



Electrochemical impedance analysis of 18650 lithium-ion and 6HR61 nickel-metal hydride rechargeable batteries

Uğur Moralı¹, Salim Erol*²

Department of Chemical Engineering, Eskişehir Osmangazi University, Eskişehir, 26480, Turkey

Highlights:

- Comparison of the impedance response of batteries
- Novel process model for impedance response of rechargeable batteries
- Interpretation of battery dynamics by an equivalent circuit analysis

Keywords:

- Impedance spectroscopy
- Rechargeable battery
- Equivalent circuit
- Battery performance
- Porous electrode

Article Info:

Research Article

Received: 24.09.2018

Accepted: 10.03.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.463280

Acknowledgement:

The authors gratefully acknowledge the Eskişehir Osmangazi University Scientific Research Foundation (grant number 2017-1911).

Correspondence:

Author: Salim Erol
e-mail: esalim@ogu.edu.tr
phone: +90 222 239 3750 /
ext. 3652

Graphical/Tabular Abstract

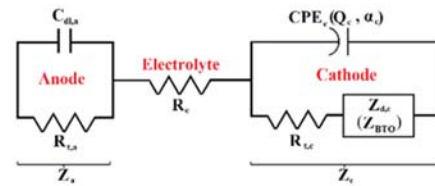
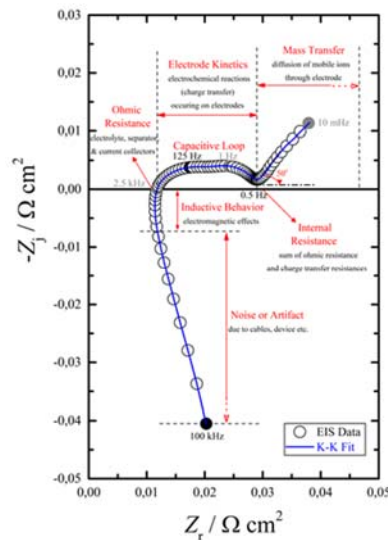


Figure A. The graph on the left handside is the Nyquist plot of 18650 lithium-ion battery cell at the potential of 3.5 volts presenting impedance (EIS) data and Kramers-Kronig (K-K) fit with the indications and explanations of electrochemical properties of the cell. The picture on the top right shows the experimental setup. The scheme on the bottom right represents the equivalent circuit for rechargeable batteries; i.e., commercially obtained 18650 lithium-ion and 6HR61 nickel-metal hydride batteries.

Purpose: The objective of this work is to analyze and model impedance of widely used rechargeable batteries which are 18650 cylindrical lithium-ion battery and 6HR61 nickel-metal hydride battery pack.

Theory and Methods:

The rechargeable batteries were charged or discharged by using a potentiostat connected to a desktop computer. The impedance analysis of the batteries was performed at the same conditions; such as, cell potential, frequency range, temperature, and ac perturbation. The impedance responses were interpreted through equivalent circuit modeling.

Results:

The impedance of nickel-metal hydride cell was much greater than that of lithium-ion cell. The fit of the developed model was successful for both batteries. The regressed parameters which are significant for energy storage systems were extracted from the obtained equivalent circuit elements.

Conclusion:

It was concluded that lithium-ion battery had many advantages compared to nickel-metal hydride battery in terms of capacity and performance. The used electrochemical impedance spectroscopy technique and the resulting model could be a potential candidate method for the improvement of non-commercial batteries and the ability to meet the energy needs.



18650 lityum-iyon ve 6HR61 nikel-metal hidrit tekrar şarj edilebilir pillerinin elektrokimyasal empedans analizi

Uğur Moralı¹, Salim Erol*²

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 26480, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Pillerin empedans cevaplarının karşılaştırılması
- Tekrar şarj edilebilir pillerin empedans cevapları için özgün bir süreç modeli
- Eşdeğer devre analizi ile pil dinamiklerinin yorumlanması

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 24.09.2018
Kabul: 10.03.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.463280

Anahtar Kelimeler:

Empedans spektroskopisi,
tekrar şarj edilebilir pil,
eşdeğer devre,
pil performansı,
gözenekli elektrot

ÖZET

Bu çalışmada ikincil piller arasında yaygın olarak kullanılan ticari 18650 lityum-iyon ve 6HR61 nikel-metal hidrit pillerinin aynı hücre potansiyeli, sabit sıcaklık ve frekans aralığındaki elektrokimyasal empedans analizi gerçekleştirilmiştir. Bu iki tekrar şarj edilebilir pilin empedans cevapları ve geliştirilen eşdeğer devre modeli ile pillerin önemli fiziksel parametreleri saptanmıştır. Elde edilen parametreler ile pillerin enerji depolama sistemlerinde tercih edilebilirliğini önemli ölçüde belirleyen performans ve kapasite özellikleri kıyaslanmıştır. Bunun sonucunda, lityum-iyon pilinin nikel-metal hidrit piline göre birçok üstün özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, kullanılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği ile geliştirilen modelin, enerji ihtiyacının karşılanması ve gelecekte üretilecek pillerin tasarımı için etkili olabileceği ve büyük bir potansiyele sahip olduğu ortaya konmuştur.

Electrochemical impedance analysis of 18650 lithium-ion and 6HR61 nickel-metal hydride rechargeable batteries

H I G H L I G H T S

- Comparison of the impedance response of batteries
- Novel process model for impedance response of rechargeable batteries
- Interpretation of battery dynamics by an equivalent circuit analysis

Article Info

Research Article
Received: 24.09.2018
Accepted: 10.03.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.463280

Keywords:

Impedance spectroscopy,
rechargeable battery,
equivalent circuit,
battery performance,
porous electrode

ABSTRACT

In this study, electrochemical impedance analysis at the same cell potential, constant temperature, and frequency range was performed for commercial 18650 lithium-ion and 6HR61 nickel-metal hydride batteries which are commonly used among secondary batteries. The significant physical parameters for batteries were determined by the impedance responses and the developed equivalent circuit model of these two rechargeable batteries. The obtained parameters were compared in terms of the performance and capacity characteristics that significantly determine the preference of batteries in energy storage systems. As a result, the lithium-ion battery has a number of superior properties over the nickel-metal hydride battery. In addition, the model developed with the electrochemical impedance spectroscopy technique has been shown to be effective and has a great potential for meeting the energy needs and design of future batteries.

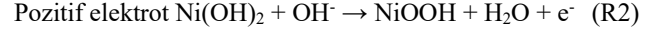
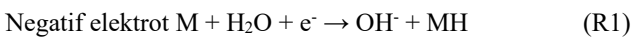
*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: umorali@ogu.edu.tr, esalim@ogu.edu.tr / Tel: +90 222 239 3750 / 3652

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitlenmesi ihtiyacı ve elektrikli taşımadaki hızlı artış son yıllarda elektrokimyasal enerji depolama konusunun önemini artırmıştır [1]. Günümüzde kullanılan araçların içten yanmalı motorlar yerine elektrikli araçlara dönüşmesi çevre ve yaşam kalitemiz açısından büyük bir öneme sahiptir [2-4]. Bu yenilikçi alandaki uygulamalar geniş ölçekte enerji depolamaya ihtiyaç duymakta olup sağlamlık, düşük fiyat ile birlikte yüksek enerji ve yüksek güce sahip enerji depolama sistemlerine gereksinim duymaktadır [5, 6]. Bununla birlikte son yıllarda taşınabilir elektronik ve elektrikli aletlere olan ihtiyacın artması da yüksek performanslı batarya ihtiyacını beraberinde getirmiştir.

Enerji depolamada kullanılan piller birincil (şarj edilemeyen) ve ikincil (şarj edilebilen) piller olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Kurşun-asit (Pb-asit), nikel-kadmium (NiCd), nikel-demir, nikel-çinko, gümüş-çinko, gümüş-kadmium, çinko-mangan, nikel-metal hidrit (Ni-MH) ve lityum-iyon (Li-iyon) pilleri ikincil pillerdendir [7]. Enerji depolama uygulamalarında yüksek enerji yoğunluğu, uzun kullanım süresi, hızlı şarj yeteneği ve hem potansiyel hem sıcaklık açısından uygun çalışma aralıklarına sahip olma gibi özelliklerinden dolayı Ni-MH ve Li-iyon pilleri yaygın olarak kullanılmaktadır [8].

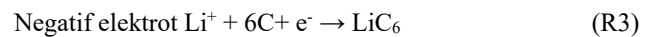
Ni-MH pilleri 1960'lı yıllarda keşfedilmiş olup ticari olarak 1989 yılından bu yana elektrikli aletler, robotlar, vakum temizleyiciler, elektrikli oyuncaklar, kablosuz telefonlar, cep telefonları, acil ışıklandırma sistemleri, dizüstü bilgisayarlar, hesap makineleri, taşınabilir kayıt cihazları, oyuncaklar, fotoğraf ve video ekipmanları, kablosuz fare ve klavyeler, hibrit elektrikli araçlar, endüstriyel enerji depolama ve hafif raylı sistemler gibi pek çok alanda kullanıma sahiptir [9-11]. Ni-MH pilleri diğer pil teknolojilerine göre geniş sıcaklık çalışma aralığı, uzun kullanım süresi ve yüksek spesifik güç gibi çok sayıda önemli özelliğe sahiptir. Bu özellikler son yıllarda yeniden pek çok araştırmacının ve enerji pazarının yeniden bu piller üzerinde çalışmalar yapmasına neden olmuştur [10]. Ni-MH pilinde pozitif elektrot olarak hidrojen absorplayan metal alaşım (metal hidrit, MH) kullanılırken negatif elektrot olarak deşarj durumunda nikel hidroksite indirgenen nikel oksihidroksit (NiOOH) kullanılmaktadır [12]. Silindirik şeklindeki Ni-MH bataryalarının pozitif ve negatif elektrotları tüm pil türlerinde olduğu gibi bir ayırıcı tarafından ayrılmaktadır. Bu ayırıcı, elektrotlar arasında kısa devre olmasını engellemekte, yapıda akım akışına izin vererek iyon difüzyonunu sağlamakta ve birbirinden farklı elektrot reaksiyonlarını ayırmaktadır. Bu tip Ni-MH bataryalarında genellikle potasyum hidroksit (KOH) ve pilin şarj/deşarj işlemleri sırasında KOH derişiminin sabit kalmasını sağlayacak bazı katkıları elektrolit olarak kullanılmaktadır [11]. Temel bir Ni-MH bataryasındaki elektrokimyasal tepkimeler aşağıda verilmiştir [10]:

