

## Nikel-Metal Hidrit Piliin Aşırı Şarj Durumuna Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Cevabı

Ertan Ince<sup>1</sup>, Salim Erol<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye  
(ertann@hotmai.com) (ORCID: 0000-0003-2197-5598)

<sup>2\*</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye  
(esalim@ogu.edu.tr) (ORCID: 0000-0002-7219-6642)

**Türkçe Özet** – Bu çalışmada ikincil piller arasında yaygın olarak kullanılan AAAHR03 model 1,2 V nominal potansiyelde ve 950 mAh kapasiteye sahip ticari nikel-metal hidrit (Ni-MH) pilinin, açık devre potansiyeli, aşırı şarj durumu ve farklı potansiyellerdeki 10 kHz – 10 mHz frekans aralığında empedans ölçümleri incelenip eşdeğer elektrik devresi ile birlikte değerlendirilmiştir. Bu tekrar şarj edilebilir pilin empedans cevapları ve geliştirilen eşdeğer devre modeli ile pilin önemli fiziksel parametreleri saptanmıştır. Aşırı şarj pilin kötüye kullanımının bir örneği olmasına rağmen empedans ölçümleri sonucunda Ni-MH pilinin 1,5 V'a kadar aşırı şarja dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, geliştirilen modelin, enerji ihtiyacının karşılanması ve gelecekte üretilecek pillerin tasarımı için etkili olabileceği ve büyük bir potansiyele sahip olduğu ortaya konmuştur.

**Anahtar Kelimeler** – Ni-MH pili, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, aşırı şarj, eşdeğer elektrik devresi, açık devre potansiyeli

**Atf:** Ince, E., Erol, S. (2022). Nikel Metal Hidrit Piliin Aşırı Şarj Durumuna Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Cevabı. International Journal of Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies, 6(2): 218-222.

## Electrochemical Impedance Spectroscopy Response of Nickel-Metal Hydride Battery to Overcharge Condition

### Abstract

In this study, open circuit potential, impedance measurements in the frequency range of 10 kHz – 10 mHz at different potentials including overcharge, and equivalent electrical circuit of the commercial AAAHR03 model nickel-metal hydride (Ni-MH) battery with 1.2 V nominal potential and 950 mAh capacity were evaluated. With the impedance responses of this rechargeable battery and the developed equivalent circuit model, the important physical parameters of the battery were determined. Even though overcharging is a case of battery abuse, as a result of impedance measurements, it has been observed that the Ni-MH battery is resistant to overcharging up to 1.5 V. In addition, it has been demonstrated that the developed model has great potential and can be effective for meeting energy needs and for the design of batteries to be produced in the future.

**Keywords** – Ni-MH battery, electrochemical impedance spectroscopy, overcharge, equivalent electric circuit, open circuit potential

**Citation:** Ince, E., Erol, S. (2022). Electrochemical Impedance Spectroscopy Response of Nickel-Metal Hydride Battery to Overcharge Condition. International Journal of Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies, 6(2): 218-222.

## I. GİRİŞ

Bir elektrokimyasal güç kaynağı veya pil, bir kimyasal reaksiyonda serbest kalan enerjinin doğrudan elektriğe dönüştürülmesini sağlayan bir cihazdır. Piller iki ana işlevi yerine getirir. Birincisi ve en önemlisi, taşınabilir elektrik enerjisi kaynakları olarak işlev görürler. Önümüzdeki 20 yıl boyunca önem kazanması muhtemel olan ikinci fonksiyon, bazı elektrokimyasal sistemlerin harici bir kaynak tarafından sağlanan elektrik enerjisini saklama yeteneğine dayanıyor. Bu tür piller, elektrikli taşıtların sürülmesi, acil durum güç kaynakları için ve kısa süreli talep zirvelerinin (yük dengelemesi) karşılanması için ana elektrik besleme sisteminin bir parçası olarak veya güneş, dalga veya rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları ile uyumlu bir şekilde kullanılabilir [1].

