

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

**DOĞRUSAL VE DOĞRUSAL OLMAYAN ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS
SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE BATARYA MODELLEMESİ**

DOKTORA TEZİ

Sebahat ALTUNDAĞ

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatih BULUT

OCAK 2026

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

**DOĞRUSAL VE DOĞRUSAL OLMAYAN ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS
SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE BATARYA MODELLEMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Sebahat ALTUNDAĞ
(36203612001)**

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatih BULUT

OCAK 2026

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında bilgi, deneyim ve değerli yönlendirmeleriyle bana rehberlik eden, her zaman desteklerini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Fatih BULUT'a,

Doktora sürecim boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, ayrıca deneysel çalışmalarında cihaz desteklerini sağlayan Sayın Prof. Dr. Serdar ALTIN'a

Çalışmalarım süresince ve hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim aileme, ayrıca doktora sürecim boyunca manevi destekleriyle yanımda olan Nurefşan YİĞİTER ve Kübra TERKİN'e

Bu çalışma, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FDK-2024-3686 numaralı proje kapsamında maddi olarak desteklenmiştir. Sağlanan bu destek için İnönü Üniversitesi BAP Birimi'ne

Teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemiyle Batarya Modellemesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Sebahat ALTUNDAĞ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLolar DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xx
ÖZET.....	xxi
ABSTRACT	xxii
1. GİRİŞ	1
1.1 Li-iyon Piller.....	1
1.2 Li-iyon Pillerin Çalışma Prensibi	3
1.3 Yan Reaksiyonlar.....	5
1.4 Bataryalar ile İlgili Temel Parametreler	6
2. Lİ – İYON PİLLERDE MODELLEME VE TAHMİN.....	9
2.1 Li-İyon Pillerde Modelleme	9
2.1.1 Elektrokimyasal model	10
2.1.1.1 P2D model	10
2.1.1.2 SP model	11
2.1.2 Eşdeğer devre modelleri.	12
2.1.3. Matematiksel modelleme.....	15
2.1.4 Birleşik model.	16
2.2 Li-İyon Pillerde Tahmin	17
2.2.1. SOC tahmin	17
2.2.1.1 Doğrudan ölçme yöntemleri.....	18
2.2.1.2 Dolaylı Analiz Yöntemleri	20
2.2.2 SOH tahmin yöntemleri.....	22
3 DOĞRUSAL VE DOĞRUSAL OLMAYAN ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ	25
3.1 Doğrusal Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	25
3.1.1 Sinüzoidal sinyaller	26
3.1.2 Kompleks sayılar ve fazor notasyonu.....	27
3.1.3 Aktarma fonksiyonu	29
3.1.4 Bir elektrik devresinin empedansı	30
3.1.5 Nyquist ve Bode grafiği.....	32
3.1.6. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi (PEIS)	32
3.1.7. Galvanostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi (GEIS).....	33
3.1.8. Kramers-Kronig (KK) analizi	34
3.2. LIB'ler için EIS	35
3.2.1. Eşdeğer devre modeli. -Veri modelleme.	36
3.3. Doğrusal Olmayan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	40
3.3.1. Doğrusal olmayanlığın kaynağı	41
3.3.2. Harmonik Analiz	42
3.3.3. Li-iyon pillerde doğrusal olmayan harmonik analizi	43
3.3.4. NLEIS ile ilgili yapılan çalışmalar	45
3.4. Tezin Amacı	50
4. MATERYAL VE YÖNTEM	51
4.1. NLEIS Ölçüm Sisteminin Matematiksel Temelleri.....	55
5. ANALİZ SONUÇLARI.....	58
5.1. Ön Çalışmalar ve Sistem Doğrulama	58

5.2. SOC Tahmini	61
5.2.1. Aspilsan marka pil için yapılan çalışmalar	62
5.2.1.1. 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	62
5.2.1.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	71
5.2.1.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	77
5.2.2. Power-xtra marka pil için yapılan çalışmalar	84
5.2.2.1. 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	84
5.2.2.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	93
5.2.2.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	100
5.2.3. LG marka pil için yapılan çalışmalar	106
5.2.3.1. 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	107
5.2.3.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	115
5.2.3.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	121
5.3. SOH Tahmini	125
5.3.1. Aspilsan marka pil için yapılan çalışmalar	126
5.3.1.1. 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	126
5.3.1.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	133
5.3.1.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	140
5.3.2. Power-xtra marka pil için yapılan çalışmalar	146
5.3.2.1. 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	146
5.3.2.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	153
5.3.2.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	159
5.3.3. LG marka pil için yapılan çalışmalar	165
5.3.3.1. 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	165
5.3.3.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	171
5.3.3.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları	178
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	185
KAYNAKLAR	191
ÖZGEÇMİŞ	206

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1: Li-iyon pillerde bölgeye ve nedene göre yan reaksiyonlar	5
Tablo 2.1: Dolaylı analiz yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	21
Tablo2.2: Deneyisel teknikler ile model temelli metotlar arasındaki farklar	24
Tablo3.1: Karmaşık düzlemdeki semboller, devreler, şekiller ve elektrik elemanlarının ve basit eşdeğer devrelerin fiziksel anlamları veya uygulamaları	36
Tablo 5.1: Farklı frekans aralıklarında nonlinerlik oranları	60
Tablo 5.2: Kullanılmamış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	63
Tablo 5.3: 1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	65
Tablo 5.4: 1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	66
Tablo 5.5: 1 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	67
Tablo 5.6: 1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	68
Tablo5.7: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	69
Tablo 5.8: 2 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	72
Tablo 5.9: 2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	73
Tablo 5.10: 2 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	74
Tablo 5.11: 2 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	75
Tablo 5.12: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	75
Tablo 5.13: 3 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	78
Tablo 5.14: 3 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	79
Tablo 5.15: 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	80
Tablo 5.16: 3 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	81
Tablo 5.17: 3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	82

Tablo 5.18: Kullanılmamış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	86
Tablo 5.19: 1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	87
Tablo 5.20: 1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	88
Tablo 5.21: 1 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	89
Tablo 5.22: 1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	90
Tablo 5.23: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	91
Tablo 5.24: 2 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	94
Tablo 5.25: 2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	95
Tablo 5.26: 2 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	96
Tablo 5.27: 2 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	97
Tablo 5.28: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	98
Tablo 5.29: 3 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	101
Tablo 5.30: 3 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	101
Tablo 5.31: 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	102
Tablo 5.32: 3 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	103
Tablo 5.33: 3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	104
Tablo 5.34: Kullanılmamış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	108
Tablo 5.35: 1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	109
Tablo 5.36: 1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	110
Tablo 5.37: 1 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	111
Tablo 5.38: 1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	112

Tablo 5.39: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	113
Tablo 5.40: 2 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	116
Tablo 5.41: 2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	116
Tablo.42: 2 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	117
Tablo 5.43: 2 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	118
Tablo 5.44: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	119
Tablo 5.45: 3 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	122
Tablo 5.46: 3 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	122
Tablo 5.47: 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri	123
Tablo 5.48: Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	128
Tablo 5.49: Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	130
Tablo 5.50: Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	132
Tablo 5.51: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	135
Tablo 5.52: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	137
Tablo 5.53: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	139
Tablo 5.54: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	141
Tablo 5.55: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	143
Tablo 5.56: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	145
Tablo 5.57: Power-xtra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	148
Tablo 5.58: Power-xtra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	150
Tablo 5.59: Power-xtra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	152

Tablo 5.60: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	155
Tablo 5.61: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	157
Tablo 5.62: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	158
Tablo 5.63: Power-xtra marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	161
Tablo 5.64: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	162
Tablo 5.65: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	164
Tablo 5.66: LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	167
Tablo 5.67: LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	168
Tablo 5.68: LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	170
Tablo 5.69: LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	173
Tablo 5.70: LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	175
Tablo 5.71: LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	177
Tablo 5.72: LG marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	180
Tablo 5.73: LG marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	182
Tablo 5.74: LG marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri	183

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Son yıllardaki tipik EV yangın kazaları: (a) 15 Ocak 2016'da Kore'de 'SM3.Z.E' model Renault-Samsung elektrikli araç kullanırken alev almıştır; (b) 26 Nisan 2015, Shenzhen, Çin'deki şarj istasyonunda tamamen elektrikli bir otobüsü şarj edilirken yanmıştır; (c) 15 Haziran 2018'de Kaliforniya'da Tesla S model araç sürüş sırasında duman çıkması ile birlikte köpük enjekte edilerek yangın söndürülmüştür; ve (d) 20 Mayıs 2018'de Çin Hangzhou'da bir otoparkta EV araçta yangın meydana gelmiştir	2
Şekil 1.2: (a) Farklı hücre tipleri için aynı olan bir LIB hücresinin temel yapısının şematik diyagramı Hücre tipleri: (b) Silindirik hücre; (c) Prizmatik hücre; (d) Jeton hücre; (e) Kese hücre (f) Hücre, modül ve pil paketi arasındaki ilişkinin şematik diyagramı	3
Şekil 1.3: Farklı lityum metal oksit türleri	4
Şekil 2.1: Pillerde P2D modeli	11
Şekil 2.2: Pillerde SP Modeli	12
Şekil 2.3: Dahili dirençli pil modeli	12
Şekil 2.4: Bir RC ağ pili modeli (Thevenin modeli)	13
Şekil 2.5: Farklı frekanslarda empedans değişimi	14
Şekil 2.6: Randles devresi	14
Şekil 2.7: Kinetik batarya modeli (KiBaM)	15
Şekil 2.8: Stokastik Kinetik Batarya Modeli'nin (KiBaM) durum geçiş diyagramı	16
Şekil 2.9: EV'ler için SOC tahmin yöntemleri	19
Şekil 2.10: RC yapısına sahip Thevenin tabanlı elektrik modeli	20
Şekil 2.11: SOH tahmin metotlarının sınıflandırılması	24
Şekil 3.1: Sabit bir açısal frekans ω ile dönen bir vektörün ve buna karşılık gelen sinüzoidal sinyalin temsili, $x(t) = X_0 \sin(\omega t)$	26
Şekil 3.2: Sinüzoidal $x(t)$ ve $y(t)$ sinyalleri için fazör diyagramları. Belirli bir süreden sonra hareketsiz vektörler, X ve Y fazörlerine ve aralarındaki faz farkına karşılık gelir	27
Şekil 3.3: Kompleks düzlemde a) Kompleks z ve b) fazör $\widetilde{X}$ 'in gösterimi	28
Şekil 3.4: ω frekansında giriş sinüzoidal sinyali $x(t)$ ve aynı frekansta çıkış sinüzoidal sinyali $y(t)$ olan doğrusal zamanla değişmeyen (LTI) sistemin şematik gösterimi. Giriş/çıkış sinyalleri transfer fonksiyonu $H(\omega)$ ile ilişkilidir	30
Şekil 3.5: Şematik Bode ve Nyquist grafiğinde paralel bir direnç ve kapasitörün EIS'si ...	32
Şekil 3.6: Lityum iyon pildeki zaman çizelgesi	35
Şekil 3.7: LIB'lerin tipik Nyquist grafiği ve farklı frekans aralıklarındaki baskın süreçler ..	38
Şekil 3.8: EIS verinin işleme şematiği	39
Şekil 3.9: Doğrusal olmayan bir sistemin (a) küçük ve (b) orta akım pertürbasyonuna karşı voltaj tepkisini gösteren şematik	40
Şekil 3.10: Bir elektron transferi tersinir reaksiyonu için akım-denge potansiyeli karakteristik eğrisi	42
Şekil 3.11: Sinüzoidal bir uyarma sinyalinde ve doğrusal olmayan bir transfer fonksiyonunda harmonik salınımların kökeni şematik olarak gösterimi.....	43

Şekil 3.12: Model empedanslarının $Z_1^{(1)*}$ (temel frekans) ve $Z_2^{(2)*}$ (ikinci harmonik) karşılık gelen deneysel verilere eşzamanlı uyumu. Her DOD’da (%10, %20, ..., %90) modelleme tahminleri ve deneysel veriler	47
Şekil 3.13: Üç farklı pil için EIS ve 2nd-NLEIS verilerine karşılık gelen en iyi uyumlu model sırasıyla (a) ve (b)’de %30 SoC kullanılmamış piller ve (c) ve (d)’de hafif yaşlandırılmış piller: (e), (f)’de 1. kullanılmamış pil; (g), (h)’de 1. yaşlandırılmış pil; (i), (j)’de 2. kullanılmamış pil, (k), (l)’de 2. yaşlandırılmış pil; (m), (o)’de 3. kullanılmamış pil, (o), (p)’de 3. yaşlandırılmış pil	49
Şekil 4.1: EIS ve NLEIS ölçümleri için kullanılan Ivium marka pocketSTAT model cihaz	51
Şekil 4.2: (a) Dört kontak yöntemi, (b) Devre şeması	52
Şekil 4.3: EIS ve NLEIS analiz şemasının (a) ilk aşaması, (b) ikinci aşaması	53
Şekil 4.4: Şarj-deşarj ölçümlerinin yapıldığı cihaz	53
Şekil 5.1: İki ve dört kontak yöntemi ile ölçülen empedans değerleri	59
Şekil 5.2: Farklı genliklerde ölçümleri alınan (a) birinci harmonik, (b) ikinci harmonik grafikleri	60
Şekil 5.3: Kullanılmamış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	63
Şekil 5.4: 1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	64
Şekil 5.5: 1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	66
Şekil 5.6: 1 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	67
Şekil 5.7: 1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	68
Şekil 5.8: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	69
Şekil 5.9: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için birinci harmoniğin (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	70
Şekil 5.10: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için ikinci harmoniğin (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	71
Şekil 5.11: 2 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	72

Şekil 5.12:	2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	73
Şekil 5.13:	2 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	74
Şekil 5.14:	2 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	74
Şekil 5.15:	2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	75
Şekil 5.16:	2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	76
Şekil 5.17:	2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	77
Şekil 5.18:	3 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	78
Şekil 5.19:	3 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	79
Şekil 5.20:	3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) birinci harmoniğin Bode grafiği	80
Şekil 5.21:	3 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	81
Şekil 5.22:	3A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	81
Şekil 5.23:	3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	82
Şekil 5.24:	3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	83
Şekil 5.25:	1 A, 2 A ve 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlandırılan Aspilsan marka pilin (a) birinci harmonik (b) ikinci harmonik için SOC modellemesi sonucu elde edilen mutlak hata (MAE) değişim grafiği	84
Şekil 5.26:	Kullanılmamış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	86

Şekil 5.27:	1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	87
Şekil 5.28:	1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	88
Şekil 5.29:	1 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	89
Şekil 5.30:	1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	90
Şekil 5.31:	1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	91
Şekil 5.32:	1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	92
Şekil 5.33:	1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	92
Şekil 5.34:	2 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	94
Şekil 5.35:	2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	95
Şekil 5.36:	2 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	96
Şekil 5.37:	2 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	97
Şekil 5.38:	2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	98
Şekil 5.39:	2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	99
Şekil 5.40:	2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	99

Şekil 5.41:	3 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	100
Şekil 5.42:	3 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	101
Şekil 5.43:	3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	102
Şekil 5.44:	3 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	103
Şekil 5.45:	3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	104
Şekil 5.46:	3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	105
Şekil 5.47:	3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	105
Şekil 5.48:	1 A, 2 A ve 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlandırılan Power-xtra marka pilin (a) birinci harmonik (b) ikinci harmonik için SOC modellemesi sonucu elde edilen mutlak hata (MAE) değişim grafiği	106
Şekil 5.49:	Kullanılmamış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	108
Şekil 5.50:	1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..	109
Şekil 5.51:	1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..	110
Şekil 5.52:	1 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..	111
Şekil 5.53:	1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..	112
Şekil 5.54:	1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..	113
Şekil 5.55:	1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	114
Şekil 5.56:	1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi	114

- Şekil 5.57:** 2 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..115
- Şekil 5.58:** 2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..116
- Şekil 5.59:** 2 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..117
- Şekil 5.60:** 2 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..118
- Şekil 5.61:** 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..119
- Şekil 5.62:** 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi120
- Şekil 5.63:** 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi120
- Şekil 5.64:** 3 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..121
- Şekil 5.65:** 3 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..122
- Şekil 5.66:** 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..123
- Şekil 5.67:** 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi124
- Şekil 5.68:** 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi124
- Şekil 5.69:** 1 A, 2 A ve 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlandırılan LG marka pilin (a) birinci harmonik (b) ikinci harmonik için SOC modellemesi sonucu elde edilen mutlak hata (MAE) değişim grafiği125
- Şekil 5.70:** 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Aspilsan marka pilin şarj-deşarj grafiği126
- Şekil 5.71:** Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği128
- Şekil 5.72:** Aspilsan marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları129
- Şekil 5.73:** Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumundaki (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği130

Şekil 5.74: Aspilsan marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	131
Şekil 5.75: Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumundaki (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	132
Şekil 5.76: Aspilsan marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	133
Şekil 5.77: 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Aspilsan marka pilin şarj-deşarj grafiği	134
Şekil 5.78: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	135
Şekil 5.79: Aspilsan marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	136
Şekil 5.80: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumundaki (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	137
Şekil 5.81: Aspilsan marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	138
Şekil 5.82: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumundaki (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	139
Şekil 5.83: Aspilsan marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	140
Şekil 5.84: 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Aspilsan marka pilin şarj-deşarj grafiği	140
Şekil 5.85: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	141
Şekil 5.86: Aspilsan marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	142
Şekil 5.87: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	143

Şekil 5.88: Aspilsan marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	144
Şekil 5.89: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	145
Şekil 5.90: Aspilsan marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	146
Şekil 5.91: 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Power-xtra marka pilin şarj-deşarj grafiği	147
Şekil 5.92: Power-xtra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	148
Şekil 5.93: Power-xtra marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	149
Şekil 5.94: Power-xtra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	150
Şekil 5.95: Power-xtra marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	151
Şekil 5.96: Power-xtra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	152
Şekil 5.97: Power-xtra marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	153
Şekil 5.98: 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Power-xtra marka pilin şarj-deşarj grafiği	154
Şekil 5.99: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	154
Şekil 5.100: Power-xtra marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	155
Şekil 5.101: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	156

Şekil 5.102: Power-xtra marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	157
Şekil 5.103: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	158
Şekil 5.104: Power-xtra marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	159
Şekil 5.105: 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Power-xtra marka pilin şarj-deşarj grafiği	160
Şekil 5.106: Power-xtra marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..	160
Şekil 5.107: Power-xtra marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	161
Şekil 5.108: Power-xtra marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	162
Şekil 5.109: Power-xtra marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	163
Şekil 5.110: Power-xtra marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	164
Şekil 5.111: Power-xtra marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	165
Şekil 5.112: 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan LG marka pilin şarj-deşarj grafiği ..	166
Şekil 5.113: LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	166
Şekil 5.114: LG marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	167
Şekil 5.115: LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği	168

- Şekil 5.116:** LG marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları169
- Şekil 5.117:** LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..170
- Şekil 5.118:** LG marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları171
- Şekil 5.119:** 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan LG marka pilin (a) şarj-deşarj grafiği, (b) OCV-döngü sayısı grafiği172
- Şekil 5.120:** LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği173
- Şekil 5.121:** LG marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları174
- Şekil 5.122:** LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği175
- Şekil 5.123:** LG marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları176
- Şekil 5.124:** LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği177
- Şekil 5.125:** LG marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları178
- Şekil 5.126:** LG marka pilin 3 A akımda 500 döngülük (a) şarj-deşarj grafiği ve (b) döngü sayısına göre OCV değişim grafiği179
- Şekil 5.127:** LG marka pilin 3 A akımda 500 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği180
- Şekil 5.128:** LG marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları181
- Şekil 5.129:** LG marka pilin 3 A akımda 500 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği ..181
- Şekil 5.130:** LG marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik

NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	182
Şekil 5.131: LG marka pilin 3 A akımda 500 döngüde yaşılandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğın Nyquist grafiğı, (b) ikinci harmoniğın Bode grafiğı	183
Şekil 5.132: LG marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşılanması sırasında, 4.2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları	184



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

EIS	: Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi)
NLEIS	: Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy (Doğrusal Olmayan EIS)
SEI	: Solid Electrolyte Interphase (Katı Elektrolit Ara Fazı)
CEI	: Cathode Electrolyte Interphase (Katot Elektrolit Ara Fazı)
RUL	: Remaining Useful Life (Kalan Faydalı Ömür)
EOL	: End of Life (Kullanım Ömrü Sonu)
Rs	: Seri direnç / ohmik direnç
Rct	: Charge Transfer Resistance (Şarj transfer direnci)
Cdl	: Double-Layer Capacitance (Çift katman kapasitansı)
σ (sigma)	: Warburg katsayısı (difüzyon katsayısı)
Z'	: Gerçek empedans bileşeni
Z''	: İmajiner empedans bileşeni
 Z₂ 	: İkinci harmonik empedans genliği
θ (theta)	: Faz açısı
MAE	: Mean Absolute Error (Ortalama Mutlak Hata)
RMSE	: Root Mean Square Error (Kök Ortalama Kare Hatası)
BMS	: Battery Management System (Batarya Yönetim Sistemi)
CC	: Constant Current (Sabit Akım)
CV	: Constant Voltage (Sabit Voltaj)
DOD	: Depth of Discharge (Deşarj Derinliği)
SOC	: State of Charge (Şarj Durumu)
SOH	: State of Health (Sağlık Durumu)
SP	: Tek Parçacık Modeli (Single Particle)
P2D	: Pseudo-2D Model (Pseudo-2 boyutlu model)
D	: Difüzyon katsayısı
k	: Kinetik hız sabiti
F	: Faraday sabiti
R	: Gaz sabiti
T	: Sıcaklık
I	: Akım
V	: Gerilim
f	: Frekans
ω	: Açısal frekans

ÖZET

Doktora Tezi

DOĞRUSAL VE DOĞRUSAL OLMAYAN ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİYLE BATARYA MODELLEMESİ

SEBAHAT ALTUNDAĞ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

208+XXII sayfa

2025

Danışman: Prof. Dr. Fatih BULUT

Günümüzde elektrikli araçların yaygınlaşmasıyla birlikte lityum-iyon pillerde durum tahmini (SOC ve SOH) önemli bir araştırma konusu hâline gelmiştir. Pil sağlığının güvenilir bir şekilde belirlenmesi; menzil tahmini, güvenlik, enerji verimliliği ve batarya ömrünün uzatılması açısından kritik öneme sahiptir. SOC/SOH tahmini için birçok yöntem kullanılsa da yaygın olarak kullanılan doğrusal elektro-kimyasal empedans spektroskopisi (EIS) pil davranışının yalnızca doğrusal bileşenlerini ortaya koymakta ve bu nedenle sınırlı bilgi sunmaktadır. Lityum-iyon pillerin yapısal olarak doğrusal olmayan bir elektrokimyasal karaktere sahip olması, bu sınırlamayı gidermek için doğrusal olmayan empedans analiz yöntemlerinin kullanılmasını gerekli kılmaktadır. Bu çalışmada, lityum-iyon pillerin SOC ve SOH tahmini amacıyla lineer (EIS) ve doğrusal olmayan (NLEIS) empedans yöntemleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. NLEIS kapsamında ikinci harmonik bileşenlerin, pildeki SEI gelişimi, yük transferindeki doğrusal olmayan süreçler ve difüzyon sınırlamaları gibi mekanizmalara karşı duyarlılığı değerlendirilmiştir. Çalışmada Aspilsan, Power-xtra ve LG marka 18650 NMC pilleri 1 A, 2 A ve 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlandırılmış; her 100 döngüde OCV'den 4,2 V'a kadar farklı SOC seviyelerinde EIS ve NLEIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen birinci harmonik parametreleri ile ikinci harmonik $|Z_2|$ değerleri kullanılarak SOC ve SOH tahmin modelleri oluşturulmuştur. Analizler, EIS parametrelerinin hem SOC değişimlerine hem de yaşlanmaya karşı karakteristik tepkiler sergilediğini göstermiştir. Birinci harmonik modellemelerinde yaşlanmanın ilerlemesiyle hata oranlarının arttığı gözlenirken, ikinci harmonik modellemeler tüm akım seviyelerinde daha kararlı, daha düşük hata oranlı ve yaşlanmaya daha duyarlı sonuçlar vermiştir. Sonuç olarak, NLEIS yönteminin SOC/SOH tahmininde klasik EIS yöntemine kıyasla daha hassas, daha kararlı ve yaşlanma mekanizmalarını daha doğru şekilde yansıtan güçlü bir alternatif sunduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Li-iyon Pil, SOH, SOC, EIS, NLEIS

ABSTRACT

Phd. Thesis

BATTERY MODELING USING LINEAR AND NONLINEAR ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Sebahat ALTUNDAG

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Physics

208+XXII sayfa

2025

Supervisor: Prof. Dr. Fatih BULUT

With the growing adoption of electric vehicles, state estimation (SOC and SOH) in lithium-ion batteries has become a critical research topic. Reliable assessment of battery health is essential for accurate range prediction, operational safety, energy efficiency, and extending battery lifetime. Although various approaches have been proposed for SOC/SOH estimation, the widely used linear electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method reveals only the linear components of battery behavior and therefore provides limited information. Since lithium-ion batteries inherently exhibit nonlinear electrochemical characteristics, nonlinear impedance analysis techniques are required to overcome this limitation. In this study, linear (EIS) and nonlinear (NLEIS) impedance methods were comparatively investigated for SOC and SOH estimation of lithium-ion batteries. Within the scope of NLEIS, the sensitivity of second-harmonic components to mechanisms such as SEI layer evolution, nonlinear charge-transfer processes, and diffusion limitations was examined. Aspilsan, Power-xtra, and LG 18650 NMC cells were aged for 1000 cycles under 1 A, 2 A, and 3 A current conditions, and EIS/NLEIS measurements were performed every 100 cycles at various SOC levels ranging from OCV to 4.2 V. SOC and SOH estimation models were developed using first-harmonic parameters and second-harmonic $|Z_2|$ values. The analysis demonstrated that EIS parameters exhibit characteristic responses to both SOC variation and aging. While the error in first-harmonic models increased as aging progressed, the second-harmonic models provided more stable results with lower error across all current levels and were significantly more sensitive to aging effects. Overall, the findings show that the NLEIS approach offers a more accurate, robust, and aging-responsive estimation framework compared to the conventional EIS method.

Keywords: Li-ion Battery, SOH, SOC, EIS, NLEIS

1. GİRİŞ

1.1. Li-iyon Piller

Lityum iyon piller (LIB'ler), verimli enerji depolama ve çevresel sürdürülebilirlik sağlama konusundaki yüksek potansiyelleri nedeniyle giderek artan bir ilgi görmektedir [1]. LIB'ler yalnızca bilgisayarlar ve cep telefonları gibi taşınabilir elektroniklerde değil [2], aynı zamanda elektrikli veya hibrit araçlarda da yaygın kullanılmaktadır [3]. Aslında, tüm bu uygulamalar için LIB'lerin mükemmel performansı ve enerji yoğunluğu onları giderek daha popüler hale getirmektedir. Ayrıca, taşınabilir elektronik cihazlar için yüksek özgül kapasite ve voltaj, mükemmel çevrim performansı, düşük kendi kendine deşarj ve geniş çalışma sıcaklık aralığı gibi diğer pil sistemlerine göre birçok avantajından dolayı şu anda LIB'ler pil pazarına, hâkim olmuş durumdadır [5]. LIB pazarının daha da genişlemesi ve EV'lerdeki geniş ölçekli etkileri şu anda sınırlı güvenlik performansları nedeniyle önemli ölçüde engellenmektedir. Son yıllarda patlama ve yangın kazaları nedeniyle tonlarca LIB geri çağırılmıştır (Şekil 1.1), ilgili piyasa sektörleri için ciddi ekonomik sorunlara yol açabilmektedir ve LIB'lerin itibarını önemli ölçüde zedelemektedir. Sonuç olarak, LIB güvenlik konularına giderek daha fazla dikkat çekmekte ve çok sayıda güvenlik stratejisi geliştirilmektedir [6].

Pil güvenliği büyük ölçüde pil kimyası ile alakalıdır [7], çalışma ortamı ve kötüye kullanım toleransı LIB'in iç yapısındaki bozulmalar elektrokimyasal sistem kararsızlığından kaynaklanmaktadır [8]. Bu nedenle, LIB'lerde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonları, malzeme özelliklerini ve yan reaksiyonları anlamak, pil güvenliğini değerlendirmede temelini oluşturmaktadır. Voltaj ve sıcaklık, pil reaksiyonlarını kontrol eden iki faktördür. Güvenlik kazalarına, pilin patlamasına ve yanıcı malzemelerin tutuşmasına neden olan sürekli ısı ve gaz oluşumu eşlik etmektedir [9]. Dış ortam (sıcaklığı, voltajı ve elektrokimyasal reaksiyonları kontrol eden) pillerdeki iç yapısındaki bozuklukların başlıca nedenidir (Şekil 1.1). Dolayısıyla pilin çalıştığı ortam da pil güvenliğinde önemli bir rol oynamaktadır [10].

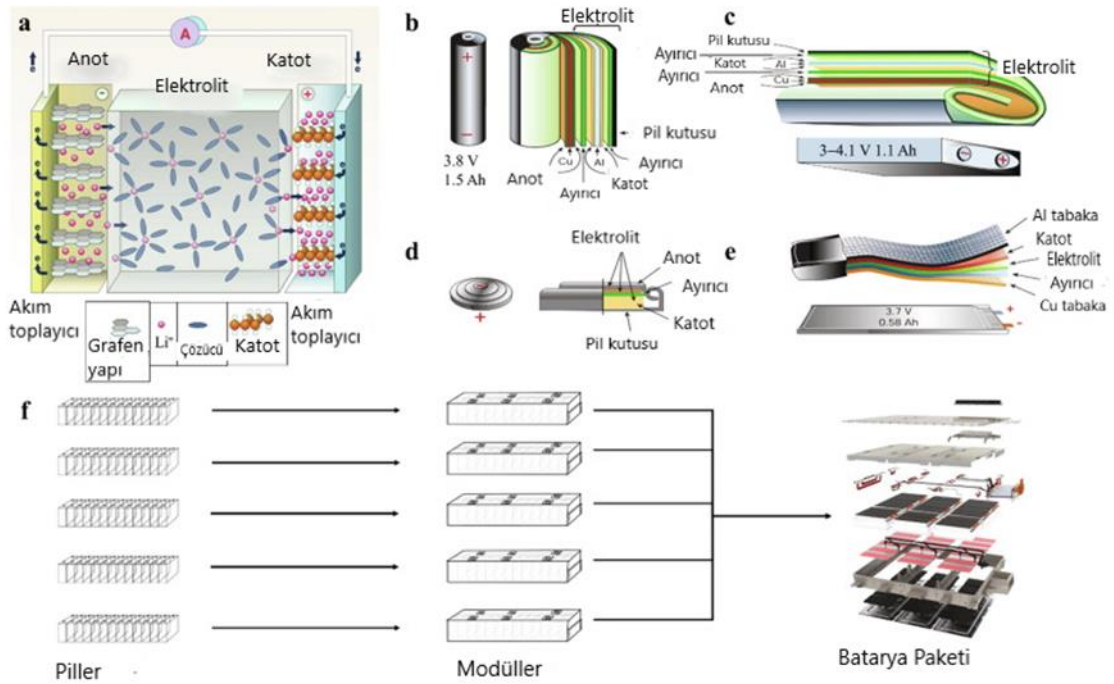


Şekil 1.1: Son yıllardaki tipik EV yangın kazaları: (a) 15 Ocak 2016'da Kore'de 'SM3.Z.E' model Renault-Samsung elektrikli araç kullanırken alev almıştır; (b) 26 Nisan 2015, Shenzhen, Çin'deki şarj istasyonunda tamamen elektrikli bir otobüsü şarj edilirken yanmıştır; (c) 15 Haziran 2018'de Kaliforniya'da Tesla S model araç sürüş sırasında duman çıkması ile birlikte köpük enjekte edilerek yangın söndürülmüştür; ve (d) 20 Mayıs 2018'de Çin Hangzhou'da bir otoparkta EV araçta yangın meydana gelmiştir [11].

Güvenlik standartları ve ilgili testler, pil performansını ve etkili faktörleri analiz etmek ve gerekli güvenlik taleplerini karşılamak için geliştirilmiştir. Örneğin, GB/T 31485–2015 standart güvenlik testleri Çin'de kurulmuş olup, Çin'de üretilen ve kullanılan LIB'ler için sıkı standartların uygulanmasına yardımcı olmuştur [6]. Bu sıkı ve güçlü pil güvenlik testleri, normal çalışma koşulları altında gelecekte güvenlik sorunlarının yaşanmamasını sağlamaktadır. Normal koşullar altında kararlı LIB çalışması, bir kaza durumunda pil hasarını önemli ölçüde sınırlamaktadır. Tüm bu önlemlerin bir sonucu olarak, mevcut LIB'ler önceki nesillerden çok daha güvenlidir, ancak pil güvenliğini daha da iyileştirmek için ek geliştirmelere hala ihtiyaç vardır.

1.2. Li-iyon Pillerin Çalışma Prensibi

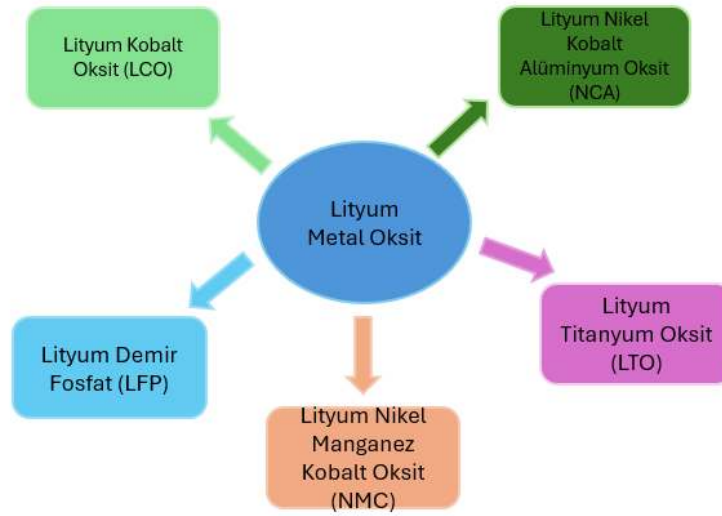
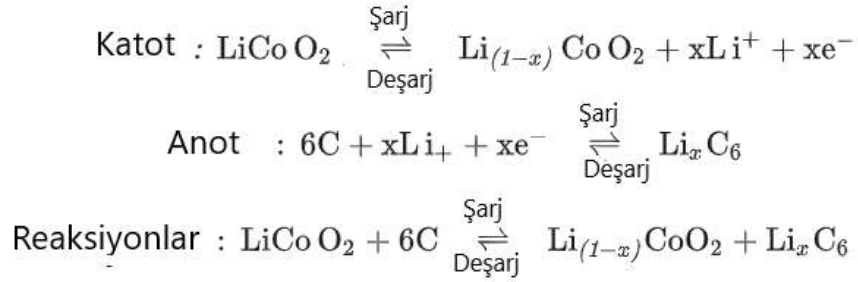
LIB'ler genellikle dört ana parçadan oluşur: katot, anot, ayırıcı ve elektrolit şeklindedir. Katotlar ve anotlar, LIB enerji depolama ve salınımına katkıda bulunan yük taşıyıcılarıdır. Ayırıcı ise Li^+ akışına izin verirken iç kısa devreleri önlemek için elektrotları fiziksel olarak bölmektedir. Elektrolit, Li^+ gibi iyonları taşımaktadır. Bu parçaların birlikte veya ayrı ayrı arızalanması, LIB güvenliğini olumsuz etkileyebilmektedir. Pil çalışırken, elektrotlar ısı üretir ve bu ısı pil arızası sırasında kontrol edilemez hale gelebilir [12]. Bir pil ayırıcı hasar görürse, LIB prosesleri kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlardan kontrolsüz elektrokimyasal reaksiyonlara geçer ve önemli miktarda ısı oluşur [13]. Bu gibi durumlarda elektrolit, daha fazla ısı üretimi için yakıt kaynağı görevi görür. Dolayısıyla pil arızalarındaki kontrol edilebilir ve kontrol edilemeyen faktörlerin araştırılmasıyla oluşturulabilecek uygun güvenlik düzenlemeleri, LIB güvenlik performansının iyileştirilmesi için olmazsa olmazdır.