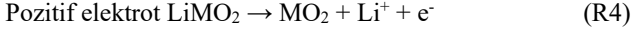


Negatif elektrotta (anot) gerçekleşen tepkime Eş. R1'de gösterilmiştir. M, hidrojeni tersinir olarak depolayabilen bir metal olup hidrit alaşım ise MH ile gösterilmektedir. Şarj işlemi boyunca uygulanan potansiyel su molekülünü bir proton ve bir hidroksit iyonuna parçalamaktadır. Oluşan protonlar potansiyel ve difüzyon farkından kaynaklanan bir itici güç ile MH alaşım parçacıklarının yüzeyine ve oradan da alaşım yığınının içerisine taşınmaktadır. Deşarj işlemi sırasında ise protonlar tam tersi bir yol izlemektedirler. Eş. R2 pozitif elektrottaki (katot) tepkimeyi göstermektedir. Şarj işlemi boyunca protonlar Ni(OH)₂'den ayrılarak katot yüzeyine hareket etmekte ve elektrolit içerisindeki hidroksit iyonları ile birleşmektedir [10]. Böylece elektrik enerjisi negatif elektrottaki metal hidrit alaşımlarının içerisine hidrojen atomlarının hidrojenlenmesi yoluyla ve pozitif elektrotta nikel hidroksit elektrotların oksidasyonu yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürülebilmektedir [8].

Li-iyon pilleri 1980 yılında keşfedilmiş olup 1990'lı yılların başından itibaren ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır [12]. Li-iyon bataryalarında birim hacim ve ağırlık başına depolanabilen enerji miktarı fazla olduğundan mobil telefon, dizüstü bilgisayar ve güç aygıtları gibi pek çok taşınabilir elektronik cihazda kullanımı tercih edilmiştir. Li-iyon pilleri elektrikli araçlar ile evsel ve ticari ortamlardaki sabit enerji depolama sistemleri gibi çok çeşitli alanlarda giderek artan uygulamalara sahiptir. Li-iyon pili ilk olarak 1991 yılında ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır [13]. Sony ve Asahi Kasei anot olarak grafit ve katot olarak da lityum kobalt oksit (LiCoO₂) tabakalarının kullanıldığı ilk tekrar şarj edilebilir Li-iyon pilini elde etmiştir. Türkiye'de ise daha sonraki yıllarda Özçelik ve Özkan [14] katot aktif malzemesi olarak LiCoO₂ sentezlemişlerdir. Dünyada Li-iyon piline karşı ilginin artması, Li-iyon pilinin NiCd, Ni-MH ve Pb-asit gibi diğer ikincil piller karşısında oldukça popüler olmasını sağlamıştır. 1996 yılında lityum demir fosfat (LiFePO₄) ve diğer fosfo-oliviner gibi değişik pozitif elektrot malzemeleri kullanılmaya başlanmıştır [15]. Pozitif elektrot malzemesi olarak LiCoO₂ ve LiFePO₄ yanında lityum mangan oksit, lityum nikel kobalt alüminyum oksit ve lityum nikel mangan kobalt oksit bileşenleri kullanılabilir. En yaygın negatif elektrot grafit olup yüksek enerji yoğunluklu silikon ve uzun ömürlü lityum titanat ise negatif elektrot olarak geliştirilme aşamasındadır. Sarıkurt ve Balıkcı [16] lityum titanat yanında lityum nikel mangan kobalt oksit bataryalarını kullanarak batarya-batarya hibrit enerji sistemini de önermişlerdir.

Li-iyon bataryasının şarj/deşarj işlemi, enterkalasyon prosesi olarak adlandırılan lityum iyonlarının bu iyonları depolayabilme yeteneğine sahip elektrotlardaki tabakalar arasına girme süreci ve elektrotlar arasında gidip gelmesi ile gerçekleşmektedir [12]. Temel bir Li-iyon bataryasındaki elektrokimyasal tepkimeler aşağıda verilmiştir:





Li-iyon pillerinde anotta gerçekleşen tepkime Eş. R3'de gösterilmiştir. Şarj durumunda bir Li^+ iyonu, etil karbonat, dimetil karbonat, propan karbonat gibi organik çözücüler ile lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) veya lityum tetrafloroborat (LiBF_4) tuzlarından oluşan elektrolitten grafitte (C_6) geçerken bir elektron dış devreyi kullanarak katoda yönelir. Deşarj durumunda ise grafitik anottan ayrılan Li^+ iyonu katottaki metal oksit (MO_2) tabakaları arasına yerleşir ve LiMO_2 bileşimini oluşturur. Katotta gerçekleşen bu tepkime ise Eş. R4'te verilmiştir. Eş. R1-R4'te ok yönleri şarj durumunu göstermektedir.

Ni-MH pillerinin yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, depolanmasının güvenli oluşu ve uzun süreli kullanım beklentisi hala Ni-MH pillerinin elektrikli hibrit araç gibi uygulamalarda kullanılabilmesini sağlamaktadır [17]. Li-iyon pilleri ise Pb-asit ve Ni-MH gibi diğer pil teknolojileriyle kıyaslandığında yüksek spesifik enerji, spesifik güç ve uzun raf ömrü gibi özellikleri ile enerji depolama alanında en çok gelecek vaat eden teknolojiler arasında öne çıkmaktadır [18]. Bununla birlikte günümüzde pek çok pil üreticisi hem bireysel hem de tüzel müşteriler için oldukça geniş bir ürün yelpazesi sunmaktadır. Ancak ne var ki çok sayıda pil için gerçekte güvenilir bir bilgi elde edilebilmesi ve pil özelliklerinin belirlenmesi oldukça zor olabilmektedir. Üst düzey firmalar ürettikleri batarya ve piller ile birlikte boyut, ağırlık, kapasite, potansiyel profili ve şarj/deşarj ömrü gibi teknik ürün bilgilerini ve bu sayısal verileri destekleyen bazı ölçüm yöntemlerini içeren kılavuzlar sağlamaktadırlar. Daha düşük fiyatlı ürünler ise hiçbir ölçüm bilgisi içermeyen orta kapasitedeki piller olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu düşük fiyatlı pillerin bazılarında geçerliliği olmayan testlerle pil kalitesi belirtilmeye çalışılmaktadır. Özel veya küçük ticari pil tüketicilerinin çok azı kullandıkları pilleri test edebilecek cihaz ve ekipmanlara sahip olduklarından ucuz pillere sahip üreticiler ürünlerini daha kaliteli ürünlerle yarışır hale getirmek için bazı yanlış bilgiler sunabilmektedirler. Bu da ticari veya bireysel uygulamalarda pil seçimini ve pillerin kullanıldığı uygulamalardaki performansı etkilemektedir [13]. Ticari olarak kullanılan Ni-MH ve Li-iyon bataryalarının kaliteleri ve kullanım durumları hakkında hassas ve doğru bilgiler elde edilebilmesini sağlayacak akademik çalışmaların bir zorunluluk olduğu açıktır.

İkincil pil piyasasının önde gelen iki pil çeşidi olan Ni-MH ve Li-iyon batarya teknolojilerinde yaşanan gelişmeler bu pillerin eklentili hibrit araçlar, hibrit elektrikli araçlar ve bataryalı elektrikli araçlarda ticari olarak uygulanmasını hızlandırmıştır. Li-iyon pilleri Ni-MH pillerine göre genel olarak %50 daha hafif ve %25-30 daha küçük boyutlara sahiptir. Bu da Li-iyon pillerinin araçlara daha kolay uygulanabilmesi, ivmelenme artışı için daha fazla güç üretimi, mekanik elektrik enerji dönüşümüyle birlikte rejeneratif frenleme sistemi yoluyla bataryanın enerji depolaması ve enerji etkinliği artışı gibi avantajlarını ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte Li-iyon bataryalarından oluşan

güç paketleri dikkate değer avantajlara sahip olsa da günümüz hibrit araçlarının pek çoğunda ekonomik olmasından dolayı enerji depolama için Ni-MH batarya paketleri de kullanılmaktadır [18].

Uygulamada kullanılacak olan bataryaların seçiminde geniş bir yelpazede yer alan ve dikkate alınması gereken oldukça önemli ve çok sayıda batarya özelliği bulunmaktadır. Boyut, ağırlık ve şekil önemli fiziksel özelliklerdendir. Ticari Li-iyon pilleri çeşitli boyut ve şekillerde üretilmektedir. En yaygın olan Li-iyon pil çeşidi silindirik şekle sahip 18 mm çapında ve 65 mm boyundaki 18650 pildir. Dizüstü bilgisayarlarda kullanılmak üzere üretilen 18650 pili avantajlı özelliklere sahip olmasından dolayı çeşitli güç aygıtlarında, elektrikli bisikletlerde, taşınabilir uygulamalarda ve otomotiv uygulamalarında (örneğin, Tesla Motorlar'ın elektrikli arabaları) kullanıma uygun hale getirilmiştir [13, 20]. Li-iyon pilleri dikkate alındığında 18650 pilinin geniş kullanım alanı bu pil ile yapılan çalışmaları ilgi çekici hale getirmiş ve arttırmıştır [13]. Bu nedenle 18650 Li-iyon pili ile yapılacak çalışmalar enerji depolama alanında büyük öneme sahiptir.

