileşenler Tablo 6'da verilmiştir. Lityum yapıdan söküldüğü ve iyon olarak salındığı için, katot olarak kararlı geçiş metal oksitleri kullanılır. Anot malzemeleri, salınan iyonları stabilize etmek ve yüksek bir elektromotor kuvveti sağlamak adına, lityuma benzer bir standart redüksiyon potansiyeline sahip olmalıdır. Elektrolit, işlem voltajında elektrokimyasal ve termal kararlılığı sağlayabilmek için organik çözücünde çözülmüş lityum tuzlarından oluşur. Ayrıca, polimer ya da seramik malzemeden yapılan separatörler, katot ve anotun temasından kaynaklanabilecek kısa devreleri önleyen yüksek sıcaklıkta erime özelliğine sahiptir [13].

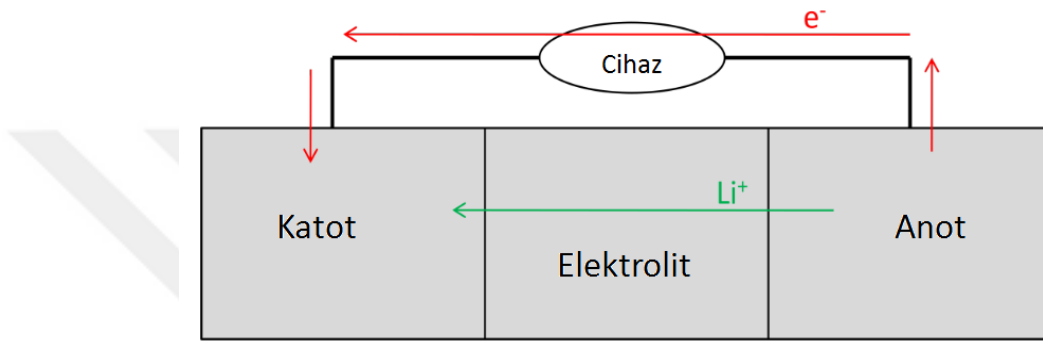
Günümüzde birçok değişik türde lityum iyon pil bulunmaktadır. Bunlar, kullanıldıkları alana ve cihaz boyutuna göre Şekil 2.6'deki gibi şekillendirilebilir. Silindirik olanlar dizüstü bilgisayar bataryalarında, prizmatik piller, tek hücre düğme piller ve alüminyum plastik kompozit ile kaplanmış piller taşınabilir cihazlarda kullanılır [13].

Tablo 6- Lityum İyon Pil Bileşenleri [13]

	Bileşen	Malzeme özellikleri	Örnek
Elektrot	Katot aktif malzeme	Geçiş metal oksidi / pil kapasitesi	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂ , LiFePO ₄
	Anot aktif malzeme	Karbon/nanokarbon alaşımı/ elektrotlarda tersine reaksiyon	Grafit, sert ya da yumuşak karbon, Li, Si, Sn, lityum alaşımı
	İletken malzeme	Karbon/electron iletkenliği	Asetilen siyahı
	Bağlayıcı	Polimer/ bağlama özelliği	Poliviniliden florür (PVdF), SBR/CMC
	Akım kollektörü	Metal film/ kutup tabakalarının oluşumu	Cu (-), Al (+)
Elektrolit	Separatör	Polimer/ katot ve anodu ayırma, kısa devreleri önleme	Polietilen (PE), polipropilen (PP), PVdF
	Lityum tuzu	Organik ve inorganik lityum bileşeni / iyon iletkenliği	LiPF ₆ , K ₂ BF ₄ , LiAsF ₆ , LiClO ₄ , LiCF ₃ SO ₃ , Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N
	Elektrolit çözücüsü	Su içermeyen organik çözücü/ lityum tuzunu çözme	Etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC), dietil karbonat (DEC) etil metal karbonat (EMC)
	Katkı malzemesi	Organik bileşikler/ KEY tabakası oluşumu ve aşırı şarj olmanın önlenmesi	Vinilen karbonat (VC), bifenil (BP)
Diğerleri	İnce plaka	Metal/ kutup yuvası	Al (+), Ni (-)
	Dış muhafaza	Pil koruma	Paslanmaz çelik, Al kap
	Güvenlik bileşenleri	Aşırı şarj ya da deşarja karşı koruma, güvenlik cihazları	Güvenlik deliği, pozitif sıcaklık katsayısı (PTC), cihaz, koruyucu çevrim modülü (PCM)

2.3.6. LİTYUM İYON PİL BİLEŞENLERİ

Lityum iyon batarya teknolojisini daha fazla geliştirmek için, lityum iyon batarya çalışma mekanizmasının temel bileşenlerini tanımak çok önemlidir. Bir lityum iyon bataryanın içinde, katot, anot ve elektrolit olmak üzere üç temel bileşen yer alır. Bu bileşenler, şarj – deşarj prosesleri ile elektron geçişinin gerçekleşmesini sağlayan bir ortam oluştururlar (Şekil 2.13) [10].



Şekil 2.13. Lityum İyon PİL Şarj Deşarj Prosesi

2.3.6.1. Katot Materyali

Lityum iyon pillerin performansı büyük oranda kullanılan katot materyalinin özelliğine bağlıdır. Kimyasal potansiyel ve lityum iyon miktarı, bir pilin sırasıyla voltajını ve şarj kapasitesini belirler. Kullanılan katot materyalinin artan kimyasal ve mekanik kararlılığı, pillerin döngü sayısını artırır [14].

Katot materyalleri genellikle lityum ayrıldığında daha yüksek değerliklere yükseltgenebilen geçiş metallerinin oksitleridir. Geçiş metalinin yükseltgenmesi sonucu bileşimin nötralitesi korunabilmesine rağmen, büyük düzensel değişimler genelde faz değişimine yol açmaktadır. Dolayısıyla bileşiminin geniş aralıklar üzerinde stabil olduğu kristal yapılar kullanılmalıdır. Şarj boyunca lityumun çoğunun katottan ayrılması halinde bu yapısal stabilite özel bir sorun olmaktadır. Deşarj boyunca lityum katot materyali arasına girmekte ve anottan gelen elektronlar katotta geçiş metal iyonlarını daha düşük bir değeriğe indirgemektedir. Elektrot yüzeyinden elektrolite lityum iyonu girişinin yanında bu iki prosesin hızı maksimum deşarj akımını kontrol etmektedir. Lityum iyonlarının elektrolitle değişimi elektrot-elektrolit ara yüzeyinde

oluşmaktadır dolayısıyla katot performansı katot materyaline has elektrokimyasal özelliklerinin yanında büyük oranda elektrot mikro yapısı ve morfolojisine bağlı olmaktadır [14]. Bazı katot materyallerinin özellikleri Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7. Bazı Katot Materyalleri ve Özellikleri

Teknoloji	$LiFePO_4$	$LiCoO_2$	$LiMn_2O_4$	$Li(NiCo)O_2$	Li_2S
Güvenlik	En güvenli	Stabil değil	Kabul edilebilir	Stabil değil	Güvenli
Çevreye Duyarlılık	En çevre dostu	Çok tehlikeli	Kabul edilebilir	Çok tehlikeli	Sülfür nedeniyle zararlı
Çevrim Ömrü	En iyi	Kabul edilebilir	Kabul edilebilir	Kabul edilebilir	Çok düşük
Güç/ağırlık yoğunluğu	Kabul edilebilir	İyi	Kabul edilebilir	İyi	En iyi
Uzun dönemde maliyet	En ekonomik	Yüksek	Kabul edilebilir	Yüksek	???
Sıcaklık aralığı	Çok iyi (-20°C ... 70°C)	(-20°C ... 55°C)	50 °C üzerinde performans çok düşer	-20°C ... 55°C	-20°C ... 65°C

Yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğuna ulaşabilmek için elektrot materyalleri üç temel gereksinimi yerine getirmelidir. Bunlar, yüksek spesifik şarj ve şarj yoğunluğunun yani materyalin hacim veya kütle birimi başına kullanılabilen şarj elektrik yükünün yüksek olmasıdır. Katodun yüksek ve anodun ise düşük standart redoks potansiyelinin olması sonucunda ortaya çıkan yüksek hücre voltajına sahip olması ve son olarak yüzlerce şarj-deşarj çevrimi için spesifik şarjı sürdürmek amacıyla hem katot hem de anottaki elektrokimyasal reaksiyonların yüksek tersinirlik ile oluşmasıdır. Son zamanlarda Li-iyon piller için elektrot materyalleri olarak nano partiküller öne çıkmaktadır. Li-iyon piller için elektrot materyallerinde aktif madde olarak nano partiküllerin kullanılmasının avantajları yüksek difüzyon hız yeteneğiyle ilgilidir. Li-iyon elektrotlarındaki hız belirleyici basamağın katı hal difüzyonu (aktif madde yığınınındaki Li iyonları) olduğu düşünülmektedir yani partiküller ne kadar küçük olursa difüzyon uzunluğu o kadar kısa ve elektrot kinetiği de o kadar hızlı olacaktır [14].

Bir katot aktif materyalinde bulunması gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir [2,9,14];

- Mümkün olduğunca az kapasite kaybına uğramalıdır. Dolayısıyla sahip olduğu kristal örgü, metallerin yerleşip-ayrılması ile deformasyona uğramamalı, çökmemelidir.
- Kristal örgü sistemindeki boşluklar lityum iyonlarının yerleşmesine olanak tanıyacak büyüklükte olmalı çözücü moleküllerinin boyutlarından ise küçük olmalıdır.
- Yüksek voltajlar uygulandığında bile deformasyona uğramamalı ve elektrolit içinde kararlı olmalı yani çözünmemelidir.
- Spesifik kütleli kapasitesinin yüksek olabilmesi için mol kütlesi küçük olmalıdır.
- Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olabilmesi için mol başına kapladığı hacim düşük olmalıdır.
- Açık devre potansiyelinin yüksek olması için Gibbs serbest enerjisi yüksek, Fermi düzeyi enerjisi ise düşük olmalıdır.
- Şarj-deşarj sırasında lityum iyonlarının kristal yapıya girme ve ayrılma difüzyon hızları yüksek olmalıdır.
- Elektronik ve iyonik iletkenliği yeterli düzeyde olmalıdır.
- Ham madde ve sentez metodu noktasında maliyeti düşük olmalıdır.
- Düşük toksisiteye sahip olmalı ve herhangi bir güvenlik kaygısı oluşturmamalıdır.
- Organik çözücülerle uyumlu bir kimyasal yapıya sahip olmalıdır.

Yüksek kapasite elde etmek için, katot maddesi büyük miktardaki lityum ile birleşmelidir. Ayrıca katot, uzun çevrim süresi, yüksek kolombik verim ve yüksek enerji verimi elde etmek için küçük yapısal değişikliklerle lityumu tersinir bir şekilde değiş tokuşunu sağlamalıdır. Yüksek pil voltajı ve yüksek enerji yoğunluğu elde etmek için, lityum reaksiyonları en yüksek potansiyel pozitif materyalde gerçekleşir. Diğer yandan, katot aynı zamanda, pilin diğer materyalleri ile de uyumlu olmalıdır; örneğin, elektrolitte çözünmemelidir. Son olarak, fiyatının minimize edilmesi için, pahalı olmayan materyallerin kullanılması ve düşük maliyetli sistemlerin tercih edilmesi gerekir [11].

Aktif katot maddesi, batarya deşarjı sırasında lityum iyon ve elektron rekombinasyonu için bir ortam görevi görür. Ayrıca, lityum iyon ve elektronlarının şarj esnasında ayrılmasının da olduğu ortamdır. Bu nedenle, aktif katot maddesinin ve katot akım kolektörünün yapısının iyi anlaşılması, lityum iyon bataryalarda enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu dengesinin açıklanmasını sağlar [10].

2.3.6.2. Anot Materyali

Lityum iyon pillerin gelişimi, 1970 yıllarında, yüksek spesifik kapasitesi nedeniyle lityum metalinin negatif elektrot olarak kullanılmasıyla devam etti. Yüksek performansı ile ticari olarak yer edinen lityum anotlar, bazı güvenlik sorunları nedeniyle yerini, anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanan karbona bırakmıştır. Bu güvenlik sorunlarının başında, lityumun yapısının çevrim sırasında bozunması gelmektedir. Lityum metal negatif elektrotlarının kullanımıyla birlikte değişimi karşısında, karbon elektrotların kararlı bir yapıya sahip olmaları ile pil kullanım ömrü uzatılabilmektedir [11].