Şekil 1.2: a). Farklı hücre tipleri için aynı olan bir LIB hücresinin temel yapısının şematik diyagramı. b). Silindirik hücre; c). Prizmatik hücre; d). Jeton hücre; e). Kесе hücre. f) Hücre, modül ve pil paketi arasındaki ilişkinin şematik diyagramı [12].

Tipik LIB'lerin çalışma mekanizması yukarıdaki şekilde gösterilmiştir: Şekil 1.2 (a), bir LiCoO_2 / grafit hücresinin örnek olarak kullanılmıştır [12]. Şarj sırasında, Li^+ katot malzemelerinden (bu durumda LiCoO_2) de-interkalasyon yapar, elektrolitin içine yayılır ve

ayırıcı nano gözeneklerden geçerek anot malzemesine interkalasyon yapar. Bu arada, elektronlar elektron nötrlüğünü korumak için dış devreden ters yönde hareket eder. Deşarj sırasında, Li^+ iyonları anot tarafından katoda geri taşınır. Kısaca elektronlar iki kategoriye ayrılabilen redoks reaksiyonlarına göre çalışırlar. İlk olarak Anot elektron akışı meydana geldiği duruma oksidasyon yarı reaksiyonu denilmektedir. İkinci kısımda ise elektronlar katot tarafından geçtiğinde meydana gelen olaya indirgeme yarı reaksiyonu denilmektedir [14]. Şarj ve deşarj reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Şekil 1.3: Farklı lityum metal oksit türleri [14].

Tipik olarak Li-iyon piller, ara katman oluşturma özelliklerinden dolayı lityum-metal oksit (lityumdan daha iyi performans gösteren) içermektedir. Katot elektrotu olarak kullanılan farklı lityum-metal oksitler Şekil 1.3'te gösterilmektedir. Otomotiv endüstrisinde NCA, uzun ömrü, yüksek spesifik enerji depolaması, yüksek güç yoğunluğu, düşük maliyeti ve yüksek güvenliği nedeniyle iyi bir seçim olmuştur. Anot elektrotu olarak ise genelde

lityum-karbon bileşiklerini (grafit) kullanmaktadır. Örneğin katot elektrotu lityum-metal oksit (yani LCA) kullanırken anot elektrotu Li-Karbon kullanılmaktadır [15].

1.3.Yan Reaksiyonlar

LIB'lerde bazı durumlarda göre yan reaksiyonlar meydana gelmektedir ve bu reaksiyonlardan farklıdır. Bu yan reaksiyonların belirli koşullar altında ortaya çıkma potansiyeli vardır ve etkileri potansiyel olarak zararlı olabilir. Bu reaksiyonların çoğu, pil aşırı şarj edildiğinde veya neredeyse tamamen deşarj edildiğinde ortaya çıkmaktadır [16]. Bunlardan aşırı şarj genellikle yüksek bir çıkış voltajı üretirken, tamamen deşarj durumunda ise düşük bir çıkış voltajı üretmektedir [17]. Yan reaksiyonların bir özeti Tablo 1.1'de verilmektedir.

Tablo 1.1: Li-iyon pillerde bölgeye ve nedene göre yan reaksiyonlar [18].

Bölge	Yüksek gerilim	Düşük gerilim	Yüksek Akım
Negatif elektrot	Lityum kaplama	Katı elektrolit ara fazı	Parçacıkların kırılması
Pozitif elektrot	Elektrolitin oksidasyonu	Katı elektrolit ara fazı	

Yüksek gerilim:

LIB'lerin şarj işlemi sırasında lityum iyonları (Li^+) pozitif elektrottan negatif elektrota göç eder ve onun içinde birleşirler. Bu işlem pilin potansiyelini artırır. Ancak pil güçlü bir aşırı şarja maruz kalırsa (depolanan şarj pil kapasitesine yakın veya bu kapasiteyi aştığında ortaya çıkan bir durum), pil potansiyeli aşağıdaki olayların meydana geldiği bir durum görülebilir.

Lityum kaplama; Grafit elektrotlar lityum ile doyurulur ve lityum biriktirme veya lityum kaplama olarak bilinen bir etkiye yol açar. Bu, anot içinde iyon akışını engelleyen dendritlerin oluşumuyla sonuçlanır. Zamanla dendritler ayırıcıya doğru uzanarak kısa devreye neden olabilir [19].

Elektrolitin oksidasyonu; Katotta yüksek voltajlar, katot malzemesiyle reaksiyona giren elektrolit tuzlarının oksidasyonunu indükleyerek kapasitenin azalmasına neden olabilir [20].

Düşük Gerilim:

Diğer bir yandan pilin aşırı deşarj olması durumunda ani bir voltaj düşüşü ortaya çıkar. Bu durumda elektrolitin özellikleri değişir ve katı elektrolit ara fazı (SEI) olarak bilinen bir etki oluşur.

SEI; Düşük voltaj durumu, çözünmeyen ürünlerin anottaki elektrot yüzeyine çökmesine yol açarak SEI olarak bilinen pasif bir film oluşturur. SEI, elektrolit ile elektrot arasındaki istenmeyen reaksiyonları önlemek için gerekli olsa da kapasitenin azalmasına da katkıda bulunabileceğinden SEI'nin aşırı büyümesini önlemek uygundur [21].

Yüksek Akım:

Pilin nominal akımından çok daha büyük bir akım da olumsuz etkisi olabilir:

Parçacık kırılması; Parçacıklar hacim değiştirebilir ve dolayısıyla elektrot malzemelerine baskı yapabilir. Parçacık kırılmasının etkisi dolaylı olarak SEI'nin büyümesine veya aktif malzeme kaybına neden olabilir [22].

Yüksek Sıcaklık:

Son olarak, yüksek sıcaklıklar pil davranışını iki şekilde etkileyebilir: birincisi, istenmeyen reaksiyonları hızlandırıcı olarak ve ikincisi, ayırıcıyı eriterek dahili kısa devreler veya termal kaçaklar oluşturabilir [23].

1.4. Bataryalar ile İlgili Temel Parametreler

Pil teknolojilerinin değerlendirilmesinde, pilin performansını, verimliliğini ve kullanım ömrünü doğrudan etkileyen çeşitli temel parametreler bulunmaktadır. Bu parametreler; kapasite, döngü ömrü, enerji yoğunluğu, kendi kendine deşarj oranı, güç, verimlilik ve şarj durumu gibi pilin elektriksel ve fiziksel özelliklerini tanımlayan büyüklükleri kapsamaktadır.

Kimya: Farklı pil kimyalarının voltaj, kapasite ve enerji yoğunluğu gibi farklı özellikleri vardır. Pil kimyaları hakkında daha derinlemesine bir anlayış için pil kimyalarının şarj cihazı seçimini nasıl etkileyebileceğini öğrenilmesi gerekmektedir.

Voltaj: Pil voltajı, anot ve katot arasındaki voltaj farkıdır. Farklı pil kimyalarının farklı nominal voltajları vardır; örneğin, Li-iyon hücrelerinin nominal voltajı 3,7 V iken alkalın hücrelerin nominal voltajı yaklaşık 1,5 V'tur. Daha yüksek voltajlar daha yüksek kapasite ve çıkış gücüyle sonuçlanır.

Kapasite: Bir pilin kapasitesi, depolayabileceği ve iletebileceği elektrik enerjisi miktarını ifade eder. Kapasite, tam bir şarj veya deşarj döngüsü sırasında aktarılan toplam şarj miktarını gösterir. Daha yüksek kapasiteli pillerin, daha düşük kapasiteli piller kadar hızlı şarj edilmesi veya değiştirilmesi gerekmez.

Döngü ömrü: Döngü ömrü, şarj edilebilir bir pilin kapasitesinin kalıcı olarak belirli bir yüzdeye düşmeden önce kaç kez şarj edilip ardından boşaltılabileceğini ifade eder.

Enerji yoğunluğu: Piller için enerji yoğunluğu, birim hacim başına ne kadar enerji depolanabileceğini ölçer. Daha yüksek enerji yoğunluklarına sahip piller, daha küçük bir pakette daha fazla enerji depolayabilir, bu da onları alan kısıtlaması olan uygulamalar için uygun hale getirir.

Kendi kendine deşarj oranı: Pilin kendi kendine deşarj oranı, pilin kullanılmadığında şarjını kaybetme oranıdır.

Güç: Bir pilin güç derecesi, bağlı yüklere ne kadar güç iletebileceğini belirler. Pilin voltajının ve pilin izin verilen maksimum deşarj akımının toplamıdır.

Verimlilik: Bu senaryoda verimlilik, deşarj sırasında sağlanan elektrik enerjisinin şarj sırasında sağlanan elektrik enerjisine oranını ifade eder. Daha yüksek verimliliğe sahip piller çok fazla enerji kaybetmez veya çok fazla ısı yaymaz, bu da daha uzun süre dayanabildikleri anlamına gelmektedir [24].

Kapasite (Q_{max}) [Ah]: Pilin içinde depolanabilen ve tam deşarj döngüsü sırasında aktarılabilen maksimum şarj miktarı. Kapasite (genellikle Ah cinsinden ifade edilir) elektrotlardaki malzeme miktarına göre değişir.

Nominal Kapasite ($Q_{N,max}$) [Ah]: Pilin yeni olduğu ve herhangi bir bozulma meydana gelmediği durumdaki orijinal kapasitesi [25].

Şarj Durumu (SOC): LIB'lerdeki birincil gösterge, pilin içinde kalan enerji hakkında bilgi sağlar. SOC denklem 1.1'deki gibi tanımlanabilir; burada Q gerçek kapasitedir ve Q_{max} hücrenin maksimum kapasitesidir; her ikisi de Ah cinsinden ölçülür,

$$SOC = \frac{Q}{Q_{max}} \quad (1.1)$$

SOH: Pilin eskime durumunu gösteren, mevcut maksimum kullanılabilir kapasite ile nominal kullanılabilir kapasite arasındaki oran. Matematiksel olarak şu şekilde ifade edilebilir:

$$SOH = \frac{Q_{max}}{Q_{N,max}} \quad (1.2)$$

Burada $Q_{N,max}$ herhangi bir bozulma meydana gelmeden önceki kapasiteyi temsil eder [26].

DOD: Bir pilin deşarj derinliği (DOD), pilin genel kapasitesine göre deşarj olan pilin yüzdesini gösterir. Deşarj Derinliği, tam olarak şarj edilmiş bir aküden boşaltılan kapasitenin, akü nominal kapasitesine bölümü olarak tanımlanır [27].

$$DOD = 1 - SoC \quad (1.3)$$

RUL: Kalan kullanım ömür (RUL) tahmini, lityum iyon pil yönetim sistemlerinin (BMS) temel işlevlerinden biridir. Pil ömrünün sonuna ulaştıktan sonra kapasitesi hızla azalır ve pil bozulmaya meyillidir, bu da ekipmanın çalışmasını etkiler ve hatta güvenlik kazalarına neden olabilir. Dahası, kullanıcının bir kısmı pil kullanımının güvenliği için pili erken değiştirebilir ve bu da pil kaynaklarının israfına neden olabilmektedir. Bu nedenle, doğru RUL tahmini hem birçok güvenlik kazasını hem de önemli ve zorlu bir sorun olan kaynak israfını önleyebilmektedir [28].

C-rate: Kapasiteye göre şarj veya deşarj akımı. 1C oranı pilin bir saatte tamamen şarj edilmesine veya boşaltılmasına karşılık gelirken, 0,5C oranı iki saatlik şarja karşılık gelir. 2A'de şarj edilen veya boşaltılan 2A h'lik bir hücrenin C hızı 1C'dir ve akım 6A olsaydı 3C olurdu. Genel olarak, 3-4 C'nin üzerindeki bir değer, yüksek bir C oranı olarak kabul edilir, ancak bu, kimyaya bağlı olarak önemli ölçüde değişir.

2. Lİ – İYON PİLLERDE MODELLEME VE TAHMİN

2.1. Li-iyon Pillerde Modelleme

Herhangi bir pilin ömrü fiziksel özelliklerine bağlıdır. Pil hücrelerinin yaşlanması da doğrusal değildir. Bir pilin ömrü, belirli bir noktadaki güç tüketimini en aza indirerek uzatılamaz. Bunun yerine, gücün tüketilme şekline, akım seviyelerine vb. birçok nedene bağlıdır. Dahası, sürekli yüksek akımın çekilmesi pil kapasitesini düşürebilir [29]. Pil Yönetim sistemi (BMS), pillerin güvenli, arızaya dayanıklı ve verimli çalışmasını sağlamak için gerekli bir sistemdir.

Batarya yönetim sistemlerinin ana işlevi, bataryanın güvenli çalışmasını sağlamak, bataryanın şarj ve deşarj sürecini kontrol etmek, pili dengelemek, aşırı ısınmasından koruması ve voltaj, akım ve sıcaklığı ölçerek şarj durumunu (SOC) tahmin etmektir. BMS, SOC, sağlık durumu (SOH), Deşarj Derinliği (DOD) ve çalışma sıcaklığı gibi pilin koşullarını ve durumunu izlemektedir [30]. Ancak bu durumlar, batarya modeline bağlı olan durum tahminlerinden çıkarılmalıdır. Bu nedenle pilin modellenmesi, pilin gerçek zamanlı çalışmasının incelenmesinde, tahmin edilmesinde veya ön görülmesinde önemli bir rol haline gelmektedir.

Batarya Modellemesinin Önemi;

Pilin matematiksel modellemesi aşağıdaki nedenlerden dolayı önemlidir:

- i). Verimli BMS'nin geliştirilmesi.
- ii). Şarj etme/deşarj etme tekniklerinin iyileştirilmesi ve pil kapasitesinin artırmanın yolu.
- iii). Güç tüketiminin pil üzerindeki etkisini tahmin edilmesi.
- iv). Pillerin aşırı şarj veya aşırı deşarj nedeniyle ciddi hasar görmesini önlemek için.
- v). Farklı çalışma koşulları altında pil davranışını incelemenin daha hızlı ve daha güvenli bir yolu.
- vi). Belirli uygulamalar için en iyi kullanım ömrünü sağlayan çalışma sınırlarının belirlenmesi [31] gibi birçok avantajı vardır.

Pil ömrü elbette esas olarak cihazın enerji tüketim oranına bağlıdır. Ancak pil ömrünü uzatmanın tek yolu ortalama tüketim oranını düşürmek değildir. Pildeki doğrusal olmayan fiziksel etkiler nedeniyle ömrü aynı zamanda kullanım şekline de bağlıdır. Enerji tüketiminin yüksek olduğu dönemlerde etkin pil kapasitesi düşer ve dolayısıyla ömrü kısalmır. Ancak

enerji tüketiminin olmadığı zamanlarda pil, kaybettiği kapasitenin bir kısmını geri kazanabilir ve kullanım ömrü uzayabilir [31].

Literatürde pil modellemeye odaklanan birçok çalışma bulunmaktadır. Modeller kullanılan farklı modelleme yaklaşımlarına göre sınıflandırılabilir. Ana kategoriler elektrokimyasal modeller, elektriksel eşdeğer devre modeli ve matematiksel modellemelerdir.

2.1.1. Elektrokimyasal model

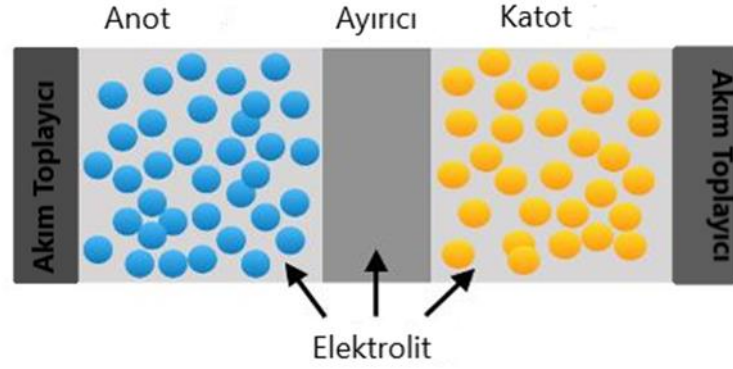
Elektrokimyasal model, bir pilin elektrokimyasal reaksiyon sürecini simüle ederek oluşturulan bir modeldir [32]. Kinetik parametreler, kütle dönüşüm süreçleri, termodinamik özellikler, malzemelerin mekanik, termal ve elektriksel özellikleri dahil olmak üzere dahili fiziksel ve kimyasal süreçler açısından pil yapısını açıklar [33]. Pil araştırma ve geliştirmesi için bir referans sağlayabilir, bu nedenle elektrokimyasal modeller genellikle pil prensiplerinin analizi ve pil araştırma ve geliştirmesi için kullanılır [34]. Elektrokimyasal modeller, sözde iki boyutlu (P2D), tek parçacık (SP) modelleri ve her ikisine dayalı olarak geliştirilen birleşik elektrokimyasal modelleri içermektedir.

2.1.1.1. P2D model

1993 yılında Doyle ve arkadaşları tarafından, konsantre çözelti ve gözenekli elektrot teorilerine dayalı sözde iki boyutlu (P2D) modelini önerilmiştir. P2D pil hücresi modeli bir ayırıcı tarafından ayrı tutulan iki gözenekli elektrottan oluşmaktadır [35]. Şarj ve deşarj işlemleri sırasında elektrolit ve gözenekli elektrotlar arasındaki Li-iyon değişimleri yalnızca x yönünde dikkate alınmaktadır. Her gözenekli elektrodun katı fazı benzer küresel parçacıklar olarak alınmaktadır. Elektrotlar içindeki Li-iyon interkalasyon-deinterkalasyon reaksiyon hızları için Butler-Volmer kinetiği olan Denklem 2.1 kullanılır.

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right] \quad (2.1)$$

Formülde, i_0 değişim akımı yoğunluğunu, α_a genellikle 0,5 olarak alınan anot transfer katsayısını, F Faraday sabitini, R molar gaz sabitini, T hücre sıcaklığını, η küresel parçacık yüzeyi aşırı potansiyelini ve α_c genellikle 0,5 olarak alınan katot transfer katsayısıdır [36].

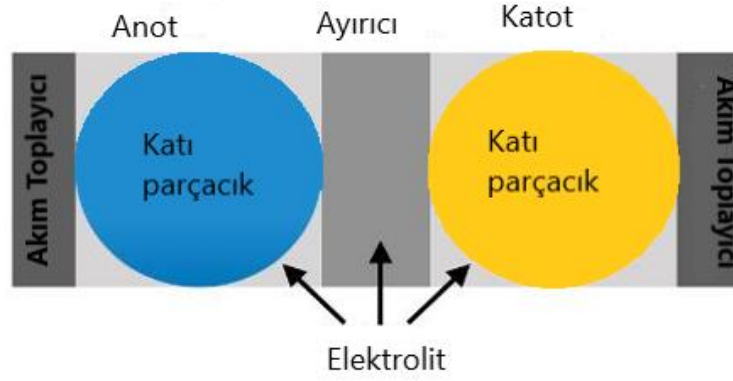


Şekil 2.1: Pillerde P2D modeli [37].

P2D modeli, pil içindeki kütle aktarımını ve kinetik reaksiyonu derinlemesine açıklayabilir ve reaktif pilin bozunma mekanizması ve pilin optimum çözüm kontrolü için bir temel oluşturabilmektedir [37]. Modelin tahmin verimliliğini ve doğruluğunu artırmak için araştırmacılar modeli iki açıdan optimize etmişlerdir; bunlardan biri P2D modelini basitleştirmektir. Li ve arkadaşları, P2D modelini ayrı ayrı ele almak için sonlu farklar yöntemini kullanıp ve basitleştirilmiş bir sözde iki boyutlu model elde etmişlerdir. Bu model temelinde, katot ve anot arasındaki yan reaksiyonun neden olduğu bozunum yaşlanması olgusuna dayanarak elektrokimyasal bozunma modeli (ADME) önermişlerdir [38]. Deng ve arkadaşları P2D modelini polinom yaklaşımıyla basitleştirmiş ve bir polinom yaklaşımı sözde iki boyutlu (PP2D) modeli önermişlerdir. Bu modelin işlem sayısı P2D modelinin yalnızca altmışta biri kadardır. Her adımın hesaplama süresi 2 ms'den az olduğu görülmüş ve bu da hesaplama verimliliğini büyük ölçüde artırmıştır [39].

2.1.1.2. SP model

Diğer elektrokimyasal modellerle karşılaştırıldığında tek parçacık modeli (SP), basit yapısı ve hızlı tahmin hızı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Literatürde, modelin hesaplama hızını ve tahmin doğruluğunu artırmak için SP modeli basitleştirilerek indirgenmiştir. Aynı zamanda modelde pili etkileyebilecek çeşitli faktörler dikkate alınmış ve pil sağlık durumunu takip etmek için dahili göstergeler seçici olarak çıkarılmıştır [40,41].

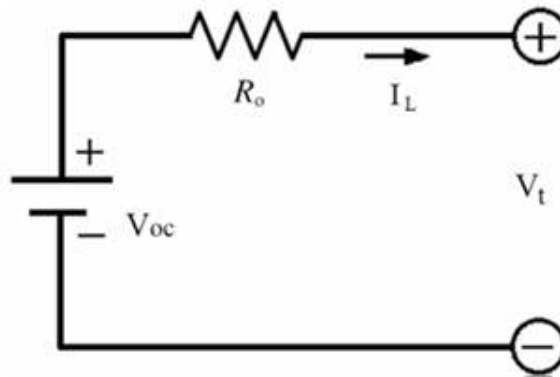


Şekil 2.2: Pillerde SP Modeli [37].

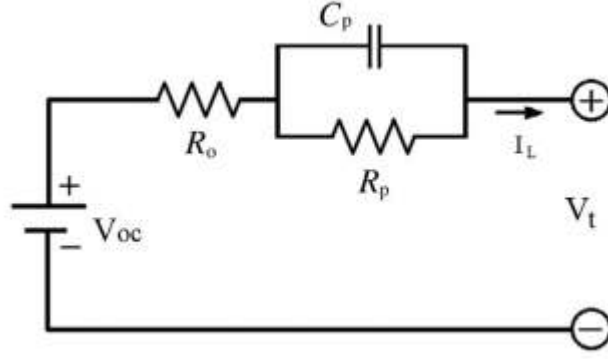
2.1.2. Eşdeğer devre modelleri

Geçmişteki elektrokimyasal modellerin karmaşıklığı ve bilgisayarların sınırlamaları, araştırmacıları elektrik devre modelleme veya eşdeğer devre (EC) modelleme adı verilen başka bir modelleme yaklaşımını araştırmaya yöneltmiştir. Günümüzde birçok uygulamada, modellerin mikro işlemcilere yerleştirilebilmesi ve gerçek zamanlı olarak doğru sonuçlar sunabilmesi için model karmaşıklığı ile doğruluk arasında bir denge kurmak önemlidir. Başka bir deyişle, yeterince doğru ve gereksiz derecede karmaşık olmayan modellere sahip olmak önemlidir [42]. EC modelleme, özellikle EV uygulamaları için en yaygın pil modelleme yaklaşımlarından biridir. Daha az karmaşıklığa sahip olan bu modeller, çok çeşitli uygulamalarda ve çeşitli pil türlerinde kullanılmaktadır [43].

EC modelleri dirençlerin, kapasitörlerin ve voltaj kaynaklarının bir devreye yerleştirilmesiyle oluşturulur. EC pil modelinin en basit şekli iç direnç modelidir [44]. Model, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi ideal bir voltaj kaynağından (V_{OC}) ve bir dirençten (R_o) oluşur; burada V_t , pil terminal voltajı ve I_L , yük akımıdır.



Şekil 2.3: Dahili dirençli pil modeli [45].



Şekil 2.4: Bir RC ağ pili modeli (Thevenin modeli) [45].

Dahili direnç modeline bir RC ağı eklemek, pilin polarizasyon özelliklerini dikkate alarak doğruluğunu artırabilir [46]. Bu tür modellere, Şekil 2.4'te gösterilen 'Thevenin' modelleri adı verilir; bu şekilde V_t pilin terminal voltajı, V_{OC} Açık Devre Gerilimi (O_{CV}), I_L yük akımı, R_O iç direnç, R_P ve C_P sırasıyla eşdeğer polarizasyon direnci ve kapasitanstır. Thevenin modelinin (1RC modeli) Laplace alanındaki elektrik denklemi aşağıdaki gibidir [47]:

$$V_t(s) = V_{OC}(s) - I_L(s) \left(R_O + \frac{R_P}{1 + R_P C_P s} \right) \quad (2.2)$$

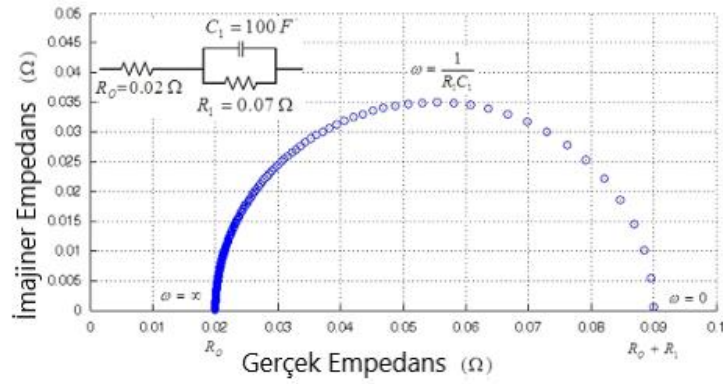
Pil modeline daha fazla RC ağı eklemek doğruluğunu artırabilir ancak karmaşıklığı da artırır. Bu nedenle, hesaplama zorluğu ve zaman kaybını önlemek için farklı çözümler önerilmiştir.

EC modelinin yapısı seçildikten sonra modelin parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. EC pil modeli parametrelendirmesine yönelik klasik bir yöntem, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisidir (EIS). Bu yöntemde, eşdeğer devreden alınan modelin eşdeğer empedansı için frekans alanında teorik olarak bir ifade elde edilir ve daha sonra pratik verilerle ilişkilendirilir [48]. Bu sisteme bir AC voltajı uygulanırsa o frekanstaki empedansı hesaplamak için akım ölçülür. Elektrokimyasal sistem test sırasında kararlı durum koşulları altında olmalıdır. Doğrusal olmayan etkilerden kaçınmak için girişin genliği küçük olmalıdır. Ancak gürültü nedeniyle maskelenebilecekleri için daha küçük akımlardan kaçınılmalıdır. Bu nedenle sistem sınırlı bir aralıkta sözde doğrusal olarak kabul edilir. AC girişinin frekansı, test sırasında çok küçük değerlerden çok büyük değerlere kadar yavaşça değişir ve empedans spektrumu, frekansın bir fonksiyonu olarak çizilir. Örnek olarak Şekil

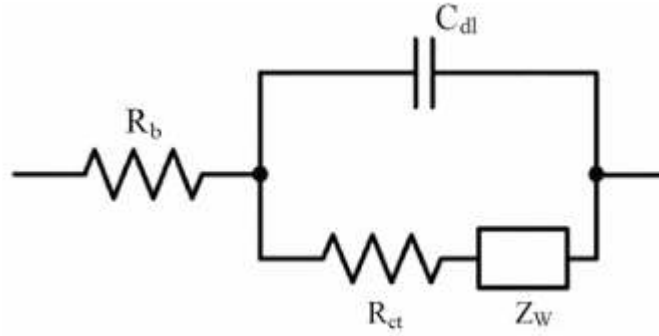
2.5, bir sistemi ve onun empedans-frekans grafiğini göstermektedir. Bu sistemin eşdeğer empedansı aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilir:

$$Z_e = R_o + \frac{R_1}{1+j\omega R_1 C_1} \quad (2.3)$$

burada j birim hayali sayıdır, ω frekanstır ve diğer parametreler şekilde gösterildiği gibidir. Bu formülün EIS testlerinde elde edilen grafiklerle ilişkilendirilmesi kolaydır, dolayısıyla modelin parametreleri teorik ve deneysel veriler arasında iyi bir uyum sağlanarak elde edilebilir [49].



Şekil 2.5: Farklı frekanslarda empedans değişimi [47].



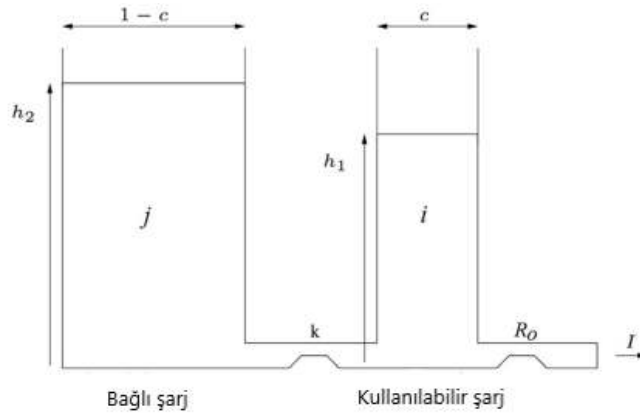
Şekil 2.6: Randles devresi [47].

EIS testlerinde kullanılan yaygın bir elektrik devre modeli, 1947 yılında John Edward Brough Randles tarafından önerilmiştir [50]. Randles devre modeli olarak adlandırılan model, Şekil 2.6'da gösterilmektedir. EIS yöntemi kullanılarak yapılan hücre modellemesinde, elektrik devresinin her bir bileşeni, Model hücredeki elektrokimyasal bir

süreçle ilgilidir. Örneğin Randles modelinde R_b , elektrolitin, ayırıcının ve elektrotların elektrik iletkenliğini temsil eden hücrenin toplam direncidir. R_{ct} ve C_{dl} sırasıyla yük transfer direnci ve çift katmanlı kapasitansdır ve aktivasyon polarizasyon voltaj düşüşünü temsil ederler. Son olarak Z_w , Warburg empedansıdır ve Lityum iyonlarının hücre içindeki difüzyonunu ifade etmektedir.

2.1.3. Matematiksel modelleme

Matematiksel modellemede modeller analitik veya değişken olabilir. Analitik bir modelde farklı fiziksel kavramlar kullanılabilir ancak tüm modellerdeki ortak nokta, pil özelliklerini tanımlamak için az sayıda denklemin kullanılmasıdır. Analitik modelin bir örneği olarak, bir pilin kimyasal proses kinetiğinin anlaşılmasından geliştirilen Kinetik Pil Modeli'ne (KiBaM) bakılabilir [51]. Bu modelde, toplam pil yükü, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi c 'nin kesir oranlarıyla iki tanktaki sıvı olarak modellenmiştir. İki tank, doğrudan yüke bağlı 'kullanılabilir şarj' tankı ve 'bağlı şarj' şeklindedir. Parametre h_1 pilin şarj durumunu temsil eder ve R_0 pilin iç direncini temsil eder. İki tankın k katsayı değerine sahip bir valf aracılığıyla bağlandığını varsayarsak, aşağıdaki diferansiyel denklemler her tanktaki yükün nasıl değiştiğini açıklar. Pilden bir yük akımı (I) çekildiğinde, h_1 parametresi hızla azalır ve sonra h_1 ve h_2 arasındaki fark eşitlenene kadar aralarında bir akışa neden olur. Bu analitik batarya modellerine örnek olarak verilebilir [52].

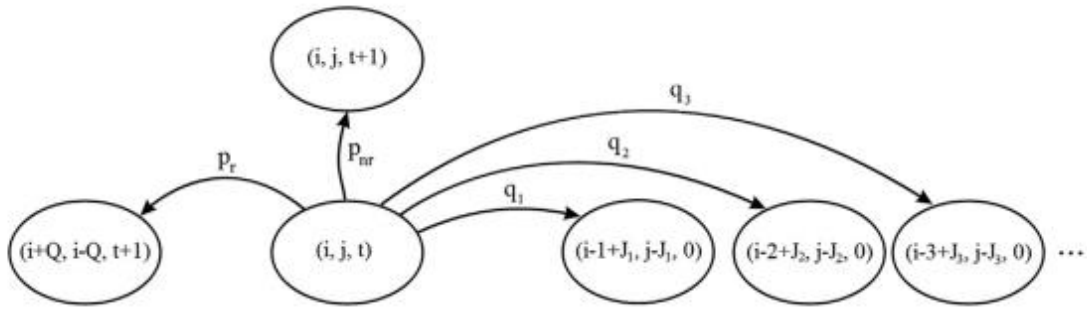


Şekil 2.7: Kinetik batarya modeli (KiBaM).

$$\begin{cases} \frac{di}{dt} = -I + k(h_2 - h_1) & \text{burada } i = h_1 \cdot c \\ \frac{dj}{dt} = -k(h_2 - h_1) & \text{burada } j = h_2(1 - c) \end{cases} \quad (2.4)$$

İkinci tür matematiksel model stokastik modeldir. Chiasserini ve Rao tarafından geliştirilen stokastik pil modelleri, yüksek doğruluklu elektrokimyasal modellerle karşılaştırıldığında hızlı ve oldukça doğru sonuçlar vermektedir [53]. Bu tür pil modeli, farklı zamanlı Markov zinciri ilkesine göre çalışmaktadır: Markov süreci, tam geçmişini bilmeden, mevcut durumuna dayalı olarak sürecin geleceğini tahmin edebilen, hafızasız bir süreçtir. Bu yöntem, yalnızca sistemin mevcut durumuna bağlı olan bir geçiş kuralına dayalı olarak durumları değişen rastgele bir sistemi modellemek için kullanılabilir.

Literatürde Kinetik Pil Modelinin üç boyutlu Markov süreci olarak temsil edilen stokastik bir versiyonu bulunmaktadır. Bu modelin üç durum parametresi vardır (i, j, t) . i ve j parametreleri Şekil 2.7'de gösterildiği gibi tanımlanır ve t parametresi, mevcut andan önce pilden bir miktar akımın çekilmesinden bu yana geçen süredir. Pil modeli bir durumdan diğerine hareket eder (buna 'geçiş' denir) ve her geçişin ilişkili bir olasılığı vardır [53]. Şekil 2.8 aşağıdaki denklemlerde özetlenen farklı durum geçişlerini ve bunların olasılıklarını göstermektedir;



Şekil 2.8: Stokastik Kinetik Batarya Modeli'nin (KiBaM) durum geçiş diyagramı [53].

$$(i, j, t) \rightarrow \begin{cases} (i + Q, j - Q, t + 1 \text{ olasılığı } p_r(i, j, t) = q_0 p(t)) \\ (i, j, t + 1 \text{ olasılığı } p_{nr}(i, j, t) = q_0 \cdot (1 - p(t))) \\ (i - I + j - J, 0 \text{ olasılığı } q_1) \end{cases} \quad (2.5)$$

2.1.4. Birleşik model

Birleştirilmiş model, pil ömrünün doğru tahmini, SOC'nin doğru tahmini gibi her modelin en iyi özelliklerini birleştirmek için farklı elektrik modellerinin kombinasyonundan oluşmaktadır [54]. Bunun bir örneği, lityum polimer (LiPo) pil ömrünün matematiksel modellenmesi için uygulanan Chen ve Rincon-Mora modelidir [55]. Bu model, pilin açık

devre voltajı, kullanılabilir kapasitesi gibi elektriksel ve dinamik özelliklerini tahmin edebilmektedir. M. F. B. Binelo ve ark. devre parametrelerini tahmin etmek için coulomb sayımı ve devre odaklı model tabanlı yöntemleri birleştirmiştir [56]. Bu farklı pil modelleme teknikleri, pil parametrelerinin çıkarılmasında oldukça faydalı olmuştur.