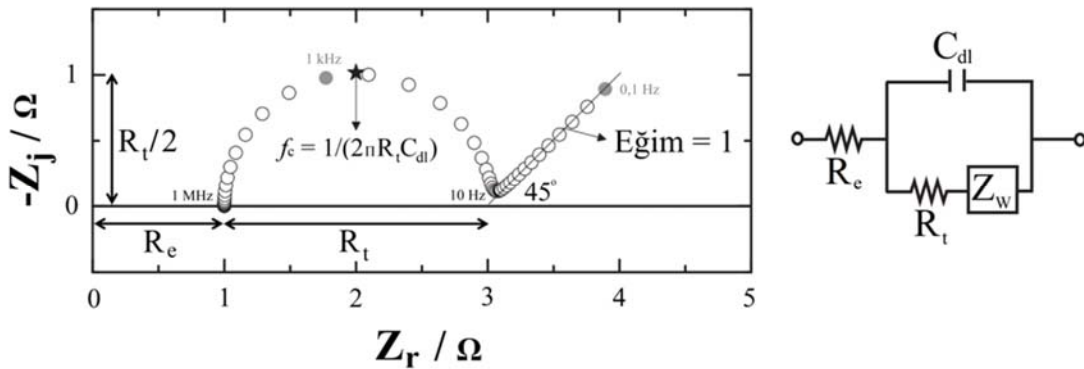
Bataryaların şarj ve kapasite durumlarının takibi bataryalardan maksimum derecede yararlanabilmek için büyük öneme sahiptir. Bu kapsamda enerji depolama sistemleri için iki önemli terim bulunmaktadır: şarj durumu (state of charge, SoC) ve fayda durumu (state of health, SoH). SoC, bataryanın kullanımı sırasında verebileceği şarj miktarının bir ölçüsü olarak, SoH ise bataryanın güncel kullanılabilir kapasitesinin ilk kullanımına göre bağlı bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Bu iki terim hakkında elde edilebilecek bilgiler kullanıcılara bataryanın güncel enerji kapasitesi hakkında önemli izlenimler sağlamaktadır [21]. Bununla birlikte bataryaların şarj durumlarının doğru bir şekilde belirlenmesi ile batarya yönetim sistemleri ve çeşitli elektrikli araçlar için şarj alt yapısının oluşturulabilmesindeki gereksinimlerin sağlanmasında önemli eksiklikler bulunmaktadır [19]. Batarya paketleri fosil yakıt kullanan araçlardan sıfır-emisyonlu araç kullanımına geçişte büyük bir öneme sahiptir [22]. Batarya paketlerinin tasarımında enerji/güç oranı, potansiyel aralığı, maksimum akım ve sıcaklık aralığı gibi pil konfigürasyonunu etkileyen pek çok faktör dikkate alınmalıdır. Bununla birlikte toplam ihtiyaç duyulan batarya potansiyeli kaç adet pilin seri veya paralel halde bağlanması gerektiğini belirlemektedir. Burada esas önemli olan hangi kapasitedeki pillerin kullanılacağı ve bu piller kullanıldığında ihtiyaç duyulacak bağlantıların sayısıdır. Endüstri, elektrikli araçların standart pil kapasitelerini belirlemede henüz tam bir sonuca ulaşabilmiş değildir. Barlak ve Özkazanç [23] yaptıkları çalışmada tekrar şarj edilebilir bataryalar için elektrikselsel bir devre modeli kullanarak batarya kapasite tahmininde bulunmuşlardır. Ayrıca, Tesla marka elektrikli araçlar 2-3 Ah kapasitesine sahip çok fazla sayıda 18650 silindirik pil kullanırken diğer elektrikli araçlar her biri yaklaşık 20 Ah olan daha geniş paket pilleri kullanmaktadır. Bu da pil paketi tasarımını etkilemektedir [12].

Günümüzde batarya paketlerinde gerçekleşen süreçlerin tam olarak anlaşılabilmesi, geliştirilmesi ve güvenliği açısından oldukça büyük bir öneme sahip olup bu alandaki çalışmalar dünyada ve Türkiye’de giderek yoğunlaşmaktadır [22]. Ne var ki, yük durumundaki ölçüm zorlukları ile elektrokimyasal prosesler ve fiziksel parametrelerle ilgili verilerin yorumlanmasındaki güçlükler pratik alanlardaki uygulamaları kısıtlamaktadır [19]. Son yıllarda bu kapsamda karşılaşılan güçlükleri aşabilmek için kullanılan tekniklerden biri olarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği karşımıza çıkmaktadır [22]. EIS, bataryanın hem doğal ortamında değerlendirilmesini sağlayan hem de yük durumlarındaki dinamik cevaba ulaşarak tahrip edici etkileri olmayan hızlı ve geçerli bir yöntemdir [19]. EIS yöntemi ile elektrokimyasal bir sisteme ait cevabın küçük sinyal etkileri ile incelenmesi mümkün olup sistemin herhangi bir noktasının dahi tanımlanabilmesi ve analiz edilebilmesinin mümkün olduğu oldukça etkili bir tekniktir [21]. EIS analitik bir yöntem olarak elektrokimyasal piller için yaygın olarak kullanılmasının yanı sıra sensör sistemleri, korozyon prosesleri ve diğer çeşitli enerji depolama aygıtları için de önemli kullanım alanlarına sahiptir [24, 25]. EIS testleri farklı frekanslarda düşük genlikteki alternatif akım (ac) dalgalı komut sinyalinin uygulanması ile gerçekleştirilmektedir. Eğer EIS ölçümü sırasında uygulanan giriş sinyali akım ise galvanostatik analiz gerçekleştirilmiş olurken giriş sinyalinin potansiyel olması durumunda potansiyostatik analiz yapılmış olacaktır. Buradan da empedans değeri test edilen her bir frekanstaki potansiyel ve akımın oranı ile hesaplanan bir transfer fonksiyonudur [19].

Pil ve batarya sistemlerine ait çeşitli parametrelerin tahmini için elektrokimyasal model, mekanik model ve eşdeğer devre modeli gibi modeller geliştirilmeye başlanmıştır. Ancak henüz sayısal etkinliğe sahip ve yüksek doğrulukta bir batarya modeli geliştirilebilmiş değildir [26]. Son zamanlarda farklı şarj seviyelerinde batarya empedans verilerinin, difüzyon prosesinin de dikkate alındığı

simülasyonu eşdeğer devre modeli ile modellenebilmektedir. Böylece empedans verilerinin yorumlanabilmesinin önü de açılmıştır. Ayrıca, modele dayalı empedans analizi ile farklı pil koşullarında batarya performansının ve pil kapasitesinin azalmasına neden olan mekanizmaların daha iyi anlaşılması amaçlanmaktadır [13, 18, 19]. Bununla birlikte bir eşdeğer devre modelinin tanımlanması şarj/deşarj süreçleri boyunca bataryada meydana gelen fiziksel olayları anlamak ve fayda durumunu değerlendirmek için kullanılacak yöntemlerin belirlenmesi için de önem taşımaktadır [21].

EIS yöntemi elektrokimyasal olayları farklı frekanslarda elde edilen empedansın sanal kısmının negatifinin ($-Z_j$) gerçek kısmının (Z_r) fonksiyonu şeklindeki Nyquist gösterimi ile karakterize edebilmektedir. Şekil 1’de Randles devresi adı verilen standart bir elektrokimyasal sistemin Nyquist çizimi görülmektedir. Basit bir şekilde, bir elektrokimyasal tepkime ve doğrusal bir difüzyonun gerçekleştiği sistemin eşdeğer devresi olan Randles devresinin empedans cevabının Nyquist çizimi, yüksek frekans bölgesindeki kesme değeri olan bir ohmik direnç (R_e), orta frekans bölgesinde bir yarım çember olarak görülen bir çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) ile buna paralel şarj aktarım direnci (R_t) ve düşük frekans bölgesinde eğimi 1 olan bir doğru olarak gözlemlenen bir Warburg empedansı elemanından (Z_w) oluşmaktadır [22, 24]. Orta frekanstaki yarım çemberin çapı R_t değerini göstermektedir. Bu model empedansa hem tepkime kinetiğinin hem de difüzyon sürecinin etki ettiğini göstermektedir. R_t ve C_{dl} elemanları elektrokimyasal sistemde reaksiyonlarla ilgili Z_w elemanı doğrusal difüzyon prosesini temsil etmektedir. Basit olarak, R_t şarj olmuş iyonların elektrot yüzeyine adsorplanma direncini, C_{dl} bu şarj olmuş iyonlarla elektrot yüzeyi arasındaki kapasite değerini ve Z_w ise aktif malzeme içerisinde difüze olan reaktanların yolculuklarına ait mesafeyi tanımlamakta olup sistemde meydana gelen difüzyon sınırlayıcı reaksiyonların bir göstergesidir [24]. Elektrokimyasal sistemlerin empedans spektrumlarında rastlanılan basık yarım çemberler devre modelinin



Şekil 1. Randles devresinin (sağda) Nyquist formatındaki empedans spektrumunun simülasyonu. Burada, devre elemanlarının değerleri $R_e = 1 \Omega$, $R_t = 2 \Omega$, $C_{dl} = 100 \text{ F}$, Warburg empedansı, $Z_w(f) = A_w / \sqrt{2\pi j f}$; Warburg katsayısı, $A_w = 1 \Omega \text{ s}^{-0.5}$, karakteristik frekans $f_c = 797,55 \text{ Hz}$ şeklindedir [27]. (The simulation of an impedance spectrum in Nyquist format for the Randles circuit shown on the right handside. Here, the values of the circuit elements are $R_e = 1 \Omega$, $R_t = 2 \Omega$, $C_{dl} = 100 \text{ F}$, Warburg impedance, $Z_w(f) = A_w / \sqrt{2\pi j f}$; Warburg coefficient, $A_w = 1 \Omega \text{ s}^{-0.5}$, characteristic frequency $f_c = 797,55 \text{ Hz}$.)

geliştirilmesi için Randles devresinde bazı iyileştirmelerin yapılmasına gereksinim duyulduğunu göstermektedir. Basık yarım çemberler elektrotların yüzey pürüzlülüğünden ve değişik kalınlığından, eşit dağılmamış akımdan ve homojen olmayan tepkime hızından kaynaklanabilmektedir. Genellikle, bu yarım çemberler empedansın eşdeğer elektrik devresi gösteriminde sabit faz elemanı (CPE) adı verilen fiziksel olmayan bir devre elemanı olarak temsil edilir [19].