İlk olarak 1970’li yıllarda anot materyali olarak kullanılan lityum metali ile -3.05 V değerinde yüksek potansiyel ve 3860 mAh/g değerinde yüksek spesifik kapasite elde edilmiştir [4]. Lityum metali enerji yoğunluğu yüksek olmasına karşın su ile ani ve yanıcı bir reaksiyon veren alkali bir metal olduğu ve pilin kullanımı sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon sonucunda ani ısınması nedeniyle kullanıcı güvenliğini kaybetmiştir [15]. Pil kullanımı esnasında lityumun, elektrolitle reaksiyona girerek dendritik yapı oluşturması sonucu yapısında meydana gelen değişim, özellikle yüksek akım yoğunluğunda lityum metal kaplamasının zarar görmesine neden olarak kısa devre oluşumu ile sonuçlanmıştır. Sonuç olarak, serbest lityum iyonlarında ve tersinmez kapasite kayıplarında düşüşler meydana gelmiştir. Ayrıca, metal kaplamada meydana gelen yapısal bozukluklar nedeniyle elektrotlar arasında kısa devre meydana gelerek ciddi güvenlik problemleri yaşanmıştır. Tüm bu nedenler sonucunda yapılan araştırmalar, göz önünde bulundurulması gereken parametrelerle birlikte, lityum iyon bataryalar için diğer anot aktif maddeler arasında sayılabilen; lityum alaşımları, karbon, polimerler ve çeşitli geçiş metal oksitleri üzerine yoğunlaştırılmıştır [4]. Lityum iyon pil negatif elektrotlarında aranan özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir [15]:

- Seçilen malzemenin bulunabilirliği

- Pil ömrü süresince malzemenin güvenilirliği
- Pilin çevreye olan etkisi (atık olarak geri dönüşüm prosesine uygunluğu, biyobozunurluğu, zehirli etkisinin olup olmadığı)
- Düşük üretim maliyeti
- Değişik yöntemlerle üretilebilirliği

İlerleyen yıllarda yapılan incelemelerde lityum metalinin değişik metaller ile (Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, vd) alaşımlar yaptığı gözlemlenmiş, lityum alaşımlı anotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Anot olarak kullanılabilecek malzemelerin kapasiteleri incelendiğinde karbon esaslı anotların 372 mAh/g kapasite değerine ulaştığını; Sn, Si, Pb, As, Sb, Al gibi metallerin ise daha yüksek kapasite değerlerine sahip oldukları görülmüştür [15]. Lityumun, saf elementel bileşiklerle veya alüminyum ince film (800 mAh/g) ve yarı iletkenlerle (Si, Ge, Sn) çekici alaşım özellikleri gösterdiğinin gözlenmesi ile birlikte, lityum iyon kapasiteleri incelendiğinde, Tablo 8’de görülen kapasite değerleri ortaya çıkmıştır [10].

Tablo 8. Anot materyalleri Kapasite Değerleri

Lityum alaşımları	Gravimetrik kapasite (mAh/g)	Hacimsel kapasite (mAh/l)
Li _{4,4} Si	4199	9784
Li _{4,4} Sn	994	7266
Li _{4,4} Pb	569	6458
Li ₃ As	1073	6148
Li ₃ Sb	660	4416
LiAl	993	2680
LiC ₆	372	818
Li	3861	2062

Lityum iyonunun, şarj–deşarj prosesi esnasında anot ve katot tabakaları arasında kolayca girip çıkabilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde, bu süreç esnasında olabilecek genleşme ya da büzüşmeler, malzeme yapılarında çatlakların oluşmasıyla sonuçlanabilir. Bu çatlaklar, elektriksel iletkenliği engelleyerek, pil veriminin hızla düşmesine yol açar. Lityum metal alaşımı kullanılan pillerde, lityum iyonlarının giriş çıkışı esnasında gözlemlenen en büyük problem, yapının %400 oranında genleşmesi ve bunun sonucunda oluşan çatlaklarla verimin büyük bir oranda düşmesidir. Bu durum da, lityum metal alaşımlarının anot malzemesi olarak kullanımını önemli ölçüde kısıtlamıştır [10].

2.3.6.3. Elektrolitler

Elektrolitin görevi elektrotlar arasında yük taşımaktır. Lityum iyon pillerin çalışma aralığı ($\sim 3V$) suyun elektrokimyasal kararlılık penceresinden daha geniş olduğu için sulu elektrolitler kullanılamaz. Elektrolit olarak elektrokimyasal kararlılık penceresi daha geniş olan lityum tuzlarının organik çözücülerdeki çözeltileri kullanılır. Pozitif ve negatif elektrot arasında sandviç şeklinde duran elektrolit pilin tüm işleyişinde önemli role sahip olmaktadır. Geliştirilen elektrolit çözeltilerinin özelliklerini inceleyebilmek amacıyla elektrot ve elektrolit arasında karşılaştırmalı testler uygulanması gerekmektedir. İyi bir elektrolit; ucuz, güvenli, kimyasal olarak kararlı ve geniş bir sıcaklık aralığında iletken (iyonik) olmalı, 4.5 V'dan daha büyük elektrokimyasal kararlılık penceresi, düşük buhar basıncı, düşük toksik özellik ve düşük viskozite sıcaklık katsayısına sahip olmalıdır. Li-iyon pillerde kullanılan elektrolitler sıvı elektrolitler, jel elektrolitler, polimer elektrolitler ve seramik elektrolitler olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır. Sıvı elektrolitler genellikle karbonatlardan oluşan organik çözücülerde lityum tuzunun çözeltisini ifade etmektedir. Polimer elektrolit, yüksek molekül ağırlıklı polimerde tuzun çözündürülmesiyle oluşturulmuş iyonik iletken faz olan çözücüsüz bir sıvı olmaktadır. Jel elektrolit, bir tuz ve çözücünün yüksek molekül ağırlıkta polimer ile karıştırıldığı veya çözündüğü iyonik olarak iletken birmateryaldir.

Li-iyon piller için geliştirilen jel elektrolitler genellikle polivinilidenflorür ile hegzafloropropilen (PVDF-HFP) polimerinin LiPF₆ veya LiBF₄ tuzlarının ve karbonat çözücülerinin oluşturduğu filmlerdir. Polimer elektrolitlerin potansiyel avantajları uçucu, parlayıcı çözücü bileşen içermediklerinden düşük uçuculuk ve yüksek viskoziteden kaynaklanan gelişmiş güvenlik özelliklerini içermektedir. Jel elektrolitlerin avantajı, sıvı elektrolit kullanan tipik Li-iyon pillerde elektrolitin elektrot ve ayırıcı materyallere absorplanmasına rağmen jel elektrolitlerde sıvı fazın polimere absorplanmasıdır. Böylece, pilden sızıntı olması güç hale gelmektedir. Literatürde jel elektrolitler genelde jel-polimer elektrolit olarak adlandırılmaktadır[14].

Seramik elektrolitler ise iyonik olarak iletken inorganik, katı hal materyallerini ifade etmektedir [14]. Li-iyon pillerde karbonat, eter ve asetat grubu içeren çözücüler susuz elektrolitler için kullanılmaktadır. Mükemmel kararlılığı, iyi güvenlik özellikleri ve elektrot materyallerine uygunluğundan dolayı endüstri karbonatlara odaklanmıştır.

2.3.6.4. Ayırıcılar (Seperatörler)

Sıvı elektrolit içeren pillerde seperatör önemli bir bileşendir ve serbest iyon geçişine izin verip elektron akışına karşı yalıtkan olmasının yanında elektrotların fiziksel temasını önlemek için pozitif elektrot ve negatif elektrot arasında bulunmaktadır. Genellikle polimerik membran veya dokunmamış kumaş materyal içeren mikroporoz tabakadan oluşmaktadır. Elektrolit ve elektrot materyallerine karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak stabil olmalı ve mekanik olarak pilin kurulumu esnasında yüksek basınca (gerilime) karşı dayanabilecek güçte olmalıdır. Yapısal olarak seperatör yüksek iyonik iletkenlik sağlanabilmesi amacıyla sıvı elektroliti absorbe edebilmesi için yeterli poroziteye sahip olmalıdır.

Ayrıca ayıraç; pilin dışarıdan kısa devre olması, fazla şarj olması ve fazla deşarj olması durumlarında, eriyerek büyük akım geçişini engelleyen bir emniyet aracı olarak rol oynamalıdır. Bu amaçla ticari lityum iyon pillerinde polietilen (PE) ve poli propilen (PP) filmler ayıraç olarak kullanılmaktadır [14].

2.4. LİTYUM POLİMER PİLLER

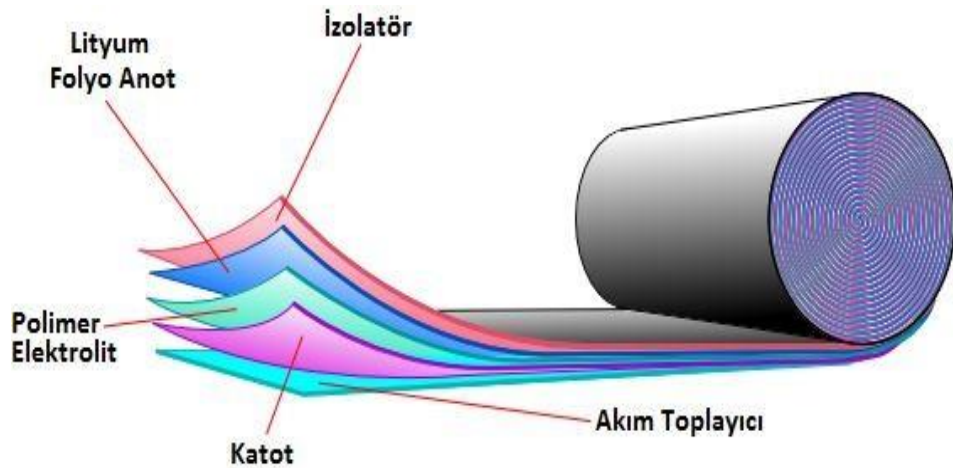
Lityum – iyon pillerde kullanılan sıvı elektrolitlerin en büyük problemi belli bir süre sonra sızıntı yapmasıdır. Bilim adamları bu problemi ortadan kaldırabilmek için uzun yıllar çalışmalar yürütmüş ve bu çalışmalar sonucunda da lityum – iyon polimer (Li-po) pilleri geliştirmişlerdir. Lityum – iyon polimer pillerin en büyük farkı kullanılan elektrolit maddesidir. Kullanılan polimer elektrolit sayesinde pil akmaya karşı çok dayanıklı ve istenilen formun kolayca verilebileceği elastik bir hale gelir.

Şarj edilebilir lityum – iyon polimer pillerin NiCad ya da NiMH gibi bataryalar yerine ideal seçim olmasının üç ana nedeni vardır [13,14].

- Şarj edilebilir lityum – iyon polimer bataryalar hafiftir ve istenilen şekil veya boyutta üretilebilir.
- Şarj edilebilir lityum – iyon polimer bataryalar yüksek kapasitelidir. Yani küçük olmasına rağmen yoğun güç içerir.
- Şarj edilebilir lityum – iyon polimer bataryalar ihtiyaç anında yüksek hızda deşarj olabilme özelliğine sahiptir[11].

Li-iyon ve Li-Po piller temelde aynı kimyasal yapıya sahiptir ve lityum karbon katot ve anotların arasındaki lityum iyonu değişimine dayanır. Aralarındaki fark ise hücre paketlenmesi ve kullanılan elektrolittir [12].

Gerçek bir Li-Po pil sıvı elektrolit yerine, ince plastik bir film içinde kuru elektrolit polimer ayraç kâğıdı kullanır (Şekil 2.14). Bu ayraç, bataryanın anot ve katotları(lityum karbon alüminyum ve bakır plakalar) arasında bulunur. Böylelikle çok ince ve çeşitli şekillerde hücre yapımına olanak sağlar. Gerçek Li-Po hücre yapısındaki problem ise kuru elektrolit polimeri üzerinden lityum iyonu değişiminin yavaş olması, dolayısıyla şarj ve deşarj sürelerinin uzun olmasıdır. Bu problem pili ısıtmakla üstesinden gelinebiliyor ancak çoğu uygulama için pratik değil. Bu problem çözüldüğünde güvenlik riskleri de çok azalmış olacak. Gelecek yıllarda elektrikli araba ve enerji depolamadaki ilerlemeyle ultra hafif kuru ve güvenli Li-Po pillerin üretileceğine şüphe yok. Teorik olarak neredeyse bir kumaş gibi esnek yapıda üretilebilecek bu pillerle yapılabileceklerin sınırı yok[URL 4].



Şekil 2.14. Lityum Polimer Pil Yapısı

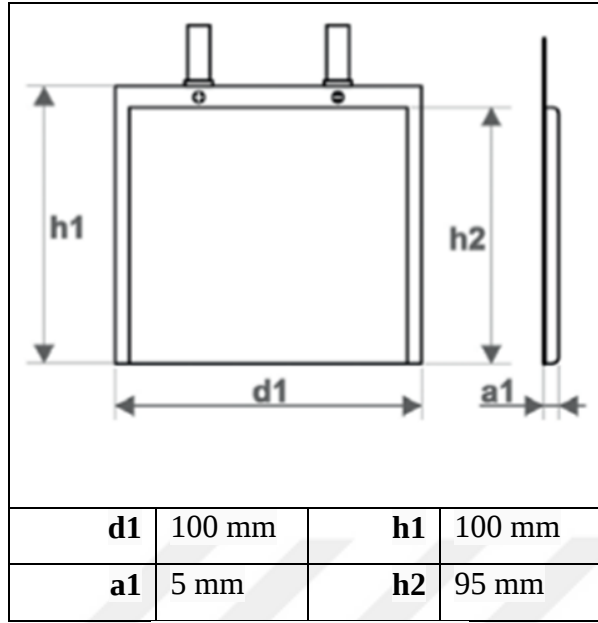
3. BÖLÜM

SAYISAL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında 3.7 V nominal voltaja sahip Lityum Polimer batarya 5’li paket seti şeklinde incelenmiştir. Tekli lityum polimer batarya boyutları 100mm x 100mm olup, kalınlığı 5 mm’dir. Sayısal analiz çalışmalarında modelin çiziminin oluşturulması amacıyla Solid Works programı ve akış analizlerinin incelenmesi amacıyla Ansys Fluent Programı kullanılmıştır. Ele alınan modelin temel özellikler Tablo 9’da ve teknik resim çizimi Şekil 3.1’de verilmiştir.