Pilleri sınıflandırmanın iki kullanışlı yolu vardır. Birincisi, bir kez deşarj edilen ve sonra atılan "birincil piller" ve tekrar şarj edilen ve böylece birçok kez kullanılan "ikincil piller" arasında ayırım yapmaktır. İkinci yararlı ayırım, bireysel satın alınan "tüketici pilleri" ile sanayi ve ticarete kullanılan "endüstriyel piller" arasındadır. Tüketici bataryalarının çoğu küçük, tek hücreli cihazlardır (otomobil marş bataryasının dikkate değer istisnası hariç), endüstriyel bataryalar daha büyük, şarj edilebilir çok hücreli modüller olma eğilimindedir [2].

Tüketici pazarı, yüksek enerji yoğunlukları ve küçük boyutlar gerektiriyor. Bu, gittikçe daha güçlü ve güç olarak aç hale gelen taşınabilir cihazlarda yeterli çalışma süresi sağlamak için yapılır. Taşınabilir ekipmanın hızla küçülmesi, üreticilere daha küçük pilleri icat etmeleri için baskı yaptı. Ancak bu, çalışma süresinden ödün vermeden yapılmalıdır. Bir pakette daha fazla enerji depolamak, diğer kaliteler genellikle tehlikeye girer. Bunlardan biri de uzun ömürlülüktür [3].

Nikel-metal hidrit (Ni-MH) piller esasen, kanıtlanmış sızdırmaz nikel-kadmiyum pil teknolojisinin, kadmiyum bazlı elektrot yerine hidrojen emici bir negatif elektrotun ikame edilmesiyle bir uzantısıdır. Bu ikame, belirli bir ağırlık ve hacim için bataryanın elektrik kapasitesini (amper-saat olarak ölçülür) artırır, toksisite kaygılarını artıran kadmiyumu ortadan kaldırır, nikel-metal hidrit pilin geri kalanı, nikel-kadmiyum ürüne oldukça benzerdir. İki pil tipi arasında birçok uygulama parametresi değişmez [4].

Elektrokimyasal hücrelerin davranışını tanımlamak için kullanılan önemli ve pratik yöntem, parametrelerin kısa bir açıklaması ve bu elektrokimyasal sistemlerin temel özelliklerinin basit eşdeğer elektrik devrelerinin kullanımı ile nasıl modellenebileceği izlemektir [5].

Ni-MH pilleri üzerine yapılan çalışmalarda Ying Zhu ve arkadaşları [6] araştırmalarında elektrokimyasal empedans spektroskopisini (EIS) ve X-ray spektroskopisini (EDX) birlikte kullanarak Ni-MH piller için eşdeğer devre modellemesini çizerek, pilin içinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonları incelemişlerdir. Bu çalışmamızda pilin davranışını anlayabilmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisinin ile elde ettiğimiz verileri kullanarak, pilin eşdeğer devre modelini çizdik ve gerekli parametreler üzerinden yorumlamalar yaptık. Bir diğer çalışmada ise Kwoh-siung Young ve Shigekazu Yasuoka [7] Ni-MH pillerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanarak, kapasite düşme mekanizmalarına yönelik araştırmalar yapmıştır. Bu

çalışmamızda aşırı şarjın Ni-MH pilinin kapasitesine olan etkilerini EIS yardımı ile araştırdık.

Bu çalışmada tüketicilere yönelik üretilmiş, GP ReCyk0+ marka AAAHR03 Ni-MH pilinin aşırı şarja zorlanması durumunda EIS yöntemi kullanılarak, aşırı şarj durumunda empedans verilerinde ne gibi değişiklikler olduğunu gözlemlemek, hangi potansiyelde bozulduğunu empedans verilerini yorumlayarak belirlemek, çalışma aralığını belirlemek ve eşdeğer elektrik devre modellemesini yapmak amaçlanmıştır.