Pillerin Nyquist çiziminde genellikle yüksek-orta frekans (kHz-Hz) bölgesinde elektrolit veya elektrotlardan iyonların ayrılması (elektrokimyasal reaksiyonlar ve kinetik), düşük frekans (Hz-mHz) bölgesinde ise iyonların difüzyonu ve kütle aktarım etkileri tanımlanabilmektedir. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) ve bu tabakadaki şarj aktarımı ise kHz-Hz arasındaki yüksek-orta frekans bölgesinde gözlemlenebilmektedir. Elektromanyetik etkilerden kaynaklanan indüktans (L) ise kHz ve daha yüksek frekanslarda gözlemlenebilmektedir [5]. Ancak, çoğu elektriksel uygulamanın yüksek frekansta gerçekleşmiyor olmasından dolayı indüktif davranış ihmal edilebilmektedir [18]. Böylece çeşitli frekanslarda pil ve pil sistemlerinin oluşturduğu batarya paketlerinde meydana gelen prosesler hakkında bilgi edinilebilmektedir.

Bu çalışmada, ticari olarak temin edilen Li-iyon ve Ni-MH pilleri için oda sıcaklığında, şarj, deşarj ve empedans ölçümleri gerçekleştirilerek elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu piller aynı potansiyele getirilerek eşit frekans aralığındaki elektrokimyasal empedans özellikleri karşılaştırılmıştır. Pillerin elektrokimyasal karakterizasyonu empedans analizi ve eşdeğer devre modellemesiyle yapılmıştır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1 Materyal (Material)

Elektrokimyasal işlemler ve veri analizi Şekil 2'de gösterilen Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat cihazı ve program içerisindeki Echem Analyst yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal analizlerde Sony marka 18650 model (çap:18 mm, boy:65 mm, çalışma potansiyel aralığı:3,0-4,2 V, kapasite:3000 mAh) Li-iyon pilleri ve Duracell marka 6HR61 model (en:24,5 mm, boy:46,5 mm, kalınlık:17,5 mm, çalışma potansiyel aralığı:7,0-9,5 V, kapasite:1700 mAh) Ni-MH pili kullanılmıştır.

2.2 Metot (Method)

İlk olarak Li-iyon pilinin 5 dakika boyunca açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri birer saniye aralıklarla yapılmıştır. İki adet Li-iyon pili ayrı ayrı sabit bir akım uygulanarak iki adımda 4 V hücre potansiyeline şarj edilmiştir. Şekil 2'de görüldüğü gibi Gamry cihazının batarya tutucusu yardımı ile seri halde bağlanarak iki adet Li-iyon pilinin toplam hücre potansiyeli 8 V'a getirilmiştir. Her işlem sonrasında 2 dakika boyunca OCP ölçümleri alınmıştır. 8 V potansiyele sahip Li-iyon pillerinin

potansiyostatik EIS analizleri 10 mV genliğindeki alternatif akım ile 100 kHz-10 mHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Batarya tutucu ile seri bağlanmış Li-iyon pilleri. Banana soketlerden yeşil renkli olanı çalışma elektrodu (WE), mavi renkli olanı çalışma sensör (WS) elektrodu, kırmızı renkli olanı karşı elektrodu (CE), beyaz olanı referans elektrodu (RE) ve siyah olanı topraklama için kullanılmıştır. (Serial connection of Li-ion cells by the battery holder. Green banana plug, blue banana plug, red banana plug, white banana plug, and black banana plug were used respectively as working electrode (WE), working sense (WS) electrode, counter electrode (CE), reference electrode (RE) and ground electrode.)

Şekil 3'te bağlantı kablolarıyla birlikte gösterilen Ni-MH pili için de 5 dakika boyunca OCP ölçümü birer saniye aralıklarla gerçekleştirilmiştir. 6 adet seri bağlı 1,5 V potansiyele sahip Ni-MH pillerinden oluşan 6HR61 Ni-MH batarya paketi kademeli olarak deşarj edilmiştir. 8 V potansiyele sahip Ni-MH pilinin galvanostatik EIS analizleri 10 mA genliğindeki alternatif akım ile 100 kHz-10 mHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

Tüm deneyler oda sıcaklığında (yaklaşık 20 °C) gerçekleştirilmiş ve sonuçların hem tutarlı hem de tekrarlanabilir olmasını sağlamak için aynı tipte bir pil ile yapılan deneyler 3 kez tekrarlanmıştır. Gamry cihazında bulunan yazılım ile tekrarlanan deneyler arasındaki hataları azaltmak için sunulan tutarlı ve kesin prosedürler etkinleştirilmiştir. Ayrıca, elde edilen empedans verilerinin tümünün güvenilirliği Kramers-Kronig ilişkisi incelenerek teyit edilmiştir [28].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Sonuçlar şarj ve deşarj işlemleri, empedans analizi ve matematiksel modelleme olmak üzere 3 kısımda değerlendirilmiştir.

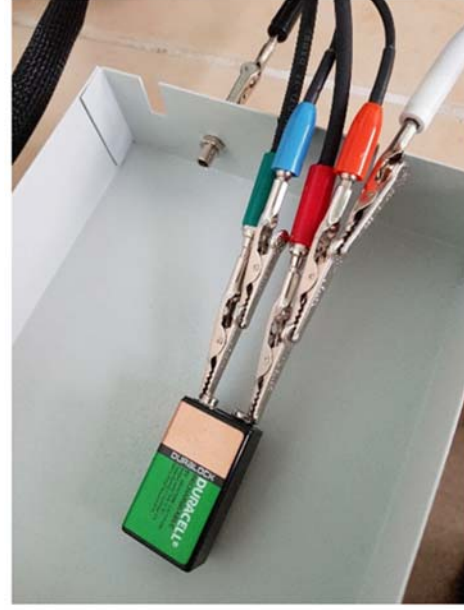
3.1. Şarj ve Deşarj İşlemleri (Charge and Discharge Process)

18650 Li-iyon pilinin başlangıçtaki hücre potansiyelinin belirlenmesi için OCP ölçümü gerçekleştirilmiş ve başlangıç potansiyelinin $3,50 \pm 0,02$ V olduğu belirlenmiştir. Bu işlemten sonra her bir pilin hücre potansiyeli kademeli bir şekilde ilk olarak 3,75 V ve sonrasında 4,00 V değerine yükseltilmiştir. Bu şarj işlemleri 1 A'lık sabit akımın uygulandığı ve potansiyelin artırıldığı kronopotansiyometri

ve ardından potansiyelin sabit tutulup akımın yavaş bir şekilde düşürülerek sıfıra yaklaştığı kronoamperometri evreleriyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'te bir Li-iyon pili için potansiyel ile akımın zamanla değişimi evreler halinde gösterilmiştir. 4 V hücre potansiyeline getirilmiş iki adet pil batarya tutucu ile seri halde bağlanarak toplam potansiyelin 8 V olması sağlanmıştır.

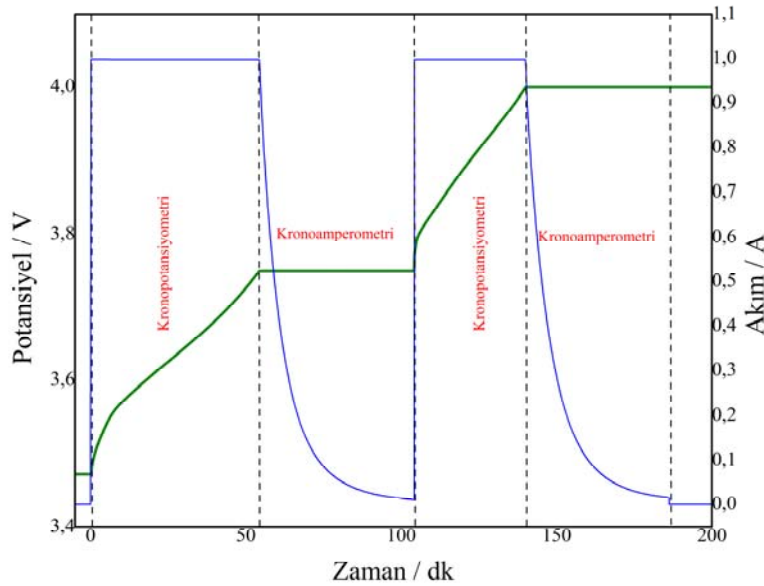
6HR61 Ni-MH pilinin başlangıçtaki potansiyelinin belirlenmesi için OCP ölçümü gerçekleştirilmiş ve başlangıç potansiyelinin $8,50 \pm 0,02$ V olduğu belirlenmiştir. Bu işlemden sonra Ni-MH pilinin hücre potansiyeli sabit 17 mA'lık akım -pilin üzerinde yazan standart deşarj akımı- uygulanmasıyla kronopotansiyometrik olarak deşarj edilmiş ve 8 V potansiyele ulaşıldıktan sonra 2 dakika süresince OCP ölçümü alınmıştır. Bu ölçüm sonucunda pilin $8,40 \pm 0,02$ V potansiyele kendiliğinden şarj (self-charge) olduğu belirlenmiştir. Daha sonra pilin kendiliğinden şarj olmasını engellemek için deşarj akımı 5 mA seviyesine düşürülerek ikinci bir deşarj işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda, hücre potansiyelinin belirlenmesi amacıyla 2 dakika boyunca OCP ölçümü gerçekleştirilmiş ve 8 V potansiyele ulaşılmasının ardından potansiyelin $8,20 \pm 0,02$ V'a yükselerek pilin yeniden kendiliğinden şarj olduğu gözlemlenmiştir.