Tablo 9. Modele Ait Teknik Özellikler

Model	LP50100100
Nominal Kapasite	4800 mAh (0.2C deşarj)
Minimum Kapasite	4500 mAh (0.2C deşarj)
Nominal Voltaj (Gerilim)	3.7 V (@0.2 deşarj)
Şarj Voltajı	4.2 V
Standart Şarjı	Metod: CC/CV (Sabit akım/sabit gerilim) Akım: 0.5 C Gerilim: 4.2 V Son Akım: 0.02 C
Maksimum şarj akımı	4500 mAh
Maksimum deşarj akımı	9000 mAh
Deşarj Voltajının sonu	2.75 V
Ağırlık	Yaklaşık 100 ±0,5 gram
Çalışma Sıcaklığı	Şarj : 0°C ~45°C Deşarj: -20°C ~60°C
Saklama Sıcaklığı	-20°C ~45°C
Görünüm	Hücresinin ticari değerini olumsuz olarak etkileyebilecek çizik kusuru, çatlak, pas, sızıntı gibi bir kusur bulunmayacaktır.



Şekil 3.1. Ölçekli Model Çizimi

3.1. KATI MODEL ÇİZİMİ

100x100 mm boyutlarındaki lityum polimer batarya Solid Works programı yardımı ile öncelikle tek katman olarak çizilmiştir. Akabinde 5'li set çizimi gerçekleştirilmiştir. Burdaki amaç tekli bataryadan elde edilecek olan enerjinin artırılması yönteminin araştırılmasıdır. Bu sayede lityum polimer bataryalar arasında ısı geçişleri, bataryanın kullanım süresi ve bataryaların birbirlerinden etkileşimleri incelenmiş olacaktır. Şekil 3.2.'de SolidWorks programında çizilen lityum polimer bataryanın tekli ve 5'li set hali görülmektedir. Şekilden görüldüğü üzere batarya hücresi, anot ve katottan oluşmaktadır.

3.2. ANSYS FLUENT İNCELEMESİ

ANSYS Fluent'de elektrokimyasal alt modeller 3 şekilde uygulanır.

- 1- NTGK modeli
- 2- ECM modeli
- 3- Newman P2D modeli

Buna ek olarak, kendi tanımladığınız elektrokimyasal modelinizi kullanıcı tanımlı işlevlerle UDF tanımlayarak FLUENT MSMD pil modülüne ekleyebilirsiniz.

Bu tez çalışması kapsamında her üç model test edilmiştir.

3.2.1. NTGK Model:

Newman, Tiedemann, Gu ve Kim (NTGK) modeli basit bir yarı ampirik elektrokimyasal modeldir. Kwon [16] tarafından önerilmiştir ve diğerleri tarafından [17], [18] kullanılmıştır. Model formülasyonunda, akım transferi, aşağıdaki cebirsel denklem ile potansiyel alanla ilişkilidir:

$$J = a.Y[U - (\varphi_+ - \varphi_-)] \quad (3.8)$$

Burada a pilin elektrot sandviç tabakasının spesifik alanı, Y ve U pilin boşalma derinliğinin (DoD) fonksiyonu olan model parametreleridir.

$$DoD = \frac{V_{ol}}{3600.Q_{Ah}} \left(\int_0^t j. dt \right) \quad (3.9)$$

Burada V_{ol} pil hacmini ve Q_{Ah} Amper saat cinsinden pil toplam elektrik kapasitesini göstermektedir.

NTGK Model, ampirik bir modeldir. Hem en basit ve hemde en pahalı model olarak bilinir. En az sayıda model parametre girişi gerektirir ve tek-potansiyelli ampirik model tarafından kullanılanla yöntemi kullanır. Bununla birlikte, bu durumda, tüm iletken zonlar üzerinde ayırıcıda sıçrama koşuluyla bir potansiyel denklem yerine iki potansiyel denklemi sürekli olarak çözer. Model, pilin dinamik (atalet) tepkisini doğru bir şekilde yakalayamamaktadır.

3.2.2. Newman P2D modeli

Newman'ın grubu gözenekli elektrot ve konsantre solüsyon teorilerini kullanarak fizik tabanlı bir model geliştirmiştir [19]. Model, pilde Li-ion göçünü yakalayabilmektedir. Bu yüzden en kapsamlı fizik tabanlı pil modeli olarak bilinir. Literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır [20,21]. Model parametreleri bataryaya özgüdür. Varsayılan değerler Cai & White [21] 'dan alınmaktadır.

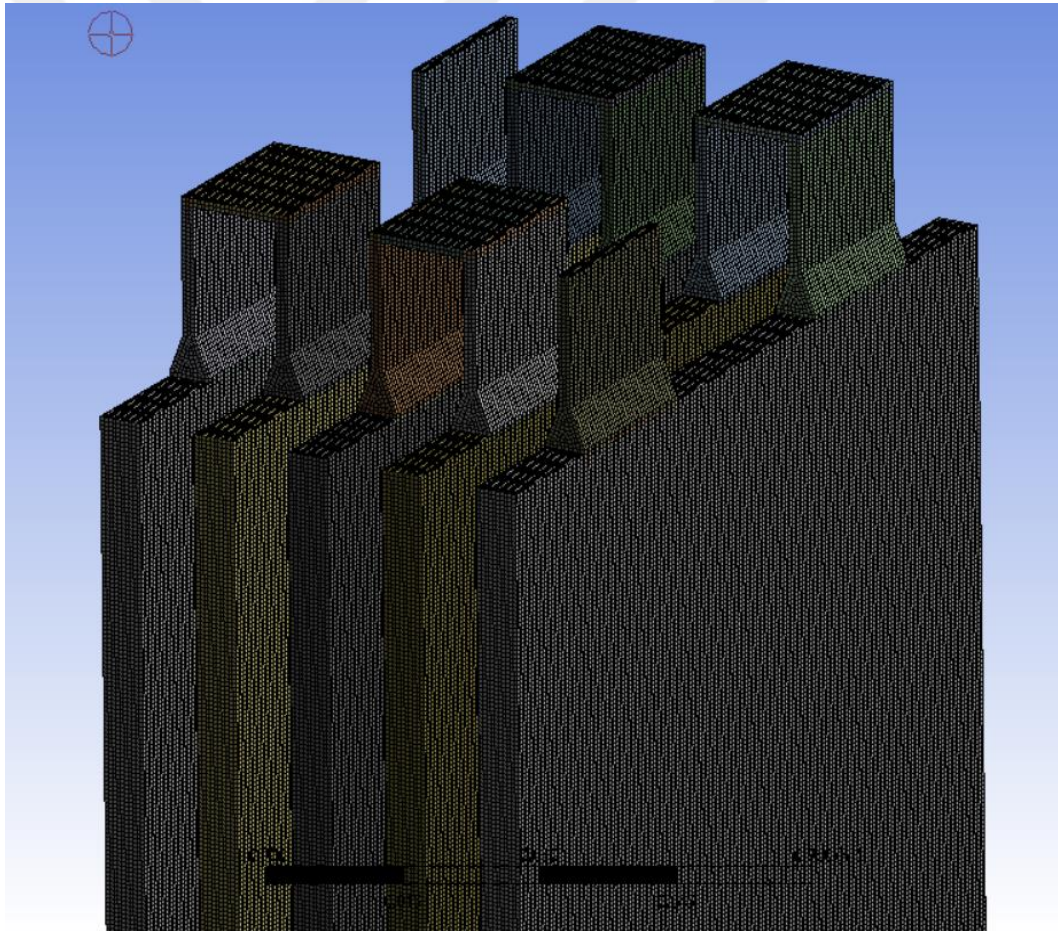
3.2.3. ECM modeli (Eşdeğer Devre Modeli)

Eşdeğer Devre Modeli'nde (ECM), pilin elektriksel davranışı bir elektrik devresi gibi düşünülür. ANSYS Fluent, Chen'in çalışmalarını takiben altı parametre ile ECM modelini benimsedi. Bu modelde, devre üç direnç ve iki kondansatörden oluşur. Voltaj-

akım ilişkisi, elektrik devresi denklemlerini çözerek elde edilebilir. Verilen bir pil için, açık devre voltajı, dirençlerin gösterdiği tepki ve kapasitörlerin kapasitansları, pil şarj durumunun bir fonksiyonudur [19].

Tez çalışması kapsamında NTGK, ECM ve P2dnewman modeller incelenmiştir.

Solid Works programında oluşturulan katı model sayısal akış analizlerinin yapılabilmesi için Ansys FLUENT programına aktarılmıştır. Aktarılan modelin Design Modeller yardımı ile grid ağ yapısı oluşturulmuştur. Grid bağımsızlığı için farklı ağ yapıları denenmiş en uygunu olarak 0.0005 grid ağ yapısı için node sayısı 2329695 ve element sayısı 2075440 olarak elde edilmiştir. Modelin grid ağ yapısı Şekil 3.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Modelin Grid Ağ Yapısı

Batarya Modeli Sabit Güçler için 50W, 100W, 200W ve 300 Watt olarak ele alınmıştır. Bataryanın Nominal hücre kapasitesi 4.8 Ah, Minimum Voltaj değeri 3 Volt, Maximum Voltaj değeri 4.3 Volt olarak alınmıştır. Batarya hücresi 3 voltun altına düştüğü zaman

batarya bitmiş kabul edilmektedir. 4.3 volt maximum hücresele şarj voltajı olarak alınmıştır. Lityum polimer batarya 4.3 Voltun üzerine çıktığı zaman batarya hücresi tahrip olmuş kabul edilmektedir.

3.3. YÖNETİM DENKLEMLERİ ve SINIR KOŞULLARI

3.3.1. YÖNETİM DENKLEMLERİ

Pilin temsili bir temel hacme kıyasla enerji denge denklemleri:

$$k \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + q_g = \rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.1)$$

Ve elektrot alanlar için ısı üretimi:

$$q_g = \frac{1}{V_{bat}} \left[R' I^2 + (T \left[\frac{dE}{dT} \right]) I \right] \quad (3.2)$$

olarak hesaplanmaktadır. q_g (W/m^3) olarak gösterilen hacimsel ısı üretimi, R' (Ω) batarya iç direnci, dE/dT entropi (kullanılmayan enerji) katsayısı, I (A) uygulanan akım (deşarjda negatif ve yükte pozitif)'dir

Şerit alanı ısı üretimi için;

$$q_g = \frac{R'' I^2}{V_{bat}}; R'' = \rho'' \frac{l}{s} \quad (3.3)$$

formülle hesaplanır, bu durumda alanlar:

$$\gamma \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] = \rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.4)$$

R'' (Ω), ρ'' (Ωm), l (m), S (m^2) ve V_{tab} (m^3) sırasıyla şerite karşılık gelen elektriksel direnç, öz direnç, uzunluk, enine kesit ve hacmi ifade etmektedir. Ayrıca sırasıyla ρ (kg/m^3), C_p ($J/kg \cdot K$) ve γ ($W/m \cdot K$) x , y ve z doğrultuları arasındaki ortalama yoğunluk, ortalama öz ısı ve ortalama termal iletkenliği ifade etmektedir. Batarya modelinde yoğunluk (ρ) 2247 kg/m^3 olarak hesaba katılmıştır.

3.3.2. SINIR ŞARTLARI

Arayüz Hücresi ve Ortam Havası

Batarya yüzeyinden çevreye olan ısı trasferi; ısı akısı ve radyasyon ile taşınımından kaynaklanmaktadır, her ikisinin katkısı arasındaki denge sınır koşullarını verir:

$$q_s = -\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) I_{\text{sınırlar}} = (h_{\text{conv}} + h_{\text{rad}})(T - T_a) \quad (3.5)$$

Ve

$$h_{\text{rad}} = \epsilon \sigma (T^2 + T_a^2)(T + T_a) \quad (3.6)$$

Hücresinin iki etki alanı arasındaki arayüzü farklı malzemeden yapılmıştır.

Bu tip sınırlarda süreklilik denklemi uygulanır ve aşağıdaki gibi formüle edilir:

$$\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) I_{\text{alan1}} = \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) I_{\text{alan2}} \quad (3.7)$$

h_{conv} (W/m² K), h_{rad} (W/m² K) konvektif ısı transferini ve radyasyon ısı transferini, ϵ hücre yüzeyi yayınımlarını, σ (5.669x10⁻⁸ W/m².K) Stefan Boltzmann sabitini, T batarya yüzey sıcaklığını ve T_a ortam sıcaklığını temsil eder.