## II. MALZEME VE YÖNTEM

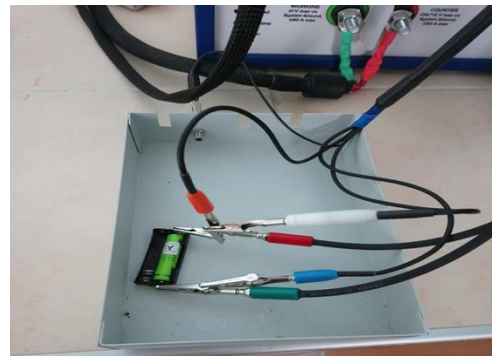
### A. Malzeme ve Cihaz

Deneylede materyal olarak GP ReCyk0+ marka AAAHR03 10,5 mm çapında ve 44,5 mm uzunluğunda silindirik Ni-MH pili kullanılmıştır. Ölçümler Gamry Reference 3000 AE Potansiyostat/Galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### B. Yöntem

Ni-MH pili uygun bir pil tutucuya yerleştirildikten sonra gerekli bağlantılar yapılmıştır. Sonra bir dakika boyunca açık devre potansiyeli (OCP) 10'ar saniye aralıklarla ölçülmüştür. Bu işlem bize pilin içinden akım geçmediği durumdaki potansiyelinin 1,25 V olduğunu göstermiştir. 1,25 V potansiyeldeki pilin empedans ölçümü 1 mV genliğindeki potansiyel salınımı ile alternatif akım oluşturularak 10 kHz – 10 mHz frekans aralığında alınmış ve sonrasında sabit 5 mA akım uygulanarak 1,5 V'a kadar kademeli olarak şarj edilmiştir. Aşırı şarjın etkilerini keskin bir şekilde görmemek amacı ile şarj işlemi sırasında yumuşak şarj uygulanmıştır. Şarj işlemi sırasında 1,25 V, 1,30 V, 1,40 V, 1,45 V ve 1,50 V potansiyellerde empedans ölçümleri alınmıştır.

Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Empedans verilerinin güvenilirliği Kramers – Kronig eşitlikleri ile sağlanmıştır. Gamry yazılımının içinde bulunan program yardımı ile Ni-MH pilinin matematiksel modellemesi yapılmıştır. Şekil 1'de deney düzeneği gösterilmiştir.

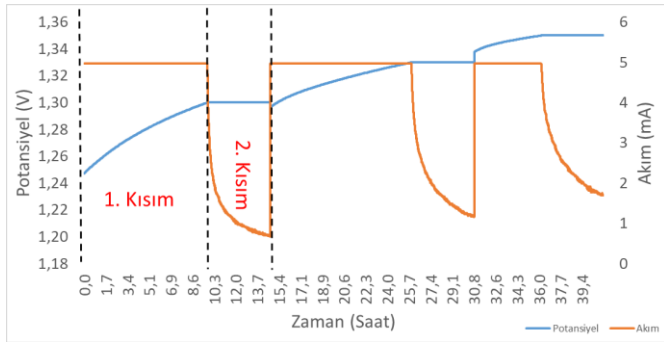


Şekil 1. Pil tutucu ve krokodil soketler yardımı ile bağlantıları yapılmış Ni-MH pili. Krokodil soketlerden yeşil olan çalışma elektrodu (WE), kırmızı olan karşıt elektrot (CE), turuncu olan karşıt sensör (CS), mavi olan çalışma sensörü (WS), beyaz olan referans elektrodu (RE) ve siyah olan topraklama için kullanılmıştır.