Bunun sonrasında deşarj akımı 1 mA seviyesine düşürülerek üçüncü bir deşarj işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda hücre potansiyelinin belirlenmesi amacıyla 20 dakika boyunca OCP ölçümü gerçekleştirilmiş ve pil potansiyelinin $8,00 \pm 0,02$ V'da sabitlendiği gözlemlenmiştir. Ni-MH piline ait bu deşarj prosesi Şekil 5'te gösterilmektedir. Romen rakamları ile gösterilen bölmelerden ilk üçü yukarıda anlatılan kronopotansiyometri evrelerini göstermekteken IV. bölme OCP'ye aittir.

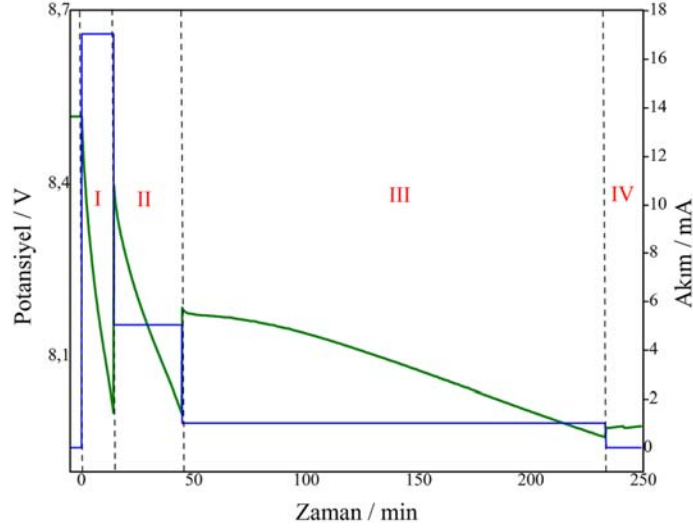


Şekil 3. Faraday kafesi içerisindeki Ni-MH pili deney düzeneği. Krokodil soketlerden yeşil renkli olan çalışma elektrodu (WE), mavi renkli olan çalışma sensör (WS) elektrodu, kırmızı renkli olan karşı elektrodu (CE), beyaz olan referans elektrodu (RE), turuncu olan karşı sensör (CS) elektrodu ve siyah olan topraklama için kullanılmıştır. (Experimental setup of Ni-MH cell in a Faraday cage. Green crocodile plug, blue crocodile plug, red crocodile plug, white crocodile plug, orange crocodile plug, and black crocodile plug were used respectively as working electrode (WE), working sense (WS) electrode, counter electrode (CE), reference electrode (RE), counter sense (CS) electrode, and ground electrode.)

Kronopotansiyometri evreleri basamak fonksiyon şeklinde uygulanan sabit akımlardan oluşup hücre potansiyeli



Şekil 4. Li-iyon pilinin 3,5 V'tan 4 V potansiyele şarj işlemi ve akım profili. (Current profile and charge process of the Li-ion cell from 3.5 V to 4 V.)



Şekil 5. Ni-MH pilinin 8,6 V potansiyelden 8 V potansiyele deşarj ve akım profili. Akım değerlerindeki negatif işaret deşarj işlemini göstermektedir. (Current profile and discharge process of the Ni-MH cell from 8.6 V potential to 8V. The negative sign in the current values indicates the discharge process.)

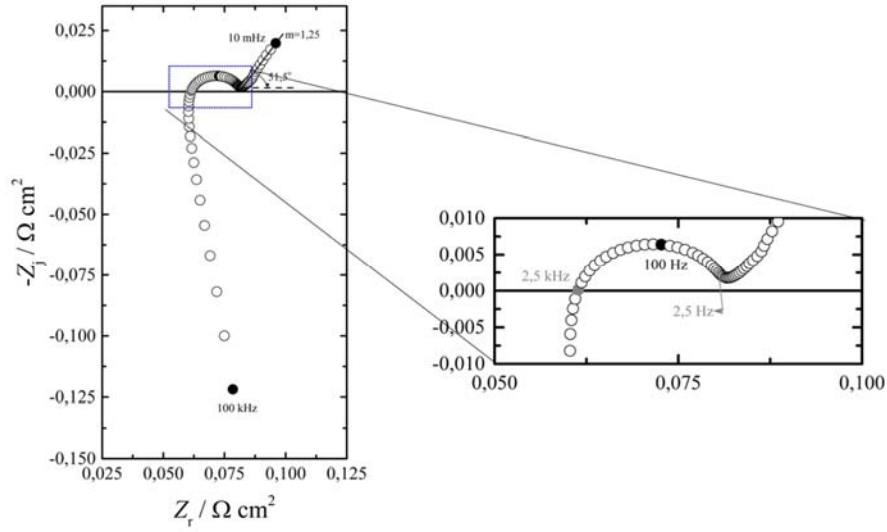
zamanla kademeli olarak azalmaktadır. Hedeflenen potansiyele ulaşmak için uygulanacak akıma ancak III. evrede ulaşılmıştır. İtici güç olan deşarj akımı her bir evrede azaltıldığı için Şekil 5'te de görüldüğü gibi III. bölmedeki deşarj işlemi II. bölmeden, II. bölmedeki de I. bölmeden daha uzun sürmüştür.

3.2. Empedans Analizi (Impedance Analysis)

İki eşit potansiyele (8 V) getirilmiş Li-iyon ve Ni-MH batarya paketlerinin elektrokimyasal özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi için empedans spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Li-iyon pilleri Ni-MH pili ile aynı potansiyele getirilmek için seri bağlanmıştır. Seri bağlanan piller özdeş ise toplam empedansları iki eşit empedansın toplamı şeklinde olmaktadır (dirençlerin seri bağlandığında toplanması gibi). Seri bağlanan iki adet özdeş 18650 Li-iyon pili gibi, tek bir pil gibi gözükse de 6HR61 Ni-MH pili de 6 adet seri bağlanmış özdeş pilden oluşmaktadır.

Şekil 6'da Li-iyon bataryasına ait Nyquist grafiği verilmiştir. Bu grafikte yüksek frekans bölgesinde (100-2,5 kHz) görülen empedans değerleri (pozitif sanal kısım) elektrokimyasal proseslerde genellikle indüktif etki olarak yorumlanmaktadır [27]. Ancak, Li-iyon pillerinde indüktif etki görülmemekte ya da çok düşük seviyelerde gözlemlenmekte olup bu frekans aralığındaki empedans değerlerinin potansiyostat cihazının kablo ve bağlantı elemanlarının empedans cevabından (gürültü, noise) kaynaklandığı düşünülmektedir. Bundan dolayı, 18650 Li-iyon pilleri için 100 kHz'ten daha düşük bir başlangıç frekansı (örneğin 3 kHz) ile empedans analizi gerçekleştirilerek sadece pilin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi sağlanabilir. Orta frekans (2,5 kHz-2,5 Hz) bölgesinde elde edilen empedans verileri "kapasitif loop" adı

verilen bir yarım çember oluşturmaktadır. Nyquist grafiğindeki bu yarım çember, pil içerisinde elektrotlarda gerçekleşen tepkimeleri temsil etmektedir. Genelde, daha yüksek frekansta görülen ilk yarım çember negatif elektrotta (anot), daha düşük frekanstaki ikinci yarım çember ise pozitif elektrotta (katot) gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeleri göstermektedir. Anotta istenen elektrokimyasal reaksiyon, enterkalasyon adı verilen lityum iyonlarının grafit tabakalar arasına yerleşmesidir. Ancak lityum iyonları, şarj durumunda elektrolit bileşenlerinden organik çözücülerle tepkimeye girerek grafitik anot üzerinde bir katı-elektrolit ara fazı (SEI) oluşturabilmektedir. SEI tabakası, aktif elektrot malzemesinin yüzeyinde oluşan pasifleştirici bir film olmasının yanında elektrolit ve diğer pil bileşenlerini (özellikle grafitik anot) istenmeyen çeşitli reaksiyonlardan korumaktadır. Li-iyon bataryalarında kapasite düşüşünün en yaygın nedeni SEI oluşumundan kaynaklanan Li-iyonlarının tersinmez kaybıdır [28]. Bundan dolayı negatif elektrottaki SEI tabakasının şarj aktarım direnci pilin katot direncinden daha yüksektir. Bunun sonucunda daha geniş yarım çembere sahip empedans verilerinin negatif elektrotta ait olduğu sonucuna ulaşılabilir [28]. Şekil A'da tek bir Li-iyon pilinin 3,5 V hücre potansiyelindeki empedans cevabının Nyquist gösteriminde bu iki yarım çember görülmektedir. Ancak, seri haldeki iki adet Li-iyon pilinin toplam empedans değerleri tek bir yarım çember halinde gözlemlenmektedir. Bunun nedeni, her iki pilin de şarj/deşarj döngüsüne tabii tutulmadığından dolayı SEI tabakalarının çok gelişmemesi olarak gösterilebilir. Eğer pillere çok kez şarj/deşarj işlemi uygulanırsa daha yüksek frekanstaki empedans değerlerinin daha büyük çapta yarım çember oluşturacağı gözlemlenebilecektir [29]. Düşük frekans (2,5 Hz-10 mHz) bölgesinde empedansın apsis (gerçek kısım eksen) ile yaptığı açı yaklaşık 51,5° olan (eğimi 1'den büyük) bir doğru gözlemlenmektedir. Bu bölgedeki doğrusal empedans



Şekil 6. Seri bağlı iki adet Li-iyon pilinin 8 V potansiyelindeki Nyquist grafiği. Kutuyla gösterilen seçili yere karşılık gelen orta frekans bölgesi verileridir.