Anot ve katot alanları alüminyumdan yapılmıştır; Bu alanların özellikleri Tablo 10'da belirtilmiştir. Fluent databasesi özelliklerin alınmasında kullanılmıştır.

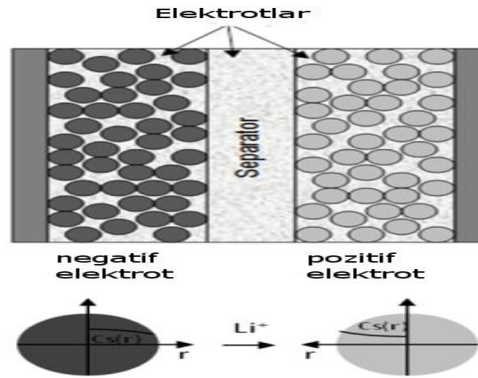
Tablo 10. Şerit Alanında Kullanılan Parametreler

	Pozitif Tab (alüminyum)	Negatif Tab (bakır)
ρ (kg/m ³)	2719	8978
γ (W/m.K)	202.4	387.6
Cp (J/kg.K)	871	381

Alüminyumun pozitif elektriksel direnci 4.3 mΩ ve bakırın negatif elektriksel direnci 1.09 mΩ dur.

Isı üretimi ölçümü

Isı üretiminin temel iki kaynağı vardır. Birincisi, hücredeki omik kayıplardan, ara yüzdeki yük aktarımı aşırı geriliminden ve kütle transferi kısıtlamalarından ötürü aşırı gerilim oluşturan ısıdır. İkincisi ise, reaksiyondaki entropik ısıdan kaynaklanmaktadır. Negatif ve pozitif elektrotlar arasındaki ısı oluşumu Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Isı Oluşumu

3.4. FLUENT İŞLEM ADIMLARI

Modelin solid çizimleri tamamlandıktan sonra Ansys Fluent programına aktarım işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada modelin sayısal analizi gerçekleştirilmiştir. Model öncelikle batarya alt modellerinden NTGK ve ECM ile daha sonrasında ise P2DNEWMAN yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Sabit güç şartlarında 5'li batarya yerleşimi 50, 100, 200 ve 300 watt güç çekimi için ele alınmıştır. Ansys Fluent programında ilk işlem aşamasında, çizimlerin 3 boyutlu olmasından dolayı 3D seçimi ve çift çözümlü (double precision) uygulamaları seçilmiştir.

Programın açılış aşamasından sonra hazırlık kısmında bazı sekmeler her üç alt model(NTGK, ECM ve P2dnewman) için benzer işlemler ile yürütülmüştür.

Ansysy Fluent programında seri çözüm için komut sayfasına "define\models\addon_module" yazılarak enter'e basılmıştır. Bu sayede batarya modülü aktif hale getirilmiştir.

ANSYS Fluent eklenti modüllerinin bir listesi ekrana gelmiştir. Görüntülenen liste:

0. none
1. MHD model
2. Fiber model
3. Fuel Cell and Electrolysis Model
4. SOFC Model with Unresolved Electrolyte
5. Population Balance Model
6. Adjoint Solver
7. Single-Potential Battery Model
8. Dual-Potential MSMD Battery Model

Klavyeden listedeki seçimleri yapabilmek için sayı değeri girilir. Bu çalışmada 8 girilerek, Çift Potansiyelli MSMD (Çok Ölçekli Çok Alanlı) Batarya modeli seçilmiştir.

Yükleme işlemi sırasında grafik ve metin kullanıcı arabirimini içeren bir şema kitaplığı ve pil modülü için bir UDFs içeren kullanıcı tanımlı işlevler (UDF) kitaplığı ANSYS Fluent'e otomatik yüklenir. Fluent konsoldaki ilerlemeyi rapor eder.

Daha sonra sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılır:

Setup → models → MSMD Battery Model → Edit tıklanarak açılan menüden model için gerekli seçimler tıklanıp gerekli veriler programa girilir. Şekil 3.5-3.7 arasında NTGK modeline, ECM modeline ve P2dnewman modeline girilen parametreler sırasıyla görülmektedir.

Şekil 3.4. NTGK Modeline Girilen Parametreler

Şekil 3.5’de görüldüğü üzere E-Chemistry Models altından NTGK Emperical Model seçilir. Energy Source Options seçeneğinin altındaki Enable Joule Heat Source ve Enable E-Chem Heat Source seçeneklerinin her ikisinde seçilir.

Seçilen batarya özelliklerine göre elektriksel parametreler işlenir. Nominal Cell Capacity 4.8 V, Min. Stop Voltage 3V, Max. Stop Voltage 4.3V olarak işlenir. Bu veriler Tablo 10’da belirtilen ele alınan modelin verileridir. Sistem gücü ise 50W, 100W, 200W ve 300W olarak her defasında ayrı ayrı çalıştırılır. Model parametreleri tamamlandıktan sonra Conductive Zones sekmesine geçilerek, batarya bölümleri, tab ve bushbar kısımları seçilerek aktif duruma getirilir ve aktif bölge özelliğinden alan (1/m) değeri 5000 olarak girilir.

☒ Enable MSMD Battery Model

Model Options | Model Parameters | Conductive Zones | Electric Contacts

E-Chemistry Models

☐ NTGK Emperical Model
☒ Electric Circuit Model
☐ Newman P2D Model
☐ User-defined E-Model

Energy Source Options

☒ Enable Joule Heat Source
☒ Enable E-Chem Heat Source

Solution Controls

Current Under-Relaxation: 0.8
E-Chem Update Interval: 1
☒ Cluster Cells
Nx: 1 Ny: 1 Nz: 1

Electrical Parameters

Nominal Cell Capacity: 4.8

Solution Options

☐ Specified C-Rate
☐ Specified System Current
☐ Specified System Voltage
☒ Specified System Power
☐ Set in Boundary Conditions

C-Rate: 1
System Current: 1
System Voltage: 4
System Power (w): 300
Min. Stop Voltage: 3
Max. Stop Voltage: 4.3

☐ Specify Profile

Şekil 3.5. ECM Modeline Girilen Parametreler

MSMD Battery Model

☒ Enable MSMD Battery Model

Model Options | Model Parameters | Conductive Zones | Electric Contacts

E-Chemistry Models

☐ NTGK Emperical Model
☐ Electric Circuit Model
☒ Newman P2D Model
☐ User-defined E-Model

Energy Source Options

☒ Enable Joule Heat Source
☒ Enable E-Chem Heat Source

Solution Controls

Current Under-Relaxation: 0.8
 E-Chem Update Interval: 1
☒ Cluster Cells
 Nx: 1 Ny: 1 Nz: 1

Electrical Parameters

Nominal Cell Capacity: 4.8

Solution Options

☐ Specified C-Rate
☐ Specified System Current
☐ Specified System Voltage
☒ Specified System Power
☐ Set in Boundary Conditions

C-Rate: 1

System Current: 1

System Voltage: 4

System Power (w): 300

Min. Stop Voltage: 3

Max. Stop Voltage: 4.3

☐ Specify Profile

Şekil 3.6. P2dnewman Modeline girilen parametreler

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de ECM(Electric circuit model) ve Newman Modelindeki Elektrot ve Parçacık Alanları şematik olarak Li-ion pildeki elektrot plakası çiftini göstermektedir. Elektrotlar aktif maddelerden ve elektrolit çözeltisinden oluşur. Elektrolit fazı, negatif elektrot, ayırıcı ve pozitif elektrot boyunca kesintisiz iken, katı faz sadece negatif ve pozitif elektrot da bulunur.

Deşarj işlemi sırasında, Li negatif elektrot parçacıklarının yüzeyine yayılır ve bir elektrokimyasal reaksiyona girer. Bu reaksiyon bir elektron serbest bırakır ve Li’yi elektrolit fazına transfer eder. Li-iyonları difüzyon yapar ve elektrolit solüsyonu boyunca negatif elektrottan pozitif elektroda iletirler, burada benzer bir reaksiyon Li’yi pozitif katı faza transfer eder. Li hücrenin daha sonra yeniden şarj edilene kadar pozitif elektrot parçacıklarının içinde depolanır.

Gözenekli elektrot ve elektrolit içerisindeki Li-ion taşıma fenomeni, yük ve kütle koruma yasaları ile tanımlanabilir. Şarjın korunması faz potansiyellerini yönetir ve kütleli koruma faz konsantrasyonlarını, ve sırasıyla elektrolit ve katı (elektrot) fazlarını belirten alt simgeler kullanılır.

Model parametreleri FLUENT database'inden alınmış ve Şekil 3.8 ile Şekil 3.10 arasında verilmiştir. Parametre değerleri Fluent database'den alınmıştır.

Model Options | Model Parameters | Conductive Zones | Electric Contacts

NTGK Model Polarization Parameters

Initial DoD: 0 Reference Capacity: 14.6

U Coefficients

a0: 4.12 a1: -0.804 a2: 1.075 a3: -1.177

a4: 0 a5: 0

Y Coefficients

b0: 1168.59 b1: -8928 b2: 52504.6 b3: -136231

b4: 158531.7 b5: -67578.5

Temperature Corrections

C1: 1800 C2: -0.00095

Şekil 3.7. NTGK model parametreleri

☒ Enable MSMD Battery Model

Model Options | Model Parameters | Conductive Zones | Electric Contacts

Electric Circuit Model Parameter

Initial State of Charge: 1 Reference Capacity: 0.85

☐ Using polynomials
☐ Using different coefficients for charging and discharging

Discharging parameters

Rs Coefficients

rs0: 0.07446 rs1: 0.1562 rs2: 24.37

R1 Coefficients

r10: 0.04669 r11: 0.3208 r12: 29.14

R2 Coefficients

r20: 0.04984 r21: 6.603 r22: 155.2

Şekil 3.8. ECM model parametreleri

Model Options | Model Parameters | Conductive Zones | Electric Contacts

Newman Model Parameters

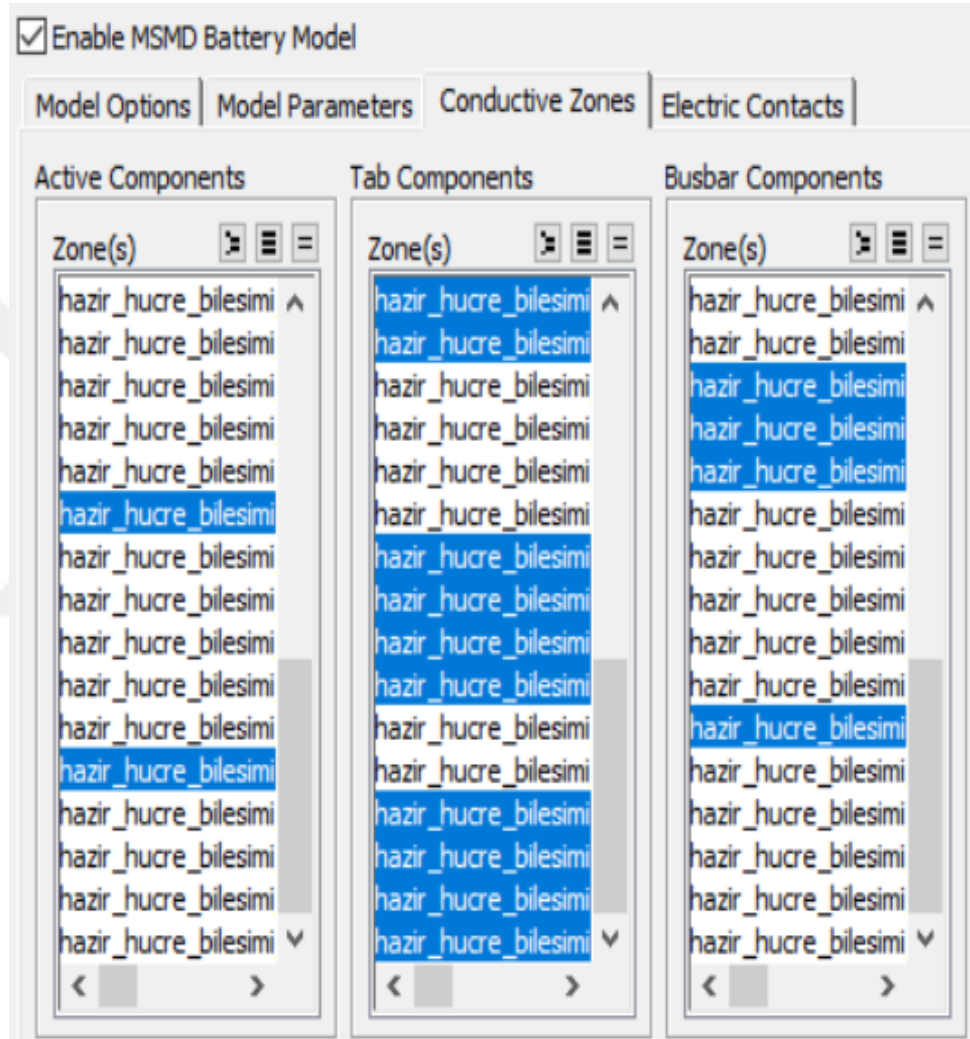
Initial State of Charge: 1 Theoretical Capacity (Ah/m²): 18.60586