## III. BULGULAR VE TARTIŞMA

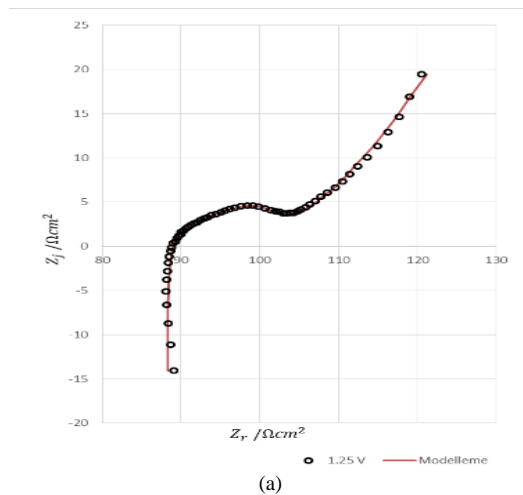
AAAHR03 Ni-MH pilinin başlangıçtaki potansiyelinin belirlenmesi için açık devre potansiyeli (OCP) ölçülmüştür ve başlangıç potansiyeli 1,25±0,03 V olarak belirlenmiştir. Sonra kademeli olarak pil potansiyeli 1,5 V'a şarj edilmiştir. Bu şarj

işlemleri 5 mA sabit akım uygulanarak, kronopotansiyometri ve kroamperometri evreleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 2’de Ni-MH pilinin potansiyel ile akımın zamanla değişimi evreleri gösterilmiştir. Şekil 2’de gösterilen 1. Kısım kronopotansiyometri evresidir. Kronopotansiyometri akımın sabit tutulduğu, potansiyelin artırıldığı evredir. 2. Kısım ise kroamperometri evresidir ve kroamperometri potansiyelin sabit tutulup akımın yavaşça azaltıldığı evredir. Aşırı şarj esnasında pilin belirli bir süreden sonra kendi potansiyeline döndüğü, kendiliğinden deşarj olduğu gözlemlenmiştir. Şarj esnasında bu evrelerin uygulanmasının sebebi pilin istediğimiz potansiyele geldiğinde kendi çalışma aralığına dönmelerini geciktirmek istediğimizdendir.

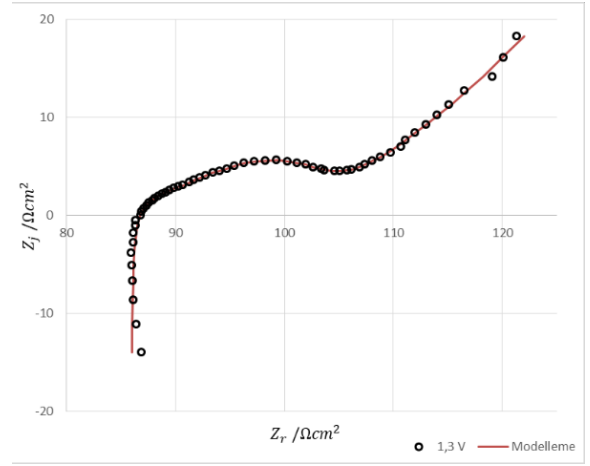


Şekil 2. Ni-MH pilinin 1.25 V'tan 1.35 V'a kadar şarj grafiği

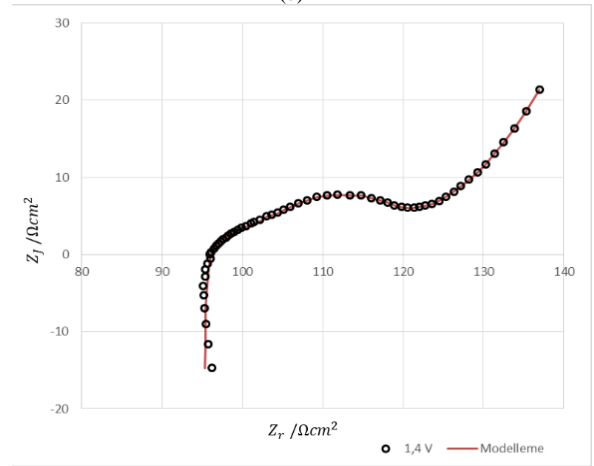
Şekil 3(a) pilin ilk durumdaki 1,25 V hücre potansiyelinde empedans verilerini gösteren Nyquist grafiğidir. Şekil 3(b)'de görüldüğü gibi elektrolit direncinin potansiyel arttığında pek değişmediği gözlemlenmiştir. Yük aktarım direnci yaklaşık olarak  $110 \Omega cm^2$  olarak gözlemlenmiştir. 1,4 V'a aşırı şarj işleminden sonra Şekil 3(c)'de elektrolit direncinde pek bir değişim gözlemlenmediği halde şarj aktarım direncinde gözle görülür bir artış gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkılarak aşırı şarj işlemi süresince pilin difüzyon evresine daha düşük frekansta geçtiği gözlemlenmiştir. Şekil 3(d)'de görüldüğü gibi 1,4 V potansiyelden 1,45 V potansiyele şarj edildikçe elektrolit direncinde ve şarj aktarım direncinde bir artış gözlemlenmiştir. Ancak 1,5 V potansiyellerde Şekil 3(e)'de elektrolit ve şarj aktarım direncinde 1,45 V potansiyeldeki verilere göre bir azalma gözlemlenmiştir. 1,45 V potansiyelde pilin elektrolit direncinin ve şarj aktarım direncinin maksimum seviyeye çıktığı sonrasında ise azaldığı gözlemlenmiştir.