2.2. Li-iyon Pillerde Tahmin

Li-iyon pillerde tahmin, uygun pil yönetimi için önemlidir. Tipik olarak hedef, iç yapısındaki değişim (ve ölçülemez) durumların tahminidir, ancak tahmin teknikleri aynı zamanda sistem parametreleri hakkındaki bilgilerin tahmin edilmesine de olanak tanıyarak bir modelin ayarlanma verimliliğini artırmaktadır. Zamanla gelişen ve dolayısıyla her zaman doğru olan bir modeli kullanarak çevrimiçi uygulamalardaki parametreleri tahmin etmek de mümkündür.

2.2.1. SOC tahmin

SOC, belirli sıcaklık ve deşarj hızı koşulları altında bir bataryanın maksimum deşarj kapasitesini temsil eder ve bataryanın hasarsız kalmasını sağlar. Tipik olarak, nominal kapasiteye göre kalan kapasiteyi gösteren yüzde (%) olarak ifade edilir [57].

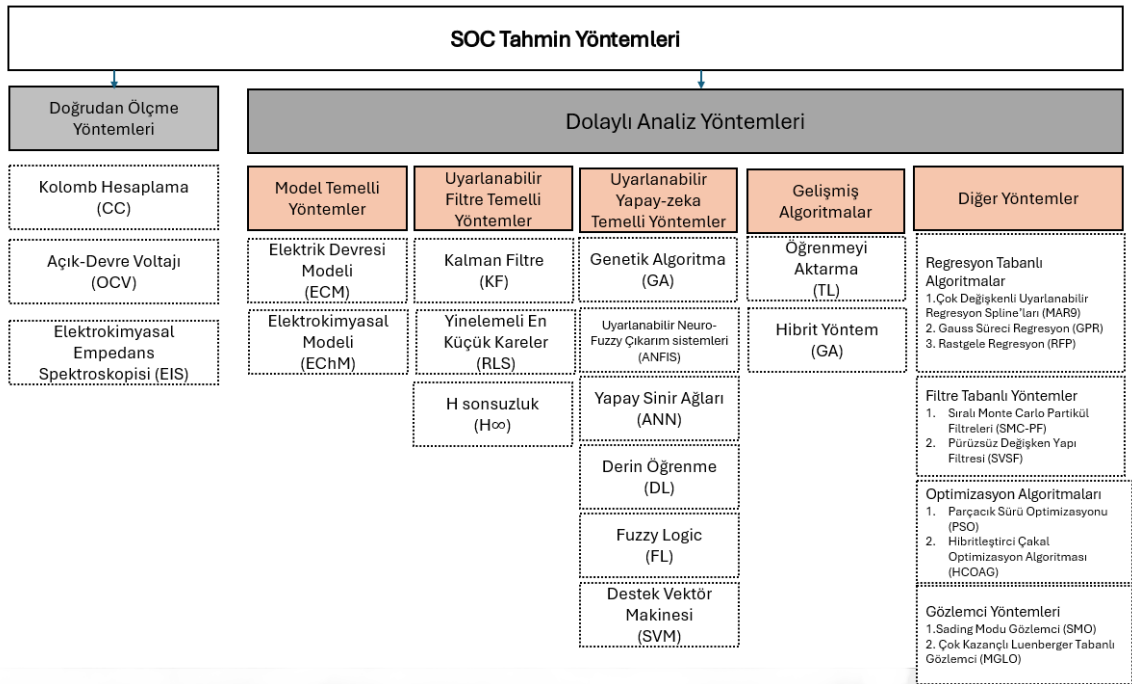
$$SOC(t) = \frac{Q_r(t)}{Q_{max}(t)} \times 100 [\%] \quad (2.6)$$

burada Q_r bir pilin kalan kapasitesidir ve Q_{max} nominal sıcaklıkta ve C oranında mümkün olan maksimum deşarj kapasitesidir. Pil yaşlandıkça bu kapasite azalır. Şarj oranı, deşarj oranı, sıcaklık, kendi kendine deşarj, verimlilik faktörü ve pilin yaşlanması gibi faktörlerin etkisi nedeniyle SOC tanımı, pratik uygulamalarda ayarlamalar yapılmasını gerektirir. Bu tanıma dayanarak SOC denklemi şu şekilde türetilir:

$$SOC(t) = SOC_0 - \frac{\eta \int_{t_0}^t i(t) dt}{Q_n} \quad (2.7)$$

Denklem (2.7)'de SOC_0 , SOC (t)'nin başlangıç değerini temsil eder ve $i(t)$ gerçek zamanlı akımı belirtir. η sembolü, pilin şarj ve deşarj işlemleri sırasındaki enerji kayıplarını açıklayan verimlilik faktörünü temsil etmektedir [58]. Bu, tipik olarak 0 ila 1 arasında değişen boyutsuz bir parametredir; burada 1, mükemmel verimliliği (enerji kaybı yok) temsil etmektedir. 1'in altındaki değerler, ısı dağıtımı ve iç dirençler gibi faktörler dikkate alınarak pil sisteminin gerçek verimliliğini açıklamaktadır. Denklem (2.7), SOC tahmin yönteminin

amper-saat ölçümlerine dayanan idealleştirilmiş tahminlere dayandığını göstermektedir. Bununla birlikte, bu yöntemde SOC'nin kesin başlangıç değerinin elde edilmesi zordur ve yöntemin kullanılmasını zorlaşmasına neden olur [59]. Doğru SOC tahmini, bir sonraki şarja kadar beklenen kullanım hakkında kullanıcıyı bilgilendirmek, pili güvenli bir çalışma aralığında tutmak, pil ömrünü tahmin etmek, kontrol stratejilerini uygulamak ve pilin verimli kullanılmasını sağlamak gibi görevleri yerine getirdiği için BMS'nin en kritik bileşenlerinden biridir [60]. Pil SOC'sinin belirlenmesi hem pilin türünden hem de uygulama bağlamından etkilenen karmaşık bir prosedürdür. Son yıllarda SOC tahmininin doğruluğunu artırmak için çok sayıda araştırma ve geliştirme çalışması yapılmıştır. Literatürdeki SOC tahmini iki ana gruba ayrılabilir: (i) doğrudan ölçüm ve (ii) dolaylı analiz yöntemleri. EV'ler için SOC tahmin yöntemleri Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9: EV'ler için SOC tahmin yöntemleri [58].

2.2.1.1. Doğrudan ölçme yöntemleri

Doğrudan pil SOC tahmini, pilin fiziksel veya karakteristik özelliklerini kullanarak şarj düzeyini belirlemeyi amaçlamaktadır. Bu yaklaşımda SOC, voltaj, akım ve sıcaklık gibi ölçülebilir faktörleri kullanılarak tahmin yapılabilmektedir [61]. Doğrudan SOC tahmini için

üç ana yöntem vardır: (i) Coulomb Hesaplama (CC), (ii) Açık Devre Voltajı (OCV) ve (iii) Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS):

Coulomb Hesaplama (CC);

Bu yöntemde, bir pilin SOC'si, pile giren veya çıkan elektrik yükü (coulomb) miktarı sayılarak tahmin edilir. CC yönteminde, pil şarj edilirken gelen toplam akım biriktirilir ve bu da pilin SOC değerinin artmasına neden olur. Benzer şekilde, deşarj sırasında toplam giden akım birikir ve bu da pilin SOC'sinde bir azalmaya neden olur. SOC değeri daha sonra şarj veya deşarj akımının zamana göre entegrasyonu ile hesaplanır. Bu yöntemi kullanan doğru tahminler için pilin başlangıç SOC'sinin bilinmesi gerekir [62]. Coulomb Sayma yöntemini kullanan tahmin denklemi şu şekilde ifade edilebilir:

$$SOC(t) = SOC(t_0) + \frac{1}{C_n} \times \int_{t_0}^{t_0+t} i_{bat}(dt) \times 100\% \quad (2.8)$$

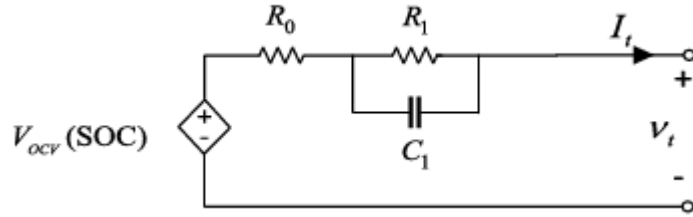
SOC(t) tahmini SOC'yi temsil eder, SOC (t₀) ilk SOC'yi, C_n nominal kapasiteyi ve i_{bat} ise pilin şarj/deşarj akımını temsil eder. CC yöntemi, düşük maliyeti ve uygulama kolaylığı nedeniyle SOC tahmininde yaygın olarak tercih edilen bir yaklaşımdır. Ancak yöntemin temel zorluklarından biri akım ölçümlerinde yüksek hassasiyetin gerekliliğidir. Küçük hatalar veya ölçüm sapmaları, tahmin edilen değer doğruluğunu önemli ölçüde etkileyebilir. Ayrıca bu yöntem, pilin yaşlanma veya performans düşüşü gibi gerçek sağlık durumunu dikkate almaz ve bu da kullanıma bağlı olarak zaman içinde tahmin doğruluğunun azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle birçok çalışmada Geliştirilmiş Coulomb Sayımı (ECC) teknikleri kullanılarak tahmin doğruluğu artırılmaya çalışılmaktadır.

Açık Devre Voltajı (OCV);

OCV yöntemi, pil yeterli bir duraklamanın ardından dengeye ulaştığında SOC'yi ölçebilir. Özellikle li-iyon şarj edilebilir pillerin OCV'si ve SOC'si yakından ilişkilidir. Sonuç olarak OCV yöntemi, pilin kapalı devre voltajı (CCV), şarj/deşarj sırasındaki akım ve pilin sıcaklığı dahil olmak üzere pil karakteristik parametrelerini ve ölçümlerini kullanarak OCV'den SOC'yi hesaplamaktadır [63]. Şekil 2.10'da gösterilen bir pil için basit eşdeğer devre modeli (ECM), OCV'yi şu şekilde ifade etmek için kullanılabilir:

$$V_{OCV}(SOC) = v(t) - R_0(SOC, T)I_t - V_{C_I}(t)(I_t, SOC, T) \quad (2.9)$$

Burada I_t pilden gelen şarj/deşarj akımını belirtir; R_0 ve R_1 pilin sırasıyla şarj vedeşarj özelliklerine bağlı dahili dirençleridir; V_C kondansatör-direnç paralel bağlantısına göre hesaplanan gerilim değeridir. OCV ve SOC arasındaki korelasyonları içeren tablolar, tahmini OCV'nin SOC'ye (yani SOC_v) nasıl dönüştürüldüğünü gösterir. Bu bağlamda SOC_v 'nin doğruluğu, pilin karakteristik tablosunun doğruluğuna bağlıdır; dolayısıyla SOC'yi korumak için doğruluk, pilin karakteristik tablosunun düzeltilmesi gerekir.



Şekil 2.10: RC yapısına sahip Thevenin tabanlı elektrik modeli [63].

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS);

Bu yaklaşımda SOC tahmini, elektrokimyasal empedansın çeşitli frekanslarda ölçülmesi yoluyla gerçekleştirilir. Pile sinüzoidal bir AC voltajı uygulanır ve sonuçta ortaya çıkan akım tepkileri, elektrokimyasal empedans spektrumunu elde etmek için kaydedilir. Bu spektrum, frekansın bir fonksiyonu olarak pilin voltaj ve akım tepkilerini temsil eder [64]. EIS, pilin elektrokimyasal davranışını incelemek ve karakterize etmek için kullanılan bir tekniktir. EIS analizi, empedans spektrumunu ölçerek pilin SOC'sini tahmin etmek için kullanılabilir [65]. Ancak bu yöntem laboratuvar ortamı gerektirdiğinden, kalibrasyon ve modelleme işlemlerini içerdiğinden pek pratik değildir.

2.2.1.2. Dolaylı Analiz Yöntemleri

Dolaylı tahmin yöntemleri, pilin SOC değerinin matematiksel modeller ve algoritmalar kullanılarak tahmin edildiği tekniklerdir [62]. Doğrudan analizde yöntemler beş alt gruba ayrılabilir: model tabanlı, uyarlanabilir filtre tabanlı, uyarlanabilir yapay zekâ tabanlı, gelişmiş algoritmalar ve diğer yöntemler şeklindedir. Dolaylı analiz yöntemlerinde tahmin doğruluğu, doğrudan ölçüme dayalı yöntemlere göre daha yüksektir. Dolaylı analiz yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Dolaylı analiz yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları [58].

Metot	Avantajları	Dezavantajları
Kalman Filtresi	1. Dinamik ve değişen koşulları yönetebilme becerisi. 2. Gürültülü verilerin filtrelenmesinde ve ölçüm hatalarının azaltılmasında etkilidir.	1. Doğrusal olmayan sistemler için uygun değildir. 2. Durum değişkenlerinin sayısı arttıkça hesaplama süresi de artar.
Yinelemeli En Küçük Kareler (RLS)	1. RLS hesaplama açısından verimli ve hafıza dostudur. 2. Gerçek zamanlı güncellemeler ve sürekli iyileştirme sağlar. 3. Başlangıç parametre tahminlerine daha az duyarlıdır ve farklı pil sistemleri için esneklik.	1. RLS, basit tahmin yöntemleriyle karşılaştırıldığında hesaplama açısından yoğun olabilir. 2. Verilerdeki aykırı değerlere karşı hassastır ve bu da hatalı sonuçlara yol açabilir. 3. RLS'nin performansı, başlangıç parametre değerlerinin seçiminden etkilenebilir.
H Sonsuz (H_∞)	1. Belirsizliklere ve bozulmalara karşı dayanıklılık. 2. Gürültü veya ölçüm hataları durumunda stabildir. 3. Doğrusal olmayan ve zamanla değişen sistemlerin işlenmesinde etkindir.	1. Artan hesaplama karmaşıklığı, daha uzun işlem sürelerine yol açar. 2. Doğru modelleme ve sistem tanımlamanın bir zorlu gereksinimidir. 3. H_∞ kontrolör tasarımı için uzmanlık ve dikkatli ayarlama gerektirir.
Derin Öğrenme (DL)	1. Yüksek tahmin doğruluğu. 2. Doğrusal olmayan sistemler için hızlı öğrenme performansı. 3. Veriye dayalı, genelleştirilebilir ve zaman serisi ölçümlerinde uzman.	1. Eğitim için büyük miktarda veriye ihtiyaç vardır. 2. DL modelleri genellikle "kara kutu" modelleri olarak kabul edilir ve bu da yorumlamayı zorlaştırır. 3. Sınırlı veya gürültülü verilerle aşırı uyum sağlamaya eğilimlidir, bu da genelleme performansını azaltır.
Öğrenmeyi Aktarma (TL)	1. Daha az eğitim verisi ile geliştirilmiş doğruluk. 2. Önceden eğitilmiş modellerin kullanılması nedeniyle daha hızlı eğitim süresi. 3. Farklı pil modelleri veya özellikleri arasında genelleme.	1. Eğitim öncesi geniş ve çeşitli bir veri kümesine duyulan ihtiyaç. 2. Hedef alana uygun şekilde uyarlanmadığı takdirde potansiyel aşırı uyum. 3. Farklı pil modellerinin kullanıldığı senaryolarda performans sınırlamaları.
Hibrit Yöntem (GA)	1. Şarj durumu tahmininde yüksek doğruluk elde edilir.	1. Hesaplama açısından pahalı.

	2. Küresel arama yeteneği. 3. Geniş çözüm alanları için uygundur ve eğitim bilgisi gerektirmez.	2. Parametre duyarlılığı ve erken yakınsama. 3. Alana özgü bilgi eksikliği.
Yapay Sinir Ağları	1. Modellerini yeni verilerle uyarlayıp güncelleyebilir, böylece sürekli öğrenmeye olanak tanır. 2. Farklı pil modelleri ve çalışma koşulları arasında genelleme yeteneği. 3. Eğitildiğinde SOC tahmininde yüksek doğruluk.	1. Karmaşık modeller için büyük miktarda eğitim verisi ve hesaplama süresi gerekebilir. 2. Özellikle sınırlı veri veya aşırı model karmaşıklığı söz konusu olduğunda aşırı uyum sağlamaya yatkındır. 3. İlk eğitim ve parametre ayarlama, zaman alıcı ve kaynak yoğun olabilir.
Fuzzy Logic	1. Karmaşık doğrusal olmayan pil davranışlarının esnek modellenmesi. 2. Belirsizliği ve gürültülü verileri etkili bir şekilde ele almak. 3. İnsan uzmanlığını ve veriye dayalı öğrenmeyi birleştiren hibrit yaklaşım.	1. Zorlu kural ve üyelik fonksiyonu tasarımı. 2. Yüksek boyutlu verilerle artan hesaplama karmaşıklığı. 3. Performans, eğitim verilerinin kalitesine bağlıdır.

2.2.2. SOH tahmin yöntemleri

Elektrikli ve hibrit araçların ticarileşmesi, uzun ömürlü pillere olan talebin artmasına yol açmaktadır. SOH'yi bilmek, pil hücrelerinin çalışan pilin durumunu veya ani bozulmalarını bilmek ve elektrik sisteminin ve buna bağlı olarak aracın olası bir arızasını önlemek için kullanılabilir. SOH'nin önemi gerçekten yüksek olsa da endüstride veya bilimsel toplulukta SOH'nin ne olduğu ve nasıl belirlenmesi gerektiği konusunda hala bir fikir birliği yoktur. Yüzde olarak açıklanan pil hücresinin mevcut durumunu yansıtan bir parametredir, %100'ü yeni bir hücredir. Bir yandan kapasite, ilk nominal kapasitenin %80'ine kadar azaltıldığında, pil bir elektrikli araç için kullanılamaz kabul edilir ve çıkarılmalıdır. Öte yandan, iç direncin artışı bazı durumlarda pil kapasitesinin azalmasından daha yüksek olabilir [66]. Pil SOH'sinin tahmini hem pil kapasitesinin azalmasını hem de empedansın artmasını dikkate almalıdır.

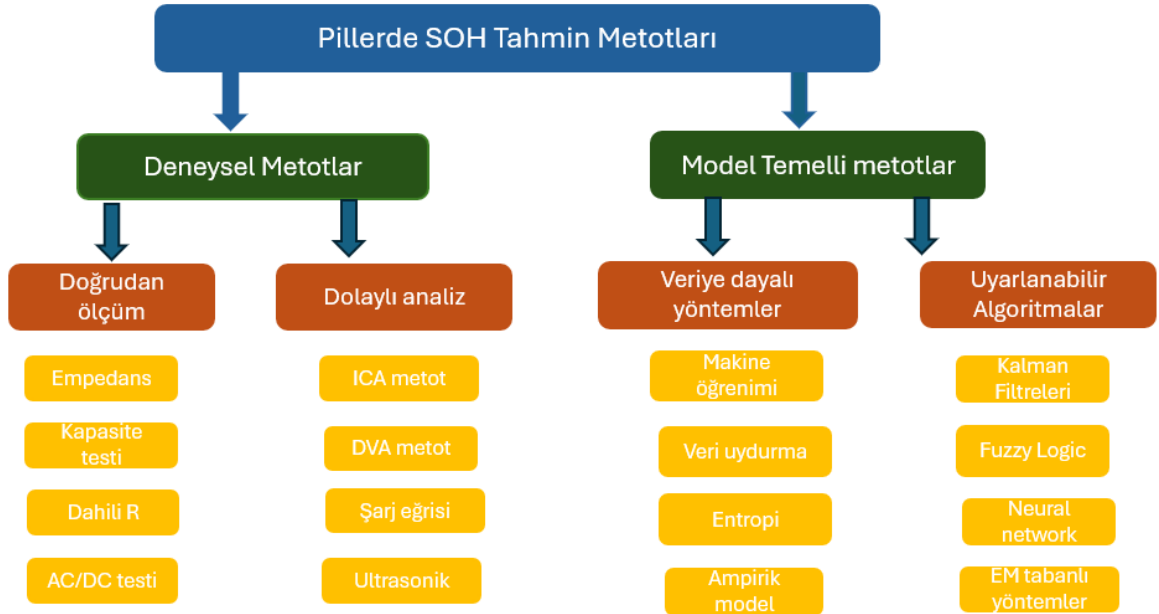
Ne yazık ki, li-iyon piller anlaşılması zor sistemlerdir ve yaşlanma süreçleri daha da karmaşıktır. Kapasite azalması ve güç azalması tek bir nedenden dolayı değildir, çeşitli süreçlerden ve bunların etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Dahası, bu süreçlerin çoğu bağımsız olarak incelenemez ve benzer zaman ölçeklerinde meydana gelir, bu da yaşlanma mekanizmalarının araştırılmasını zorlaştırır. Anotlarda ve katotlarda meydana gelen

yaşlanma mekanizmaları önemli ölçüde farklılık gösterir [67]. Bir yandan, anotlardaki baskın yaşlanma mekanizmalarının, empedansın önemli ölçüde artmasına neden olan Katı Elektrolit Arayüzü (SEI) oluşumundan kaynaklandığı incelenmiştir. Bu etki esas olarak çevrim ömrünün başlangıcında meydana gelir. İkinci olarak, aktif karbondaki lityum kaybı gerçekleştiğinde, bu kendi kendine deşarj ve kapasite azalmasına yol açar. Ayrıca, lityum metal kaplama, kapasite azalmasına ve güç azalmasına neden olan hızlandırılmış bir yaşlanmaya katkıda bulunmaktadır. Lityum metal kaplama, piller düşük sıcaklıklarda ($<0^{\circ}\text{C}$) ve/veya yüksek akım şarj oranlarında şarj edildiğinde meydana gelebilir, böylece lityum iyonunun negatif elektrottan geçme süreci azalır ve tipik metal oksit parçaları elektrot yüzeyinde yer alır. Lityum kaplama daha az aktif malzeme ile sonuçlanır ve böylece pil kapasitesi azalır ve bunun sonucunda pil empedansı artar. Öte yandan, katot malzemeleri hem Li-iyon hücrelerinin performansından, çevriminden hem de takvim ömründen önemli ölçüde etkilenir [68]. Genel olarak, pozitif aktif malzemenin şarj kapasitesi azalması şu üç temel prensipten kaynaklanabilir: döngü sırasında yapısal değişiklikler, kimyasal ayrışma veya çözünme reaksiyonu ve yüzey filmi modifikasyonu şeklindedir. Pillerde meydana gelen diğer etkiler de empedansta artışa neden olabilir, örneğin: inaktif bileşenler arasındaki temas kaybı, metalin çözünmesi veya elektrolitin ayrışması neden olmaktadır. Bu değişiklikleri tahmin etmek için SOH'nin belirlenmesi iki farklı yaklaşımla yapılabilir; bunlar deneysel ve model temelli yöntemlerdir. Deneysel yöntemler pilin döngü veri geçmişini depolar. Bununla ve pil ömrünü etkileyen ana parametrelerin etkisi hakkında daha önce edinilmiş bir bilgiyle, SOH'nin bir tahmini yapılabilir. Bu yaklaşım, pil hücresinin çalışması ve bozulması arasındaki ilişkiye dair iyi bir içgörü gerektirir; bu ya fiziksel analizle ya da pil hücresinin SOH testleriyle bağlantılı olarak büyük çalışma geçmişi veri kümelerinin değerlendirilmesiyle elde edilir. Model temelli yöntemler, pil hücresinin bozulmasına duyarlı parametrelerden hesaplama yoluyla SOH'yi belirler [69]. Bu gerekli veriler ölçülebilir olmalı veya pilin çalışması boyunca incelenmelidir. Bu olasılık, pil davranışının birçok testine ve simülasyonuna ihtiyaç duyulmaması avantajını sağlar. Farklı pil türleri ve kimyaları üzerinde daha iyi bir uyarlanabilirlik sağlayacaktır ancak aynı zamanda gerçek bir uygulamada modelin çevrimiçi çalışmasını zorlaştıran yüksek bir hesaplama yüküne sahip olma dezavantajına da sahiptir. Deneysel ve uyarlanabilir yöntemler arasındaki temel farkların daha net görülebilmesi için bir sonraki tablo geliştirilmiştir [70]. Bu tabloda temel avantajlar ve dezavantajlar açıkça tespit edilmiştir (Tablo 2.2). Çeşitli SOH tahmin yöntemleri ise Şekil 2.11'de verilmiştir.

Tablo2.2: Deneysel teknikler ile model temelli metotlar arasındaki farklar [69].

SOH Tahmini

	Deneysel Teknikler	Model Temelli yöntemler
Temel alınan	Hücre/batarya ömrü verilerinin saklanması ve hücre/batarya çalışma performansına ilişkin önceki bilginin kullanılması.	Bir hücre/bataryadaki bozulmaya karşı duyarlı olan parametrelerin hesaplanması.
Avantajları	1. Düşük hesaplama çabası 2. BMS'de olası uygulama	1. Yüksek doğruluk 2. Yerinde tahmin olarak kullanılması mümkün
Dezavantajları	1.Düşük doğruluk 2.Yerinde tahmin için uygun değil	1.Yüksek hesaplama çabası 2.BMS uygulamasında zorluk



Şekil 2.11: SOH tahmin metotlarının sınıflandırılması [66].

3. DOĞRUSAL VE DOĞRUSAL OLMAYAN ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ

3.1. Doğrusal Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), çeşitli elektrokimyasal sistemlerin kinetik ve mekanik verilerini sunmaktadır ve korozyon çalışmaları, yarı iletken bilimi, enerji dönüşümü ve depolama teknolojileri, kimyasal algılama ve biyosensör, invaziv olmayan tanımlama vb. alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. EIS, geniş bir frekans aralığında sinüzoidal bir sinyalin (AC voltajı ve AC akımı) uygulanması ve sistemin uygulanan bozulmaya karşı sinüzoidal tepkisinin (sırasıyla akım veya voltaj) izlenmesi yoluyla denge ve kararlı durumdaki bir elektrokimyasal sistemin bozulmasına dayanır [71]. İncelenen elektrokimyasal sistem doğrusal, zamana bağlı olmayan bir sistem olduğu düşünüldüğünde (yani, çıkış sinyali giriş sinyaline doğrusal olarak bağlıdır ve sistemin davranışı zamanla değişmez) EIS, çıkış sinyalini (AC akım veya AC voltajı) geniş bir frekans aralığında giriş sinyali (AC voltaj veya AC akımı) modelleyen bir “transfer fonksiyonu” tekniğidir. EIS’nin diğer elektrokimyasal tekniklere göre önemi, gerçek bir elektrokimyasal ve fiziksel süreçler için ayırım yapmakta ve dolayısıyla zengin bir bilgi sağlamaktadır [72].

Elektrot yük-transfer reaksiyonu, kütle transfer olgusu (türlerin elektrot yüzeyine difüzyonu) vb. ile birleştiğinde farklı zaman sabitleri, τ , (bir prosesin zaman davranışının bir ölçüsü) sergiler. Bir sürecin zaman sabiti;

$$\tau = RC \quad (3.1)$$

olarak verilir. Burada R, bir direncin ohm cinsinden direncidir ve C farad cinsinden kapasitörün kapasitansıdır.

Özellikle, bir elektrokimyasal sistemdeki EIS ölçümleri, ortak pasif bileşenlerden (dirençler, kapasitörler ve indüktörler gibi) ve birbirlerine kayıtsız olarak bağlanan daha karmaşık öğelerden oluşan eşdeğer bir elektrik devresine simüle edilebilir. Başka bir deyişle, bu süreçlerin her biri sonuç olarak farklı bir zaman sabiti ile karakterize edilebilir. Bu amaçla çoğu elektrokimyasal analizör, empedans verilerinin belirli bir seviyede devre modeli simülasyonunu sağlayan uygun yazılımla donatılmıştır. EIS verilerinin eşdeğer bir elektrik devresine simülasyonunun ön koşulu, verilerin geçerliliğinin önceden değerlendirilmiş olmasıdır. Bu, elektrokimyasal analizörlerle birlikte sağlanan yazılımların çoğunda bulunan Kramers-Kronig testi çalıştırılarak yapılabilir [73].

Pratik olarak frekans aralığı, mevcut enstrümantasyon, elektrokimyasal sistemin cihazla bağlanması (yüksek frekans limiti) ve elektrokimyasal sistemin kendisinin zaman içindeki stabilitesi (düşük frekans limiti) ile ilişkili sınırlamalar tarafından belirlenir [74].

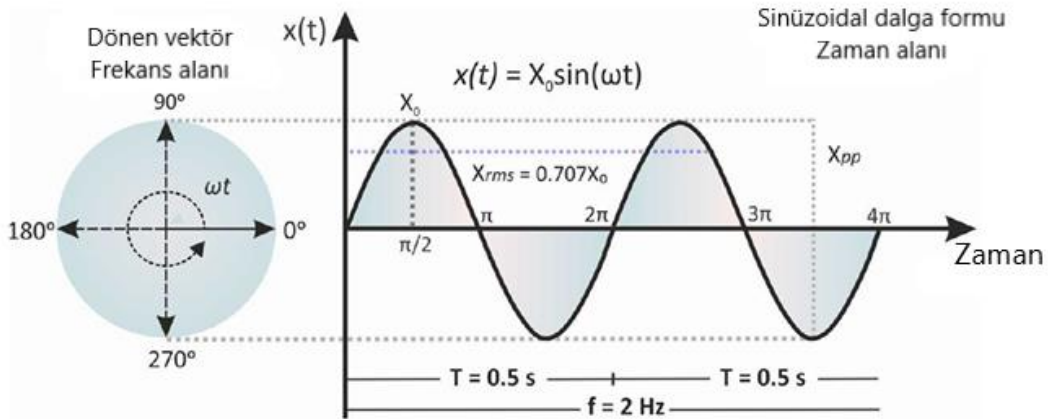
EIS, korozyon bilimi, yakıt hücreleri, lityum iyon piller, fotovoltaiik hücreler ve (biyo) algılama alanlarındaki modern uygulamalarda çeşitli gerçek elektrokimyasal hücrelerin incelenmesi, optimizasyonu ve geliştirilmesi için güçlü bir teknik haline getirmiştir [75].

3.1.1. Sinüzoidal sinyaller

Şekil 3.1’de gösterildiği gibi, bir trigonometrik çemberin kosinüs ekseninde (dik bileşen) sabit bir açısal frekans ω ile saat yönünün tersine dönen X_0 uzunluğundaki dönen bir vektörün izdüşümünden, bir sinüzoidal sinyalin anlık değeri, $x(t)$ verilir. $t=0$ ’dan başlayarak, 360° ’lik tam dönüş ($\omega t = 2\pi$), 0 ’dan 360° ’ye veya 2π ’ye kadar bir sinüzoidal dalga formu üretecektir. $\omega t = 90^\circ = \pi/2$ ve $\omega t = 270^\circ = 3\pi/2$ cosinüs değerleri maksimum değerleri sırasıyla $(+X)$ ve $(-X)$ karşılık gelir [72].

$$x(t) = X_0 \sin(\omega t) \quad (3.2)$$

Burada ω rad/sn cinsinden açısal frekanstır ve X_0 sinyal genliğidir.



Şekil 3.1: Sabit bir açısal frekans ω ile dönen bir vektörün ve buna karşılık gelen sinüzoidal sinyalin temsili, $x(t) = X_0 \sin(\omega t)$ [72].

X_0 , aynı zamanda pik sinyali (X_p) olarak da adlandırılır ve bu nedenle X_{pp} , açıkça (X_p)’nin iki katı olan tepe – tepe sinyalidir ($X_{pp} = 2X_p$). X_0 ’a göre sinüzoidal bir *sinyalin etkili* sinyali veya kök-ortalama-karesinin (*rms*) değeri,

$$X_{rms} = \frac{X_0}{\sqrt{2}} = 0.707X_0 \quad (3.3)$$

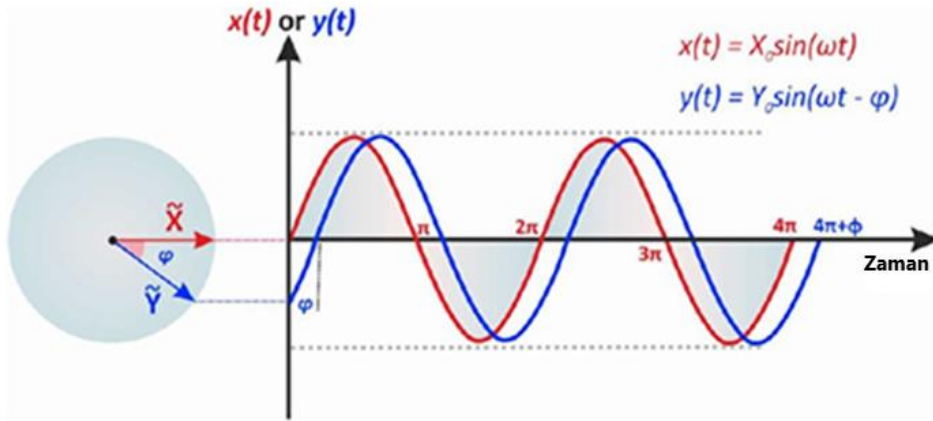
Sinüzoidal sinyalin zaman özellikleri, Hertz, Hz cinsinden f frekansından (bir saniyedeki daire sayısı) ve saniye, s cinsinden T (tam bir daire için gereken süre) periyodundan ve birbirini bağlayan ve denklem ile açısal frekans,

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T} \quad (3.4)$$

Örneğin, Şekil 3.1'de gösterilen sinüzoidal sinyalin T periyodu 0,5 s ise frekansı f 2 olacaktır. Aynı frekanstaki iki sinüzoidal sinyali karşılaştırmak istediğimizde büyüklüklerinin yanı sıra aralarındaki faz farkını da dikkate almamız gerekir.

Şekil 3.2'de aynı frekans ve büyüklükteki iki sinüzoidal sinyal, $x(t)$ ve $y(t)$, $X_0 = Y_0$ gösterilmektedir. Anlık $x(t)$, $y(t)$ değerlerinin, iki dönen vektör arasındaki faz açısı veya faz kayması (φ)'dir. Basitlik açısından, bu sinyallerden birini referans olarak kabul edebilir ve böylece aralarındaki faz kaymasını ona göre ifade edebiliriz. Örneğin (Şekil 3.2), sinüzoidal sinyal y 'nin anlık değerleri şu denklemle verilir:

$$y(t) = Y_0 \sin(\omega t - \varphi) \quad (3.5)$$



Şekil 3.2: Sinüzoidal $x(t)$ ve $y(t)$ sinyalleri için fazör diyagramları. Belirli bir süreden sonra hareketsiz vektörler, X ve Y fazörlerine ve aralarındaki faz farkına karşılık gelir [72].

3.1.2. Kompleks sayılar ve fazor notasyonu

Periyodik veya sinüzoidal bir sinyal karmaşık sayı (z) olarak ifade edilebilir,

$$z = a + jb \quad (3.6)$$

burada a x eksenindeki gerçel kısım, b y eksenindeki sanal kısım ve j ise sanal birimdir, $j^2 = -1$. Karmaşık bir sayı z 'nin gerçel ve sanal kısımları için sırasıyla z' veya z_r veya $Re\{z\}$ ve z'' veya z_{im} veya $Im\{z\}$ sembolleri kullanılmaktadır [76].