(Nyquist plot of two Li-ion cells connected in series at 8 V. Medium frequency values are corresponding to the box.)

verileri elektrokimyasal sistemlerdeki hareketli iyonların elektrotlar içerisinde difüzyonu etkisiyle oluşmaktadır [30]. Buradaki doğrunun eğimi oluşan difüzyon mekanizması hakkında bilgiler vermektedir. Randles devresinin empedans cevabında gözlemlenen düşük frekans bölgesindeki doğrunun eğiminin 1 olduğu Şekil 1’de gösterilmiştir. Bu da ilgili sistemde iyonların Fick’in ikinci yasasına uyan bir difüzyon mekanizmasına sahip olduğunu belirtmektedir [30]. Li-iyon bataryasının empedansında bu doğrunun eğiminin 1’den büyük olması lityum iyonlarının difüzyonunun Fick’in ikinci yasasından sapma gösterdiğine işaret etmektedir [29].

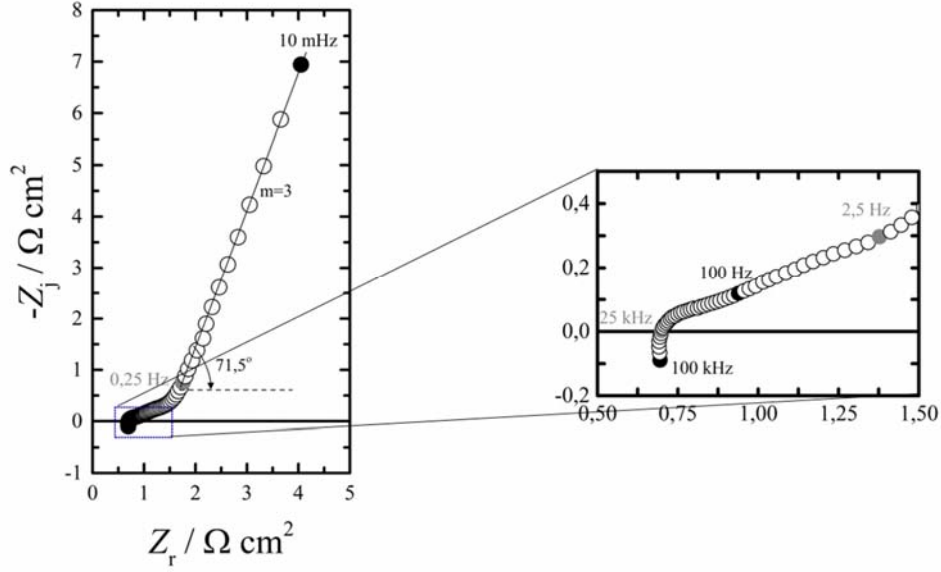
Şekil 7’de Ni-MH bataryasına ait Nyquist grafiği verilmiştir. Bu grafikte yüksek frekans bölgesinde (100-25 kHz) görülen empedans değerleri potansiyostat cihazının kablo ve bağlantı elemanlarının empedans cevabından (gürültü, noise) kaynaklanmaktadır. Ni-MH pilinin empedansının gürültü değeri Li-iyonunkinden çok daha düşük çıkmıştır. Sadece pilin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için seçilen frekans aralığı Ni-MH pili için daha uygun olduğu söylenebilir. Orta frekans (25 kHz-2,5 Hz) bölgesinde elde edilen empedans verileri en az bir adet basık yarım çemberden oluşmaktadır. Nyquist diyagramındaki yarım çemberlerin basık şekli elektrot yüzeyinin pürüzlülüğü ve heterojenliği ile ilgilidir [31]. Daha yüksek frekansta görülen ilk yarım çember negatif elektrot yüzeyindeki hidrojen yükseltgenme reaksiyonunda meydana gelen elektron aktarım prosesini göstermektedir. Daha düşük frekanstaki basık olan ikinci yarım çember ise pozitif elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen şarj aktarım prosesine ait olup bu süreçte aktif malzeme olan NiOOH’ın indirgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir [19]. Düşük frekans (2,5 Hz-10 mHz) bölgesinde empedansın apsis ile yaptığı açı yaklaşık 71,5° ve eğimi yaklaşık 3 olan bir doğru gözlemlenmektedir. Pozitif elektrottaki hidrojen anyonunun (H⁻, hidrit) difüzyon mekanizması düşük frekans

bölgesindeki doğrusal empedans verileri ile ilgilidir [8]. Ni-MH bataryasında düşük frekans bölgesindeki doğru eğiminin 1’den çok büyük olması hidrit iyonlarının difüzyonunun Fick’in ikinci yasasından Li⁺ iyonlarınınkine göre daha fazla sapma gösterdiğini işaret etmektedir [32].

İki tekrar şarj edilebilir pilin eşit hücre potansiyelinde (8 V) ve aynı frekans aralığındaki (100 kHz-10 mHz) empedans cevapları farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar öncelikle bu iki pilin elektrokimyasal özelliklerinin farklı olduğunu işaret etmektedir. Pillerin eşit koşullardaki (ortam sıcaklığı, hücre potansiyeli, frekans aralığı) empedans spektrumları karşılaştırıldığında Li-iyon pilinin empedans değerlerinin Ni-MH pilininkinden çok daha düşük seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum Şekil 6 ve 7’deki Nyquist grafiklerinden açıkça görülmektedir. Günümüzde ticari olarak kullanıma sunulan Li-iyon ve Ni-MH pillerinin enerji yoğunlukları ve kapasiteleri gibi ayırt edici özellikleri kıyaslandığında Li-iyon pilinin bu özelliklerinin Ni-MH pilinin özelliklerinden çok daha üstün olduğu görülmektedir. Bu da enerji ihtiyacının yüksek olduğu sistemlerde Li-iyon pillerinin daha çok tercih edilmesine neden olmuştur. Deneysel olarak hızlı ve tutarlı bir şekilde elde edilen ve iletkenlikle ters orantılı olan empedans değerleri, bu iki pilin enerji ihtiyaçlarını karşılayabilme özelliklerini kıyaslamaya olanak tanımıştır. 18650 Li-iyon pilinin düşük empedans değerleri yüksek enerji yoğunluğunu gösterirken, 6HR61 Ni-MH pilinin yüksek empedans değerleri düşük enerji yoğunluğunu işaret etmektedir.

3.3. Matematiksel Modelleme (Mathematical Modeling)

Elektrokimyasal bir pil başlıca katot, anot ve elektrolitten oluşmakta olup toplam empedansı (i) kablo ve pil içerisindeki metalik elementlerin indüktif etkisi, L; (ii) pilin ohmik direnci, R_e (elektrolit, ayrıştırıcı ve akım



Şekil 7. Ni-MH pilinin 8 V potansiyelindeki Nyquist grafiği ve kutuyla gösterilen seçili yere karşılık gelen yüksek-orta frekans bölgesi verileri (Nyquist plot of Ni-MH cell at 8 V. High-medium frequency values are corresponding to the box.)

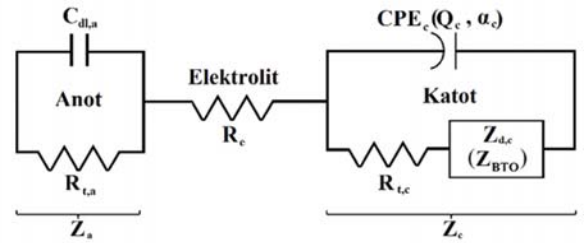
toplayıcıların dirençleri toplamı); (iii) elektrotların ara yüzündeki şarj aktarım dirençleri, R_t ; (iv) çift tabaka kapasitansı, C_{dl} veya sabit faz elemanı, CPE ve (v) elektrot yığınındaki ve aktif malzeme içerisindeki difüzyon empedansı, Z_d olmak üzere 5 ana kaynaktan oluşabilmektedir [13, 15, 30]. Pillerin empedans cevaplarının daha ayrıntılı bir şekilde anlaşılabilmesi ve analiz edilebilmesi için bir eşdeğer devre modelinin tanımlanması gerekmektedir. Batarya sistemindeki tabakalar ve ara yüzeylerin sayısına ve karmaşıklığına bağlı olarak eşdeğer devrede çok sayıda devre elemanı bulunabilmektedir [33]. Yukarıda sayılan empedans parametreleri bir elektrokimyasal sistemin açıklanabilmesi için eşdeğer elektrik devresi elemanı olarak gösterilebilir. Bu yaklaşım EIS proses modellerini göstermek için yaygınca kullanılmaktadır [34].

Şekil 8’de negatif elektrottaki SEI tabakası ile birlikte tepkimelere karşılık gelen empedans değeri anot bölgesinde bir şarj aktarım direnci ($R_{t,a}$) ve bu dirence paralel halde bulunan çift tabaka kapasitansı ($C_{dl,a}$) ile temsil edilmiştir. Frekanstan bağımsız bir şekilde elektrolit ve ayırıcının empedansa olan katkısı ohmik direnç (R_c) olarak gösterilmiştir. Bu direnç aynı zamanda pilin elektriksel bağlantı bölgelerinin (akım toplayıcılar vb.) ve ayırıcının direnç değerlerini de içermektedir. Pozitif elektrotta gerçekleşen tepkimelerin empedansı bir şarj aktarım direnci ($R_{t,c}$) ve bu dirence paralel haldeki sabit faz elemanı (CPE_c) ile gösterilmiştir. Ayrıca pozitif elektrotta gerçekleşen hareketli iyonların difüzyonuna ait empedans da $R_{t,c}$ direncine seri bağlı halde bulunan $Z_{d,c}$ ile belirtilmiştir.