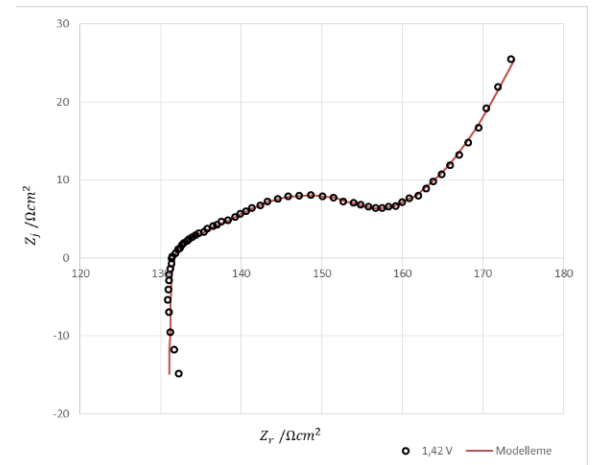
(a)



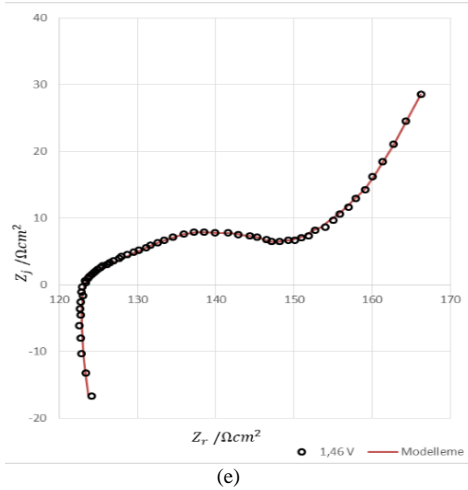
(b)



(c)



(d)

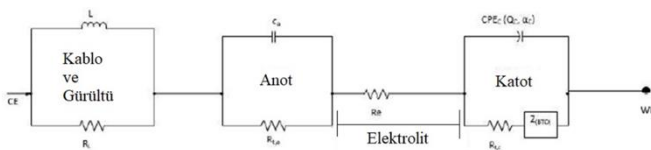


Şekil 3. Ni-MH pilinin (a) 1,25 V, (b) 1,30 V, (c) 1,40 V, (d) 1,45 V ve (e) 1,50 V hücre potansiyelinde empedans cevabının Nyquist grafiği

Parametreler	1,25V	1,30V	1,40 V	1,45 V	1,50 V
$R_e / \Omega \text{ cm}^2$	88,13	85,78	95,13	131	122,5
$Q_c / \text{S s}^a$	2,071	2,358	2,472	2,092	1,864
$\alpha_c$	0,664	0,631	0,627	0,675	0,695
$R_{t,c} / \Omega \text{ cm}^2$	6,270	7,719	11,34	10,85	9,343
$C_a / \text{F cm}^{-2}$	7,295	7,140	6,809	7,463	6,080
$R_{t,a} / \Omega \text{ cm}^2$	3,933	5,448	8,960	9,277	9,956