	Positive Electrode	Negative Electrode	Separator
Thickness	0.000183	0.0001	5.2e-05
Number of Grids	10	10	5
Grid Size Ratio	1	1	
Particle Diameter	1.6e-05	2.5e-05	
Number of Grids in Solid	15	15	
Grid Size Ratio in Solid	0.8	0.8	
Max. Solid Li+ Conc.	22860	26390	
Stoi. at 0% SOC	0.99	0.005	
Stoi. at 100% SOC	0.17	0.5635	
Init. Solid Li+ Conc.	3886.2	14870.76	

☐ Use Analytical Cs Cs Function Order: 5

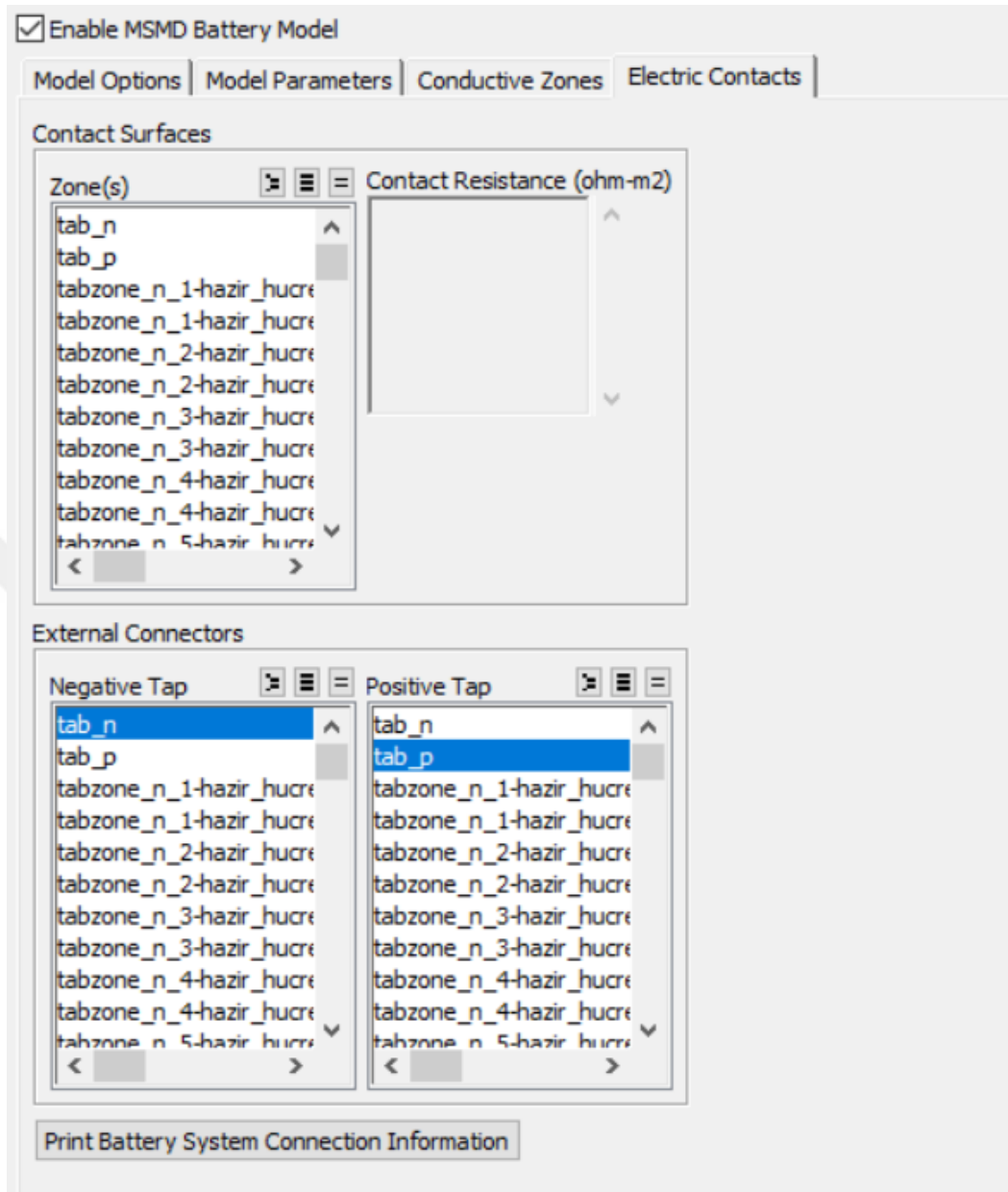
Şekil 3.9. P2Dnewman model parametreleri

İletim bölgeleri (Conductive zone) kısmında Şekil 3.11’de gösterildiği üzere bölgeler tanımlanmıştır. Aktif hücreler lityum hücreleri oluşturmaktadır. Tab bileşenleri elektrotları ve bushbar bileşenleri ise elektrotlar arasındaki üst kısma tekabül eden bağlantı parçalarını göstermektedir. Bu kısımlar ele alınan üç model türü içinde aynı şekilde seçilmiştir.



Şekil 3.10. Batarya Modülü İletken Bölge Seçimleri

Batarya modülü altındaki son kısım elektrik bağlantıları(Electric Contacts) kısmı olup bu sekme altında negatif ve pozitif elektrot bağlantıları oluşturulmaktadır (Şekil 3.12). Batarya bağlantılarının özeti sekme altında belirtilen “print battery system connection information” kısmından elde edilmektedir. Seri ve paralel batarya hücre bağlantılarının ayrıntıları elde edilmiş olunacaktır. Bu sekmede her üç batarya modeli için aynı şekilde seçilerek belirlenmiştir.



Şekil 3.11. Elektrik bağlantı sekmesi

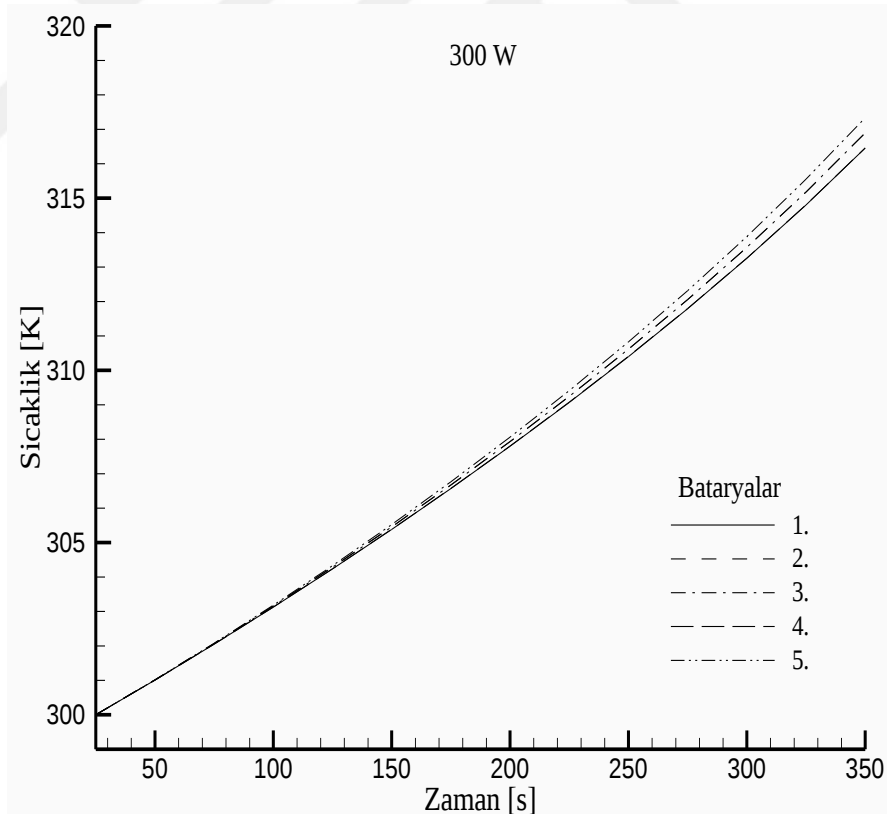
Elektrot bağlantıları nikel, pozitif elektrot bakır ve negatif elektro aliminyum olarak alınmıştır. Elektrot bağlantılarının nikel olması, korozyon etkisinin azaltılması, ucuz olması, kolay bulunur olması ve lehim harici ısı ile kolay birleştirilebilir bir özelliğe sahip olmasından dolayı tercih edilmektedir.

Çözüm aşamasında batarya modulu tamamlandıktan sonra sınır şartlarına geçilmektedir. Her bir hücre zonunda iletim(convection) modülü aktif hale getirilmiştir. Burada piller arası boşluklu olduğu için pasif soğutma denenmiştir. Pil hücreleri arasındaki her bir boşluk 5mm olarak belirlenmiştir. SIMPLE algoritması altında second order upwind sekmesinin seçilmesi ile program run edilmiştir.

4. BÖLÜM

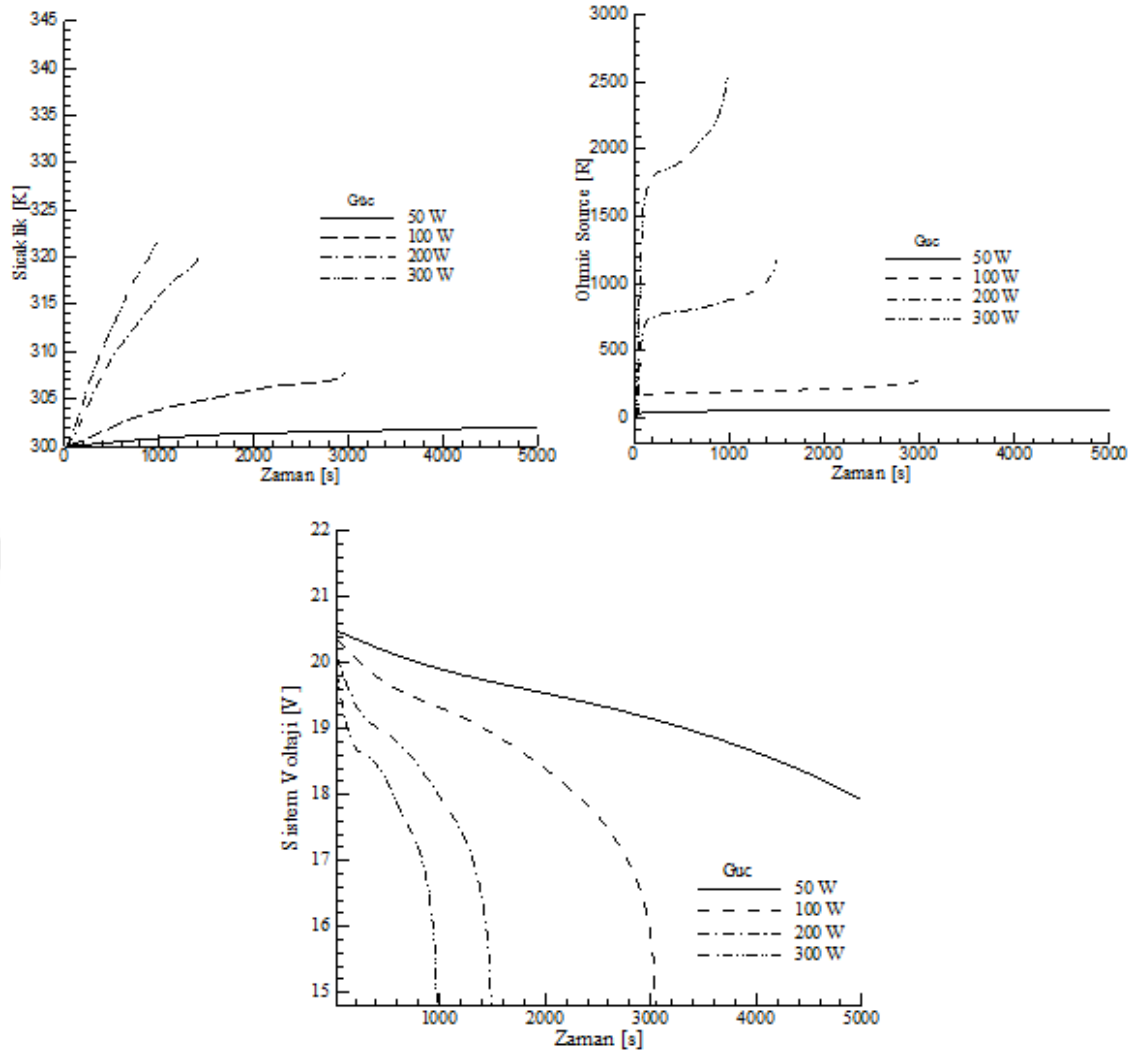
SONUÇLARIN İNCELENMESİ

Batarya modülü tez çalışması kapsamında 5'li batarya olarak ele alınmıştır. Bataryalar arasındaki sıcaklık farkları Şekil 4.1'de verilmiştir. Batarya deşarj sürelerinin uzaması ile sıcaklık değerlerinde az bir fark olduğu gözlemlenmiştir. Tüm sonraki veriler ortalama sıcaklık değerleri üzerinden ele alınarak çizilmiş ve grafik halinde sunulmuştur.