Karmaşık bir sayı, büyüklüğü $|z|$ açısından da şu şekilde ifade edilebilir:

$$z = |z|(\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad (3.7)$$

burada,

$$a = |z|\cos\varphi \quad (3.8)$$

$$b = |z|\sin\varphi \quad (3.9)$$

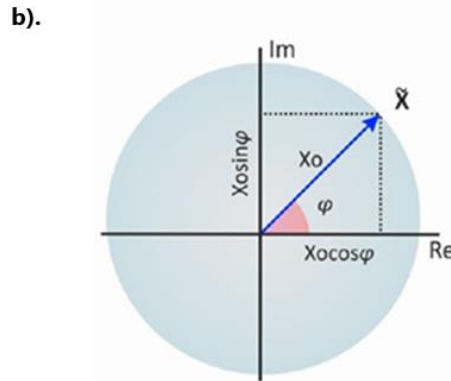
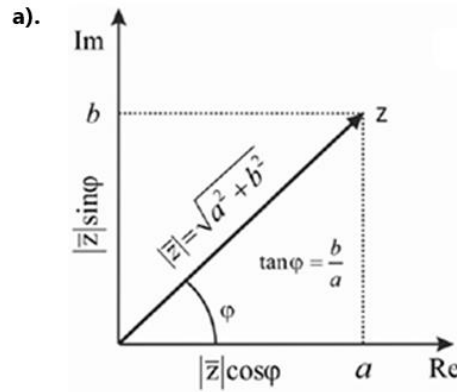
$$|z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (3.10)$$

$$\tan(\varphi) = \frac{b}{a} \text{ ve } \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (3.11)$$

$$e^{\pm j\varphi} = \cos(\varphi) \pm j\sin(\varphi) \quad (3.12)$$

üstel formunda,

$$z = |z|e^{j\varphi} \quad (3.13)$$



Şekil 3.3: Kompleks düzlemde **a)** Kompleks z ve **b)** fazör $\widetilde{X}$ 'in gösterimi [72].

Karmaşık bir sayının karmaşık düzlemde gösterimi ve gerçel ve sanal kısımlarına göre analizi Şekil 3.3 (a)'da gösterilmektedir. Tersine, fazör $\tilde{X}$ karmaşık bir sayı olduğundan, denklem 3.6, 3.7 ve 3.13 ile ifade edilebilir veya Şekil 3.3.(b)'de gösterildiği gibi karmaşık düzlemlerde temsil edilebilir.

Euler denklemi (denklem 3.12) ve denklem 3.8 ve 3.9'a dayalı olarak $e^{i\varphi}$, gerçel ve sanal kısımları sırasıyla $\cos(\varphi)$ ve $\sin(\varphi)$ olan karmaşık bir sayıdır. Bu bağlamda, kosinüs biçiminde yazılan sinüzoidal sinyal $x(t)$,

$$x(t) = X_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (3.14)$$

karmaşık bir sayının gerçel kısmı olarak ifade edilebilir,

$$x(t) = X_0 \operatorname{Re}\{e^{j(\omega t + \varphi)}\} = \operatorname{Re}\{X_0 e^{j\varphi} e^{j\omega t}\} \quad (3.15)$$

ve fazör gösteriminde şu şekilde temsil edilebilir:

$$x(t) = \tilde{X} e^{j\omega t} \quad (3.16)$$

burada

$$\tilde{X} = X_0 e^{j\varphi} \quad (3.17)$$

Açısal frekans ω sabit olduğundan, $e^{j\omega t}$ terimi bastırılabilir ve böylece zaman alanından sinüzoidal denklem 3.5, fazörler kullanılarak yalnızca büyüklüğü ve fazıyla çok daha basit bir şekilde ifade edilebilir, frekans alanı,

$$x(t) = X_0 \cos(\omega t + \varphi) \leftrightarrow \tilde{X} = X_0 e^{i\varphi}$$

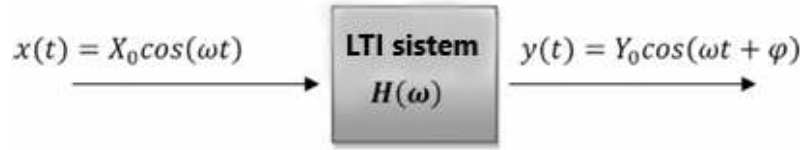
zaman alanı
frekans alanı

Buna göre, faz açısı sıfır veya $(-\varphi)$ ise, fazör gösteriminde ilgili sinüzoidal sinyaller sırasıyla $\tilde{X} = X_0$ ve $\tilde{X} = X_0 e^{-j\varphi}$ olarak ifade edilir [76].

3.1.3. Aktarma fonksiyonu

Bir elektrik, mekanik veya elektrokimyasal sistem, bir çıkış sinyali $y(t)$ üretmek için buna bir giriş sinyali $x(t)$ uygulanarak sorgulanabilir. (i) çıkış sinyalinin ancak sistemin giriş sinyali tarafından sorgulanmasından sonra üretildiği, (ii) belirli deneysel koşullar altında giriş/çıkış sinyallerinin doğrusal bir şekilde ilişkili olduğu ve (iii) sistemin özellikleri dikkate alındığında sistem zamanla sabit kalıyorsa, bu tür doğrusal zamanla değişmeyen (LTI) bir

sistem için girdi-çıkı ilişkisi, $y(t) = H[x(t)]$ olacak şekilde bir H transfer fonksiyonu ile modellenenebilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: ω frekansında giriş sinüzoidal sinyali $x(t)$ ve aynı frekansta çıkış sinüzoidal sinyali $y(t)$ olan doğrusal zamanla değişmeyen (LTI) sistemin şematik gösterimi. Giriş/çıkış sinyalleri transfer fonksiyonu $H(\omega)$ ile ilişkilidir.

Giriş sinyali sinüzoidal ise

$$x(t) = X_0 \cos(\omega t) \quad (3.18)$$

doğrusal olmayan etkilerin ihmal edilebileceği küçük X_0 genliği ile çıkış sinyali ortaya çıkar

$$y(t) = Y_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (3.19)$$

Bu LTI sistemi için transfer fonksiyonu, frekans alanında karmaşık bir sayıdır ve ilgili fazörlerin oranı, $\tilde{X} = X_0$ ve $\tilde{Y} = Y_0 e^{j\varphi}$ veya karmaşık bir sayı için (denklem 3.6, 3.7, 3.13) çeşitli formlar geçerlidir:

$$\begin{aligned} H(\omega) &= \frac{\tilde{Y}(\omega)}{\tilde{X}(\omega)} = \frac{Y_0}{X_0} e^{j\varphi} = |H|(\cos\varphi + j\sin\varphi) \\ &= H' + jH'' \end{aligned} \quad (3.20)$$

burada $|H| = Y_0/X_0$ büyüklüktür.

Her iki giriş/çıkış sinyali de zaman alanında olsa da transfer fonksiyonu $H(\omega)$ frekansın bir fonksiyonudur ve giriş sinyalinin zamanına veya genliğine bağlı değildir [72].

3.1.4. Bir elektrik devresinin empedansı

Empedans, dirençler (R), kapasitörler (C) ve indüktörlerden (L) oluşan bir elektrik devresindeki akım akışına karşı toplamını temsil eder. Elektrik devresi alt testinde yer alan farklı pasif elemanlara (R, C, L) ve bunların birbirlerine bağlanma şekline bağlı olarak, elektrik devresinin empedansı farklı olmaktadır. Belirli bir frekansta düşük genlikli bir alternatif voltajın olduğunu varsayarsak,

$$v(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (3.21)$$

elektrik devresine uygulanır ve ortaya çıkan aynı frekansta alternatif akım,

$$i(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.22)$$

ölçülürse, devrenin bu frekanstaki empedansı $Z(\omega)$, denklem 3.20'e göre şu şekilde tanımlanır:

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\varphi} = |Z|(\cos\varphi + j\sin\varphi) = Z' + jZ'' \quad (3.23)$$

burada Z' , x ekseninde direnci temsil eden gerçekte kısımdır ve Z'' , onlar ekseninde reaktansı temsil eden hayali kısımdır, $|Z|$, empedans modülü ve $\varphi = \omega t$, fazdır. Denklem 3.8–3.12'ye göre aşağıdaki denklemler sağlanır:

$$Z' = |Z|\cos\varphi \quad (3.24)$$

$$Z'' = |Z|\sin\varphi \quad (3.25)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.26)$$

$$\tan\varphi = \frac{Z''}{Z'} \text{ ve } \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (3.27)$$

Karmaşık doğasına rağmen, devre elemanlarının serilerdeki eşdeğer empedansının hala Kirchhoff kuralını takip ettiği unutulmamalıdır,

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots \quad (3.28)$$

paralel bağlı devre elemanlarının empedansı ise

$$Z_{eq} = \frac{1}{\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots} \quad (3.29)$$

Bu durumlarda, paralel devre elemanlarının eşdeğer kabulünün olduğu empedansın ($Y=1/Z$) ters parametresi olan kabulün kullanılması genellikle avantajlıdır.

$$Y_{eq} = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots \quad (3.30)$$

İletkenliğin karmaşık eşdeğeri olarak ifade edilebilecek karmaşık bir sayıdır. Cebirsel formda yazıldığında şu şekilde tanımlanabilir:

$$Y = G + jB \quad (3.31)$$

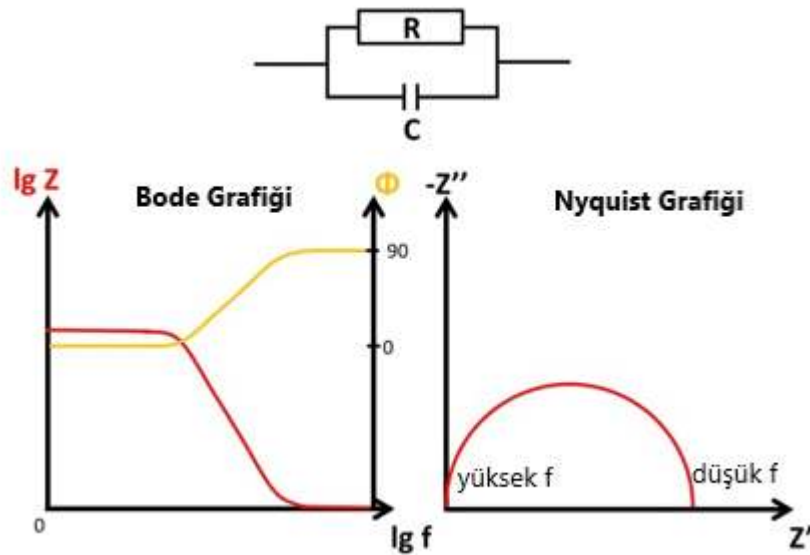
burada G 'ye iletkenlik (direncin ters parametresi) ve B 'ye reaktansın ters parametresi denir [77].

3.1.5. Nyquist ve Bode grafiği

Empedans çiziminin iki ana yolu vardır. Bunlardan biri Nyquist diğeri ise Bode grafiğidir. Nyquist ve Bode grafiği EIS analizinin yorumlamasını kolaylaştıran yöntemlerdir [78].

Bode grafiği aslında iki grafikten oluşur. Apsis (x-ekseni) frekansın logaritmik ölçeğidir ve bir ordinat (y-ekseni) empedans Z 'nin logaritmasıdır. İkinci ordinat ise faz kayması ϕ 'dir. Bu grafiğin avantajı tüm bilgilerin açıkça görülmesidir (Şekil 3.5) [79].

Nyquist grafiğini elde etmek için negatif ve sanal empedansı $-Z''$, empedansın gerçek kısmı Z' 'ye karşı çizilir. Nyquist grafiğinin anlaşılması daha karmaşıktır, ancak pratik nedenlerden dolayı elektrokimya da daha popülerdir. Başka bir nedeni ise nyquist grafiklerini değişkenlere karşı çok hassas olmasıdır. Bir diğer nedeni ise yaygın kullanılan eşdeğer devresi için bazı parametrelerin doğrudan grafikten okunmasıdır [80].



Şekil 3.5: Şematik Bode ve Nyquist grafiğinde paralel bir direnç ve kapasitörün EIS'si [79].

3.1.6. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi (PEIS)

Elektrokimya da ki çoğu teknik potansiyostatiktir, yani potansiyel kontrol edilir ve akım ölçülür. Çoğu uygulama için potansiyostatik EIS kullanılır. Bu nedenle genellikle EIS, PEIS ile eş anlamlı olarak kullanılır [81].

EIS ölçümü için bir sinüs dalgasının uygulanması gerekmektedir. Genellikle uygulanan potansiyel genlikleri 2 ila 25 mV arasındadır. Bu, ölçüm sırasında yüzeyde

indüklenen değişikliklerin ihmal edilebilir olduğu anlamına gelmektedir. PEIS sırasında sinüs dalgasının etrafında salındığı potansiyel potansiyostat tarafından sabitlenmektedir. Bu aynı zamanda bir DC potansiyel uygulandığı anlamına gelmektedir [82].

Bu potansiyel genellikle sistemin yaklaşık olarak doğrusal bir yanıt ve çok hassas bir yanıtı sahip olacağı şekilde seçilir. Bu, dc potansiyelinin bir redoks türünün redoks veya formal potansiyeline yakın olduğu anlamına gelir. Bu, çözeltideki bir redoks probu veya aşınan bir yüzey olabilir [81]. Bazı durumlarda, örneğin korozyon çalışmaları sırasında, DC potansiyeli olarak sistemin açık devre potansiyeli (OCP) ile çalışmak yararlıdır. PEIS daha yaygın bir tekniktir, ancak PEIS ve galvanostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi (GEIS) arasında bilinçli bir seçim yapılırsa, küçük bir potansiyel değişikliğinin küçük bir akım değişikliğine yol açtığı yüksek empedanslı sistemler için PEIS tercih edilir. Düşük empedanslı sistemler düşük potansiyel uyarımlara yüksek akımlarla yanıt verecektir [82].

3.1.7. Galvanostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi (GEIS)

GEIS sırasında bir akım sinüs dalgası uygulanır ve ortaya çıkan potansiyel ölçülür. Galvanostatik EIS, PEIS kadar popüler olmasa da GEIS ile spektrumu kaydetmek için belirli koşullar altında gereklidir. Bu koşullardan biri, piller, kapasitörler gibi düşük empedanslı sistemlerdir [83]. Düşük empedanslı bir sistem, küçük potansiyel değişikliklerine bile güçlü bir akım yanıtı verecektir ve bu da incelenen sistemde değişikliklere yol açabilir. GEIS sırasında akım sinüs dalgası kontrol edilir. mA aralığında küçük bir genlik uygulanır ve potansiyel yanıt ölçülür. Bu yanıt mV veya μV aralığında olacaktır ve elektrokimyasal hücrede değişikliklere neden olmak için yeterli olmamalıdır [82].

GEIS'in avantaj veya dezavantaj olabilecek bir diğer özelliği de her zaman açık devre potansiyeli (OCP) etrafında gerçekleştirilecek olmasıdır. Akım sinüs dalgası 0 A etrafında salınır, bu da hiçbir akımın akmadığı durum anlamına gelir. Akım akmayan bir elektrokimyasal hücrenin potansiyeli OCP'dir. Sistemin OCP'si değişirse GEIS ölçümü otomatik olarak yeni OCP etrafında gerçekleşmeye devam edecektir. Bir PEIS için de aynı şeyi elde etmek için OCP'nin ölçümler arasında ölçülmesi gerekir [82].

3.1.8. Kramers-Kronig (KK) analizi

Kramers-Kronig (KK) ilişkileri veri kalitesini değerlendirmek için kullanılabilir. Başka bir deyişle Kramers-Kronig transformu (KKT), EIS verilerini doğrulamak için kullanılabilir. İncelenen sistem doğrusal, nedensel ve kararlı ise ve transfer fonksiyonunun genliği sıfır ve sonsuz frekans sınırları dahil olmak üzere tüm frekanslarda sonlu ise, veriler KKT uyumlu olacaktır. Ancak, bunun tersi her zaman doğru değildir, yani bir veri kümesinin KKT uyumlu olması, sistem yanıtının doğrusal, nedensel ve kararlı olduğunu veya değerlerin tüm frekanslarda sonlu olacağını göstermeyebilir [84].

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.32)$$

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.33)$$

Denklem 3.32 grafiğın sanal kısmını verirken Denklem 3.33 grafiğın reel kısmını vermektedir. Ölçülen gerçek ve sanal spektral veriler KK ilişkilerine uymuyorsa, veriler bu koşullardan birini ihlal ediyor olduğunu göstermektedir [85].

Elde edilen empedans, aşağıdaki dört kriterin karşılanması koşuluyla geçerlidir:

Doğrusallık: Bir sistem, bireysel giriş sinyallerinin toplamına verdiği yanıt bireysel yanıtların toplamına eşit olduğunda doğrusaldır. Bu aynı zamanda sistemin bir doğrusal diferansiyel denklemler sistemi ile tanımlandığı anlamına gelir. Elektrokimyasal sistemler genellikle yüksek oranda doğrusal değildir ve empedans, küçük genlikler için denklemlerin doğrusallaştırılmasıyla elde edilir. Doğrusal sistemler için sinyal genlikten bağımsızdır. Sistemin doğrusallığını doğrulamak kolaydır: uygulanan AC sinyalinin genliği yarıya indirildiğinde elde edilen empedans aynı ise sistem doğrusaldır. Ayrıca, doğrusal sistemler $\omega = 0$ 'da sinyallerinde histerezis sergileyemezler [86].

Nedensellik: Sistemin tepkisi tamamen uygulanan pertürbasyon tarafından belirlenmelidir, yani çıktı sadece şimdiki ve geçmiş girdi değerlerine bağlıdır. Nedensel sistem, gelecekteki girdisinin ne olacağını tahmin edemez [87]. Nedensel sistemlere fiziksel olarak gerçekleştirilebilir sistemler de denir.

Kararlılık: Bir sistemin kararlılığı, girdilere verdiği tepki ile belirlenir. Kararlı bir sistem harici bir kaynak tarafından uyarılmadıkça kararlı kalır ve pertürbasyon ortadan kalktığında orijinal durumuna geri dönmelidir ve sistem girişten bağımsız olarak çıkışa güç

sağlayamaz [86]. Sistem, dürtü uyarımına verdiği yanıt uzun sürelerde sıfıra yaklaşıyorsa veya her sınırlı girdi sınırlı bir çıktı üretiyorsa karardır. Matematiksel olarak bu, fonksiyonun kaçınılmayacak herhangi bir tekilliğe sahip olmadığı anlamına gelir. $Z(s)$ empedansı aşağıdaki koşulları sağlamalıdır: s gerçektir olduğunda $Z(s)$ gerçektir [87].

Sonluluk: Empedansın reel ve imajiner bileşenleri $0 < \omega < \infty$ frekans aralığının tamamında sonlu değerli olmalıdır. Özellikle, empedans $\omega \rightarrow 0$ ve $\omega \rightarrow \infty$ için sabit bir gerçektir değere eğilim göstermelidir [86].

3.2. LIB'ler için EIS

EIS verilerinin yorumlanması uygulamanın en önemli ama aynı zamanda en zor kısmıdır. LIB'de tek bir elektrotun EIS'sini ölçmek için simetrik bir hücre veya üç elektrotlu sistem kullanıldığında, tespit edilebilecek temel süreçler şunları içerir: (1) elektronların akım toplayıcıdan aktif malzemelere aktarılması; (2) elektronların kompozit elektrot katmanı boyunca transferi; (3) iyonun elektrolit yoluyla difüzyonu; (4) iyonların ayırıcıdan difüzyonu ve göçü; (5) gözenekli elektrotta iyon difüzyonu; (6) katı/elektrolit arayüzünde çift katmanlı yükleme; (7) elektrokimyasal yerleştirme süreci; ve (8) aktif madde parçacıkları içinde iyon ve elektronun birleşik difüzyonu [88]. Li pildeki zaman ölçeği aralığının temsili grafiksel gösterimi Şekil 3.6'da verilmektedir. Her ne kadar EIS ideal durumda bu bireysel süreçleri tek bir spektrumda ayırt edebilse de bunların çoğu gerçektir ölçümde karmaşılaşacak ve birbirleriyle örtüşecektir. Bu nedenle içeriden gelen bilgilerin ayrıştırılması ve modelleme yoluyla EIS verilerinin net bir şekilde yorumlanması kritik bir konudur. Pil yaşlanması, yaşlanma sırasındaki empedans gelişiminin izlenmesiyle farklı bozulma modları veya mekanizmaları olarak teşhis edilebilmektedir.

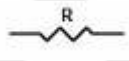
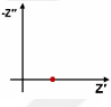
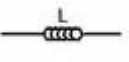
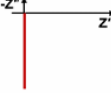
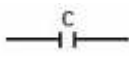
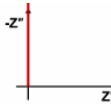
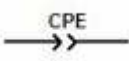
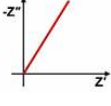
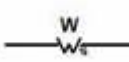
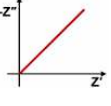
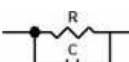
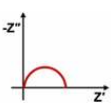


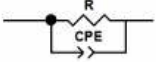
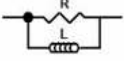
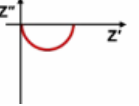
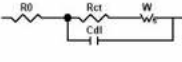
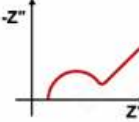
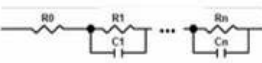
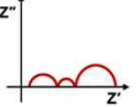
Şekil 3.6: Lityum iyon pildeki zaman çizelgesi [89].

3.2.1. Eşdeğer devre modeli. -Veri modelleme.

Eşdeğer devre modeli (ECM), günümüzde EIS verilerini analiz etmek için en yaygın kullanılan yöntemdir. Model, pil sistemi ve Nyquist grafiğinin özellikleri hakkındaki ön bilgiler temel alınarak oluşturulmalıdır. Elektrik elemanlarının bataryadaki bireysel fizikokimyasal süreçlerle ilişkili olduğu varsayılmaktadır. Eş değer-devre modeli (ECM) oluşturularak ve EIS verilerine uyacak şekilde karmaşık doğrusal olmayan en küçük kareler (CNLS) kullanılarak, farklı elektrik elemanlarının empedansı elde edilebilir. Direnç (R), kapasitör (C), indüktör (L), sabit faz elemanı (CPE, Q) ve Warburg (W) dahil olmak üzere birçok temel elektrik elemanı vardır. Tablo 3.1'de semboller, karmaşık düzlemdeki şekiller, elektrik elemanlarının fiziksel anlamları ve basit eşdeğer devreler gösterilmektedir.

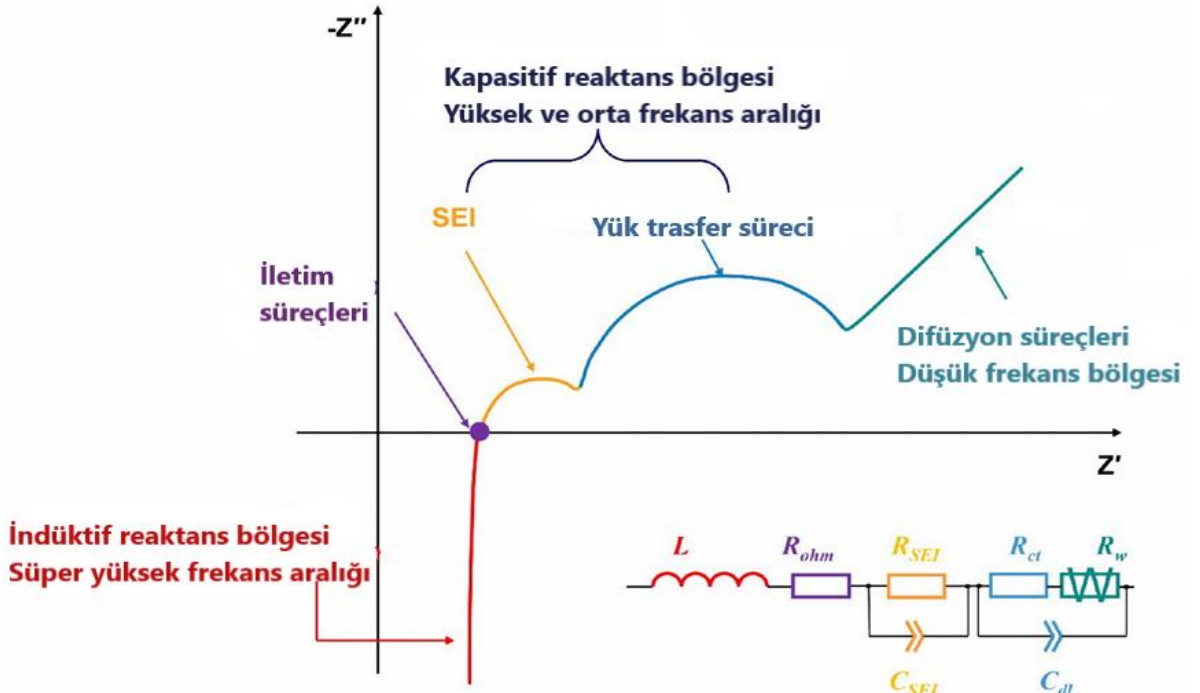
Tablo 3.1: Karmaşık düzlemdeki semboller, devreler, şekiller ve elektrik elemanlarının ve basit eşdeğer devrelerin fiziksel anlamları veya uygulamaları [83].

Element	Sembol	Grafik	Kullanımı
Direnç			Öge, Elektrolitin iyonik direncini, SEI direncini ve elektrolit ile elektrot arasındaki yük transfer direncini temsil edebilir.
İndüktör			Öge, yüksek frekanslarda sarılı tellere/pil yapısına bağlı empedans katkılarını, düşük frekanslarda ise belirli adsorpsiyon veya bozunma süreçlerini temsil edebilir.
Kapasitör			Elektrot ile elektrolit arasındaki elektriksel çift tabakada meydana gelen yük birikimi/tükenmesi bir kapasitör olarak düşünülebilir.
Sabit Faz Ögesi			CPE, dispersiyon olayı nedeniyle gerçek bir elektrodun frekans tepkisi karakteristiklerinin saf bir kapasitörden sapmasını eşleştirmek için kullanılır.
Wamburg Ögesi			Warburg empedansı, sonsuz uzunluktaki durgun tabakada meydana geldiği varsayılan difüzyon süreci sonucu oluşur.
RC-Ögesi			RC-ögesi kütle transferinden bağımsız olarak ideal arayüz elektrokimyasal prosesini simüle etmek için kullanılır.

ZARC Ögesi			ZARC ögesi kütle transferinden bağımsız olarak gerçekçi arayüz elektrokimyasal prosesini simüle etmek için kullanılır.
RL- Ögesi			RL ögesi, genellikle orta ve düşük frekanslarda oluşan endüktans döngüsü veya yarı arkın benzetiminde kullanılır.
Randles Devresi			Randles devresi, arayüz elektrokimyasal prosesini simüle etmek için kullanılan tipik bir modeldir.
Voigt Devresi			Voigt devresi, bir dizi arayüz elektrokimyasal prosesini seri olarak simüle edilmesinde kullanılır.

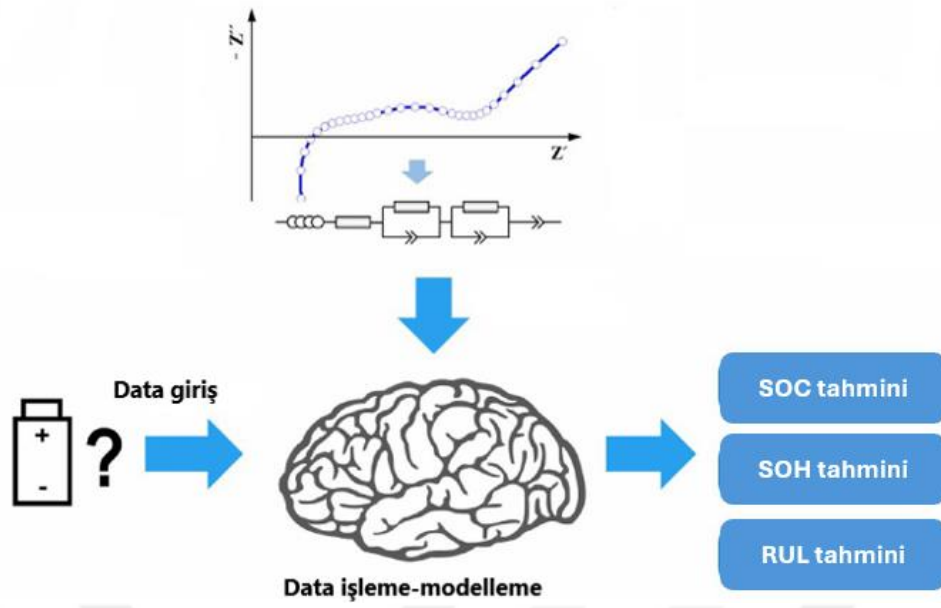
Direnç, kapasitans ve endüktans, direnç, kapasitör ve indüktör tarafından simüle edilebilen üç tür temel elektrik davranışdır. CPE, kapasitans dağılımı olarak da adlandırılan gerçekçi kapasitans sapmasını düzeltmek için geliştirilmiştir. Düzensiz potansiyel ve akım dağılımı, yüzey heterojenliği ve pürüzlülüğü ve elektrot gözenekliliği dahil olmak üzere bu olguya neden olan çeşitli nedenler tartışılmıştır. Nyquist grafiğindeki kapasitör şekli, orijinden 90° faz açısına sahip dikey bir ışın iken, CPE'nin şekli, orijinden 0 ila 90° arasında değişen faz açısına sahip bir ışındır. Warburg empedansı, difüzyon sürecinden kaynaklanan faradik empedansı simüle etmek için kullanılır [90]. Difüzyon işleminin karmaşıklığı nedeniyle, yarı sonsuz difüzyon, sonlu difüzyon, küresel difüzyon Warburg empedansı ve benzeri gibi çeşitli Warburg empedansı türleri geliştirilmiştir. Bu elektrik elemanlarına dayanarak, pratik elektrokimyasal sistemlere uyacak farklı ECM'ler oluşturulabilir.

Şekil 3.7'de gösterildiği gibi ticari LIB'lerin tipik bir Nyquist grafiği üç bölüme ayrılabilir: süper yüksek frekans bölgesindeki endüktif reaktans, yüksek ve orta frekans bölgelerinde kapasitif reaktans ve düşük frekans bölgesindeki difüzyon empedansı şeklindedir. İkinci dereceden Randles devresi genellikle bu Nyquist grafiğine uyacak şekilde kullanılır.



Şekil 3.7: LIB'lerin tipik Nyquist grafiği ve farklı frekans aralıklarındaki baskın süreçler [83].

Pillerde, EIS elektrot malzemelerinin kinetik ve taşıma özelliklerini ölçmek, bozunma ve kapasitif kayıp mekanizmalarını değerlendirmek için kullanılmıştır. Ayrıca, empedans spektrumlarının durum parametrelerinin tahmini için bir tahmin ve simülasyon aracı olarak kullanıldığı bilinmektedir. Yani şarj durumu (SOC), sağlık durumu (SOH), vb. tahmin yöntemlerinde kullanılmıştır. Li-iyonlar için SOC ve SOH tahminleri için üç ana adım vardır. 1) modelleme ve parametre hesaplaması, 2) SOC ve SOH özelliklerinin çıkarılması ve 3) SOC ve SOH tahminini elde etmek için bir bilgisayar temelli modelleme (Şekil 3.8) [91].



Şekil 3.8: EIS verinin işleme şematığı [92].

EIS'nin avantajları olduğu kadar dezavantajları da vardır. Bunlar şu şekildedir;

- Daha küçük uyarma sinyalleri daha iyi doğrusal yaklaşım sağlar ancak zayıf sinyal-gürültü (S/N) oranıyla sonuçlanır [93]. Başka bir deyişle, bir EIS ölçümünün kalitesi esasen ölçülen sinyalin kalitesi ile EIS ölçümünün kendi kalitesi arasındaki denge tarafından belirlenir. Özellikle bilinmeyen bir sistem için ölçümlerden önce “çalışma aralığını” önceden belirlemek genellikle zordur. Ayrıca, doğrusal olmayan özellikler sistemden sisteme büyük farklılıklar gösterebildiğinden, deneycilerin kötü sinyal-gürültü oranının neden olduğu verilerdeki bozulmaları, ölçüm sonrası sistemin doğrusal olmamasından kaynaklanılardan ayırt etmesi zordur.
- Doğrusal olmayan bilgilerin ihmal edilmesi, farklı süreçler için empedans spektrumları doğrusallaştırma altında çok benzer olabileceğinden ciddi belirsizliğe neden olabilir [94].
- Doğrusal süreçlerin maskeleye etkisi, normal EIS'de gerçek ilgi alanı olan doğrusal olmayan süreçler hakkında kesin bilgi edinilmesini engelleyebilir. Potansiyostatik bir ölçümdeki akım yanıtı iki kısma ayrılabilir:

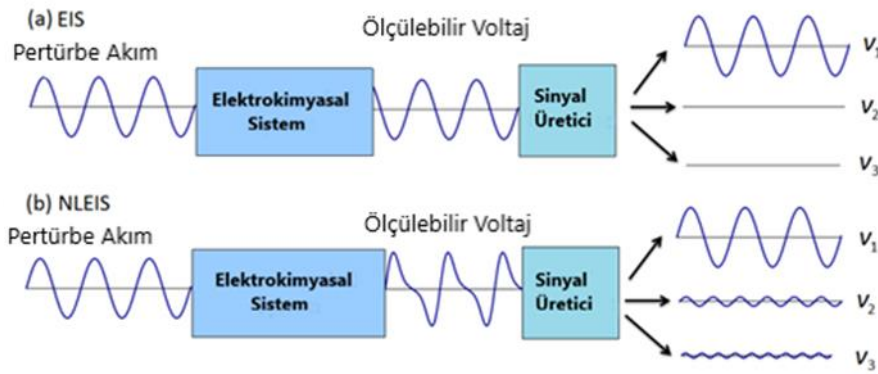
$$I = I_C + I_F$$

I_C , elektrot-elektrolit arayüzündeki çift katmanlı kapasitörden gelen şarj akımı ve I_F , yük transfer kinetiği ile ilgili Faradaik akımdır. Şarj akımı Faradaik akımı

bastırdığında, EIS verilerinden reaksiyon mekanizmaları hakkında yeterli bilgi elde etmek zordur [95].

3.3. Doğrusal Olmayan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal süreçleri araştırmak için yaygın olarak kullanılan çok yönlü bir tekniktir. Küçük genlikli pertürbasyonlar kullanır ve sistemin doğrusal tepkisiyle sınırlıdır. Elektrokimyasal sistemler doğası gereği doğrusal değildir ve doğrusal olmama büyük genlikli pertürbasyonlar uygulanarak temel ve daha yüksek harmoniklerdeki yanıt analiz edilerek araştırılabilir. Ortaya çıkan bu teknik, EIS'nin genişletilmiş bir versiyonu olarak düşünülebilir ve doğrusal olmayan EIS (NLEIS) olarak bilinir (Şekil 3.9) [96, 97].



Şekil 3.9: Doğrusal olmayan bir sistemin **a)** küçük ve **b)** orta akım pertürbasyonuna karşı voltaj tepkisini gösteren şematik [98].