Pil empedansı (Z) pilin ana bileşenleri olan anot (Z_a), elektrolit (R_c) ve katot (Z_c) empedanslarından oluşmaktadır. Bu empedanslar seri halde bağlı olduğundan Z değeri bu empedansların toplamı olarak Eş. 1’de ifade edilmiştir.

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

Eş. 1’deki anodik empedans, Z_a , Şekil 8’de anot bölgesinde gösterilen devre elemanlarının eşdeğer empedansı olarak Eş. 2’de ifade edilmiştir.



Şekil 8. Li-iyon ve Ni-MH pillerinin empedansı için eşdeğer elektrik devresi.

(Equivalent circuit representation for impedances of the Li-ion and the Ni-MH batteries.)

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

Eş. 1’deki katodik empedans, Z_c , ise Şekil 8’de katot bölgesinde gösterilen devre elemanlarının empedansı şeklinde Eş. 3’te gösterilmiştir.

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

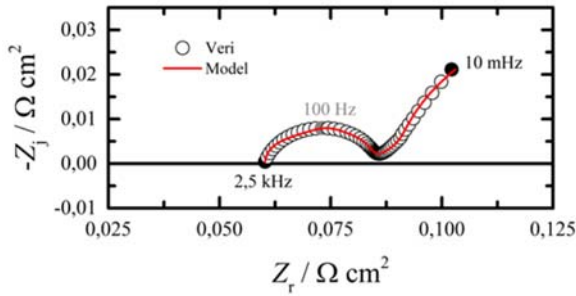
Eş. 2 ve 3’te $j = \sqrt{-1}$ sanal karmaşık sayıyı ve $\omega = 2\pi f$ açısal frekansı ifade etmektedir. Eş. 3’teki katodik difüzyon empedansı ($Z_{d,c}$) Bisquert [35] tarafından geliştirilen ve

kendi adını taşıyan “Bisquert Open” (BTO) geçiş hat modeliyle (transmission line model, TLM) açıklanmıştır. Gözenekli elektrotlar için türetilen BTO modeli genel olarak Eş. 4’te ifade edildiği gibidir.

$$Z_{d,c} = \sqrt{R_m (R_k \parallel CPE_m)} \coth \left(L \sqrt{\frac{R_m}{R_k \parallel CPE_m}} \right) \quad (4)$$

Eş. 4’te R_m , elektrot gözenekleri içerisine yerleşen elektrolitin direncini, R_k ve CPE_m (Q_m ve α_m ’nin fonksiyonu) ise gözeneklerin aktif ara yüzey empedansına karşılık gelen devre elemanlarından sırasıyla direnç ve sabit faz elemanını, L de gözenek içerisindeki TLM’nin boyutsuz uzunluğunu göstermektedir. “l” sembolü sağındaki ve solundaki bileşenlerin birbirine paralel olduğunu ve bu paralel elemanların çok sayıda olduğunu belirtmektedir. Burada oluşturulan matematiksel model pilin sadece bir hücre potansiyelinde değil farklı SoC değerlerinde ve farklı döngü sayılarında da geçerli olacaktır.

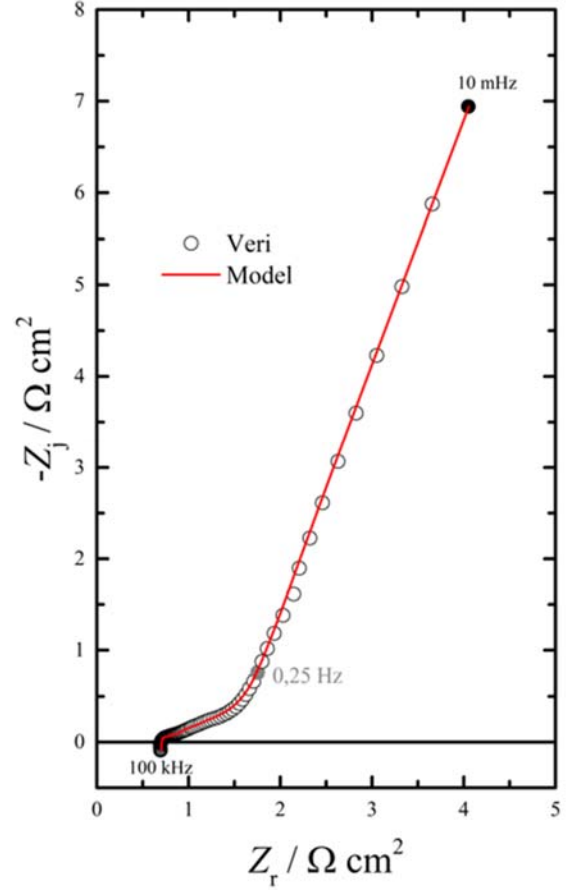
Şekil 9 ve 10’da sırasıyla seri halde iki adet 18650 Li-iyon pilinin ve 6HR61 Ni-MH pilinin 8 V potansiyeldeki empedans verilerinin Eş. 1’de belirtilen modelle uyumluluğu gösterilmektedir. Her iki pile ait empedans verilerinin bu eşitliğe tam olarak uyduğu görülmektedir. Eş. 1-4’te tanımlanan parametreler Gamry cihazı içerisindeki Echem Analyst yazılımıyla ve regresyon analiz algoritması olan Simplex metodu kullanılarak elde edilmiştir. Tablo 1’de eşit potansiyeldeki 18650 Li-iyon ve 6HR61 Ni-MH pilleri için geliştirilen eşdeğer devre modelinde tanımlanan bu parametrelerin değerleri verilmiştir. Normal kullanım potansiyeli içinde ve değişik döngü sayılarında aynı model kullanılıp



Şekil 9. Li-iyon bataryasının pozitif sanal değerleri çıkarılmış empedans cevabı. Kırmızıyla gösterilen çizgi Tablo 1’deki Li-iyon pili için parametrelerin kullanıldığı Eş. 1’i temsil etmektedir. (Impedance response of the Li-ion battery. The red line represents a fit of Eq. 1 using the parameters for Li-ion battery shown in Table 1.)

Tablo 1’de pillerin şarj aktarım dirençleri kıyaslandığında Li-iyon pili için anodik direncin katodik dirençten daha büyük olduğu, Ni-MH pili için ise düşük olduğu görülmektedir. Li-iyon pillerinde negatif elektrotta görülen SEI tabakası anodik direncin katodik dirençten yüksek olmasının nedeni olarak söylenebilir. Ni-MH pillerinde ise

katodik direncin anodik dirençten daha büyük olmasının nedeni olarak negatif elektrot üzerinde SEI gibi fazladan bir dirence neden olabilecek tabakanın olmaması gösterilebilir.



Şekil 10. Ni-MH pilinin empedans cevabı. Kırmızıyla gösterilen çizgi Tablo 1’deki Ni-MH pili için parametreler kullanıldığı Eş. 1’i temsil etmektedir. (Impedance response of the NiMH battery. The red line represents a fit of Eq. 1 using the parameters for Ni-MH battery shown in)

Ni-MH pilinin anodik, katodik ve elektrolit direnç değerlerinin Li-iyon pilininkinden çok daha büyük bir değere sahip olduğu belirlenmiştir. Ohmik direncin Ni-MH pilinde daha yüksek olması pilin deşarj kapasitesinin ve şarj/deşarj döngü kabiliyetinin zayıf olduğunu göstermektedir. Enerji depolama cihazlarının iç dirençlerinin toplamı önemli bir performans göstergesi olup düşük direnç değeri yüksek performansı işaret etmektedir. Bu çalışmada da Li-iyon pillerinin Ni-MH pillerine kıyasla çok daha yüksek performansa sahip olduğu belirlenmiştir. Sabit faz elemanının üsteli olan α değeri elektrot yüzey pürüzlülüğünün bir göstergesi olup genellikle 0,5 ile 1 arasında bir değere sahiptir. 1’e yakın α değeri pürüzlülüğün az olduğunu göstermektedir. Li-iyon pili ile Ni-MH pilinin α_c değerleri kıyaslandığında Li-iyon pilinin 1’e daha yakın bir değere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu da 18650 pili için pozitif elektrot yüzeyinin daha pürüzsüz olduğunu işaret etmektedir. Aynı şekilde, 1’e daha yakın α_m değeri Li-iyon pilinin pozitif elektrotta bulunan gözeneklerinin de Ni-MH

Tablo 1. Regresyon analizi sonucunda elde edilen eşdeğer devre modeli parametreleri ve bu parametrelerin hataları
(Regression results of equivalent circuit model parameters and their errors.)

Parametre	18650 Li-iyon	6HR61 Ni-MH
$C_{dl,a} / F \text{ cm}^{-2}$	0,03038±0,0067	0,06022±0,0027
$R_{t,a} / \Omega \text{ cm}^2$	0,01363±0,0001	0,1255±0,0047
$R_c / \Omega \text{ cm}^2$	0,05973±0,0006	0,7022±0,0115
$Q_c / F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha_c -1}$	0,4709±0,0046	0,002638±0,0041
α_c	0,9747±0,0075	0,8375±0,0167
$R_{t,c} / \Omega \text{ cm}^2$	0,01070±0,0001	0,1604±0,0051
$R_m / \Omega \text{ cm}^2$	0,1779±0,0063	1,902±0,565
$R_k / \Omega \text{ cm}^2$	0,007223±0,0002	4647±10,17
$Q_m / F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha_m -1}$	3852±16,96	1,24±0,117
α_m	0,9135±0,0263	0,7698±0,0342
L	0,1172±0,0239	0,9797±0,0787

piline göre daha pürüzsüz olduğunu işaret etmektedir. Sabit faz elemanın katsayısı olan Q parametresi pil kapasitesinin bir göstergesidir. Yüksek Q değeri, elektrodun hareketli iyonları yüzeye adsorplama kabiliyetinin de yüksek olduğunu belirtmektedir. Li-iyon pilinin Q_c ve Q_m değerlerinin Ni-MH pilininkinden çok daha yüksek olması, Li-iyon pilinin hem elektrot yüzeyine hem de gözeneklere iyonların adsorpsiyonunun daha yüksek olduğunu göstermektedir. Son olarak, gözeneklerde bulunan elektrolit direnci ve şarj aktarım dirençleri karşılaştırıldığında, Ni-MH pilinin Li-iyon piline göre daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir.