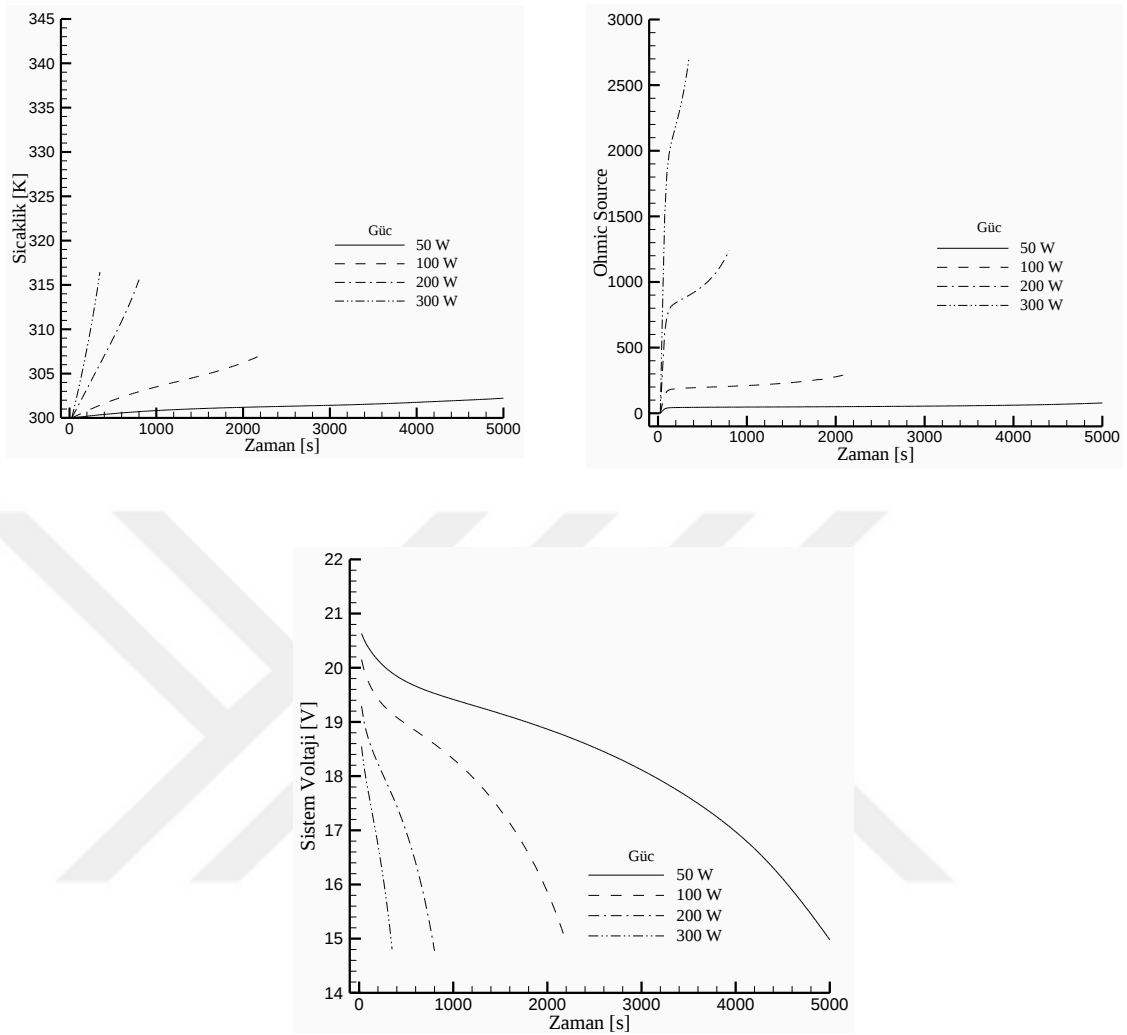
Şekil 4.1. 5'li Batarya Seti İçin Her Bir Batarya Sıcaklık Değişimleri

NTGK modeli ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de sıcaklık, sistem voltajı ve ohmic source olarak verilmiştir.



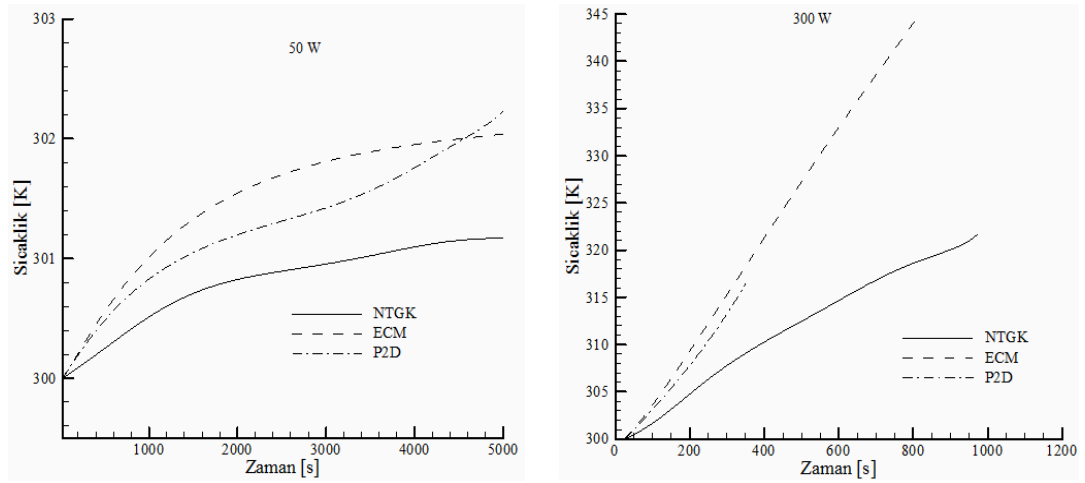
Şekil 4.2. NTGK model de elde edilen farklı güçlerin değişimleri

P2dnewman modeli ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'de sıcaklık, sistem voltajı ve ohmic source yani direnç olarak verilmiştir. Gücün 300 W'dan 50 W'a düşürülmesi ile sıcaklık değişiminde azalmanın olduğu ve bataryanın daha uzun süre kullanılabileceği sonucu elde edilmiştir. 300 W'lık hızlı bir güç çekişi bataryanın ani ısınmasına sebep olduğu görülmüştür. Bu durum sistem voltajında ve ohmic source(iç direnç) şekillerinden de açıkça görülmektedir. Daha uzun süreli kullanım ve direnç değerleri daha düşük güç çekişlerinde elde edilmiş olup en uzun süreli kullanım 50 W için elde edilmiştir.



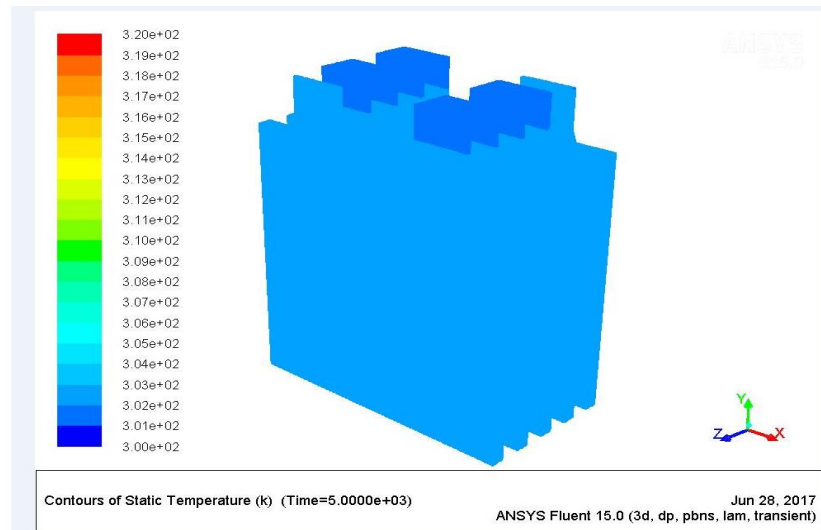
Şekil 4.3.P2Dnewman model de elde edilen farklı güçlerin değişimleri

Şekil 4.4'te üç modelin sıcaklık değişimlerinin karşılaştırılması görülmektedir. 50 W güç çekimlerinde bataryanın deşarj olma süresi uzarken sıcaklık değerlerinde fazla bir artış olmadığı toplamda 2°C bir fark olduğu görülmektedir. Güç çekiminin artırılması ile 300 W değişimlerinde her bir model için sıcaklık artışının hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. P2Dnewman modelin daha hızlı bir sürede deşarj olduğu şekilden görülmektedir.

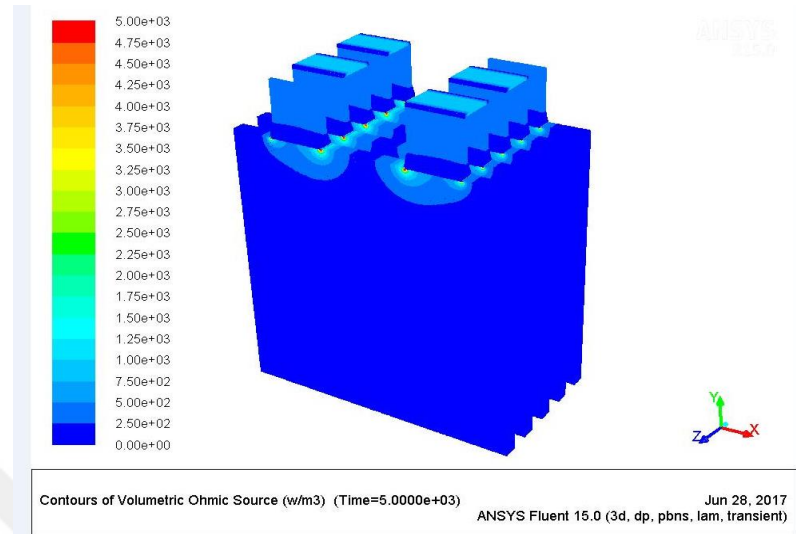


Şekil 4.4. Üç modelin sıcaklık Değişimlerinin Karşılaştırılması

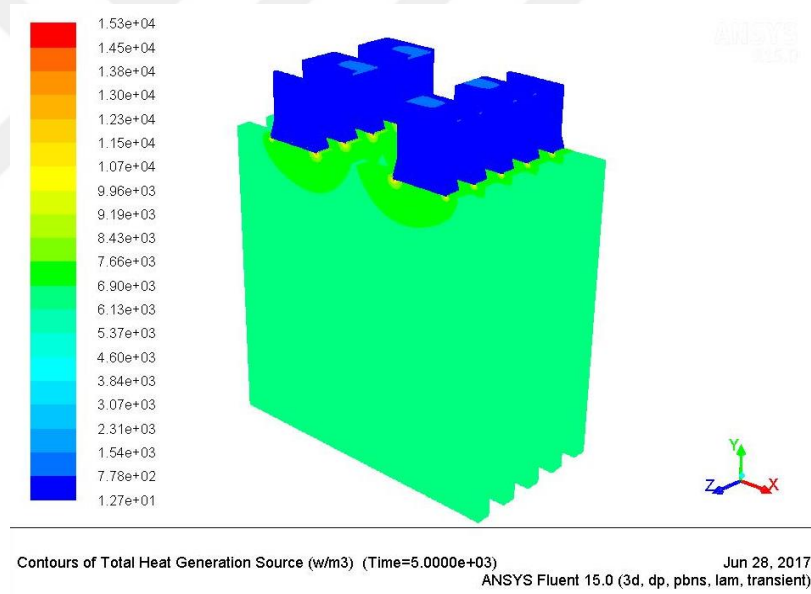
Şekil 4.5'te 50 W için sıcaklık dağılımı 300-320 K arasında P2Dnewman model için verilmiştir. Her üç model ile çalışılmış fakat P2Dnewman modelde ele alınan bataryaya ait veriler ayrıntılı model parametresi olarak girildiği için daha gerçekçi sonuçlar vermiştir. Bu yüzden diğer iki model sonuçları 50, 100, 200 ve 300 W için gösterilmemiştir. Düşük güç değerlerinde sıcaklık değişiminde fazla bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Toplam ısı üretim kaynağı olarak (W/m^3) elde edilen değişimlerde pozitif ve negatif tab kısımlarında değişimlerin fazla olduğu ve gövde kısmına doğru yayıldığı görülmüştür (Şekil 4.6). Maksimum ısı üretim değerlerinin $15300 W/m^3$ olarak tab kısımlarında kısmi olarak görülmüştür. Hacimsel ohmic source yani volumetrik iç direnç kısımlarında maksimum değerleri negatif ve pozitif tab kısımlarında elde edilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.5. 50 W İçin Çevresel Sıcaklık Grafiği