Pratik sistemlerin çoğu doğası gereği doğrusal değildir. Başka bir deyişle, çoğu pratik sistemin yalnızca belirli koşullar altında doğrusal olarak ele alınabileceğini söylemek daha mantıklıdır, yani doğrusallık göreceli iken doğrusal olmama mutlaklıdır. Dinamik elektrokimyada en çok kullanılan denklem olan [99] Butler Volmer denklemi, bir yük transfer reaksiyonunun en basit senaryosunu tanımlar:

$$i = i_0 \left[e^{-a \frac{nF\eta}{RT}} - e^{(1-a) \frac{nF\eta}{RT}} \right] \quad (3.34)$$

Burada i_0 dengedeki değişim akımı, a transfer katsayısı, n reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ve η ise elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için denge (Nernst)

potansiyeline ek olarak uygulanması gereken aşırı potansiyeli ifade etmektedir. Denk. 3.34, kimyasal/elektrokimyasal reaksiyonların çoğunu yöneten genel bir kinetik mekanizma olan Arrhenius hız denkleminden türetildiği için yük transfer süreçlerini içeren birçok sisteme genel olarak uygulanabilmektedir:

$$\kappa = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.35)$$

burada κ , reaksiyon hızı, A çarpışma frekansını, E_a aktivasyon enerjisi tarafından belirlenen tepkime olasılığı ve T sıcaklıktır [100].

EIS ölçümlerini doğrusal olmayan bir sisteme uygulamak için, genlik, yönetici denklemin makul bir şekilde doğrusallaştırılabileceği kadar küçük olmalıdır, yani yüksek dereceli terimler Eşitlik 3.35'ün Taylor genişleme formunda göz ardı edilebilecek kadar küçük olmalıdır:

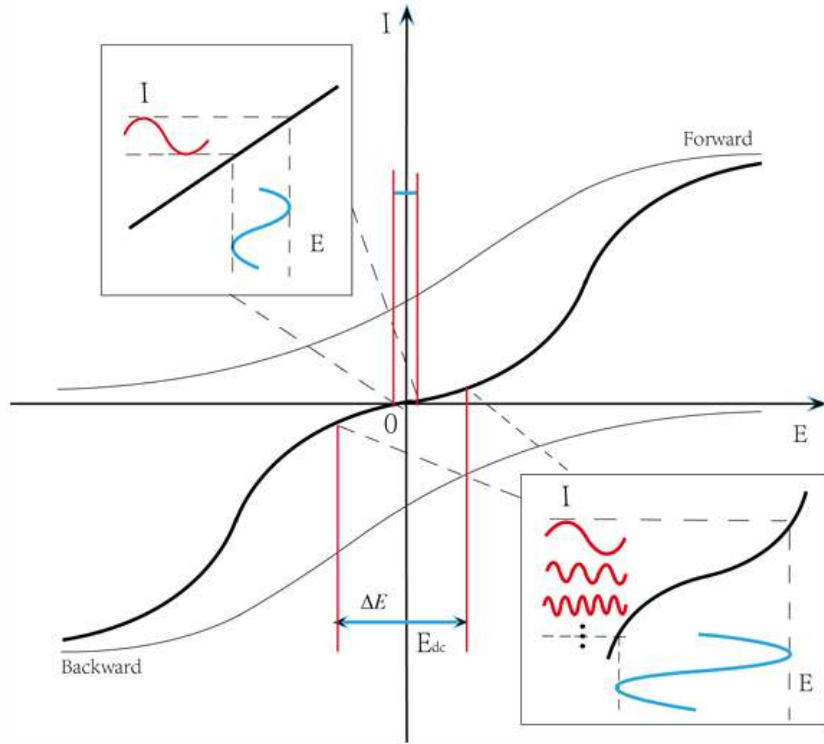
$$\kappa = A \left[1 - \frac{F\eta}{RT} + \frac{F^2\eta^2}{2R^2T^2} + \frac{F^3\eta^3}{6R^3T^3} + \dots \right] \quad (3.36)$$

Uyarma genliğinin kabul edilebilir aralığını göstermek için Denklem 3.34 ve Denklem 3.35'e dayalı hızlı bir tahmin yapılabilir. Tek elektron transfer reaksiyonu içeren heterojen bir sistemin potansiyostat modunda oda sıcaklığında ölçüldüğü varsayıldığında, yüksek dereceli terimleri etkili bir şekilde ortadan kaldırmak için $\frac{F\eta}{RT}$ 'nın 1'den küçük olması gerekir [99].

3.3.1. Doğrusal olmayanlığın kaynağı

Daha önce de belirtildiği gibi, çoğu pratik elektrokimyasal sistem belirli seviyelerde doğrusal olmama özelliği içerir. Butler-Volmer denklemi (3.34) tarafından tanımlanan yük aktarım reaksiyonunun en basit senaryosu, Şekil 3.10'da gösterilen akım-aşırı potansiyel (i - η) eğrisine yol açar. Normal bir EIS ölçümünde, sistemi araştırmak için küçük genlikli uyarma sinyalleri kullanılır, bu da i - η eğrisinin eğriliğini etkili bir şekilde ihmal edilebilir hale getirir (Şekil 3.10 sol üst çeyreği). i - η eğrisinin bir bölümü düz bir çizgi olarak ele alındığında, sistemden gelen yanıt sinyali saf sinüzoidaldir ve uyarımın tam frekansındadır. Bunun aksine, bir NLEIS ölçümünde, sisteme çok daha büyük genlikli bir uyarım uygulanır ve bu da yanıt tarafında önemli bir eğriliğe sahip i - η eğrisinin bir bölümünden yansıtılır; bu da temel yanıt sinyalinin üzerinde tam sayı çoklu frekanslarda harmonik sinyallerle sonuçlanır (Şekil 3.10'un sağ alt çeyreği). Doğrudan i - η eğrisinin eğriliğiyle ilgili olan

harmonik sinyaller, normal EIS tarafından göz ardı edilen ince doğrusal olmayan bilgiler vermektedir [101, 102].



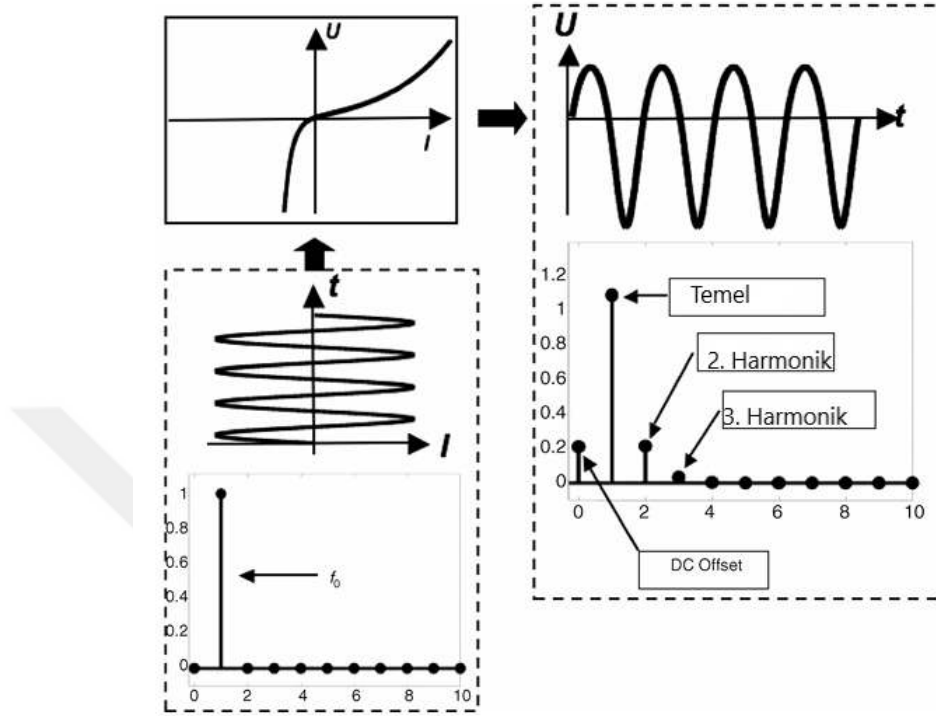
Şekil 3.10: Bir elektron transferi tersinir reaksiyonu için akım-denge potansiyeli karakteristik eğrisi [101].

3.3.2. Harmonik Analiz

Doğrusal bir sisteme tek frekanslı sinüzoidal bir pertürbasyon sinyali uygulandığında, tek frekanslı yanıt sinyali elde edilir ve bu yanıt sinyali pertürbasyon sinyali ile aynı frekansa sahiptir. Ancak, doğrusal olmayan bir sistem söz konusu olduğunda, tek frekanslı sinüzoidal bir pertürbasyon uygulandığında yanıt sinyali çok frekanslı bir sinyaldir: yanıt sinyali farklı frekanslardaki farklı sinüs dalgalarının bir süperpozisyonuna karşılık gelecektir [102]. Bu nedenle, elektrokimyasal empedans ölçümlerinde doğrusallık koşulu yerine getirilmezse, yanıt sinyalinde temel sinyalin üzerine bindirilmiş farklı frekanslarda sinüs dalgaları olacaktır ve bu frekans pertürbasyon sinyalinin frekansına karşılık gelir. Üst üste binen sinyallerin frekansları temel frekansın tamsayı katlarına karşılık gelir: doğrusal olmayan bir sistem yanıt sinyalinde temel olmayan harmonikler üretir (Şekil 3.11) [103].

Sistemin doğrusal olmayışından kaynaklanan harmonik üretim, mevcut çalışma için seçilen harmonik analize dayalı doğrusallık değerlendirme yöntemlerinin temelini oluşturur. Bu yöntemler, frekans alanındaki tepki sinyalinin analizine dayanır: Sistemin tepki

sinyalinin harmonik içeriğinin analizi, sistemin doğrusal olmayışını ölçmek için kullanılabilir [104].



Şekil 3.11: Sinüzoidal bir uyarma sinyalinde ve doğrusal olmayan bir transfer fonksiyonunda harmonik salınımların kökeni şematik olarak gösterimi [105].

3.3.3. Li-iyon pillerde doğrusal olmayan harmonik analizi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Lityum (Li) içeren farklı pil kimyalarının çeşitli formlarda ayrıntılı olarak karakterize edilmesinde uygulanabilirliğini göstermiştir. İnvaziv olmayan, tahribatsız ve yerinde yapısı, bileşenleri çok reaktif olduğundan ve kapalı hücreler dışında karakterize edilmesi zor olduğundan piller için önemlidir. Öte yandan, EIS verileri ölçüm cihazlarının doğrusallık ve durağanlık gereklilikleri nedeniyle engellenmektedir [106].

Pillerde doğrusal olmayan etkiler, pilin elektriksel davranışının giriş sinyaliyle (örneğin uygulanan akım veya voltaj) doğrusal bir orantı göstermediği durumları ifade eder. Bu etkiler, özellikle yüksek akımda, büyük sinyal genliklerinde veya belirli çalışma koşullarında belirgin hale gelir. Pillerde doğrusal olmayan etkiler şu şekildedir;

Elektrot ara yüzey etkileri: Elektrot ile elektrolit arasındaki yük transfer reaksiyonları genellikle doğrusal değildir. Örneğin, Butler-Volmer kinetiği akım ve voltaj arasında doğrusal olmayan bir ilişki tanımlar (Denklem 3.34). Bu durum, düşük frekansta ve yüksek genlikli sinyallerde daha belirgin hale gelir [107].

SEI (Katı Elektrolit Arayüzü) Tabakası: Lityum-iyon pillerde anot yüzeyinde oluşan SEI tabakası, zamanla değişir ve doğrusal olmayan bir empedans davranışı gösterir. SEI kalınlaştıkça, iyon geçişinde direnç değişir ve bu değişim sinyale doğrusal tepki vermez [108].

Kütle Taşınımı Etkileri: Konsantrasyon gradyanları (özellikle yüksek deşarj hızlarında) iyon taşınımını sınırlar. Bu durum, özellikle düşük frekanslı empedans ölçümlerinde, Warburg empedansının doğrusal olmayan versiyonları olarak gözlenebilir [109].

Yüksek Akımda Polarizasyon: Yüksek akım uygulandığında hem aktif malzemede hem de elektrolitte ciddi polarizasyon oluşur. Bu polarizasyon, voltajın akıma doğrusal olmayan bir şekilde artmasına neden olur [110].

Kapasitif ve Endüktif Davranışlar: Gerçek piller, ideal kapasitör veya direnç gibi davranmaz. Özellikle yüksek frekanslarda görülen endüktif davranışlar, pilin doğrusal olmayan bir sistem olduğunun göstergesidir [111].

Bu doğrusal olmayan etkiler, pilin EIS (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi) ile analizinde nonlinear EIS (NLEIS) ihtiyacını doğurur. Doğrusal modeller (Randles devresi gibi) bu etkileri açıklamakta yetersiz kalabilir. Bu etkileri anlamak, kalan ömrün tahmini, arızaların tespiti ve geliştirme süreçleri için kritik öneme sahiptir.

NLEIS nin avantajları;

- Doğrusal olmayan sistemlerin analizinde oldukça yararlı bir yöntemdir. Klasik EIS sadece doğrusal tepkileri ölçerken, NLEIS doğrusal olmayan dinamikleri ve harmonikleri tespit eder. Bu sayede elektrokimyasal sistemlerin karmaşık davranışları daha gerçekçi ve derinlemesine analiz edilir [94].
- Daha detaylı mekanizma incelemesi yapar. Doğrusal olmayan bileşenler, reaksiyon mekanizmalarındaki ince farklılıkları ortaya çıkarır. Pillerde, elektrot yüzeyi ve ara yüzeylerde gerçekleşen karmaşık kimyasal süreçleri daha iyi anlamayı sağlar [112].

- Erken bozulma ve hasar tespiti yapabilir. Harmonik sinyallerdeki değişiklikler, pil veya elektrokimyasal sistemde oluşan hasar ve bozulmanın erken belirtisi olabilir. Böylece, cihazın ömrü boyunca proaktif bakım ve iyileştirme yapılabilir [113].
- Geniş sinyal genliği kullanılmaktadır. NLEIS, klasik EIS'in küçük genlikli sinyal sınırlamasından kurtulur; büyük genlikli sinyallerle ölçüm yapılabilir. Bu, gerçek çalışma koşullarına daha yakın analiz yapılmasını sağlar.
- Gelişmiş modelleme imkânı sağlar. Doğrusal olmayan sistem davranışları Volterra veya Taylor serileri ile modellenenebilir. Bu da sistem dinamiklerinin daha hassas şekilde anlaşılmasını ve simülasyonunu mümkün kılar.
- Malzeme ve tasarımı iyileştirmelerinde kullanılabilir. Sistem davranışının detaylı analizi, pil malzemelerinin ve elektrot tasarımlarının optimize edilmesini sağlar. Daha verimli, dayanıklı ve güvenilir pillerin geliştirilmesine katkı sunar.
- Karmaşık sistemlerde uygulanabilir. Piller, yakıt hücreleri, sensörler gibi çeşitli elektrokimyasal sistemlerde uygulanabilir. Farklı sistemlerde doğrusal olmayan etkilerin kapsamlı incelenmesini sağlar.

3.3.4. NLEIS ile ilgili yapılan çalışmalar

Doğrusal olmayan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (NLEIS), korozyon sistemleri, yakıt hücresi mekanizmaları, kütle taşınımı kontrollü reaksiyonlar, kimyasal algılama uygulamaları ve lityum-iyon piller gibi birçok alanda başarıyla uygulanmıştır. Lvovich ve Smiechowski, doğrusal empedans yanıtlarında belirgin bir eğilim gözlenmemesine rağmen, ikinci harmonik NLEIS yanıtlarında ortaya çıkan monotonik eğilimler aracılığıyla endüstriyel yağlayıcılardaki bozulmayı karakterize edebilmiştir [114]. Wilson ve arkadaşları, katı oksit yakıt hücresi elektrotlarında gerçekleşen oksijen indirgeme reaksiyonunun hız sınırlayıcı mekanizmasını ayırt etmek amacıyla, doğrusal empedans yanıtlarında birbirinden ayırt edilemeyen fiziksel modelleri NLEIS kullanarak incelemiştir [94]. Xu ve Riley, deneysel olarak belirlenmesi genellikle zor olan transfer katsayılarının, iyi karakterize edilmiş ferri/ferrosiyonid redoks çifti üzerinde elde edilen ikinci harmonik yanıtlar kullanılarak hesaplanabileceğini göstermiştir [101]. Benzer şekilde, Heubner ve arkadaşları bu yaklaşımı lityum demir fosfat (LiFePO_4) elektrotlardaki transfer katsayılarını belirlemek için uygulamıştır [115]. Son yıllarda, lityum-iyon pillerde yüksek harmonik yanıtlar, doğrusal olmayan Faradik süreçlerin ve pil bozunma mekanizmalarının incelenmesi

amacıyla toplam harmonik bozulma (THD) analizi kullanılarak araştırılmıştır. Pil karakterizasyonunda ikinci harmonik NLEIS'in kullanımı ilk kez Murbach ve Schwartz tarafından gösterilmiştir [113,116]. Bunu takiben, Kirk ve arkadaşları sözde iki boyutlu (pseudo-two-dimensional, P2D) pil modelini deneysel EIS ve NLEIS ölçümleri ile karşılaştırarak doğrulamıştır [117]. Ji ve Schwartz ise NLEIS yaklaşımını kullanarak lityum-iyon pillerin karakterizasyonuna yönelik kapsamlı bir analiz sunmuştur [118,119].

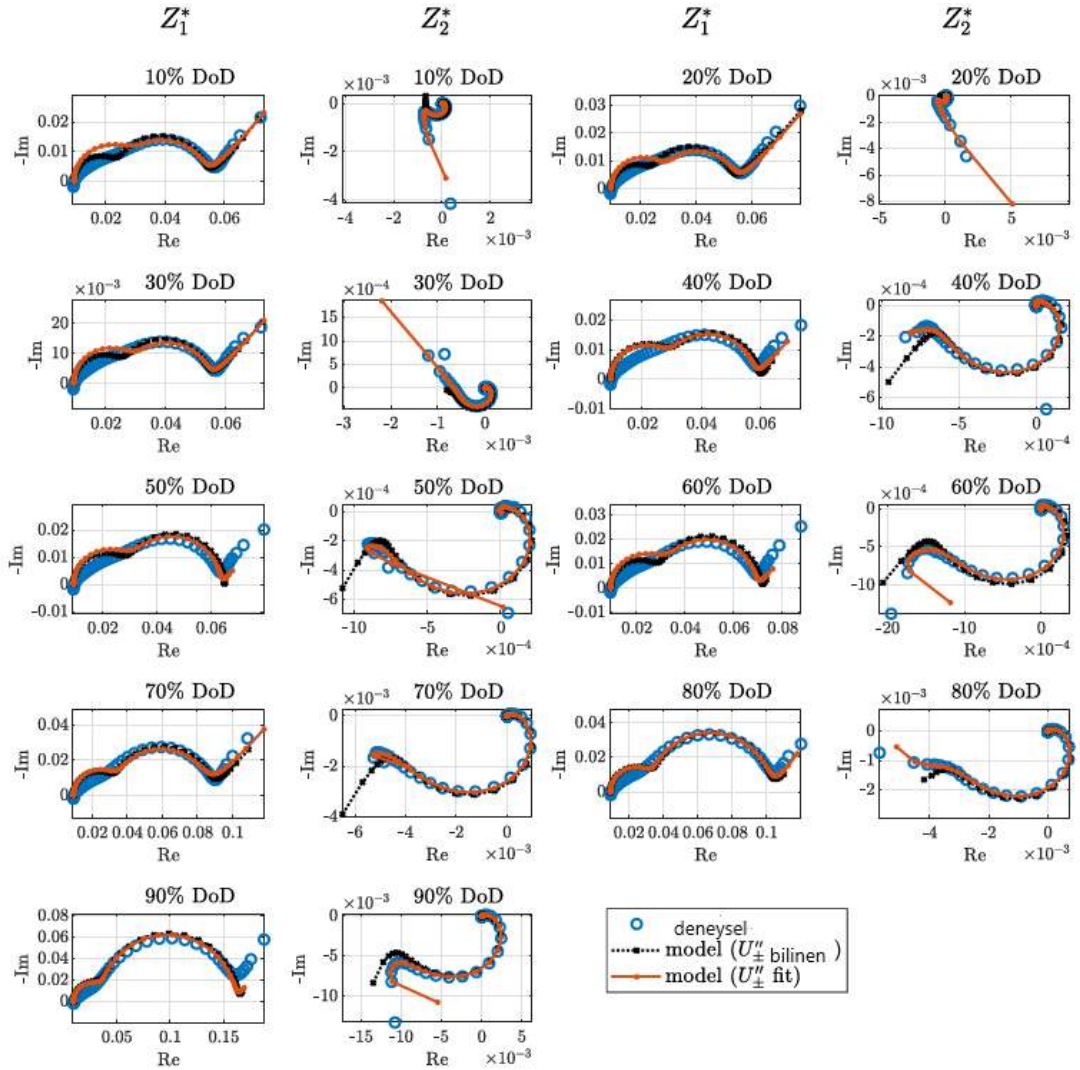
Murcab ve Schwartz'ın yaptığı çalışma;

Murcab ve Schwartz'ın NLEIS ile ilgili yaptığı çalışma iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda $\text{LiCoO}_2|\text{LiC}_6$ hücresinin temel (doğrusal) ve yüksek harmonik (doğrusal olmayan) tepkisini değerlendirmek için P2D modelinden faydalanılmıştır. Kinetik, kütle taşıma ve termodinamik parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada DFN tipi bir fiziksel model kullanarak ikinci ve üçüncü harmonikleri hesaplamıştır, ancak bu, model karmaşıklığı nedeniyle uzamsal sıradan diferansiye denklem (ODE) sisteminin sayısal çözümünü gerektirmiştir. Harmonik tepkiyi yönlendiren doğrusal olmayan etkileşimler, doğrusallaştırılmış modellerde bulunan dejenerasyonun bir kısmını kırmaktadır. Bu çalışma ikinci harmoniğin elektrotlardaki yük transfer reaksiyonlarının simetrisine duyarlı olduğunu, EIS'in ise duyarlı olmadığını göstermiştir. Düşük frekanslarda NLEIS, hücre termodinamiğinin EIS ile erişilemeyen yönlerini araştırır. Kısacası NLEIS, standart EIS ölçümlerine benzer karmaşıklıkta deneylerde değerlendirilebilecek fizikokimyasal parametrelerin sayısını artırma potansiyeline sahip olduğunu göstermişlerdir [116].

İkinci kısımda ise 1,5 Ah $\text{LiNMC}|\text{C}$ hücrelerini kullanarak lityum-iyon piller için ikinci harmonik NLEIS spektrumlarını incelenmiştir. NLEIS için matematiksel çerçevede, orta genlikli giriş modülasyonlarının doğrusal EIS çıkış sinyallerinde herhangi bir bozulma yokken ikinci harmonikte bununla ilgili bir çıktı üretebileceğini göstermiştir ve deneyler ile bunu doğrulamışlardır. Çeşitli şarj durumlarında (SOC) ve sağlık durumlarında (SOH) yapılan deneysel ölçümler, NLEIS ve EIS verilerini göstermek ve karşılaştırmak için kullanılmıştır. Düşük frekanslarda, ikinci harmonik NLEIS spektrumunun SOC'ye bağlı termodinamik ve difüzyon süreçlerine doğrusal EIS'den daha belirgin bir yanıt ürettiği gösterilmiştir. NLEIS ve EIS'i birleştirerek, erken hücre döngüsündeki (hücrelerin başlangıç kapasitesinin $<1\%$ 'ini kaybettiği) bozulmayı karakterize edebilmiştir. İkinci harmonik NLEIS'in yük aktarım simetrisindeki bozulmaya duyarlı olduğu, doğrusal EIS'in ise esas olarak yük aktarım hızlarındaki değişikliklere duyarlı olduğu gösterilmiştir [113].

Toby L. Kirk ve arkadaşlarının yaptığı çalışma:

Bu çalışmada, bir lityum-iyon pilin doğrusal olmayan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (NLEIS) tepkisi analiz edilmiştir ve ölçülen NLEIS verilerinden model parametreleri tahmin edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında tek parçacık modeli (SPM) kullanılarak bir modelleme yapılmıştır. Bu modele dayanarak orta derecede küçük bir uyarma genliği varsayılarak, ikinci harmonik tepkiye kadar empedanslar için sistematik olarak analitik formüller türetilmiştir ve her katkının modeldeki fiziksel süreçleri ve doğrusal olmayanlar açısından anlamlı bir şekilde yorumlanmıştır [117].



Şekil 3.12: Model empedanslarının $Z_1^{(1)*}$ (temel frekans) ve $Z_2^{(2)*}$ (ikinci harmonik) karşılık gelen deneysel verilere eşzamanlı uyumu. Her DOD'da (%10, %20, ..., %90) modelleme tahminleri ve deneysel veriler [117].

Bu çalışmanın deneysel aşamasında ise NMC(Nikel/Manganez/Kobalt oksit)/grafit (Kokam SLPB533459H4, 740 mAh) kese pilleri kullanılarak NLEIS analizi yapılmıştır. Doğrusal olmayan EIS ölçümleri %10 DoD ile %90 DoD, %10'luk adımlarla veriler alınmıştır. 1A sinüzoidal akım uygulanmış ve 0,1Hz ile 10 kHz arasındaki frekanslarda voltaj ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.12'de görüldüğü gibi farklı DOD'lardaki verilerini modelleme verileri ile oldukça uyumlu olduğu ve ayrıca DOD oranı arttıkça modelin daha da iyi uyduğu görülmüştür. Sonuç olarak model doğrulaması, parametrelendirilmiş model kullanılarak zamana alanı gerilim tepkisinin tahmin edilmesiyle de gösterilmiştir ve bunun ölçülen gerilim zaman serisi verileriyle mükemmel bir uyum içinde olduğu gösterilmiştir [115].

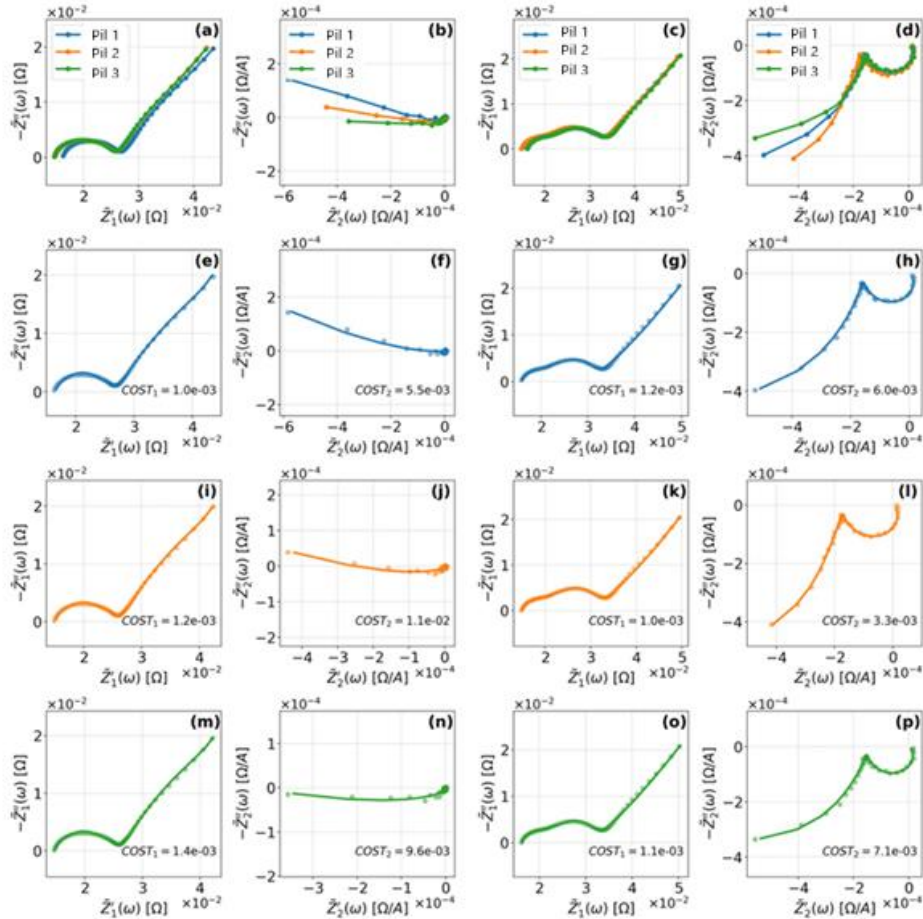
Ji ve Schwartz'ın yaptığı çalışma:

Ji ve Schwartz'ın yaptığı çalışma iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde doğrusal EIS ile 2-NLEIS için doğrusal olmayan Randles devreleri ve doğrusal olmayan tek parçacık modeli (SPM) ve basitleştirilmiş doğrusal olmayan gözenekli elektrot modellerinden faydalanarak dört farklı model oluşturulmuştur. 2. NLEIS'in uygulanması, anlamlı parametreler çıkarabilen basit modeller oluşturabilmek için Helmholtz çift katmanı, Butler-Volmer kinetiği ve katı hal sınırlı Fickian difüzyonu gibi denklemlerden faydalanarak düzlemsel elektrokimyasal arayüzler ve gözenekli elektrotlar için sistematik olarak basit fizik tabanlı modeller geliştirmişlerdir. İkinci harmonik empedans yanıtının yük transferi asimetrisi ve termodinamik üzerindeki sınırlayıcı durumları ve bağımlılıkları araştırılmıştır. İki elektrotlu ölçümlerde yarı hücre parametrelerini ayırmak için bir strateji olarak doğrusal EIS ve 2-NLEIS arasındaki tamamlayıcı paritenin kullanılmasının önemi araştırılmıştır. Ayrıca faradaik olmayan akım için doğrusal olmayan çift katmanlı sinyaller kısaca anlatılmıştır. Son olarak, analizin matematiksel temelini ve yapısını tanımlamanın kısa bir yolu olarak ikinci dereceden doğrusal olmayan devre elemanlarının mantıklı bir görsel temsilini tasvir etmeye çalışılarak, model tabanlı analiz, deneyler ve EIS ve 2nd-NLEIS'in fiziksel yorumlanması için gereken sezgi arasındaki boşluğu kapatmaya yardımcı olmuştur [118].

İkinci bölümde ise birinci kısımda elde edilen model ile deneysel verilerin ne kadar uyduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada NMC 532/LMO katodu ve grafit anodu içeren 1.5 Ah Li NMC|C Samsung (INR 18650–15 M) pilleri kullanılmıştır. EIS ölçümleri 3,16 mHz–10 kHz aralığında alınırken 2nd-NLEIS için 3,16 mHz–10 Hz frekans aralığında

değerlendirilmiştir. Birinci en iyi uyum sağlayan model ile deneysel veriler eşleştirilerek SOC durumları tahmin edilmiştir [119].

EIS ve 2. NLEIS sinyalleri zıt pariteye sahip olduğundan, tam hücre EIS modeli katot ve anot yarı hücrelerinin toplamına dayanırken, tam hücre 2. NLEIS modeli anot yarı hücresinin katottan çıkarılmasını gerektirdiği görülmüştür. Tam hücreli EIS modeli, EIS ölçümlerine düşük hatalı bir uyum sağlamıştır. Ancak EIS'nin en iyi uyum parametrelerinin 2.-NLEIS modeline aktarılmasında model-veri yakınsamasını sağlamada başarısız olmuştur. Buna karşılık, zıt parite EIS ve 2nd-NLEIS modellerinin karşılık gelen büyüklük-normalize deneysel verilere eşzamanlı olarak modellenmesi, tek başına EIS analizine göre daha düşük bir toplam hata uyumu, daha içsel olarak kendi içinde tutarlı parametreler ve parametrelerin ayrı elektrotlara daha iyi atanmasını sağlamıştır. Sonuçların, pillerin hafif yaşlanması (<%1 kapasite kaybı) katot yük aktarım direncinde önemli artışlara ve ilk kez %30 ve daha düşük şarj durumunda (SOC) katot yük aktarım simetrisinin bozulmasına neden olduğunu ölçüldüğü görülmüştür (Şekil 3.13). Tam hücre tahmini için model tabanlı analiz için yeni yollar tartışılması gerekmektedir [119].



Şekil 3.13: Üç farklı pil için EIS ve 2nd-NLEIS verilerine karşılık gelen en iyi uyumlu model sırasıyla (a) ve (b)'de %30 SOC kullanılmamış piller ve (c) ve (d)'de hafif yaşlandırılmış piller: (e), (f)'de 1. kullanılmamış pil; (g), (h)'de 1. yaşlandırılmış pil; (i), (j)'de 2. kullanılmamış pil, (k), (l)'de 2. yaşlandırılmış pil; (m), (o)'de 3. kullanılmamış pil, (o), (p)'de 3. yaşlandırılmış pil [119].

3.4. Tezin Amacı

Her bir SOC ve SOH tahmin yönteminin kendine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Pil sistemlerinde en çok tercih edilen SOH ve SOC tahmin yöntemi EIS yoluyla tahmin yöntemidir. EIS analizi pil sistemlerinde birçok kimyasal süreç hakkında bilgi sağlamaktadır. Fakat EIS doğrusal olmayan bilgilerin ihmal edilmesi, farklı süreçler için empedans spektrumları doğrusallaştırma altında çok benzer olabileceğinden ciddi belirsizliğe neden olabilmektedir. Doğrusal olmayanlıkların dahil edildiği analizler NLEIS analizleridir. NLEIS analizi pil kimyası hakkında daha detaylı bilgi vermektedir.

Bu tez çalışmasında farklı ticari pillerin farklı akımlarda EIS ve NLEIS ölçümleri analiz edilerek bu pillerin SOC ve SOH tahminleri yapılmaktadır. NLEIS ölçümü kullanarak daha doğru ve daha erken pilin ömrünün belirlenmesi hedeflenmektedir.

Bu çalışmada lityum-iyon pillerde şarj durumu (SOC) ve sağlık durum belirleme (SOH) doğruluğunu artırmak amacıyla lineer EIS ve non-lineer EIS (NLEIS) yöntemleri birlikte incelenmiştir. Farklı akımlarda (1 A, 2 A, 3 A) 1000 döngü boyunca yaşlandırılan üç farklı ticari pil (Aspilsan, Power-xtra ve LG) üzerinde birinci ve ikinci harmonik verilerinden yararlanarak SOC ve SOH modellemeleri yapılmıştır. Çalışmanın temel hedefi, yaşlanmanın EIS parametrelerine etkisini belirlemek, NLEIS'in doğruluk katkısını ortaya koymak ve farklı akım koşullarında pil performansını karşılaştırmaktır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında farklı ticari pillerin EIS (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi) hem de NLEIS (Doğrusal Olmayan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi) analizleri incelenmiştir. Kullanılan ticari piller; çalışma voltaj aralığı 2,5 – 4,2 V olan LG Chem marka INR18650MJI 3500 mAh güce sahip 18650 silindir pil, çalışma voltaj aralığı 2,5 – 4,2 V olan Aspilsan INR18650A28 model olan 2800 mAh güce sahip yerli 18650 silindir pil, çalışma voltaj aralığı 2,5 – 4,2 V olan Power-Xtra PX18650-24P model olan 2400 mAh güce sahip 18650 silindir pil şeklindedir. Kullanılan ticari pillerin katotları NMC (LiNiMnCoO_2) ve anotları ise grafit bazlı elektrotlardır.