Tüm bu karşılaştırmalar sonucunda eşit hücre potansiyelinde 18650 Li-iyon pilinin, 6HR61 Ni-MH piline göre birçok yönden çok daha üstün özelliklere sahip olduğu ortaya konmuştur. Oluşturulan model pillerin normal kullanımı halinde farklı döngü sayılarına da uyum sağlayacaktır, ancak parametrelerde ufak tefek değişiklikler gözlemlenecektir. Piller maksimum döngü sayısına (tipik döngü ömrü Li-iyon pili için 3000 iken Ni-MH için 1000 civarındadır [36]) ulaştıktan sonra bozunmaya uğrayınca farklı modeller geliştirilmelidir.

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Günümüzde pek çok alanda kullanılan iki tekrar şarj edilebilir pil, hızlı ve etkili bir yöntem olan elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği ile incelenmiştir. Ayrıca, geliştirilen matematiksel model ile enerji depolama sistemleri için önemli olan fiziksel parametreler elde edilmiştir. Bu işlemler sonucunda bu iki pilden Li-iyon pilinin Ni-MH piline göre eşit hücre potansiyelinde birçok avantajının olduğu saptanmıştır. Pillerin eşit hücre potansiyeli dışında, eşit SoC veya farklı döngü sayılarında empedans karşılaştırması farklı modeller oluşturulup yapılabilir. Böylece farklı koşullarda pillerin fiziksel parametreleri ve elektrokimyasal özellikleri hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Bununla birlikte yakın zamanda, kullanılan yöntem ve elde edilen modelin, laboratuvar ölçeğinde üretilen ve ticari olmayan pillerin geliştirilmesi ve enerji ihtiyacını karşılayabilme özelliğinin belirlenmesi için temel oluşturabileceği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 2017-2018 nolu proje olarak desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Ayşe Selin Kocaman, Optimization of hybrid energy systems with pumped hydro storage- A case study for Turkey, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 34(1), 53-67, 2019, <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.416461>
2. Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., Aurbach, D., Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, Energ. Environ. Sci., 4 (9), 3243-3262, 2011.
3. Demir, U., Aküner, M.C., Design and optimization of in-wheel asynchronous motor for electric vehicle, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 33(4), 1517-1530, 2018.
4. Güneş, D., Tekdemir, İ.G., Karaarslan, M.Ş., Alboyaç, B., Assessment of the impact of electric vehicle charge station loads on reliability indices, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 33(3), 1073-1084, 2018.
5. Din, E., Schaef, C., Moffat, K., Stauth, J.T., A scalable active battery management system with embedded real-time electrochemical impedance spectroscopy, IEEE T. Power Electr., 32 (7), 5688-5698, 2017.
6. Mulder, G., Omar, N., Pauwels, S., Meeus, M., Leemans, F., Verbrugge, B., De Nijs, W., Van den Bossche, P., Six, D., Van Mierlo, J., Comparison of commercial battery cells in relation to material properties, Electrochim. Acta, 87, 473-488, 2013.
7. Turan, D., Yönetken, A., Enerji depolama sistemlerinin araştırılması ve analizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16, 113-121, 2016.
8. Zhu, W.H., Y. Zhu, B.J., Tatarchuk, Self-discharge characteristics and performance degradation of Ni-MH batteries for storage applications, Int. J. Hydrogen Energ., 39 (34), 19789-19798, 2014.

9. Morimoto, K., Nagashima, I., Matsui, M., Maki, H., Mizuhata, M., Improvement of electrochemical properties and oxidation/reduction behavior of cobalt in positive electrode of Ni-metal hydride battery, *J. Power Sources*, 388, 45-51, 2018.
10. Yan, S., Nei, J., Li, P., Young, K.H., Simon Ng, K.Y., Effects of Cs_2CO_3 additive in KOH electrolyte used in Ni/MH batteries, *Batteries*, 3 (4), 41, 2017.
11. Tarabay, J., Karami, N., Nickel metal hydride battery: structure, chemical reaction, and circuit model, 2015 Third International Conference on Technological Advances in Electrical, Electronics and Computer Engineering (TAECE), Beirut, Lübnan, 22-26, 29 Nisan-1 Mayıs, 2015.
12. Howey, D.A., Mahdi Alavi, S.M., Rechargeable Battery Energy Storage System Design, *Handbook of Clean Energy Systems, Cilt 5: Energy Storage*, Editör: Yan J., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, A.B.D., 2801-2819, 2015.
13. Muenzel, V., Hollenkamp, A.F., Bhatt, A.I., de Hoog, J., Brazil, M., Thomas, D.A., Mareels, I., A comparative testing study of commercial 18650-format lithium-ion battery cells, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (8), A1592-A1600, 2015.
14. Özçelik, E., Özkan, G., Synthesis and characterization of LiCoO_2 used as cathode material in secondary lithium batteries, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 21(3), 423-425, 2006.
15. Balasundaram, M., M., Ramar, V., Yap, C., Li, L., Tay, A.A., Balaya, P., Heat loss distribution: Impedance and thermal loss analyses in $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ 18650 electrochemical cell, *J. Power Sources*, 328, 413-421, 2016.
16. Sarikurt, T., Balıkcı, A., A novel energy management system for full electric vehicles, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(2), 323-333, 2017.
17. Piłatowicz, G., Marongiu, A., Drillkens, J., Sinhuber, P. and Sauer, D.U., A critical overview of definitions and determination techniques of the internal resistance using lithium-ion, lead-acid, nickel metal-hydride batteries and electrochemical double-layer capacitors as examples, *J. Power Sources*, 296, 365-376, 2015.
18. Castano-Solis, S., Serrano-Jimenez, D., Gauchia, L. and Sanz, J. The influence of BMSs on the characterization and modeling of series and parallel Li-ion packs, *Energies*, 10 (3), 273, 2017.
19. Zhu, Y., Zhu, W.H., Davis, Z., Tatarchuk, B.J., Simulation of Ni-MH batteries via an equivalent circuit model for energy storage applications, *Advances in Physical Chemistry*, 2016, 4584781, 2016.
20. Robinson, J.B., Darr, J.A., Eastwood, D.S., Hinds, G., Lee, P.D., Shearing, P.R., Taiwo, O.O. and Brett, D.J., Non-uniform temperature distribution in Li-ion batteries during discharge-A combined thermal imaging, X-ray micro-tomography and electrochemical impedance approach, *J. Power Sources*, 252, 51-57, 2014.
21. Galeotti, M., Giammanco, C., Cinà, L., Cordiner, S. and Di Carlo, A., Synthetic methods for the evaluation of the State of Health (SOH) of nickel-metal hydride (NiMH) batteries. *Energ. Convers. Manage.*, 92, 1-9. 2015.
22. Wolff, N., Harting, N., Heinrich, M., Röder, F. and Krewer, U., Nonlinear frequency response analysis on lithium-ion batteries: A model-based assessment, *Electrochim. Acta*, 260, 614-622, 2018.
23. Barlak, C., Özkazanç, Y., Battery capacity estimation, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 26(1), 185-191, 2011.
24. Ferg, E.E., van Vuuren, F., Comparative capacity performance and electrochemical impedance spectroscopy of commercial AA alkaline primary cells, *Electrochim. Acta*, 128, 203-209. 2014.
25. Ayşe Aslan, Ali Murat Soydan, Eda Gümüşdereli, Productions of imidazole functional SiO_2 nanoparticles /nafion nanocomposite membrans for PEMFC applications, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(1), 351-363, 2019, <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.416498>
26. Yang, Q., Xu, J., Cao, B., Li, X., A simplified fractional order impedance model and parameter identification method for lithium-ion batteries, *Plos One*, 12 (2), e0172424, 2017.
27. Erol S., Electrochemical impedance spectroscopy analysis and modeling of lithium cobalt oxide/carbon batteries, *Doktora Tezi*, Florida Üniversitesi, Gainesville, FL, A.B.D., 2015.
28. Pinson, M.B., Bazant, M.Z., Theory of SEI formation in rechargeable batteries: capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction, *J. Electrochem.Soc.*, 160 (2), A243-A250, 2013.
29. Erol, S., Orazem, M.E., The influence of anomalous diffusion on the impedance response of LiCoO_2/C batteries, *J. Power Sources*, 293, 57-64, 2015.
30. Orazem M.E., Tribollet B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, A.B.D., 2017.
31. Alexander, C.L., Tribollet, B., Orazem, M.E., Contribution of surface distributions to constant-phase-element (CPE) behavior: 1. Influence of roughness, *Electrochim. Acta*, 173, 416-424. 2015.
32. Bisquert J., Compte, A., Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion, *J. Electroanal. Chem.*, 499, 112-120, 2001.
33. Osaka, T., Mukoyama, D., Nara, H., Review—Development of diagnostic process for commercially available batteries, especially lithium ion battery, by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electrochem.Soc.*, 162 (14), A2529-A2537, 2015.
34. Lvovich, V.F., *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, A.B.D., 2012.
35. Bisquert, J., Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (18), 4185-4192, 2000.
36. Linden D., Reddy T.B., *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, NY, A.B.D., 2002.