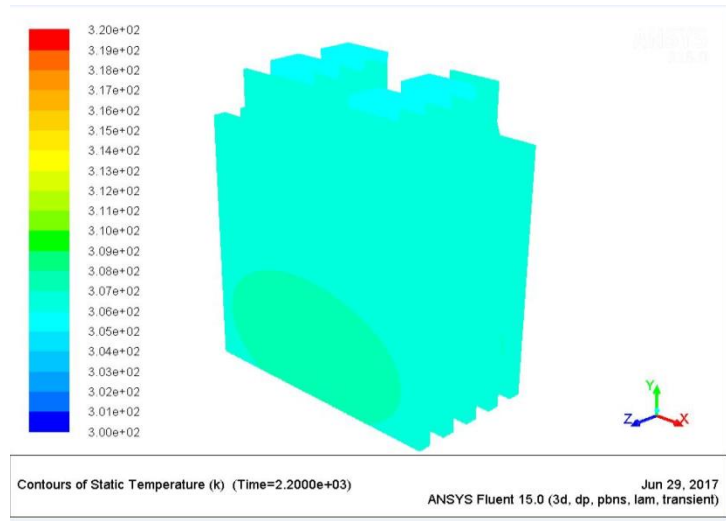


Şekil 4.6. 50 W İçin Isı Üretimi Grafiği

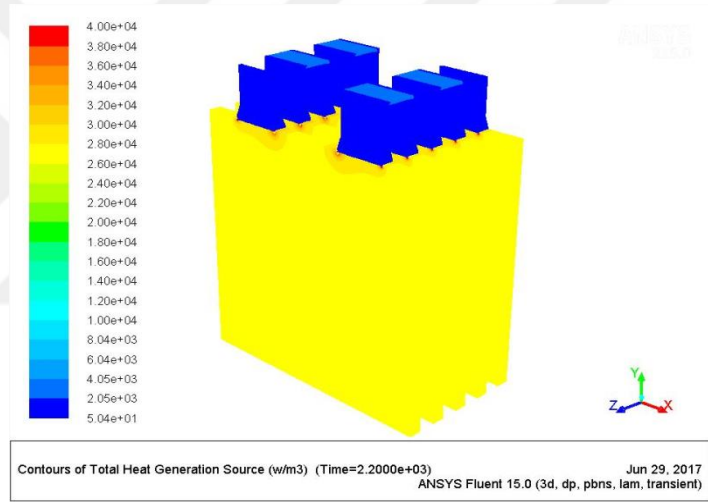


Şekil 4.7. 50 W İçin Ohmic Source (Hacimsel Direnç) Grafiği

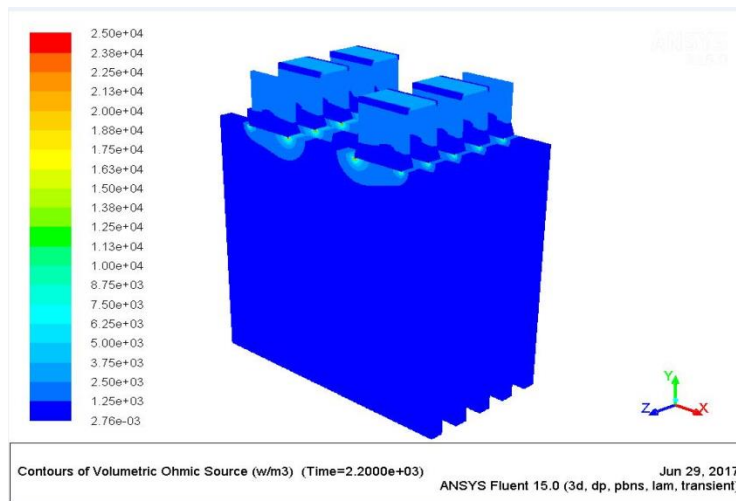
Şekil 4.8'te 100 W için sıcaklık dağılımı 300-320 K arasında verilmiştir. Düşük güç değerlerinde ki (50W) sıcaklık değişimine göre sıcaklığın arttığı kullanım süresinin ise düştüğü gözlemlenmiştir. Toplam ısı üretim kaynağı olarak (W/m^3) elde edilen değişimlerde pozitif ve negatif tab kısımlarında değişimlerin fazla olduğu ve gövde kısmına doğru yayıldığı görülmüştür(Şekil 4.9). Maksimum ısı üretim değerlerinin $40000 W/m^3$ olarak tab ve batarya hücresinin bileşim kısımlarında elde edilmiştir Batarya hücresi genel itibariyle $28.000 W/m^3$ ısıya maruz kalmıştır. Hacimsel ohmic direnç genellikle tab ve tab birleşim yerlerinde değişimlere maruz kalmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.8. 100 W İçin Çevresel Sıcaklık Grafiği

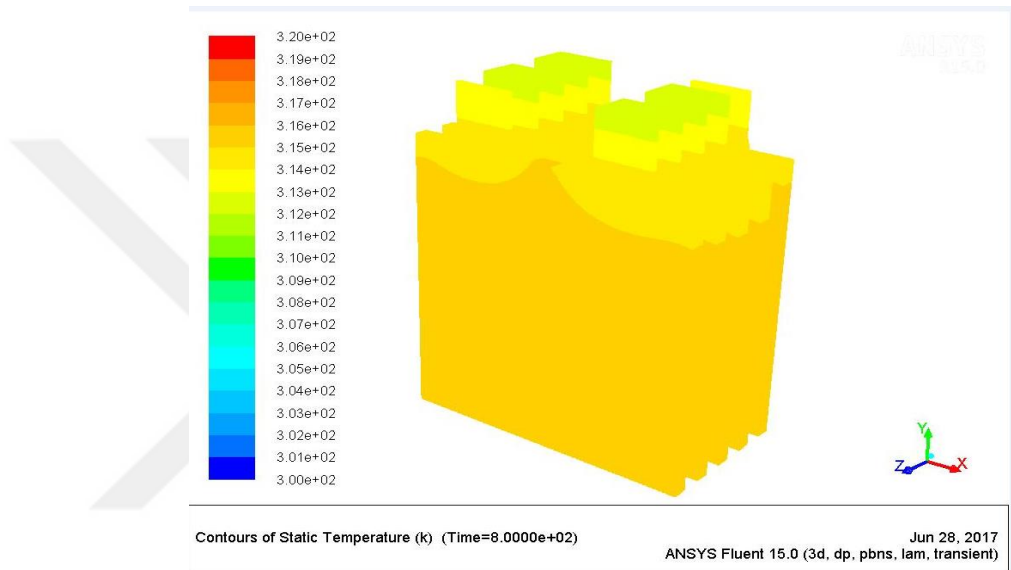


Şekil 4.9. 100 W İçin Isı Üretimi Grafiği

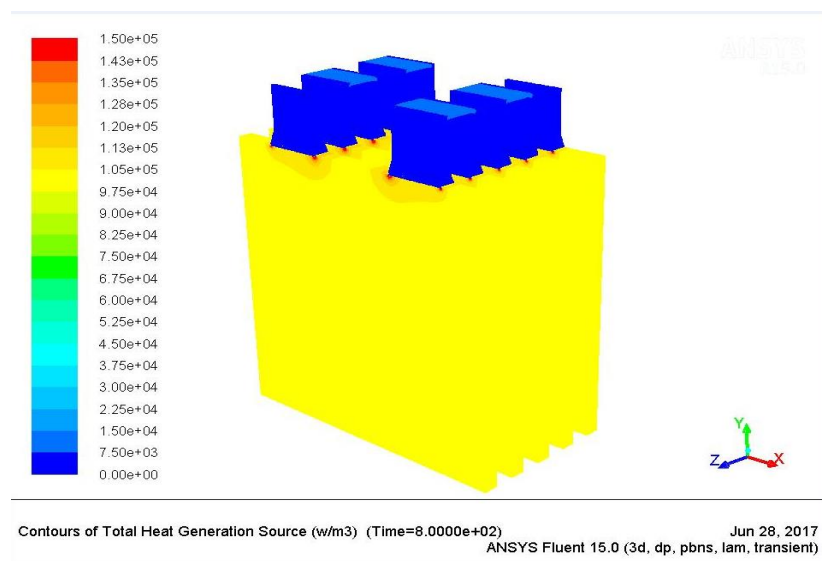


Şekil 4.10. 100 W İçin Ohmic Source (Hacimsel Direnç) Grafiği

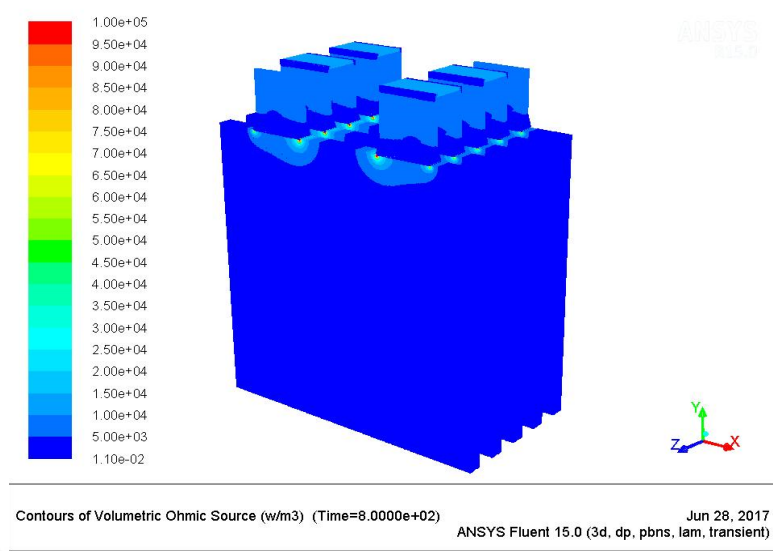
Şekil 4.11'de 200W için sıcaklık dağılımı sabit sakala değerleri olarak daha önceki verilerde alınan 300 -320K arasında verilmiştir. Sıcaklık değişiminin batarya gövdesinin alt kısımlarında daha büyük olduğu görülmüştür. Maksimum ısı üretim değerlerinin tablarla, batarya gövdesinin birleşim noktalarında $150.000 \text{ (W/m}^3\text{)}$ olduğu görülmüştür (Şekil 4.12). Hacimsel ohmic source tablaların batarya gövdesine bağlandıkları yerlerin köşe kısımlarında maksimum değerine $100.000 \text{ (W/m}^3\text{)}$ olarak ulaşmıştır (Şekil 4.13). Batarya hücresi genel itibariyle 105.000 W/m^3 ısıya maruz kalmıştır.