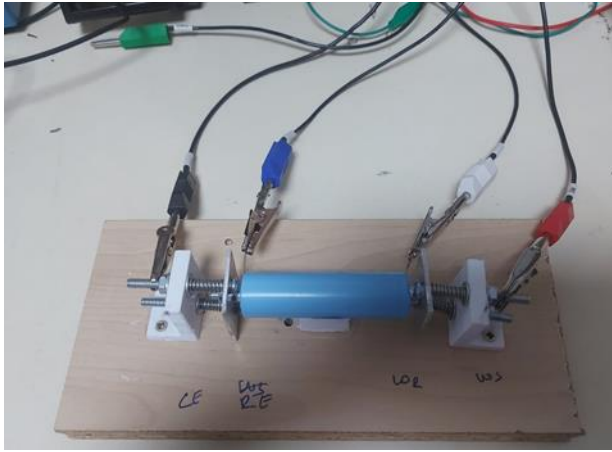
EIS ve NLEIS ölçümleri Şekil 4.1’de gösterilen Ivium marka pocketSTAT2 model cihazı kullanılmıştır. Yapılan deneysel ölçümler EIS için analizleri 10000 – 0,04 Hz aralığında 40 mA genlikte galvanostatik ölçüm yapılmıştır. NLEIS ise 100-0,04 Hz aralığında incelenmiştir. 0.04 Hz ile 10 kHz arasında, logaritmik olarak aralıklı ve her dekada 10 nokta olacak şekilde ölçüm alınmıştır.



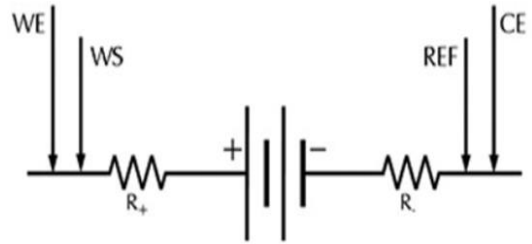
Şekil 4.1: EIS ve NLEIS ölçümleri için kullanılan Ivium marka pocketSTAT model cihaz.

18650 pillerinin iç dirençleri oldukça düşük olduklarından empedansı azaltmak için Şekil 4.2’de gösterilen dört kontaklı pil tutucu alet laboratuvar ortamında oluşturulmuştur.

a).



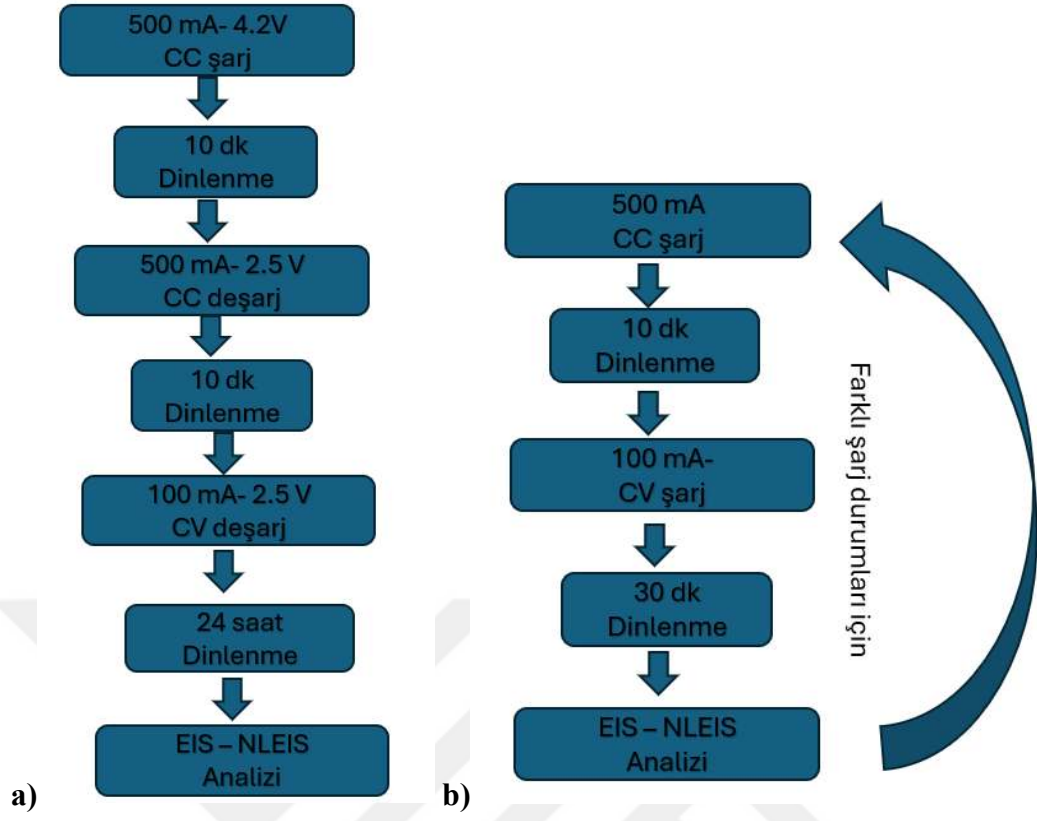
b).



Şekil 4.2: (a) Dört kontak yöntemi, (b) Devre şeması [120].

Tez kapasamındaki ölçümler Şekil 4.3'deki şablonda olduğu gibi uygulanmıştır. Şablonda belirtildiği gibi kullanılmamış piller farklı OCV (açık devre voltaj)'lerde olduğundan önce 4,2 V'a kadar 500 mA ile CC (sabit akım) şarj edilmiş, 10 dk dinlendirip ilk aşamada 2,5 V'a kadar 500 mA ile CC deşarj edilmiştir. 10 dk dinlendirildikten sonra 100 mA ile CV (sabit voltaj) deşarjı yapılmıştır. CV deşarjı yapılan pilin dengeye gelmesi için 24 saat dinlendirilmiştir. Dengeye gelen pil ilk OCV halindeyken EIS ve NLEIS ölçümleri alınmıştır. Daha sonra farklı şarj durumlarında (SOC) (OCV, 3,35 V, 3,5 V, 3,65 V, 3,82 V, 3,92 V, 4,05 V ve 4,2 V) istenilen potansiyel için 500 mA ile CC şarj işlemi daha sonra 100 mA ile CV şarj işlemi yapılmıştır. Her şarj durumundan sonra dengeye gelmesi için 30 dk dinlendirilip EIS ve NLEIS ölçümleri tekrarlanmıştır.

EIS ve NLEIS analizleri yapılan piller 4,2 V – 2,5 V aralığında 100 döngülük şarj-deşarj işlemi yapılmıştır. Şarj – deşarj işlemleri 1 A, 2 A ve 3 A'de yapılmıştır. Her 100 döngüden sonra aynı işlemler yapıp farklı şarj (OCV, 3,35 V, 3,5 V, 3,65 V, 3,82 V, 3,92 V, 4,05 V ve 4,2 V) durumları için EIS ve NLEIS analizleri yapılmıştır. Bu ölçümler 1000 döngüye kadar devam etmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.3: EIS ve NLEIS analiz şemasının (a) ilk aşaması, (b) ikinci aşaması.



Şekil 4.4: Şarj-deşarj ölçümlerinin yapıldığı cihaz.

Bir pilin ne kadar hızlı şarj- deşarj olduğunu belirten ortak bir ifade C-oranı (C -rate) kullanılmıştır. C-oranı pilin performansını, ömrünü ve güvenliğini doğrudan etkilemektedir. Kullanılan ticari pillerin C -oranı şu formülle hesaplanmıştır;

$$C - oranı = \frac{Uygulanan akım (A)}{Nominal Kapasite (Ah)} \quad (4.1)$$

C-oranı hesaplamak için kullanılan pillerin nominal kapasitelerinin bilinmesi gerekmektedir. Aspilsan marka 18650 pilin nominal kapasitesi 2800 mAh (2,8 Ah) olarak bilinmektedir. Denklem 4.1'e göre C-oranları hesaplanırsa 1 A- $\approx 0,36$ C, 2 A- $\approx 0,71$ C, 3 A- $\approx 1,07$ C'ye karşılık gelmektedir. LG marka 18650 pilin nominal kapasitesi 3500 mAh (3,5 Ah) olarak bilinmektedir. C -oranı hesaplandığında 1 A- $\approx 0,29$ C, 2 A- 0,57 C, 3 A- 0,86 C'ye karşılık gelmektedir. Power-xtra marka pilin nominal kapasitesi ise 2400 mAh (2.4 Ah) olarak bilinmektedir. C -oranı hesaplandığında ise 1 A- $\approx 0,42$ C, 2 A- $\approx 0,83$ C, 3 A- $\approx 1,25$ C'ye karşılık gelmektedir.

Tez kapsamında yapılan SOC modellemesi için üç ayrı pil için üç farklı akım kendi içinde ayrı ayrı modellenmiştir. SOC modellemesi için öncelikle parametreler normalize edilmiştir. Normalize etmenin amacı döngü sayısı arttıkça mutlak değerlerin değişmesi SOC modelini bozacağı için tüm parametreler kullanılmamış pilin (0. Döngü) değerlerine göre normalize edilmiştir. Her parametre için yüzde değişimi şu şekilde hesaplanmıştır:

$$dX(\%) = \frac{X - X_{fresh}}{X_{fresh}} \times 100$$

Bu adımlar bütün parametrelere uygulanmıştır. Normalize edilen parametreler tek katsayı yöntemi ile regresyon (global regresyon modeli) yapılmıştır. Bu model, tüm döngülerdeki tüm SOC durumlarını tek bir denklem altında birleştiren çoklu doğrusal regresyon yaklaşımıdır. Model;

$$SOC = a_0 + a_1 dR_s + a_2 dR_{ct} + a_3 dCdl + a_4 d\sigma + \dots$$

şeklindedir. Regresyon OriginPro 2018 yazılımının Multiple Linear Regression modülü ile gerçekleştirilmiştir.

SOH modeli için ise döngü boyunca parametre değişimlerine göre modellenmiştir. Bu amaçla parametrelerin normalize edilmiş biçimlerinden oluşan bir degradasyon indeksi tanımlanmıştır:

$$D = dR_s + dR_{ct} - dCdl + d(1/\sigma) + ..$$

SOH tahmini için kullanılan fonksiyon:

$$SOH_{model} = 100 * e^{-D/k}$$

Burada k parametresi deneysel olarak optimize edilmiş bir ölçeklendirme katsayısıdır. Bu katsayı çalışma akımına, pilin kimyasına yani kısacası SOH'daki değişimin hassasiyetine göre değiştirilmiştir.

Ortalama Mutlak Hata (MAE) ve kök ortalama kare hata (RMSE):

$$MAE = mean(|SOC - SOC_{tahmin}|)$$

$$RMSE = \sqrt{mean[(SOC - SOC_{tahmin})^2]}$$

şeklinde hesaplanmıştır. SOH modelleme içinde aynı işlemler yapılmıştır. MAE ortalama hata iken RMSE ise büyük hataların ağırlıklı ortalamasıdır.

4.1 NLEIS Ölçüm Sisteminin Matematiksel Temelleri

NLEIS tekniği (galvanostatik) sinüsoidal bir akımın $I(t; \omega, \hat{I}) = \hat{I}e^{i\omega t} + \hat{I}e^{-i\omega t} = Re\{2\hat{I}e^{i\omega t}\}$ test edilen bir cihaza uygulanmasını içerir, burada, faz seçimine göre $\hat{I}$ gerçekte ve pozitifdir. Gerçek gösterimi $I = 2\hat{I}\cos\omega t$ verir (gerçek genlik $2\hat{I}$ yerine $\hat{I}$ çalışmak daha uygundur). Ardından sistemin doğrusal olmayan gerilim tepkisi $V(t; \omega, \hat{I})$ ölçülür. Herhangi bir başlangıç geçici akımının bozunmasından sonra, V genel olarak giriş akımına uyan $P = 2\pi/\omega$ periyodu ile t 'de periyodik olacaktır ve dolayısıyla Fourier gösterimine sahip olacaktır.

$$V(t; \omega, \hat{I}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \hat{V}_n(\omega, \hat{I})e^{in\omega t}$$

$$\text{Burada } \hat{V}_{-n} = \overline{\hat{V}_n}, \quad (4.1)$$

üstel çizgi, karmaşık konjugasyonu gösterir. Giriş akımıyla eşleşen ω frekansındaki bileşene temel bileşen denir. Ancak, sistemdeki doğrusal olmayan özellikler nedeniyle, tüm yüksek harmonikler, yani $2\omega, 3\omega, \dots$ frekanslarındakilerde genellikle mevcuttur. Fourier katsayısı $\hat{V}_n(\omega, \hat{I})$, uyarma genliği $\hat{I}$ 'ye bağlıdır [112-113]. Böylece, her Fourier katsayısını $\hat{I} \ll 1$ küçük akım genliği için bir Taylor serisi açılımı olarak ifade ederiz ve genel olarak şu şekilde gösterilebilir,

$$\begin{aligned} \hat{V}_n(\omega, \hat{I}) &= \sum_{r=0}^{\infty} \hat{I}^{n+2r} Z_n^{(n+2r)}(\omega) \\ &= \hat{I}^n Z_n^{(n)} + \hat{I}^{n+2} Z_n^{(n+2)} + O^{(n+4)} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Burada $Z_n^{(n+2r)}(\omega), n, r = 0, 1, 2, \dots \hat{I}$ 'den bağımsızdır. Alt simge Fourier serisi açılımındaki frekans modunu veya harmoniği ifade eder ve üst simge $\hat{I}$ 'nin kuvvetleri cinsinden Taylor serisi açılımındaki indekstir. Yani üst simge (m), $\hat{I}$ 'nin katsayısını gösterir. O zaman $Z_0^{(0)}$ basitçe durağan (açık devre) voltajıdır, $Z_1^{(1)}$ olağan doğrusal empedans ve $n \gg 2$ veya $r \geq 1$ 'e sahip diğer tüm $Z_n^{(n+2r)}$ doğrusal olmayan empedanslardır.

Gerilimdeki belirli bir n harmoniği için, $\hat{I}_n Z_n^{(n)}$ öncü merteye tepkisi ve bu nedenle $Z_n^{(n)}$ bu harmonik için öncü merteye empedansıdır ve $\hat{V}_n$ aracılığıyla kolayca türetilir.

$$Z_n^{(n)}(\omega) = \lim_{\hat{I} \rightarrow 0} \frac{\hat{V}_n(\omega, \hat{I})}{\hat{I}^n} \quad (4.3)$$

Daha yüksek mertebeden empedanslar, $Z_n^{(n+2r)}, r \gg 1$ benzer şekilde elde edilebilir, ancak bunun için söz konusu harmoniğin tüm düşük mertebelerden terimleri $\hat{V}_n$ 'den çıkarılması gerekir.

Akım genliğindeki $\hat{I} \ll 1$ genişlemesi, her bir $Z_n^{(n+2r)}$ için sistematik bir şekilde sırayla çözülerek SPM üzerinde analitik olarak gerçekleştirilebilir. Biçimsel olarak, $c_{\pm}, \eta_{\pm}, j_{\pm}$ veya $V_{\pm}$ büyüklüklerinden herhangi birini içeren herhangi bir X değişkeni, denklem 4.1-4.2'ye özdeş bir seri açılımına sahiptir. Burada ele alacağımız en yüksek merteye olan $O(\hat{I}^2)$ 'ye kadar bunlar şu biçimi alır,

$$X(t; \omega, \hat{I}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \hat{X}_n(\omega, \hat{I}) e^{in\omega t}$$

$$\text{Burada } \hat{X}_{-n} = \hat{X}_n^*,$$

$\hat{X}_n$ 'in Fourier katsayısı, aşağıdaki gibi;

Sıfırıncı frekans (0);

$$\hat{X}_0 = \hat{X}_0^{(0)} + \hat{I}^2 \hat{X}_0^{(2)} + O(\hat{I}^4)$$

Temel frekans/ 1. harmonik (ω);

$$\hat{X}_1 = \hat{I} \hat{X}_1^{(1)} + O(\hat{I}^3),$$

2. harmonik (2ω);

$$\hat{X}_2 = \hat{I}^2 \hat{X}_2^{(2)} + O(\hat{I}^4)$$

Daha yüksek harmonikler ($n\omega$, $n \geq 3$); $O(\hat{I}^3)$ şeklindedir [117].

Bu tez çalışmada kullanılan NLEIS verileri, IviumStat cihazı ve IviumSoft yazılımı aracılığıyla elde edilmiştir. Ölçüm sırasında sistem, sinüzoidal uyarım sonrası oluşan gerilim cevabını Fourier analizine tabi tutarak 1., 2. ve 3. harmonik bileşenlerini otomatik olarak ayırtmaktadır. Bu işlemde sinyal ayırıştırma için sayısal lock-in tekniğine benzer algoritmalar kullanılmaktadır.



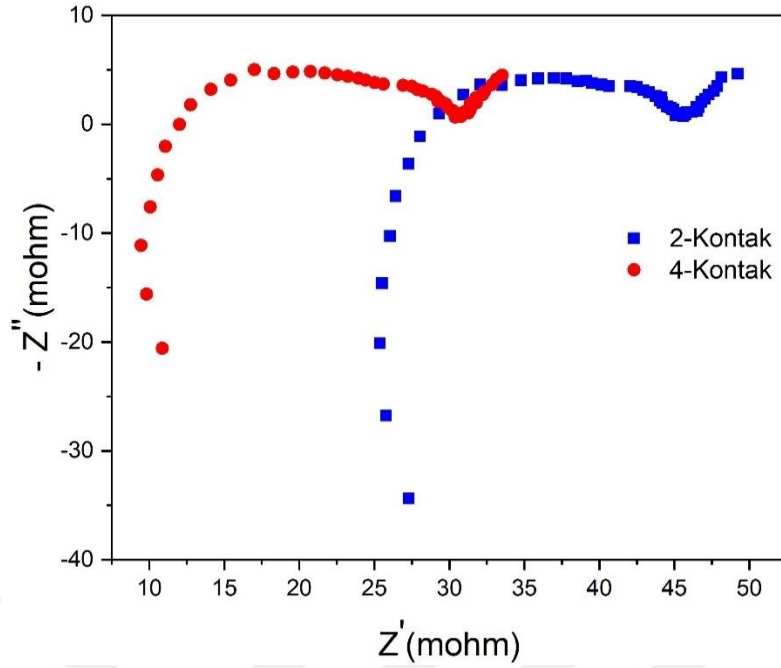
5. ANALİZ SONUÇLARI

Tez kapsamında Aspilsan, LG ve Power-xtra marka 18650 silindir üç ayrı ticari pil kullanılmıştır. Bu pillerin EIS (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi) ve NLEIS (Doğrusal Olmayan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi) ölçümleri alınarak SOC ve SOH modellemesi yapılmıştır.

5.1. Ön Çalışmalar ve Sistem Doğrulama

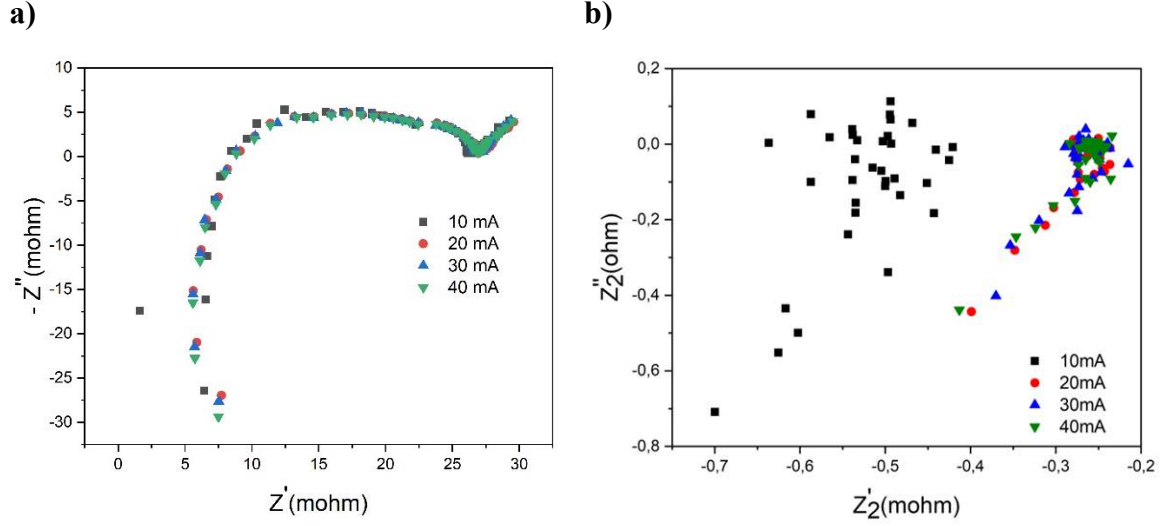
EIS, akım (G-EIS) veya voltaj (P-EIS) uyarısı altında frekans alanındaki tepkinin ölçülmesine dayanan doğrusal bir elektrokimyasal karakterizasyon yöntemidir. G-EIS, lityum-iyon piller için genellikle daha uygundur. Bunun nedeni, bu hücrelerin düşük empedans sergilemesi ve daha büyük akım pertürbasyonlarının kolayca kontrol edilmesi sayesinde küçük voltaj tepkilerinin daha hassas ölçülebilmesidir. Ayrıca bu tez çalışmasında farklı şarj durumlarında çalışıldığından dolayı G-EIS ölçüm sırasında şarj durumunun sabit kalmasını sağlarken, P-EIS yönteminde bu şarj durumları sabit kalmaya bilir [121].

NLEIS analizi oldukça hassas bir yöntemdir. 18650 silindirik pillerin iç dirençleri oldukça düşük olduğundan, normal EIS analizlerinde kullanılan iki kontak yöntemi yerine dört kontak yöntemi tercih edilmiştir. Aynı pil üzerinde yapılan iki kontak ve dört kontak EIS ölçüm sonuçları Şekil 5.1’de sunulmuştur. Görüldüğü üzere, dört kontak yönteminde ölçülen empedans değerleri belirgin şekilde daha düşüktür. Bu nedenle tüm ölçümler dört kontak yöntemine göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1: İki ve dört kontak yöntemi ile ölçülen empedans değerleri.

Bir başka önemli ve hassas nokta da NLEIS analizi için sistemin genliğinin belirlenmesidir. Bunun için farklı DC akıma ek olarak farklı AC akımlar (10, 20, 30, ve 40 mA) verilmiştir. Farklı akımlarda incelenen birinci ve ikinci harmoniklerin Nyquist grafikleri Şekil 5.2’de verilmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü üzere 40 mA akımda alınan sonuçların hem birinci harmonikte hem de ikinci harmonikte daha uygun olduğu görülmüş ve NLEIS analizi için AC akımı 40 mA olarak belirlenmiştir. Ayrıca birinci harmoniğin Nyquist grafiği gürültüsüz çıkarken ikinci harmoniğin Nyquist grafikleri gürültülü çıkmıştır. Bu da ölçüm alınan cihazın hassasiyetinin yetersiz olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı ikinci harmoniklerin Bode grafiği incelenmiştir.



Şekil 5.2: Farklı genliklerde ölçümleri alınan (a) birinci harmonik, (b) ikinci harmonik grafikleri.

Yapılan tez çalışmasında EIS analizleri 10000- 0,04 Hz aralığında yapılırken NLEIS analizinde ise 100-0,04 Hz aralığında incelenmiştir. NLEIS analizinin düşük frekans bölgesine odaklanmasının temel nedeni, doğrusal olmayan elektrokimyasal tepkilerin düşük frekanslarda daha belirgin hale gelmesidir. Tablo 5.1’de sunulan sonuçlar da bu durumu doğrulamaktadır. Bu davranışın temelinde, elektrokimyasal süreçlerin karakteristik zaman ölçekleri ile doğrusal olmayan etkilerin frekansa bağlı yapısı yer almaktadır. [122].

Tablo 5.1: Farklı frekans aralıklarında nonlineerlik oranları.

Frekans Aralığı (Hz)	Nonlineerlik oranı (%)
10000-0.04	2.274
100 – 10	7,922
10-1	9.91
1-0.1	10.271
0.1-0.04	9.99
100-0.04	9.234

NLEIS çalışma sistemi oturtulduktan sonra üç ayrı pilin için SOC ve SOH tahmini için EIS ve NLEIS analizleri farklı şarj durumları için incelenmiştir. Çalışma voltaj aralığı 2,5 – 4,2 V olan üç pilde ayrı ayrı OCV, 3,35 V, 3,5 V, 3,65 V, 3,82 V, 3,92 V, 4,02 V ve

4,2 V şarj durumlarında analiz edilmiştir. Bu şarj durumları üç pil için yaklaşık olarak %0, %5, %10, %30, %50, %60, %80 ve %100 şarj durumlarına denk gelmektedir.

5.2. SOC Tahmini

Batarya sistemlerinin güvenilirliği ve performansı, doğru bir SOC (State of Charge) ve SOH (State of Health) parametrelerinin izlenmesine bağlıdır. Özellikle SOC tahmini, pilin anlık enerji durumunu temsil ettiği için enerji yönetim sistemlerinin temel parametrelerinden birisidir [123]. SOC'un doğru tahmini bataryanın ömrünün uzatılması ve güvenliği için oldukça önemlidir.

SOC ve SOH modelleme için kullanılan parametreler R_s , R_{ct} , C_{dl} , σ ve ek olarak R_{sei} , C_{sei} parametreleri hesaplanmıştır. Burada R_s , hücrenin elektrolit direncidir ve EIS Nyquist'te yüksek frekansta görülen ilk kesişimdir. R_{ct} , yük transfer direnci yani elektrot yüzeyinde gerçekleşen faradaik reaksiyonların kinetik engelini temsil eder. Genellikle yarım daire şeklindeki Nyquist grafiğinin çapı şeklindedir. C_{dl} (çift katmanlı kapasitans), elektrot–elektrolit arayüzündeki elektrik çift katmanının kapasitif davranışını temsil eder.

$$C_{dl} = \frac{1}{2 * \pi * R_{ct} * f_p}$$

şeklindedir. Burada f_p yarım dairenin tepe noktasının frekansıdır. σ (Warburg katsayısı) yarı sonsuz doğrusal difüzyona ait Warburg empedansının katsayısıdır. Düşük frekans bölgesinde 45° eğim olarak görülür. Elektrot içindeki lityum iyon difüzyonunun ne kadar hızlı gerçekleştiğini gösterir. Difüzyon katsayısı Warburg katsayısına bağlı değişir.

Difüzyon katsayısı;

$$D = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2}$$

şeklindedir. Burada R gaz sabiti, T sıcaklık, A elektrotun aktif yüzey alanı, n elektrot sayısı, F Faraday sabiti, C elektrot içindeki lityum konsantrasyonu ve σ Warburg katsayısıdır.

Ek olarak ikinci yarım dairelerde işleme alınmıştır. Pilin yaşlanmasıyla ortaya çıkan ikinci yarım daire SEI tabakasından kaynaklanmaktadır.

İkinci harmonik (NLEIS) analiz sonuçlarının modellenmesi birinci harmoniğin SOC modellemesinde kullanılan yöntem kullanılmıştır. İkinci harmonik için kullanılan parametreler;

Z_{max} ; ikinci harmonik empedansının maksimum değeri,

f_{max} ; maksimum ikinci harmonik değerinin görüldüğü frekans,

Eğim; Orta frekans bölgesi eğimi,

Knee-f; düşük frekans bölgesindeki kırılma frekansı,

ve nonlineerlik oranı kullanılmıştır. NLEIS SOC modellemesinde birinci harmonikte kullanılan yöntem ile hesaplanmıştır. Z_{max} , elektrot yüzeyindeki doğrusal olmayan elektrokimyasal süreçlerin şiddetini göstermektedir. f_{max} ($f|Z_{max}|$) sistemdeki doğrusal olmayan süreçlerin baskın olduğu zaman sabitini temsil etmektedir. Orta frekans bölgesinin eğimi, $10\log|Z_2| - \log(f)$ grafiğinin orta frekans bölgesindeki doğrusal eğimidir. Kırılma frekansı (knee frequency), orta frekanstaki pozitif eğim ile düşük frekanstaki negatif eğimin kesiştiği frekanstır ve pildeki doğrusal olmayan kinetik- difüzyon geçiş bölgesinin yerini gösterir. Nonlineerlik oranı ise pildeki toplam doğrusal olmayan elektrokimyasal davranışın düzeyini temsil eder.

5.2.1. Aspilsan marka pil için yapılan çalışmalar

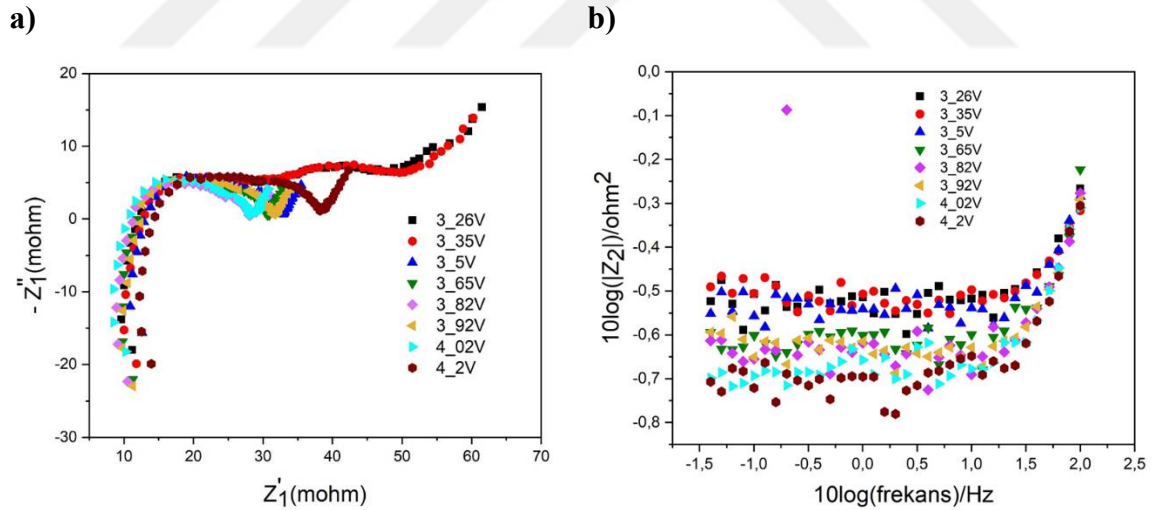
Bu tez çalışmasında ilk üzerinde çalışılan pil yerli malı Aspilsan marka pil olmuştur. Bu pillerin 1 A, 2 A ve 3 A akımlarda 1000 döngü yaşlandırılarak her 100 döngüden sonra farklı SOC'larda EIS ve NLEIS ölçümleri incelenmiştir. 1 A, 2 A ve 3 A akımda yaşlandırılan pillerin ölçümleri sırasıyla incelenmiştir.

5.2.1.1. 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

1 A akımda yaşlandırılan pillerin farklı şarj durumlarında nasıl değiştiğini incelemek için öncelikle kullanılmamış pilin farklı şarj durumlarında EIS ve NLEIS ölçümleri analiz edilmiştir. Bunlar sırasıyla Şekil 5.3 (a)'da birinci harmoniğin Nyquist grafiği, Şekil 5.3 (b)'de ise ikinci harmoniğin Bode grafiği verilmiştir. Kullanılmamış pilin birinci harmonik Nyquist grafiğinden elde edilen parametrelere Tablo 5.2'de verilmiştir. Birinci harmoniğin Nyquist grafiği incelendiğinde OCV ve 3,35 V şarj durumunda iken iki yarım daire oluşurken diğer şarj durumlarında tek yarım daire oluşmuştur. OCV (%0 SOC) durumunda Nyquist diyagramında ikinci bir yarım dairenin ortaya çıkması, elektrot-elektrolit arayüzünde gerçekleşen ek bir elektrokimyasal sürecin varlığına işaret etmektedir. Bu davranış, özellikle karbon anot bazlı lityum-iyon pillerde, düşük şarj durumlarında belirginleşen SEI tabakası kaynaklı yük aktarım ve iyon taşınım süreçlerinin oluşturduğu ilave bir zaman sabiti ile ilişkilendirilmektedir. Literatürde bu durum, düşük SOC

koşullarında anot kinetiğinin yavaşlaması ve SEI etkilerinin baskın hâle gelmesi şeklinde açıklanmaktadır [124-125]. R_s parametresi SOC'a bağlı olarak değişmekle birlikte, orta şarj durumlarında OCV (%0 SOC) ve 4,2 V şarj durumuna kıyasla daha düşük değerler almaktadır. Yük transfer direnci (R_{ct}) ise OCV durumunda daha yüksek olup, şarj durumu arttıkça azalma eğilimi göstermektedir. Cdl elektrot yüzeyindeki Li-iyon yoğunluğuyla ilişkilidir. OCV ve 4,2 V şarj durumunda iken Cdl'nin daha yüksek orta şarj durumlarında daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da %50'ye yakın şarj durumlarında iyonların elektrot yüzeylerinde dengeli dağıldığını göstermektedir [126]. Warburg katsayısı ise OCV ve 4,2 V şarj durumunda yüksek iken diğer şarj durumlarında daha düşüktür. OCV yani sıfır şarj durumunda grafit boş olduğundan difüzyon yavaş ve 4,2 V'da ise grafit doymun olduğundan dolayı tabakalar arası difüzyon sıkışır ve azalır [127]. En düşük Warburg katsayısı orta şarj durumlarında gözlenmiştir. Dolayısıyla difüzyon orta SOC durumlarında daha yüksektir.

İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise şarj durumu arttıkça lineerlik azalmıştır. Şarj durumu arttıkça $|Z_2|$ 'nin azalması çift katmanlı kapasitansı ve yük transfer doğrusal olmamasından kaynaklanmaktadır [128]. İkinci harmonik grafiğini modelleme yapmadan yorumlamak oldukça zordur.