Çizelge 1. Eşdeğer elektrik devresi parametrelerin regresyon değerleri

Hücrenin tüm empedansına katkıda bulunan pil ana bileşenleri aracılığıyla eşdeğer bir devre işlem modeli geliştirilmiştir. Bu bileşenler pilin anot, elektrolit ve katodudur. Anodik ve elektrolit empedansları basit olarak, kapasitans ( $C_a$ ) ve paralel olarak bir şarj aktarım direnci ( $R_{t,a}$ ) ve seri olarak bağlanmış bir direnç ( $R_e$ ) içeren tek bir RC ünitesi olarak tanımlanmıştır. Öte yandan, katodik kısım, karakteristik kompleks yapısının bir sonucu olarak daha karmaşık devre elemanlarına ve tasarıma sahiptir. Katodik empedans için saf kapasitans yerine sabit faz elemanı (CPE) kullanılmıştır. CPE'ye paralel olarak, katodik bir şarj aktarım direnci ( $R_{t,c}$ ) ve bir difüzyon empedansı ( $Z_d$ ) elemanları seri olarak bağlanır. Bunların yanı sıra, paralel bir biçimde bağlanan bir indüktans ( $L$ ) ve bir direnç ( $R_L$ )'den oluşan bir LR birimi empedansının yüksek frekanslı kısmına (indüktif loop) uyacak şekilde kullanılmıştır. Bununla birlikte, sistemin bu çok yüksek frekans tepkisi, cihaz kabloları, bağlantı noktaları ve gürültü gibi elektrokimyasal sistemin pil olmayan bileşenlerinin empedansını yansıtmaktadır. Ni-MH pilinin eşdeğer elektrik devresi Şekil 4'te gösterilmiştir [8].



Şekil 4. Ni-MH pili için eşdeğer elektrik devresi

Pil empedansı ( $Z$ ) pilin ana bileşenleri olan anot ( $Z_a$ ), elektrolit ( $R_e$ ) ve katot ( $Z_c$ ) empedanslarından oluşmaktadır. Bu empedanslar seri halde bağlı olduğundan  $Z$  değeri bu empedansların toplamı olarak aşağıdaki eşitlikte ifade edilmiştir.

$$Z = Z_a + R_e + Z_c \quad (1)$$

Anodik empedans,  $Z_a$ , Şekil 4'te anot bölgesinde gösterilen devre elemanlarının eşdeğer empedansı olarak aşağıdaki formülde ifade edilmiştir.

$$Z_a = \frac{R_{t,a}}{1 + j\omega R_{t,a} C_{d,a}} \quad (2)$$

Katodik empedans,  $Z_c$ , Şekil 4'te katot bölgesinde gösterilen devre elemanlarının eşdeğer empedansı olarak aşağıdaki formülde ifade edilmiştir.

$$Z_c = \frac{R_{t,c} + Z_{d,c}}{1 + (j\omega)^{\alpha_c} (R_{t,c} + Z_{d,c}) Q_c} \quad (3)$$

Eşitlik 2 ve 3'te  $j = \sqrt{-1}$  sanal karmaşık sayıyı ve  $\omega = 2\pi f$  açısal frekansı ifade etmektedir. Eşitlik 3'te katodik difüzyon empedansı ( $Z_{d,c}$ ) Bisquert tarafından geliştirilen ve kendi adını taşıyan "Bisquert Open" (BTO) geçiş hat modeliyle açıklanmıştır [9].

Çizelge 1'de eşdeğer elektrik devresinin istatistiksel olarak önemli [10] parametrelerinin değerleri verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi pilin elektrolit direnci ( $R_e$ ) tahmin edildiği gibi tüm potansiyelerde farklılık göstermiştir. Model analizi sonunda elektrolit direncinin aşırı şarjdan etkilenmediği gözlemlenmiştir. Pil potansiyeli arttıkça katodik şarj aktarım direnci ( $R_{t,c}$ ) ve anodik şarj aktarım direnci ( $R_{t,a}$ ) değerlerinin büyük oranda farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun yanında anodik kapasitans ( $C_a$ ) değerlerinde büyük diyebileceğimiz bir değişim gözlemlenmemiştir.

#### IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada pilin fiziksel parametrelerini inceleyebilmek adına empedans verileri yardımı ile matematiksel modellemesi yapılmıştır. Bu parametreler bize pilin 1,5 V potansiyele kadar aşırı şarja dayanıklı olduğunu ve pilin bir kapasite kaybına uğramadığını göstermiştir. Öte yandan pil 1,5 volta aşırı şarj edilip bekledikten sonra yüksek frekansta empedans verileri bozuk çıktığından ötürü modellemesi yapılamamıştır. 1,5 V potansiyelin üstüne çıkılmak istendiğinde uyguladığımız sabit 5 mA akım yeterli gelmemiştir. Bu çalışmada 200 mA gibi daha yüksek bir akımda pili şarj edip 1,5 V üzerine çıkmaya çalıştık fakat yüksek akım uygulandığında pili bulunduğu potansiyelde tutmak neredeyse imkansız olduğundan dolayı 1,5 volt üzerinde bir empedans verisi alınamamıştır. Ni-MH pilinin aşırı şarj mekanizmasının Li-ion pillerdeki aşırı şarj mekanizmasına yakın olduğunu düşündüğümüz için pili 250 mA sabit akım ile 1,6 V hücre potansiyeline şarj etmeye çalışılmış ancak 1,55 V'tan sonra verdiğimiz akım yine yeterli olmamıştır ve pil potansiyeli şarj etme esnasında düşmeye başlamıştır. Bunun nedeninin şarj esnasında anotta toplanan iyonların çok yoğun ortamda bulunmak istemediğinden ötürü uyguladığımız itici güçten daha yüksek bir oranda geri difüze olduğunu tahmin ediyoruz.

#### KAYNAKLAR

- [1] Vincent, C., & Scrosati, B. (1997). *Modern Batteries. Intro to Electrochemical Power Sources*. Butterworth-Heinemann.

- [2] Dell, R. M., Rand, D. J., & Bailey, Jr., R. (2001). Batteries - Their History And Development. R. M. Dell, D. A. Rand, & J. R. Bailey içinde, *Understanding Batteries* (s. 1). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- [3] Buchmann, I. (2001). Batteries in a portable world: a handbook on rechargeable batteries for non-engineers. Richmond, B.C: Cadex Electronics Inc.
- [4] *Nickel Metal Hydride (Ni-MH) Handbook and Application Manual*. Energizer:[http://data.energizer.com/pdfs/nickelmetalhydride\\_appman.pdf](http://data.energizer.com/pdfs/nickelmetalhydride_appman.pdf) (Erişim tarihi: 15.11.2022).
- [5] Huggins, R. (2010). *Energy Storage*. Springer US
- [6] Zhu, Y., Zhu, W., Davis, Z., & Tatarchuk, B. (2016). Simulation of Ni-MH Batteries via an Equivalent Circuit. *Advances in Physical Chemistry*, 10-21.
- [7] Shigekazu, Y., & Kwo-hsiung, Y. (2016). Capacity Degradation Mechanisms in Nickel/Metal Hydride Batteries. *Batteries*, 2-3.
- [8] Erol, S. (2020). Process Model Development of Lithium-ion Batteries—An Electrochemical Impedance Spectroscopy Simulation. *Sakarya University Journal of Science*, 24, 6, 1191-1197.
- [9] Erol, S. (2021). Comparative Study of Impedance Spectroscopy between Nickel-Metal Hydride and Lithium-ion Batteries. *European Journal of Science and Technology*, 28, 144-151.
- [10] Erol, S. (2022). A Statistical Design Approach on Electrochemical Impedance Spectroscopy of NMC Li-Ion Battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 169, 10, 100503.