Şekil 4.11. 200 W İçin Çevresel Sıcaklık Grafiği

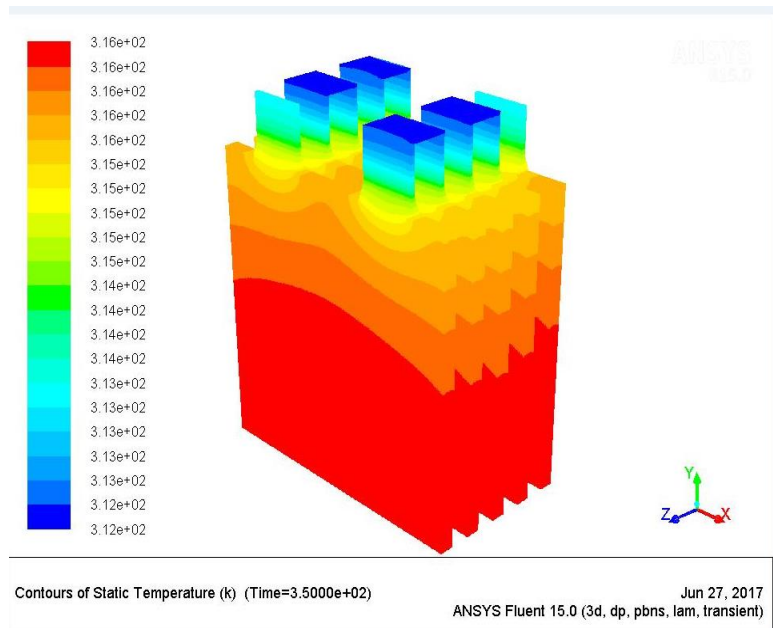


Şekil 4.12. 200 W İçin Isı Üretimi Grafiği

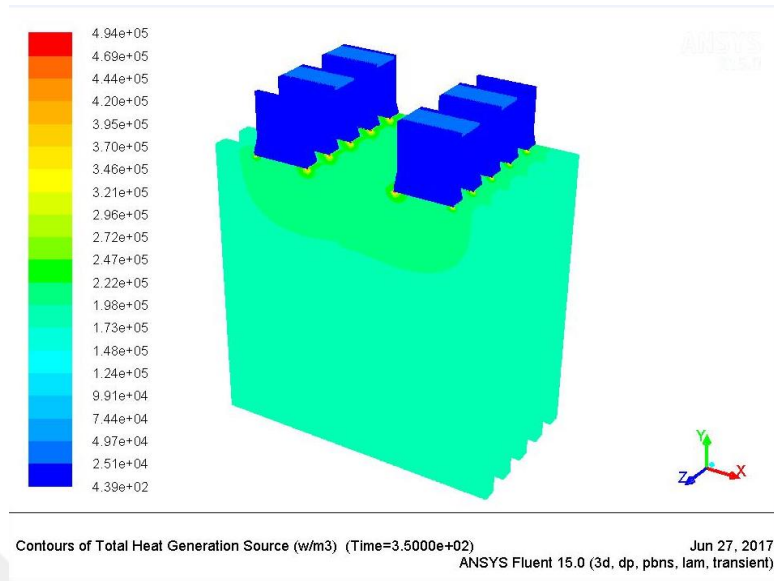


Şekil 4.13. 200 W İçin Ohmic Source (Hacimsel Direnç) Grafiği

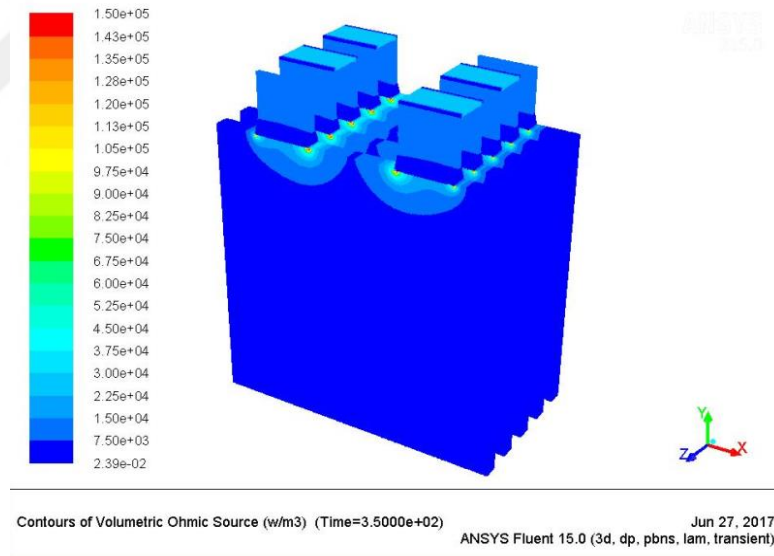
Şekil 4.14'te 300 W için sıcaklık dağılımı görülmektedir. Yüksek güç değerlerinde sıcaklık değişiminde çok fazla bir değişikliğin olduğu ve gövde kısmında yoğunlaştığı görülmüştür. Maksimum ısı üretim değerlerinin 494.000 W/m^3 olarak tab kısımlarının batarya gövdesi ile birleştiği noktaların köşelerinde olduğu görülmüştür (Şekil 4.15). Hacimsel ohmic source yani volumetrik iç direnç batarya gövdesinin bütününde (tablarla birleşme yerleri hariç) 239 W/m^3 , tablarda 7500 W/m^3 ve tabların köşe kısımlarda ise 150.000 W/m^3 olarak gözlenmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.14. 300 W İçin Çevresel Sıcaklık Grafiği

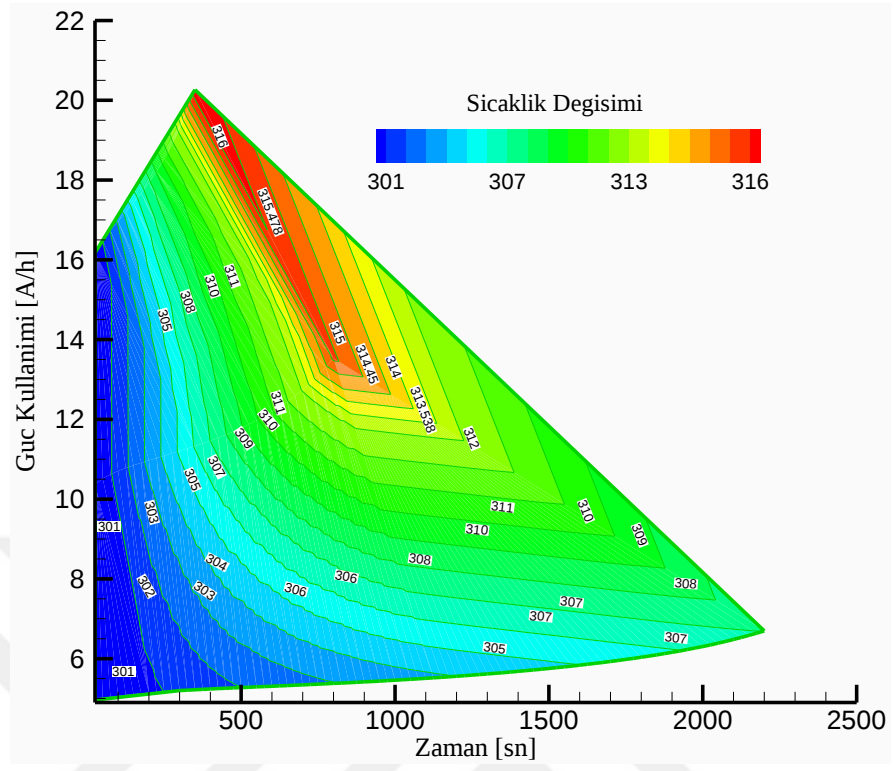


Şekil 4.15. 300 W İçin Isı Üretimi Grafiği



Şekil 4.16. 300 W İçin Ohmic Source (Hacimsel Direnç) Grafiği

Şekil 4.17’de zamana bağlı güç kullanımının sıcaklığa etkisi görülmektedir. Güç kullanımının artırılması ve zamanın arttırılması ile batarya sıcaklıklarının arttığı görülmektedir. İdeal güç kullanımları ilk 500 sn civarında elde edilirken zamanla batarya hücrelerinde sıcaklık farklarının oluştuğu elde edilmiştir.



Şekil 4.17. Güç Kullanımının Değişimine Bağlı Sıcaklık Değişimi

5. BÖLÜM

TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER

Elektrikli araçlar geleceğin ulaşım araçları olarak görülmektedirler ancak bataryalardan kaynaklı bazı kısıtlamalar bu alandaki teknolojik gelişimin hızını yavaşlatmaktadır. Elektrikli araç çalışmalarında benzetim çok önemli olduğu gibi benzetimlerde kullanılmak üzere bataryaların isabetli olarak modellenmesi de oldukça önemlidir.

Bu çalışmada Lityum-Polimer pil 50, 100, 200 ve 300 Watt güç çekerken bataryanın termal analizi üç farklı model üzerinden NTGK, ECM ve P2Dnewman incelenmiştir. Modelin oluşturulması SolidWorks katı model çizimde gerçekleştirilmiş olup, akış analizi ANSYS FLUENT programında gerçekleştirilmiştir. Batarya öncelikle tekli olarak olarak çizilmiş, akabinde 5'li set haline dönüştürülmüştür. Bataryalar arasındaki ısı geçişleri, ısı üretimi, sıcaklık değişimleri ve direnç değerlendirmeleri yapılmıştır.

Bataryadan çekilen güç 50 W'den 300 W'a arttıkça sıcaklık değişimlerinde artışlar olduğu, bataryanın daha hızlı bir şekilde ısındığı sıcaklık grafiklerinden gözlemlenmiştir. Isının artması batarya doluluğunun azalmasında etkiyen bir rol oynamıştır. Yüksek gücün çekilmesi batarya doluluk oranının çabucak tükenmesine neden olmaktadır.

Elektrikli araçlarda kullanılması durumunda elektrik motorundan dolayı kendi gücünün 10 katına kadar ani akım çekimleri yaşanmaktadır. Bu tür olumsuzlukların engellenebilmesi için kapasitörler kullanılmaktadır. Çalışmadan görüldüğü gibi 300 Watt gibi saatlik sağlayacağı gücün 4 katına kadar güç çekimi yapılmış ve ısınmanın diğer güç çekim durumlarına göre fazla olduğu görülmüştür. Araç kullanım koşulları değerlendirildiğinde elektrik motorunun aracın ivmelenmesi durumlarında aşırı güç çekimi ile sıklıkla karşılaşılacağı için bataryaların daimi soğutulması ve belli bir ısı seviyesinde tutulması önemlidir.

Bundan sonraki çalışmalarda batarya sıcaklıklarının sabit tutulması için yeni modeller geliştirilebilir. Yeni modeller üzerinden batarya ömrünü uzatıcı etkenler ayrıntılarıyla ileriki çalışmalarda araştırılması önerilir. Böylelikle enerji depolama sistemlerinde önemli bir yere sahip olan bataryalar hakkında daha fazla bilgi ve deneyim elde edilmiş olunacaktır.



KAYNAKÇA

- [1] Arna, S. (2009). Atık Pillerin Yönetimi, Kimya Mühendisliği Dergisi, 172, 32-34.
- [2] Doğrusöz, M. (2014). Lityum İyon Piller İçin Nano Yapılı Katot Aktif Maddesinin Sentezlenmesi (yüksek lisans tezi), Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi.
- [3] Ozawa, K. (2009). Lithium Ion Rechargeable Batteries. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [4] Yesibolati, N. (2013). Modification of SnO₂ Anodes by Atomic Layer Deposition for High Performance Lithium Ion Batteries (yüksek lisans tezi), King Abdullah University of Science and Technology.
- [5] Zhong, C. (2010). Development of new electrode materials for lithium ion batteries (master tezi), University of Wollongong.
- [6] Örnek, A. (2013). Lityum İyon Pillerde Nano Yapılı LiFePO₄/C ve LiM_xFe_{1-x}PO₄/C Katot Materyallerinin Sentezi (doktora tezi), Sakarya Üniversitesi.
- [7] Daniel, C. ve Besenhard, J. O. (2011). Handbook of Battery Materials – Volume1. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [8] Yang, M. C. (2012). Strategies to Improve the Electrochemical Performance of Electrodes for Li-Ion Batteries (doktora tezi), University of Florida.
- [9] Patey, T. J. (2009). Oxide Nanoparticles for Electrodes in Lithium-Ion Batteries (doktora tezi), ETH Zürich.
- [10] Akın, N. (2015). Modifiye Edilmiş Grafitin Lityum İyon Pillerde Anot Malzemesi Olarak Kullanımının İncelenmesi (yüksek lisans tezi), İstanbul Üniversitesi.
- [11] Linden, D. ve Reddy, T. B. (2002). Handbook of Batteries – Third Edition. Mc-Graw Hill Companies, Inc., United States of America.

- [12] Kiehne, H. A. (2003). Battery Technology Handbook – Second Edition. Marcel Dekker, Inc., Breckerfeld, Germany.
- [13] Park, J. (2012). Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [14] Kaynak, M. (2015). Lityum Polimer Pillerde Kullanım Amaçlı Lityum İyon İletken Nanokompozit Elektrolitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Fatih Üniversitesi.
- [15] Polat, B. D. ve Keleş, Ö. (2012). Lityum iyon pil teknolojisi. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, Metalurji Mühendisleri Odası, 42-48.
- [16] K. H. Kwon et al. “A Two-dimensional Modeling of a Lithium-polymer battery”. **Journal of Power Sources. 163.** 151-157. 2006.
- [17] U. S. Kim et al. “Modeling the Dependence of the Discharge Behavior of a Lithium-Ion Battery on the Environmental Temperature”. **J. of Electrochemical Soc.. 158 (5).** A611-A618. 2011.
- [18] U. S. Kim et al. “Effect of electrode configuration on the thermal behavior of a lithium-polymer battery”. **Journal of Power Sources. 180 (2).** 909-916. 2008.
- [19] M. Doyle, T.F. Fuller and J. Newman. “Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell”. **J. of Electrochemical Soc.. Vol 140.** No. 6. 1526-1533. 1993.
- [20] K. Smith and C.Y. Wang. “Solid-state Diffusion Limitations on Pulse Operation of a Lithium ion Cell for Hybrid Electric Vehicles”. **Journal of Power Sources. 161.** 628-639. 2006.
- [21] L. Cai and R.E. White. “Reduction of Model Order Based on Proper Decomposition for Lithium-Ion Battery Simulations”. **J. of Electrochemical Soc.. 156(3).** A154-A161. 2009.

- [URL 1] <http://www.kozmikanafor.com/bagdat-pili-ve-gizem-fetisizmi/> Erişim Tarihi: Mayıs 2017
- [URL 2] <http://www.elektrikport.com/teknik-kutuphane/pilin-mucidi-alessandro-volta/11645#ad-image-0> Erişim Tarihi: Mayıs 2017
- [URL 3] <http://www.elektrikport.com/teknik-kutuphane/daniell-pili-john-frederick-daniell/11718#ad-image-0> Erişim Tarihi: Mayıs 2017
- [URL 4] <http://www.batteryuniversity.com> Erişim Tarihi: 03 Mart 2017.
- [URL 5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium> Erişim Tarihi: 13 Şubat 2017
- [URL 6] [http://kimyaca.com/alkali-metal-fotograf-galerisi/#prettyPhoto\[gal_2\]/1/](http://kimyaca.com/alkali-metal-fotograf-galerisi/#prettyPhoto[gal_2]/1/) Erişim tarihi : 18 Mart 2017

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı : Emrah DOĞAN
Uyruğu : Türkiye (T.C.)
Doğum Tarihi ve Yeri : 28.06.1986 Develi
Medeni Durumu : Evli
Tel : 0 532 113 35 96
E-posta : doganemrah@hotmail.com.tr
Yazışma Adresi : İbrahimağa Mah. Mustafa Dandik Cad. No 4/1
Develi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Erciyes Üniversitesi	2011
Lise	Develi Anadolu Lisesi	2004

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2012- 2015	EÜAŞ Afşin Elbistan Linyitleri İşletme Müdürlüğü	Mühendis
2015-	EÜAŞ Menzelet HES İşletme Müdürlüğü Çamlıca 1 HES	Başmühendis (G)

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

Yok