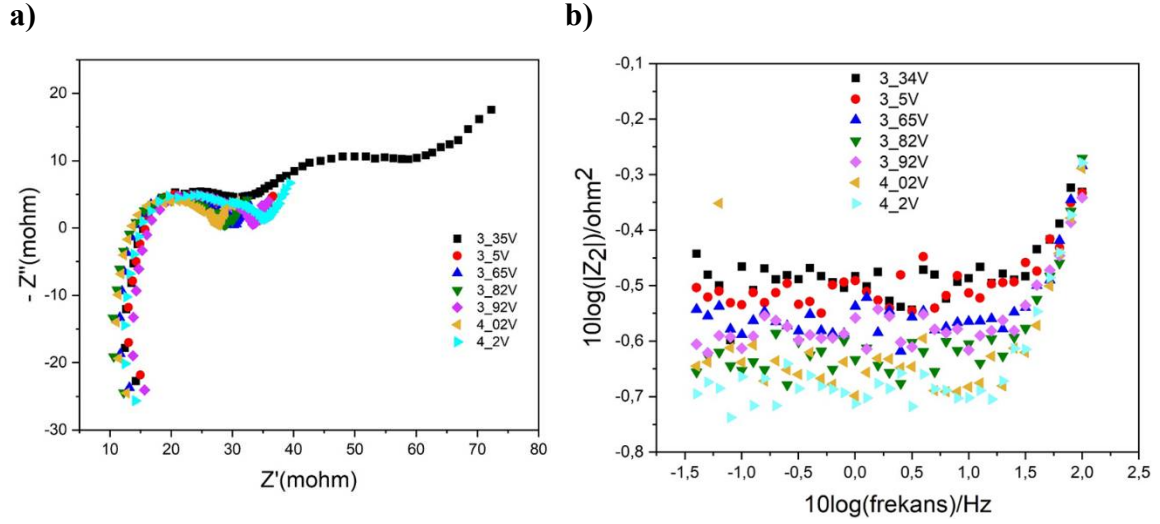
Şekil 5.3: Kullanılmamış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.2: Kullanılmamış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (ohm)	Cdl'	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,2 V	12,53	19,76	$2 \cdot 10^{-2}$	22,39	4,47	$9,59 \cdot 10^{-3}$

3,35 V	13	17,55	$2,27*10^{-2}$	16,22	3,09	$7,35*10^{-3}$
3,5 V	16,29	21,2	$1,5*10^{-2}$	-	-	$3,42*10^{-3}$
3,65 V	13,45	19,34	$1,6*10^{-2}$	-	-	$3,026*10^{-3}$
3,82 V	9,62	17,92	$1,78*10^{-2}$	-	-	$3,24*10^{-3}$
3,92 V	10,71	15,81	$2*10^{-2}$	-	-	$2,69*10^{-3}$
4,02 V	11,6	18,32	$1,73*10^{-2}$	-	-	$2,91*10^{-3}$
4,2 V	11,69	15,94	$2*10^{-2}$	-	-	$4,13*10^{-3}$

1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış pilin birinci ve ikinci harmonik grafiği Şekil 5.4'te ve EIS parametreleri ise Tablo 5.3'de verilmiştir. Kullanılmamış pil ölçüm sonuçları ile hemen hemen aynı şekilde olsa da 100 döngüden sonra OCV değeri artmıştır. Kullanılmamış pillde OCV değeri 3,26 V iken 100 döngüden sonra OCV değeri 3,35 V olmuştur. OCV'nin 100 döngüden sonra bir anda bu kadar artmasının nedeni SEI tabakasının oluşmasından ve buna bağlı Li kaybından kaynaklanmaktadır [129]. 1 A akımda 100 döngü yaşlandırılan pilin farklı SOC durumlarındaki EIS parametrelerindeki değişimler kullanılmamış pildeki değişimlerle hemen hemen aynıdır. Rs parametresi SOC göre çok duyarlı olmasa da en yüksek Rs değeri 4,2 V'da görülmüştür. 4,2 V şarj durumunda Rs'nin artmasının temel nedeni, anotun aşırı lityumlanması sonucunda elektron ve iyon hareketliliğinin azalması ve SEI/CEI tabakalarının daha dirençli hâle gelmesidir. Ayrıca tam şarjda elektrot hacminin büyümesi ve elektrolitte iyon taşınımının yavaşlaması Rs değerinin yükselmesine katkı sağlamaktadır [130]. Warburg katsayısının OCV ve 4,2 V şarj durumunda oldukça yüksek olduğu ve diğer şarj durumlarında daha düşük olduğu görülmüştür. Aynı şekilde en yüksek empedans OCV durumunda iken şarj durumu arttıkça empedans düşmüştür ve tam şarj durumunda empedans diğer şarj durumlarına göre daha fazladır. OCV'de en yüksek empedansın olmasının nedeni grafit tabakaları arasında Li iyonu azaldığı için iyon difüzyon yolları zorlaşır ve iyonların “giriş-çıkışı” daha yavaş hale gelir [131]. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise kullanılmamış pilin grafiği ile aynı şekilde şarj durumu azaldıkça lineerlik artmıştır. Bir başka göze çarpan özellik ise şarj durumu arttıkça saçılmaların artması olmuştur. Bunun nedeni şarj durumu arttıkça elektrot yüzeyinde yüksek aşırı gerilimler ve doyma etkilerinin ortaya çıkmasıdır. Bu durum, sinyalin Fourier bileşenlerinde dalgalanmalarının artmasına yol açmasından kaynaklanmaktadır [132].



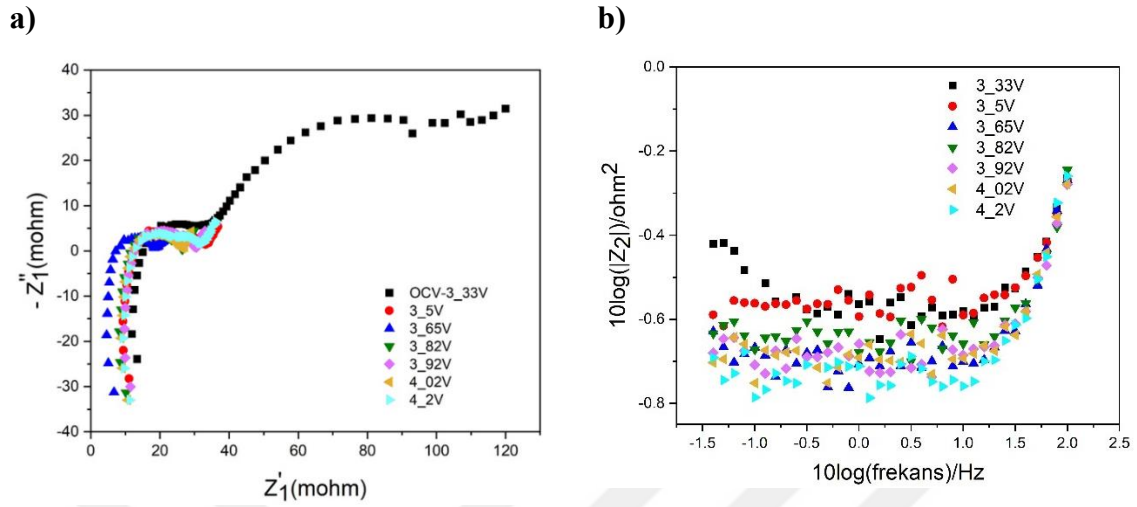
Şekil 5.4: 1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.3: 1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,34 V	14,22	17,44	$1,81 \cdot 10^{-2}$	27,08	2,94	$8,16 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	14,97	18,45	$1,37 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,73 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	13,17	17,07	$1,85 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,91 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	12,25	16,47	$1,53 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,168 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	15,66	17,56	$1,44 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,93 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	12,72	13,96	$2,27 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,08 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	14,18	21,39	$1,87 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,72 \cdot 10^{-3}$

1 A akımda 300 döngüde yaşlandırılan Aspilsan marka pilin EIS ve NLEIS grafiği Şekil 5.5'te ve EIS parametreleri Tablo 5.4'te verilmiştir. Birinci harmoniğin parametreleri incelendiğinde Kullanılmamış ve 100 döngü yaşlandırılmış pil ile parametre değişimlerinin aynı olduğu görülmüştür. Rs ve Rct parametrelerinin OCV ve 4,2 V şarj durumlarında daha yüksek orta şarj durumlarında daha düşük olduğu görülmüştür. Cdl parametresi de ve Warburg katsayısı aynı şekilde orta şarj durumlarında daha düşük iken OCV ve 4,2 V şarj

durumlarında daha yüksektir. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise nonlineerlik en fazla OCV’de görülmüştür. Şarj durumu arttıkça lineerlik azalmıştır.



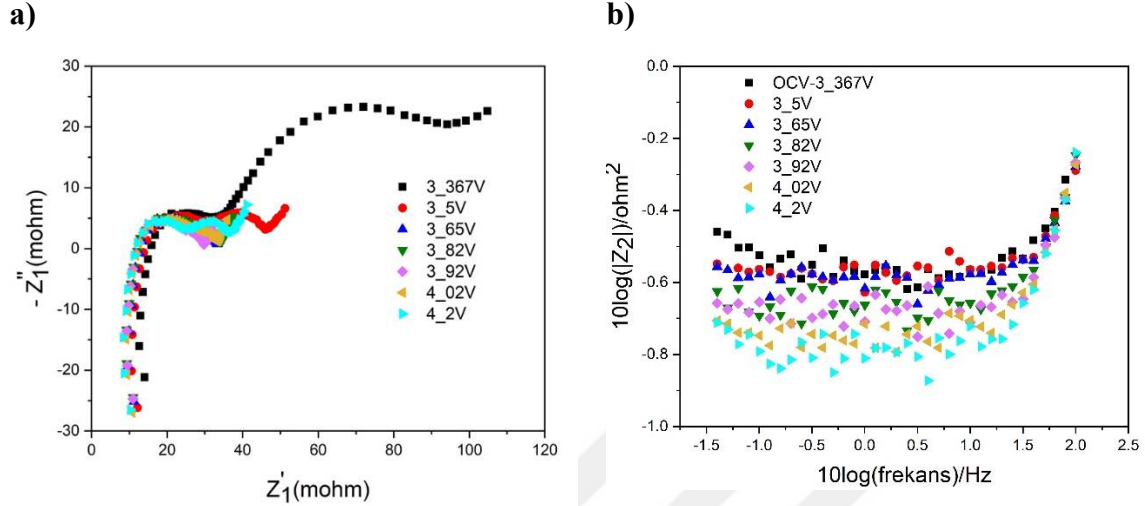
Şekil 5.5: 1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.4: 1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,33 V	13,38	20,02	$2,51 \cdot 10^{-2}$	68,82	0,36	$4,907 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	11,09	22,05	$1,44 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,535 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	6,694	21,696	$1,46 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,62 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	10,19	16,03	$1,98 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,11 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	11,46	18,98	$2,10 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,11 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	10,65	13,77	$2,30 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,196 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	11,26	20,66	$1,93 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,454 \cdot 10^{-3}$

Şekil 5.6’da 500 döngüde yaşlandırılmış pilin birinci harmonik ve ikinci harmonik grafiği verilmiştir. Tablo 5.5’te ise birinci harmoniğin SOC’a göre EIS parametreleri verilmiştir. EIS parametre değişimleri bir önceki döngülerdeki sonuçlarla aynı olsa da 4,2 V şarj durumunda ikinci yarım daire oluşmuştur. İkinci yarım dairenin oluşması kalınlaşan SEI tabakasından kaynaklanmaktadır [133]. Dolayısı ile pilin yaşlanmaya başladığının bir göstergesidir. EIS parametrelerindeki değişimler genel olarak beklenen eğilimlerle uyumlu olmakla birlikte, bazı şarj durumlarında bu eğilimlerden sapmalar gözlenmiştir. Bu

sapmaların, başta sıcaklık olmak üzere ölçüm koşullarındaki dış etkenlerin tam olarak sabit tutulamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise şarj durumu arttıkça lineerlik artmıştır.



Şekil 5.6: 1A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

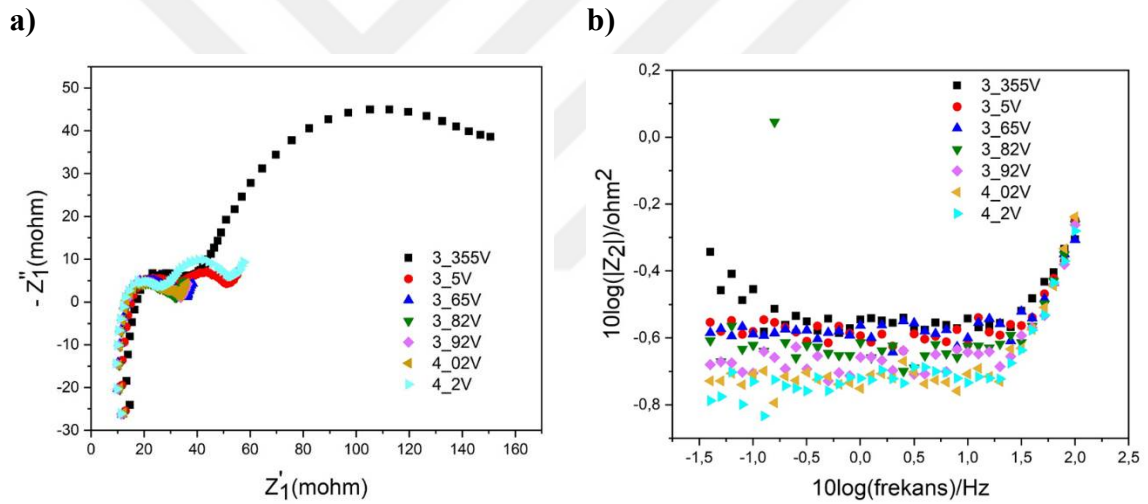
Tablo 5.5: 1 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,367 V	14,03	17,21	$1,84 \cdot 10^{-2}$	62,94	3,17	$4,3 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	12,19	18,72	$1,69 \cdot 10^{-2}$	15,07	2,68	$3,408 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	11,26	21,99	$1,15 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,083 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	11,01	23,1	$1,096 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,55 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	11	18,74	$1,34 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,21 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	10,78	22,59	$1,40 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,125 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	10,24	16,18	$1,56 \cdot 10^{-2}$	10,31	3,92	$4,016 \cdot 10^{-3}$

1 A akımda 700 döngü yaşlandırılan Aspilsan pilin birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.7’de verilmiştir. Birinci harmoniğin EIS parametreleri ise Tablo 5.6’da verilmiştir. İkinci yarım dairenin görüldüğü şarj durumları giderek artmaktadır. 3,82 V ve 3,92 V şarj durumu hariç bütün şarj durumlarında ikinci yarım daire görülmektedir. Orta SOC bölgesinde SEI tabakası görece stabil ve düşük dirençli olduğundan, SEI ve şarj transfer süreçlerinin zaman sabitleri çakışmakta ve tek bir eşdeğer yarım daire şeklinde

görülmektedir. Düşük ve yüksek SOC değerlerinde ise, özellikle yaşlanmaya bağlı SEI direncinin artmasıyla bu süreçler frekans ekseninde ayrışmakta ve ikinci bir yarım daire ortaya çıkmaktadır. Ayrıca OCV şarj durumunda ikinci yarım daire olan R' oldukça arttığı için Li difüzyonu oldukça yavaşladığı için Warburg kuyruğu görülmemiştir ve dolayısıyla Warburg katsayısı hesaplanamamıştır.

İkinci harmonik grafiğinde ise şarj durumu arttıkça lineerlik artmaktadır. Düşük ve yüksek şarj durumlarında lineerliğin artmasının nedeni buralarda kararlı faz durumlarında olmasındandır. Ara şarj durumlarında ise farklı faz durumlarının olmasından dolayı nonlineerlik daha fazladır [134]. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise şarj durumu arttıkça $|Z_2|$ değeri azalmaktadır. Dolayısıyla nonlineerlikte azalmaktadır. Bunun nedeni şarj durumu arttıkça elektrot yapısı daha homojen, iyon dağılımı daha dengeli ve reaksiyonlar daha basit hale gelir ve nonlineerlik azalır [134].



Şekil 5.7: 1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

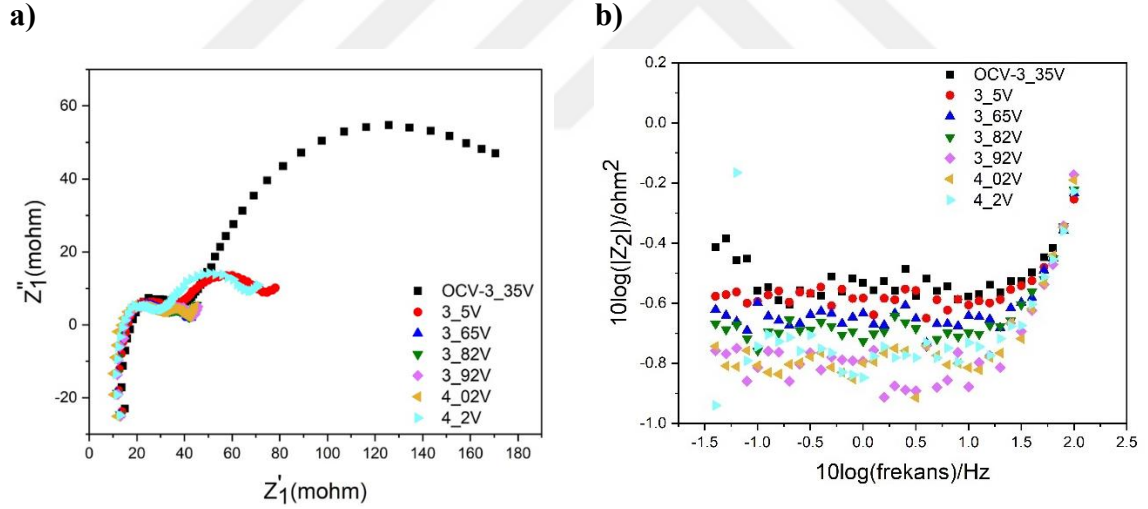
Tablo 5.6: 1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,355 V	14,61	20,54	$1,5 \cdot 10^{-2}$	115,59	5,46	-
3,5 V	12,99	19,32	$1,3 \cdot 10^{-2}$	19,59	3,23	$3,42 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	11,75	19,93	$1,59 \cdot 10^{-2}$	4,02	3,95	$3,34 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	12,27	20,08	$1,58 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,62 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	11,51	22,29	$1,79 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,857 \cdot 10^{-3}$

4,02 V	12,1	15,98	$1,98 \cdot 10^{-2}$	4,97	6,37	$2,857 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	11,24	16,32	$1,94 \cdot 10^{-2}$	25,84	3,08	$4,75 \cdot 10^{-3}$

Aspilsan marka pilin 1 A akım altında 1000 döngüde yaşlandırılmış birinci ve ikinci harmonik grafik sonuçları Şekil 5.8’de verilmiştir. Tablo 5.7’de ise EIS parametreleri verilmiştir. 1000 döngü sonundaki birinci harmoniğin Nyquist grafiği incelendiğinde bütün şarj durumlarında ikinci yarım daire oluştuğu görülmüştür. OCV şarj durumunda ise 700 döngüde olduğu gibi R' oldukça yüksek olduğundan ve Li difüzyonu oldukça düşük olduğundan dolayı Warburg katsayısı hesaplanamamıştır. İkinci yarım dairenin bütün şarj durumlarında oluşması ve kinci yarım dairenin çapının artması pilin yaşlandığının göstergesidir.

İkinci harmoniğin Bode grafiği incelendiğinde ise şarj durumu arttıkça $|Z_2|$ ’nin azaldığı dolayısıyla lineerliğin arttığı gözlenmiştir. 4,2 V şarj durumunda saçılmaların artması yaşlanmanın kanıtı olabilir.



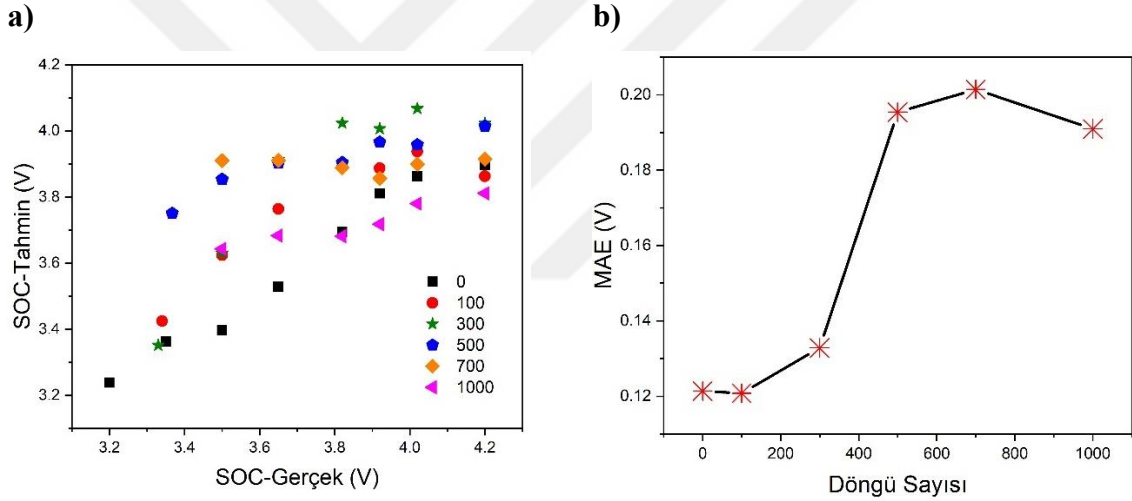
Şekil 5.8: 1A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo5.7: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega \cdot s^{-1/2}$)
3,35 V	15,04	23,92	$1,053 \cdot 10^{-2}$	131,64	6,03	-
3,5 V	13,76	21,51	$1,47 \cdot 10^{-2}$	39,47	4,016	$2,91 \cdot 10^{-3}$

3,65 V	12,72	20,62	$1,54 \cdot 10^{-2}$	8,47	3,74	$2,9 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	13,01	20,68	$1,53 \cdot 10^{-2}$	7,87	5,06	$3,49 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	13,25	18,21	$1,74 \cdot 10^{-2}$	11,98	4,19	$2,60 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	11,67	19,11	$1,32 \cdot 10^{-2}$	10,84	3,68	$2,64 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	12,85	16,75	$1,89 \cdot 10^{-2}$	37,36	4,24	$2,36 \cdot 10^{-3}$

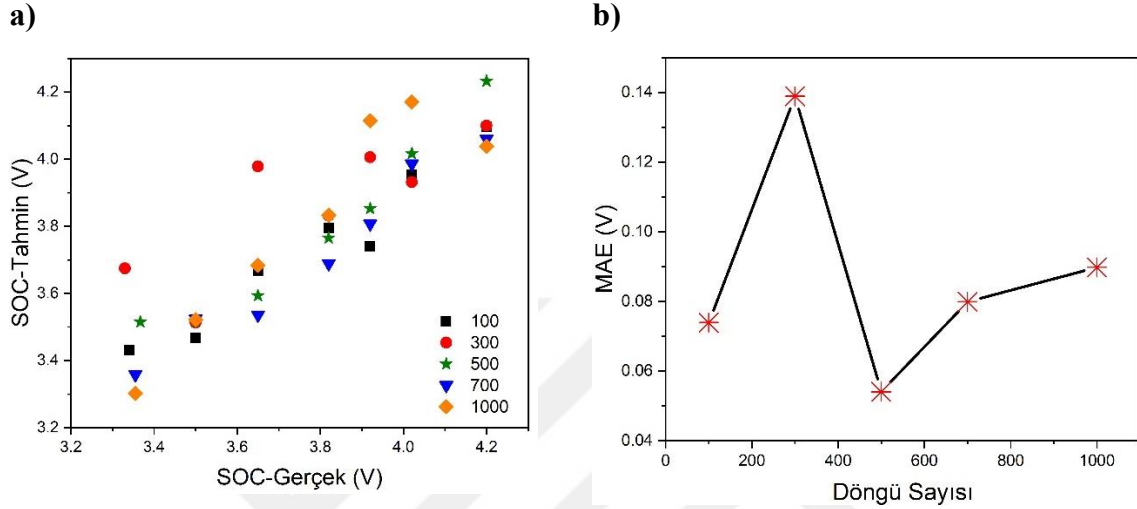
1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pil için birinci harmonik analizi sonucunda oluşturulan gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki Şekil 5.9 (a)'da verilirken, döngü sayısına göre mutlak hata değişimi Şekil 5.9 (b)'de gösterilmektedir. Modelleme sonucu incelendiğinde en yüksek model uyumu kullanılmamış (0 döngü) ve 100 döngü yaşlandırılmış pilde görülürken pil yaşlandıkça modelde sapmaların belirginleştiği görülmüştür. Bu durum mutlak hata grafiğinde de açıkça görülmektedir. Mutlak hata grafiğinde de 500 döngüden itibaren yaşlanmanın etkisiyle hata oranının arttığı görülmüştür.



Şekil 5.9: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için birinci harmoniğin (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pil için ikinci harmonik analizi sonucunda oluşturulan gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki Şekil 5.10 (a)'da verilirken, döngü sayısına göre mutlak hata değişimi Şekil 5.10 (b)'de gösterilmektedir. NLEIS SOC modellemesi incelendiğinde gerçek SOC ve tahmin edilen SOC'un oldukça uyumlu oldukları görülmüştür. Pilin yaşlanmasıyla sapmaların arttığı görülmüştür. Döngü sayısına göre mutlak hata (MAE) grafiğinde ise 300 döngüde ani bir artışın olduğu görülmüştür. Bu ani artış pil yaşlanmasının 300 döngüden diğer döngülere oranla yaşlanmanın aniden artmasından kaynaklanmaktadır. NLEIS modellemesi doğrusal

EIS modellemesine göre daha kararlı bir yapı sergilemiştir. NLEIS modellemesi, SEI tabakası ve yük transferindeki doğrusal olmayan davranışlara duyarlılığı sayesinde SOC tahmin hataları genel olarak daha düşük seviyede kalmıştır. Dolayısıyla, yaşlanma etkilerinin arttığı ileri döngülerde NLEIS tabanlı modellerin doğrusal EIS'e göre daha güvenilir sonuçlar ürettiği görülmektedir.



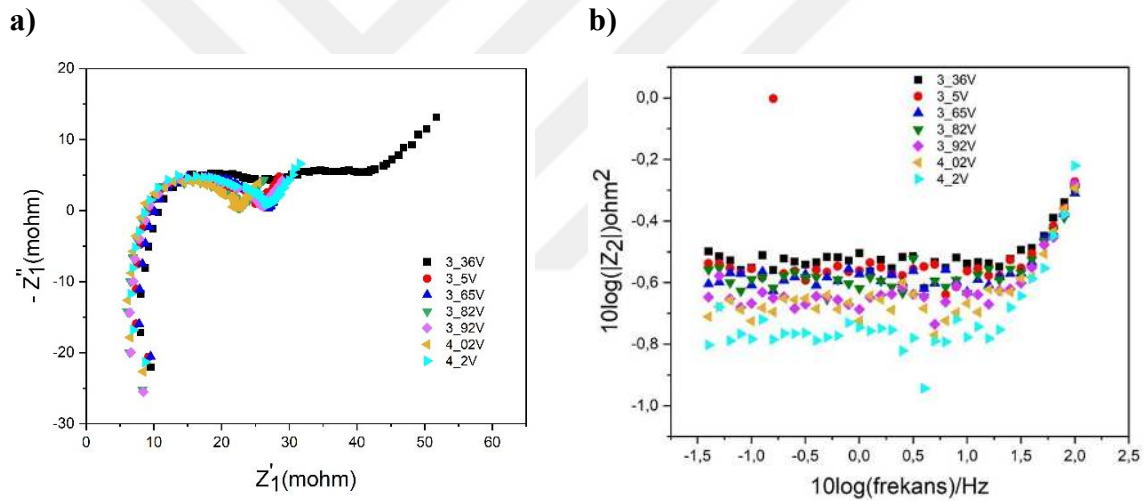
Şekil 5.10: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için ikinci harmoniğin (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

5.2.1.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları;

2 A akım altında Aspilsan marka pilin 1000 döngü boyunca her yüz döngüde farklı şarj durumlarında EIS ve NLEIS analizleri incelenmiştir. 100 döngüden sonraki birinci harmoniğin Nyquist garfiği ve ikinci harmoniğin Bode grafiği Şekil 5.11'de verilmiştir. Sırasıyla 300 döngüden sonraki ölçümler Şekil 5.12'de, 500 döngüden sonraki ölçümler Şekil 5.13'te, 700 döngüden sonraki ölçümler Şekil 5.14'te verilirken 1000 döngüden sonra ki ölçümler ise Şekil 5.15'te verilmektedir. Birinci harmoniği SOC'a göre EIS parametreleri ise sırasıyla 100 döngü için Tablo 5.8'de, 300 döngü için Tablo 5.9'da, 500 döngü için Tablo 5.10'da, 700 döngü için Tablo 5.11'de ve 1000 döngü için Tablo 5.12'de verilmiştir. 700 döngüye kadar her 100 döngü sonundaki birinci harmonik analizinde OCV şarj durumunda iki yarım daire ve sonraki şarj durumlarında tek yarım daire görülürken 700 döngüde bütün şarj durumlarında tek yarım daire oluşmuştur. 1000 döngü sonunda ise hem OCV hem 3,5 V'da hem de 4,2 V'da ikinci yarım daire oluşmuştur. 700 döngüye kadar ki süreçte OCV durumunda anotta Li-iyon azlağından dolayı oluşmuştur. 700 döngüde ise SEI zaman

sabitinin şarj transfer zaman sabiti ile çakıştığını ve SEI arayüzün nispeten stabil hale geldiğini göstermektedir. 1000 döngü sonunda ikinci dairenin tekrar oluşması ise SEI tabakasının yavaş yavaş kalınlaştığını göstermektedir. Birinci harmonikler incelendiğinde en yüksek empedansın OCV şarj durumunda elde edildiği görülmüştür. En yüksek warburg empedansının OCV şarj durumunda iken şarj durumu arttıkça warburg katsayısının azaldığı ve tekrar 4,2 V'da arttığı görülmüştür. Bunun nedeni şarj durumu arttıkça elektrot içinde daha fazla Li^+ bulunur ve difüzyon yolları daha iletken hale gelir ve iyon konsantrasyonu artar. Dolayısıyla iyon taşınımı kolaylaşır ve difüzyon direnci azalmaktadır [135].

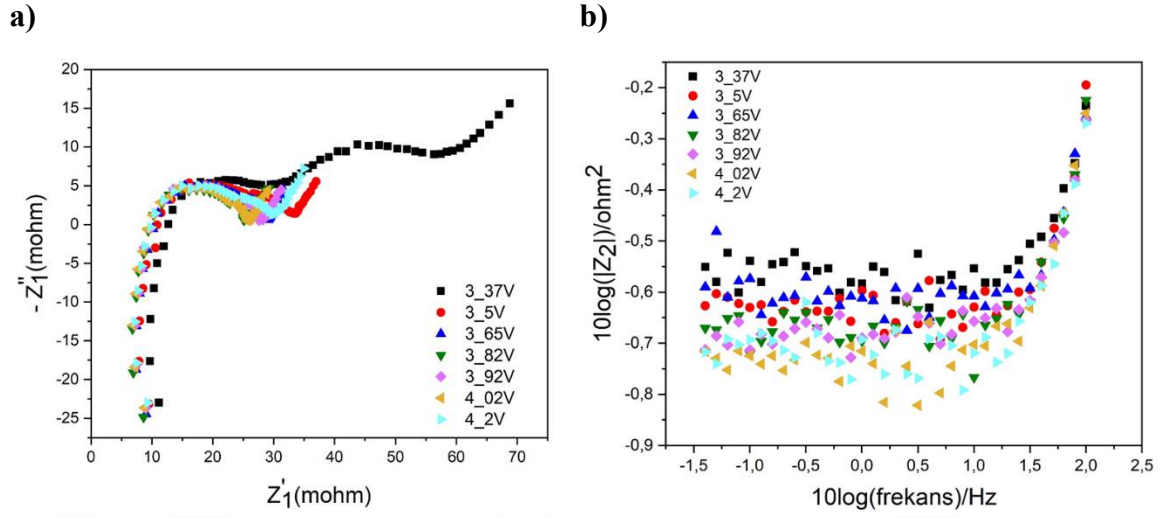
İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise şarj durumu arttıkça lineerliğin arttığı görülmüştür. Pil yaşlandıkça dalgalanmaların arttığı görülmektedir. Bu dalgalanmalar 4,02 V ve 4,2 V'da daha net görülmektedir. Dalgalanmanın artması nonlineerliğin arttığını göstermektedir.



Şekil 5.11: 2A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.8: 2 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

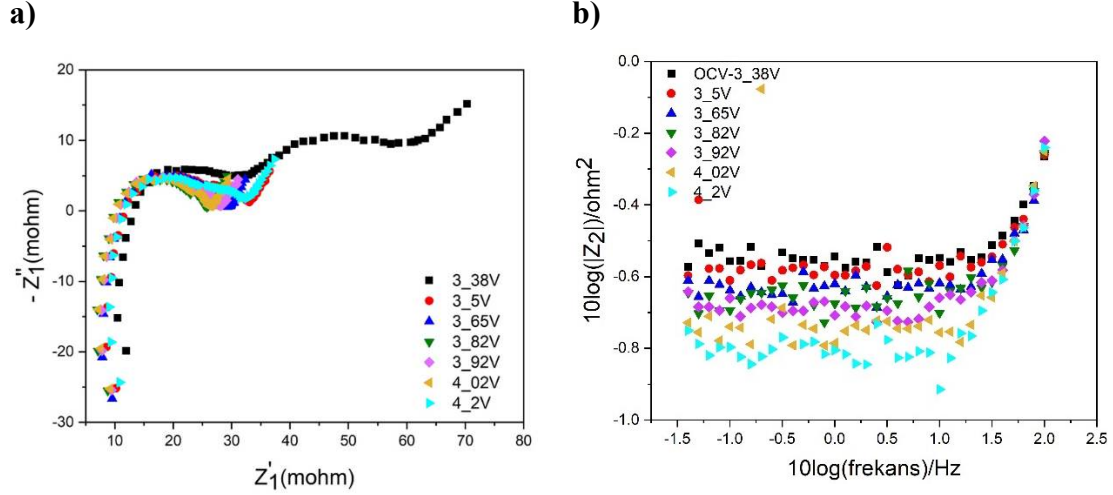
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,36 V	10,54	17,73	$1,42 \cdot 10^{-2}$	14,42	2,196	$7,38 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	10,2	16,48	$1,92 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,44 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	9,52	17,19	$1,47 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,15 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	8,317	14,153	$1,78 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,04 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	8,439	17,641	$1,43 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,956 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	8,415	13,945	$1,81 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,786 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	8,76	18,31	$1,38 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,82 \cdot 10^{-3}$



Şekil 5.12: 2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.9: 2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

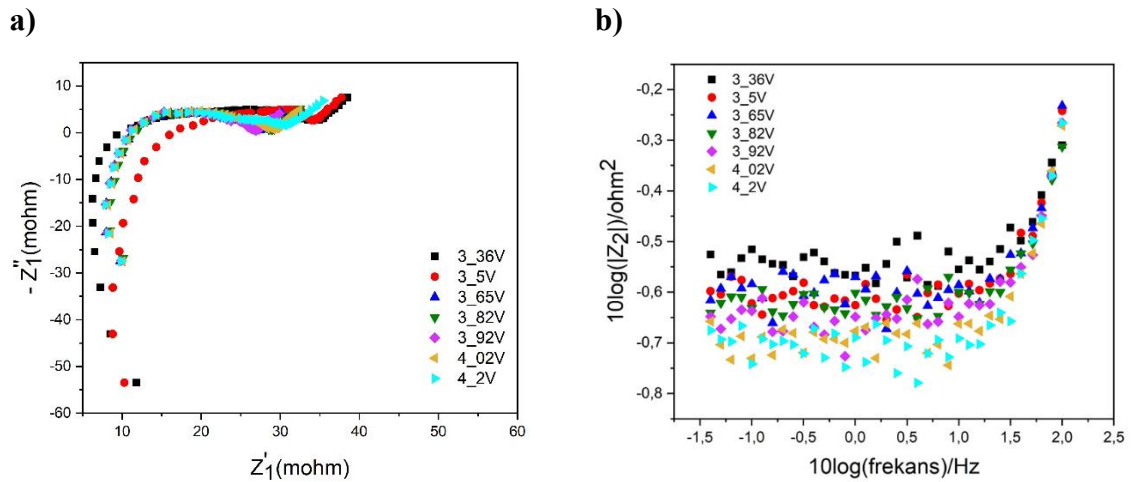
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,36 V	11,16	18,33	$1,73 \cdot 10^{-2}$	27,98	2,26	$6,82 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	9,522	23,898	$1,05 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,86 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	9,03	20,94	$1,9 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,28 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	8,606	16,554	$1,52 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,42 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	8,977	18,953	$1,67 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,24 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	8,759	16,851	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,295 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	9,329	20,461	$1,12 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,02 \cdot 10^{-3}$



Şekil 5.13: 2A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.10: 2 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,36 V	11,95	15,49	$1,63 \cdot 10^{-2}$	27,44	3,65	$6,732 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	10,23	22,82	$1,41 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,073 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	9,554	19,716	$1,61 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,295 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	8,807	16,993	$1,48 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,55 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	9,464	18,85	$1,34 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,267 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	9,176	17,144	$1,47 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,34 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	10,86	21,5	$1,475 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,98 \cdot 10^{-3}$

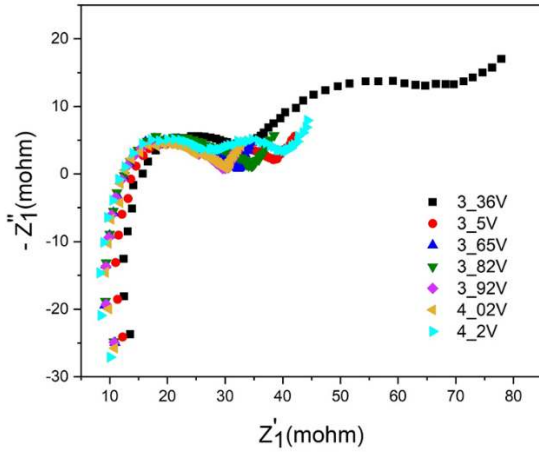


Şekil 5.14: 2A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

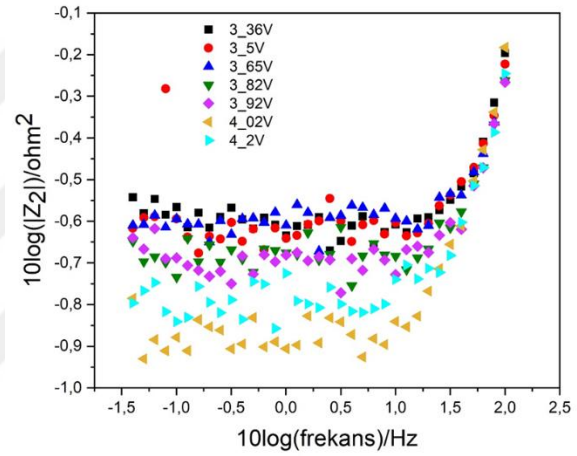
Tablo 5.11: 2 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	Rs (mohm)	Rct(mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,36 V	11,8	23,91	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$5,459 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	10,28	23,47	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$3,748 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	9,765	17,635	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$3,32 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	10,12	18,72	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,705 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	9,854	17,076	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	10,03	18,93	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$3,59 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	9,872	21,088	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$4,72 \cdot 10^{-3}$

a)



b)

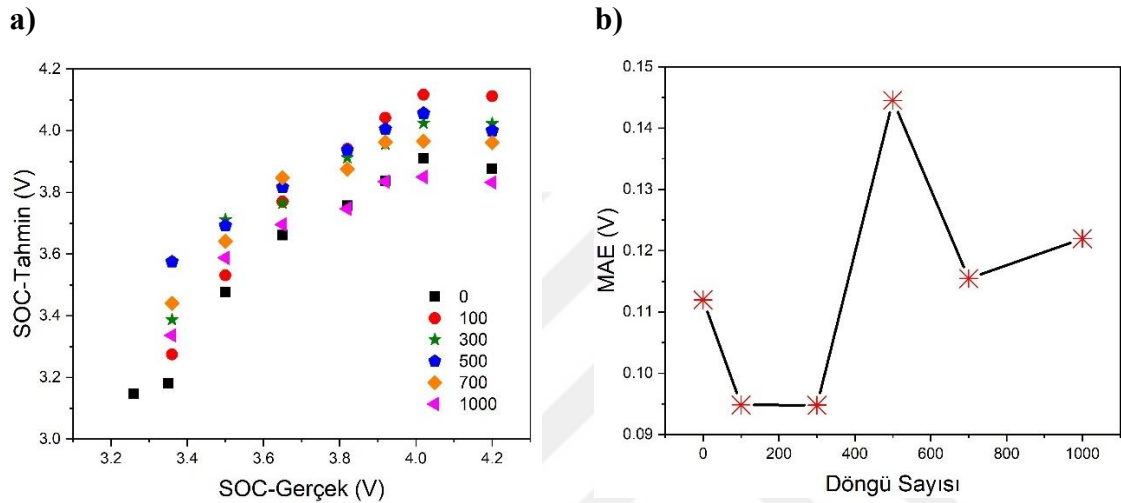


Şekil 5.15: 2A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.12: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

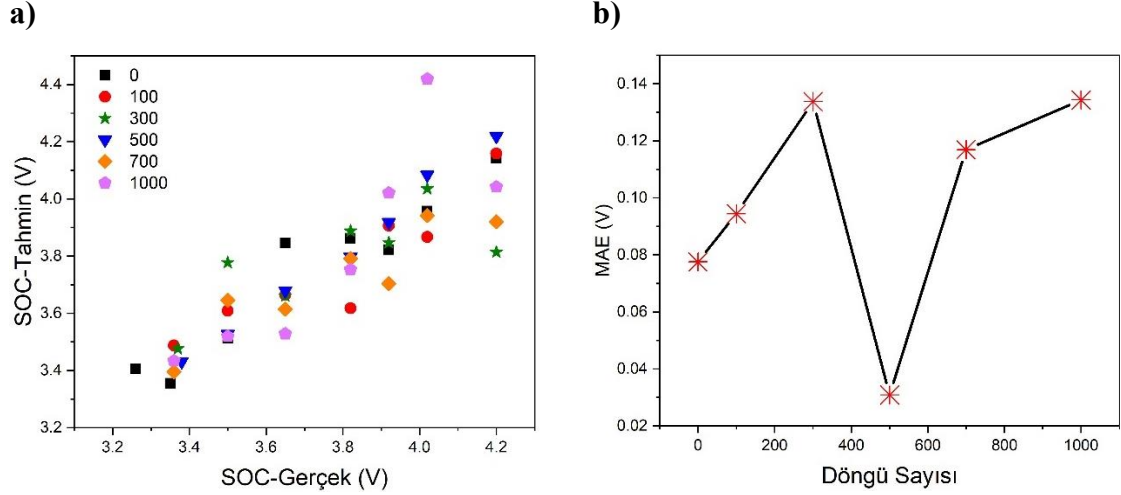
SOC	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,36 V	13,54	19,68	$1,61 \cdot 10^{-2}$	36,47	4,35	$5,968 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	12,23	18,47	$1,72 \cdot 10^{-2}$	7,68	4,12	$3,606 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	10,9	21,17	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,35 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	10,72	23,82	$1,06 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,95 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	10,76	19,16	$1,27 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,27 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	10,85	19,38	$1,64 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,48 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	10,06	18,79	$1,69 \cdot 10^{-2}$	11,78	3,38	$4,907 \cdot 10^{-3}$

Şekil 5.16 (a)'da 2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin birinci harmonik analizinin SOC tahmin modellemesi sonucu elde edilen gerçek SOC ve tahmin edilen SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik verilmiştir. Şekil 5.16 (b)'de ise döngü sayısına bağlı mutlaka hata grafiği verilmiştir. SOC modeli incelendiğinde modelin gerçek SOC değerleri ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Bu uyum mutlak hata grafiğinde de kendini göstermektedir. 500 döngüye kadar oldukça kararlı olduğu ve sonrasında az da olsa yaşlanmanın başladığı söylenebilir.



Şekil 5.16: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlaka hata (MAE) değişimi.

Şekil 5.17 (a)'da 2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin ikinci harmoniğin SOC tahmin modellemesi sonucu elde edilen gerçek SOC ve tahmin edilen SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik verilmiştir. Şekil 5.17 (b)'de ise döngü sayısına bağlı mutlaka hata grafiği verilmiştir. SOC modellemesi incelendiğinde gerçek ve tahmin edilen SOC'un oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Mutlak hata grafiğine bakıldığında 300 döngüde hata oranını arttığı görülmüş ve bu da pilde erken yaşlanma belirtilerinde kaynaklandığını söylenebilir. EIS ve NLEIS modelleri karşılaştırıldığında NLEIS modellemesinde hata oranını daha az olduğu ve NLEIS modellemesinin yaşlanmaya daha duyarlı olduğu söylenebilir.

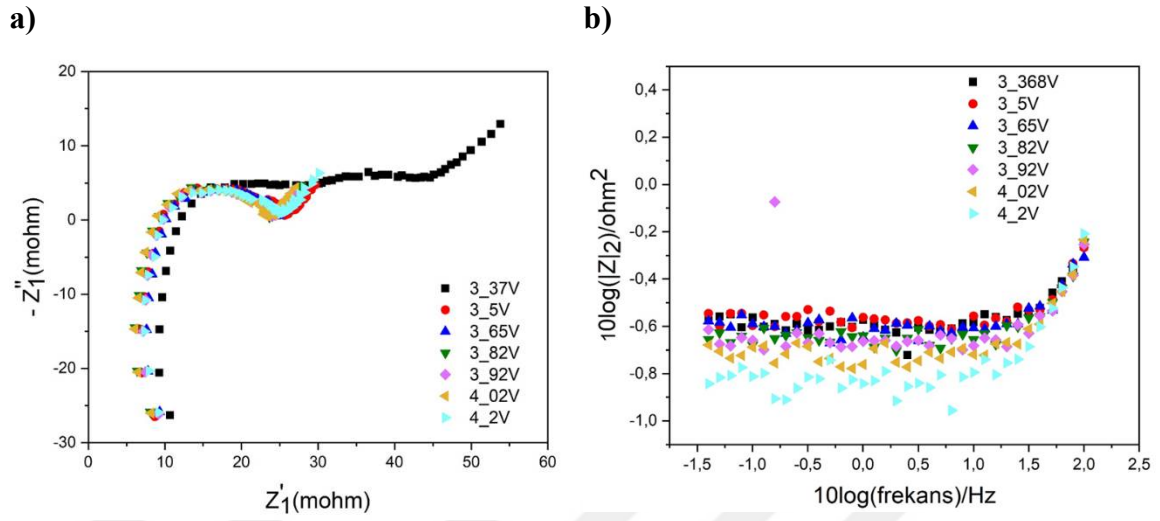


Şekil 5.17: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

5.2.1.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları;

3 A akımda yaşlandırılan pillerin incelenen birinci harmoniğin Nyquist grafiği ve ikinci harmoniğin Bode grafiği sırasıyla 100 döngü için Şekil 3.18’de, 300 döngü için Şekil 3.19’da, 500 döngü için Şekil 3.20’de, 700 döngü için Şekil 3.21’de ve 1000 döngü için ise Şekil 3.22’de verilmiştir. Birinci harmonik EIS parametreleri ise sırasıyla 100 döngü için Tablo 5.13’te, 300 döngü için Tablo 5.14’te, 500 döngü için Tablo 5.15’te, 700 döngü için Tablo 5.16’da ve 1000 döngü için Tablo 5.17’de verilmiştir. 3 A akım Aspilsan marka pil için 1,07 C’ye denk gelmektedir. C-oranı bir pilin nominal kapasitesine göre bir saat şarj -deşarj olduğunu gösteren bilimsel bir ifadedir. 3 A akımda yaşlandırılmış pil için tüm OCV durumlarında iki yarım daire gözlenmiştir. 500 döngüde 3,5 V şarj durumunda da ikinci yarım daire gözlenmeye başlanmıştır. 1000 döngüde ise OCV, 3,5 V ve 4,2 V şarj durumunda iki yarım daire görülmüştür. 1000 döngü de yaşlanmanın açıkça belli olduğu görülmektedir. EIS parametreleri incelendiğinde ise diğer ölçümlerde olduğu gibi R_s direnci OCV durumunda en yüksek direnci göstermiştir. Bunun nedeni elektrolit içindeki iyon konsantrasyonunun düşmesi ve pil tamamen boşaldığında anot yüzeyindeki Li^+ iyonları neredeyse tamamen kaybolmasıdır. Bu durumda iyon dengesi bozulur, iyonlar daha zor hareket eder ve direnç artar. Yani R_s sadece elektrolit değil, elektrot gözenekleri içinde iyon geçişinin toplam direncidir [136]. R_{ct} direnci SOC’a oldukça duyarlı bir parametredir. OCV şarj durumunda yüksek, şarj durumu arttıkça azalır, 4,2 V şarj durumuna geldiğinde tekrar artmıştır. Bunun nedeni anotun düşük SOC’de lityumsuz olması ve reaksiyon kinetiğinin

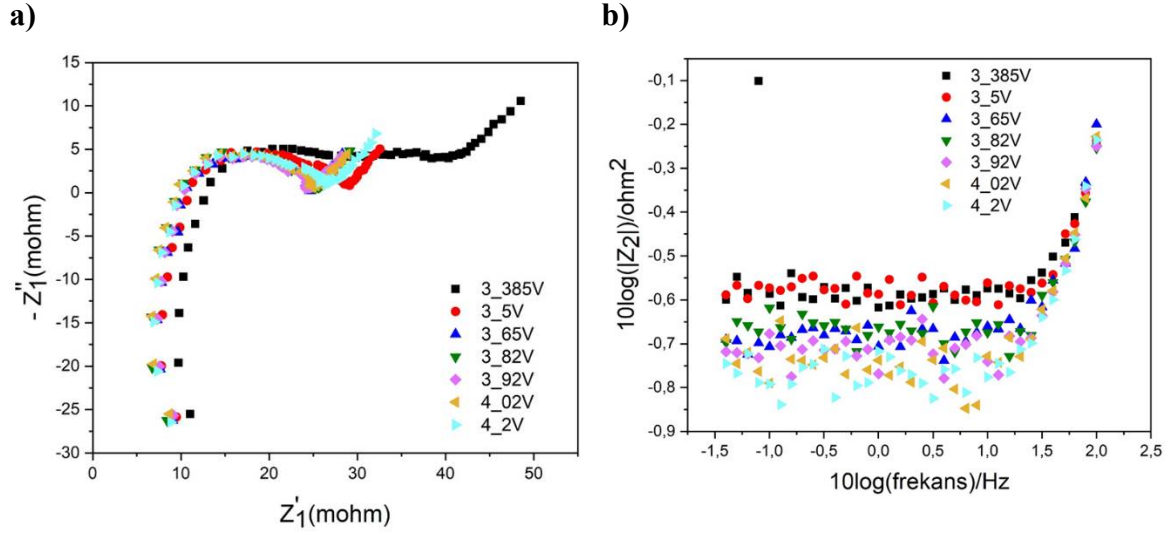
sınırlanmasıdır. 4,2 V gibi yüksek SOC seviyelerinde ise anotun aşırı lityumlanması kaynaklanmaktadır [137].



Şekil 5.18: 3A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.13: 3 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,368 V	10,68	17,57	$2,86 \cdot 10^{-2}$	16,94	2,35	$7,424 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	8,718	16,932	$1,87 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,394 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	9,329	15,211	$2,09 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,91 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	8,115	15,545	$1,62 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,295 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	9,202	14,658	$2,16 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,87 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	8,192	14,978	$1,682 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,026 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	9,192	16,028	$1,979 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,47 \cdot 10^{-3}$

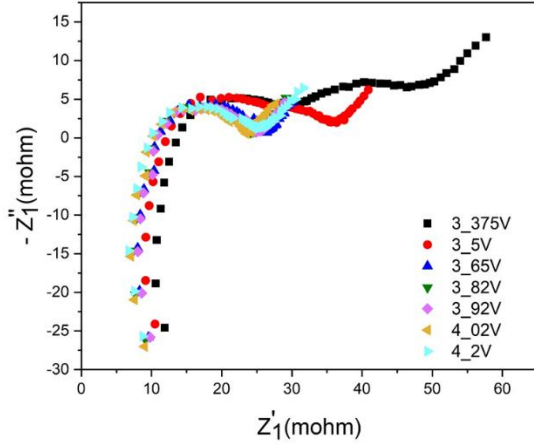


Şekil 5.19: 3A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

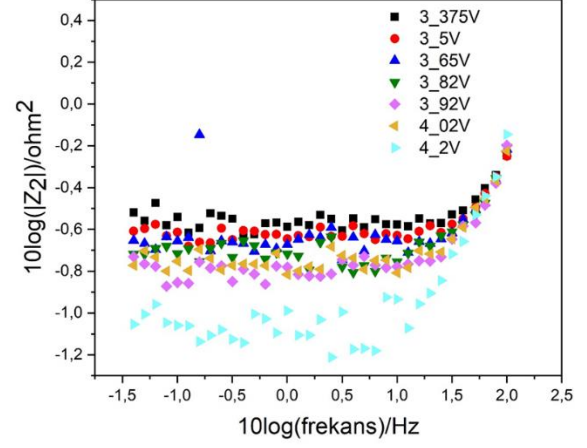
Tablo 5.14: 3 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,385 V	11,06	18,72	$1,69 \cdot 10^{-2}$	10,57	2,38	$5,92 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	9,481	19,029	$1,32 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,52 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	9,073	15,547	$2,04 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,25 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	8,452	16,818	$1,88 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,46 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	9,157	15,033	$2,109 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,01 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	8,692	16,188	$1,556 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,07 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	8,855	17,675	$1,426 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,65 \cdot 10^{-3}$

a)



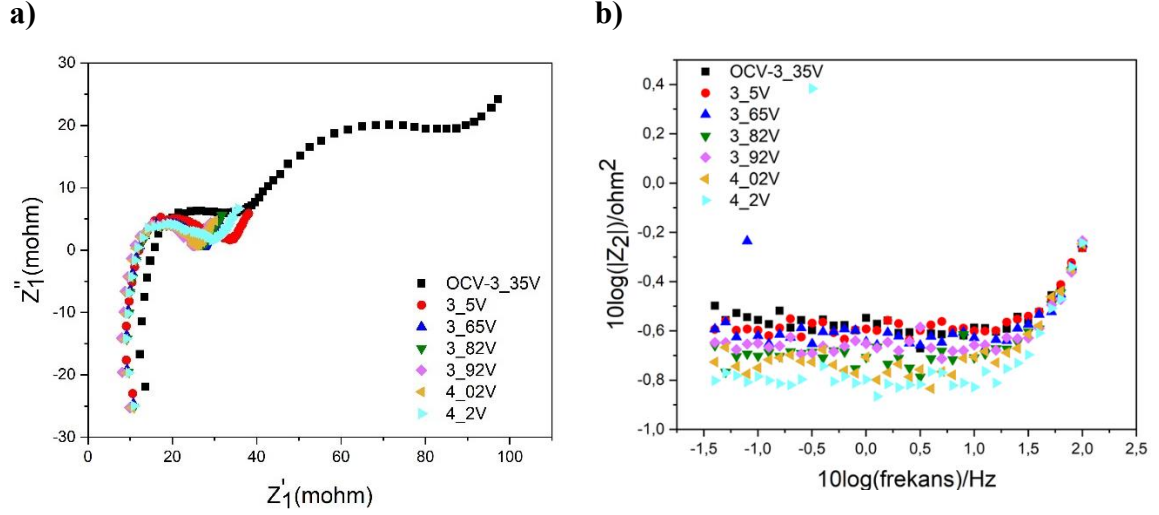
b)



Şekil 5.20: 3A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) birinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.15: 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

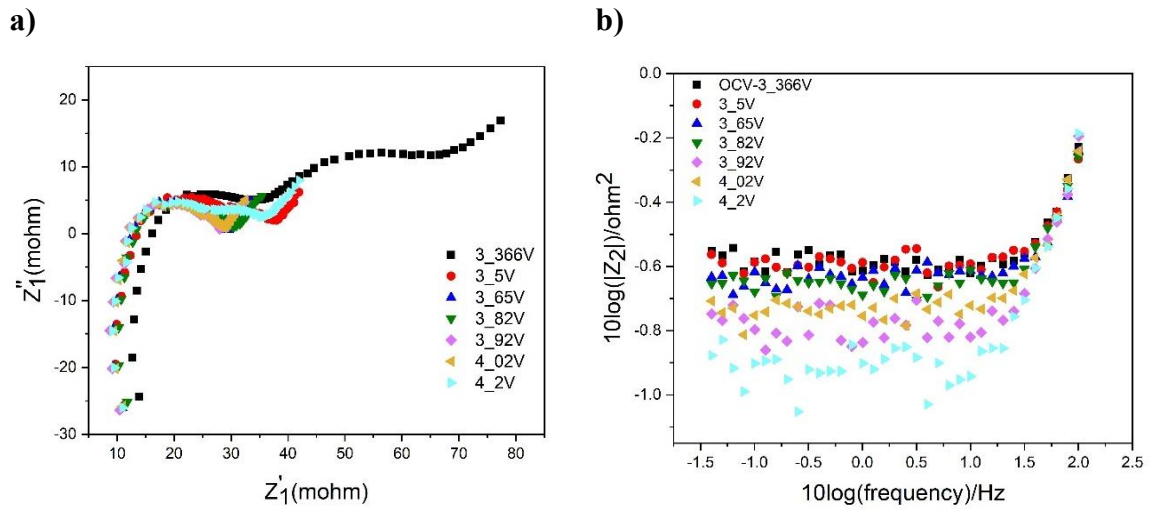
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega \cdot s^{1/2}$)
3,375 V	11,89	17,43	$1,82 \cdot 10^{-2}$	17,72	3,605	$6,265 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	10,52	18,4	$1,998 \cdot 10^{-2}$	6,96	1,44	$3,93 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	9,56	16,29	$1,947 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,33 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	9,17	14,98	$1,68 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,493 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	9,81	15,1	$2,1 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,083 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	9,03	14,47	$1,741 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,238 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	8,75	16,42	$1,93 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,313 \cdot 10^{-3}$



Şekil 5.21: 3A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.16: 3 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{et} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,35 V	13,58	21,01	$1,51 \cdot 10^{-2}$	52,78	3,003	$6,916 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	10,62	23,05	$1,093 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,96 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	10,77	16,82	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,267 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	10,89	16,04	$1,98 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,931 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	9,96	14,73	$1,71 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,182 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	10,4	14,97	$1,68 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,493 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	10,94	18,5	$1,71 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,412 \cdot 10^{-3}$

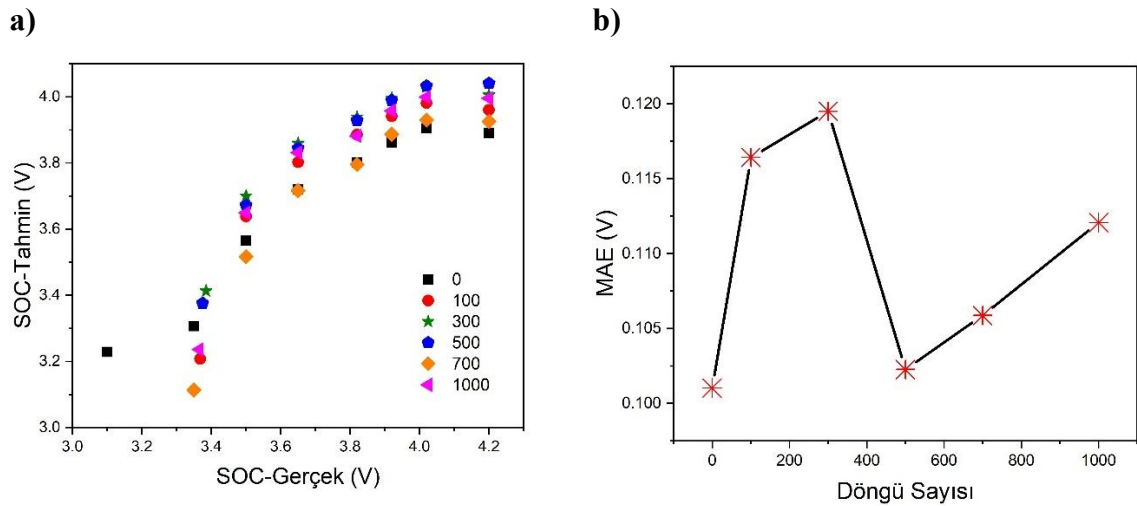


Şekil 5.22: 3A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.17: 3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

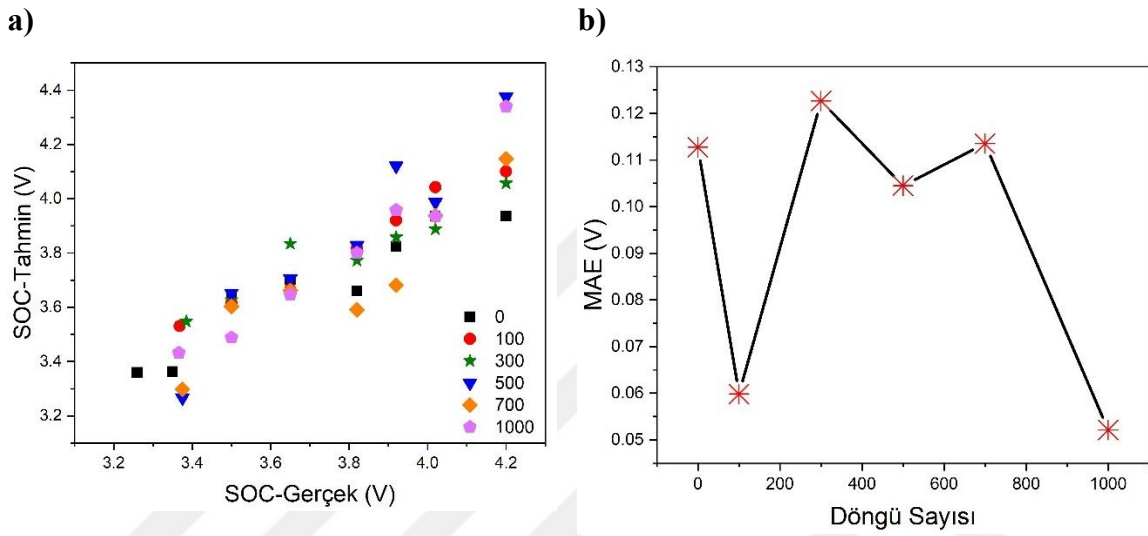
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,366 V	13,84	20,41	$1,23 \cdot 10^{-2}$	30,82	3,25	$6,717 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	11,17	21,28	$1,5 \cdot 10^{-2}$	5,04	6,28	$3,917 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	10,92	18,22	$1,38 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,38 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	11,77	18,5	$1,71 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,945 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	10,49	17,55	$1,44 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,323 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	10,94	17,36	$1,83 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,592 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	10,94	16,18	$1,96 \cdot 10^{-2}$	7,94	2,516	$4,935 \cdot 10^{-3}$

3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan SOC tahmin modellemesi yapılan Aspilsan marka pilin birinci harmoniğin gerçek SOC ve tahmin SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 5.23 (a)'da verilmiştir. Döngü sayısına göre mutlak hata grafiği ise Şekil 5.23 (b)'de verilmiştir. Model düşük şarjlarda daha fazla uyum göstermiştir ve SOC arttıkça model uyumun azalmıştır. Mutlak hata pilin yaşlanması hakkında oldukça açık bilgi vermektedir. 300 döngüye kadar model uyum oldukça iyi iken 300 döngüde mutlak hata oranı artmıştır. Bu da bize pilin yaşlanmaya başladığını göstergesidir.



Şekil 5.23: 3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

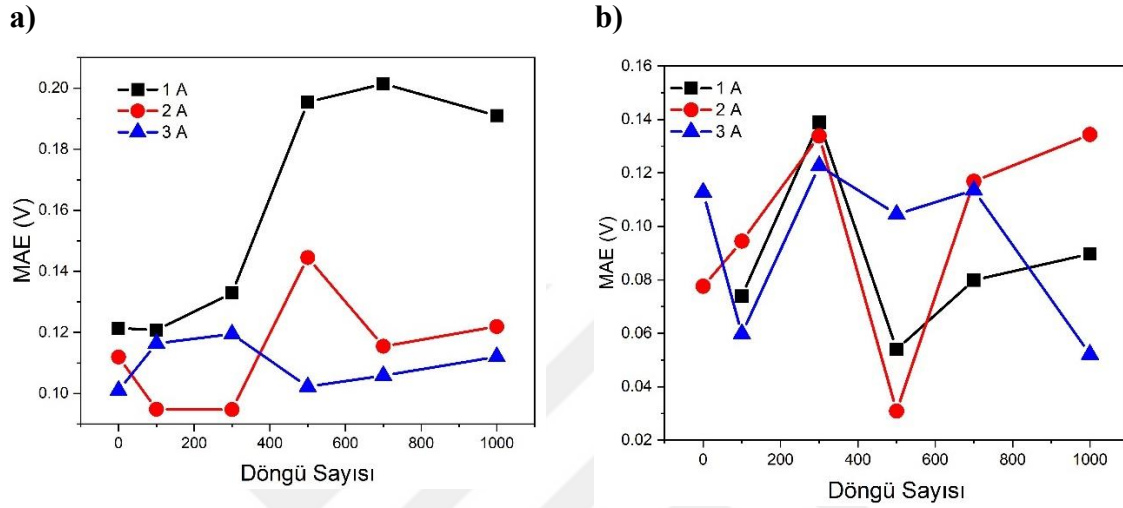
3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan SOC tahmin modellemesi yapılan Aspilsan marka pilin ikinci harmoniğinin gerçek SOC ve tahmin SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 5.24 (a)'da verilmiştir. Döngü sayısına göre mutlak hata grafiği ise Şekil 5.24 (b)'de verilmiştir. Modelleme sonucu incelendiğinde model sapmalarının oldukça az olduğu görülmüştür. Mutlak hata oranlarının ise oldukça stabil olduğu ve 100 ve 1000 döngüde daha da azaldığı görülmüştür.



Şekil 5.24: 3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Aspilsan marka pil için ikinci harmoniğinin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

1 A, 2 A ve 3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pil için her akım seviyesinde ayrı ayrı SOC modelleme çalışması yapılmıştır. Akıma göre SOC modellemenin ne kadar uyumlu olduğunu görebilmek için mutlak hata oranları Şekil 5.25'te karşılaştırılmıştır. Birinci harmonik için grafik incelendiğinde 3 A akım altında yaşlandırılan pilin model hatalarının en düşük ve en kararlı olduğu görülmüştür. 1 A akımda ise döngü sayısı arttıkça hata değerlerinin belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç, empedans parametrelerinin yüksek akımda SOC değişimine daha duyarlı olduğunu, düşük akımda ise yaşlanma etkilerinin baskın hâle gelerek model doğruluğunu azalttığını göstermektedir. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise bütün akımlardaki değişimlerin birbiri ile oldukça uyumlu oldukları görülmüştür. Bu da akım değişimin NLEIS modellemesini çok fazla etkilemediğini göstermektedir. EIS ve NLEIS modellemeleri karşılaştırıldığında NLEIS modellemesi doğrusal EIS modellemesine göre daha kararlı bir yapı sergilemiştir. NLEIS

modellemesi, SEI tabakası ve yük transferindeki doğrusal olmayan davranışlara duyarlılığı sayesinde SOC tahmin hataları genel olarak daha düşük seviyede kalmıştır. Dolayısıyla, yaşlanma etkilerinin arttığı ileri döngülerde NLEIS tabanlı modellerin doğrusal EIS'e göre daha güvenilir sonuçlar ürettiği görülmektedir.



Şekil 5.25: 1 A, 2 A ve 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlandırılan Aspilsan marka pilin (a) birinci harmonik (b) ikinci harmonik için SOC modellemesi sonucu elde edilen mutlak hata (MAE) değişim grafiği.

5.2.2. Power-xtra marka pil için yapılan çalışmalar

Power-xtra marka pil için EIS ve NLEIS analizlerinin incelenmesi için 1 A, 2A ve 3A akımda 1000 döngü yaşlandırılan pillerin her 100 döngüde farklı şarj durumlarında EIS ve NLEIS analizleri incelenmiştir ve bu analizler sonucu SOC modellemesi yapılmıştır.

5.2.2.1 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları;

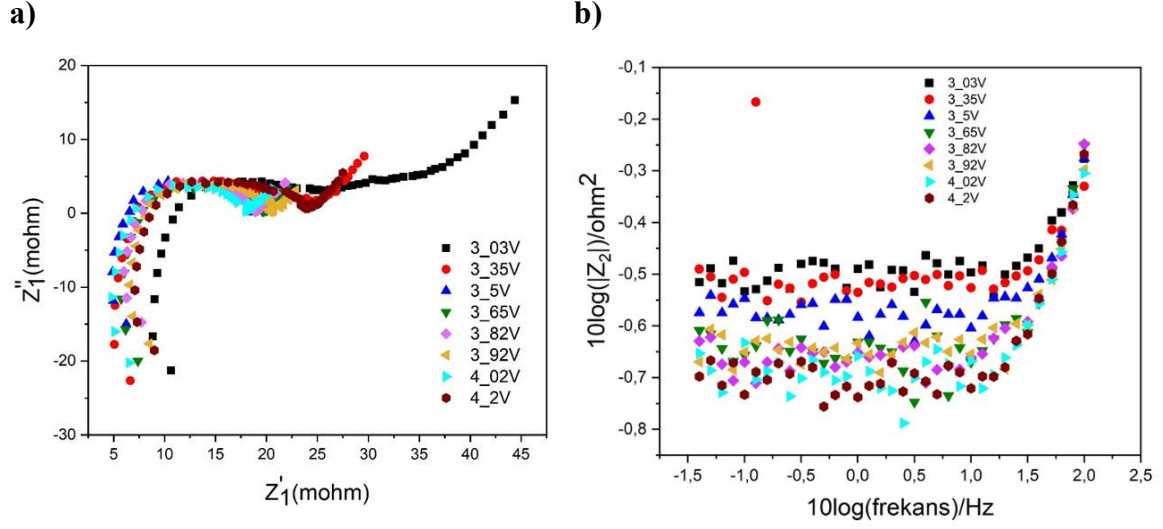
Power-xtra marka pilin 1 A'da 1000 döngü yaşlandırılmış ve EIS analizi için birinci harmoniğin Nyquist grafikleri incelenirken, NLEIS analizi için ikinci harmoniğin Bode grafikleri incelenmiştir. Kullanılmamış pilin birinci harmonik grafiği ve ikinci harmonik grafiği Şekil 5.26'da verilirken sırasıyla 100 döngü sonuçları Şekil 5.27'de, 300 döngü sonundaki analizleri Şekil 5.28'de, 500 döngü sonundaki analizleri Şekil 5.29'da, 700 döngü sonundaki analizleri Şekil 5.30'da, 1000 döngü sonundaki analizleri ise Şekil 5.31'de verilmiştir. EIS analizinden elde edilen parametrelerin SOC'a göre değişimlerini gösteren

tablolar ise sırasıyla; kullanılmamış pil için Tablo 5.18, 100 döngü için Tablo 5.19, 300 döngü için Tablo 5.20, 500 döngü için Tablo 5.21, 700 döngü için Tablo 5.22 ve 1000 döngü için Tablo 5.23'te verilmiştir.

SOC'a göre parametre değişimine bakıldığında R_s direncinin SOC'a göre çok fazla değişimin olmadığını ve aynı zaman SOC'a çok fazla duyarlı olmadığı bu pilde açık bir şekilde görülmektedir. R_{ct} direncinin ise SOC'a oldukça duyarlı olduğu ve OCV şarj durumunda en yüksek direnci göstermiş ve şarj durumu arttıkça R_{ct} direnci azalmıştır. C_{dl} ise OCV şarj durumunda düşük %50'ye yakın şarj durumlarında daha yüksek 4,2 V tam şarj durumunda ise tekrar düşmektedir. Bu Li-iyon pillerde beklenen genel bir eğilimdir. OCV şarj durumunda aktif yüzey alanı az ve dolayısıyla iyon yoğunluğu az olduğundan C_{dl} daha düşüktür. Orta SOC'larda arayüz dinamiği güçlü, çift katman kapasitesi maksimum olduğundan dolayı C_{dl} yüksektir. 4,2 V'da C_{dl} 'nin tekrar düşmesinin nedeni yüzey dolu, iyon hareketi kısıtlı olduğundan dolayıdır [126].

Birinci harmonik grafiklerine bakıldığında genel olarak tek yarım daire gözlenirken, 500 döngüden itibaren 4,2 V şarj durumunda ikinci yarım dairenin oluştuğu görülmüştür. Birinci yarım daire katot yüzey reaksiyonundan kaynaklanırken ikinci yarım daire ise SEI tabakasının kalınlaşmasından kaynaklanmaktadır [129]. Bu da artık pilin yaşlanmaya başladığını göstermektedir. 700 ve 1000 döngüde giderek ikinci yarım dairenin çapının arttığı görülmüştür. Bunun nedeni artık pilin oldukça yaşlandığını göstermektedir.

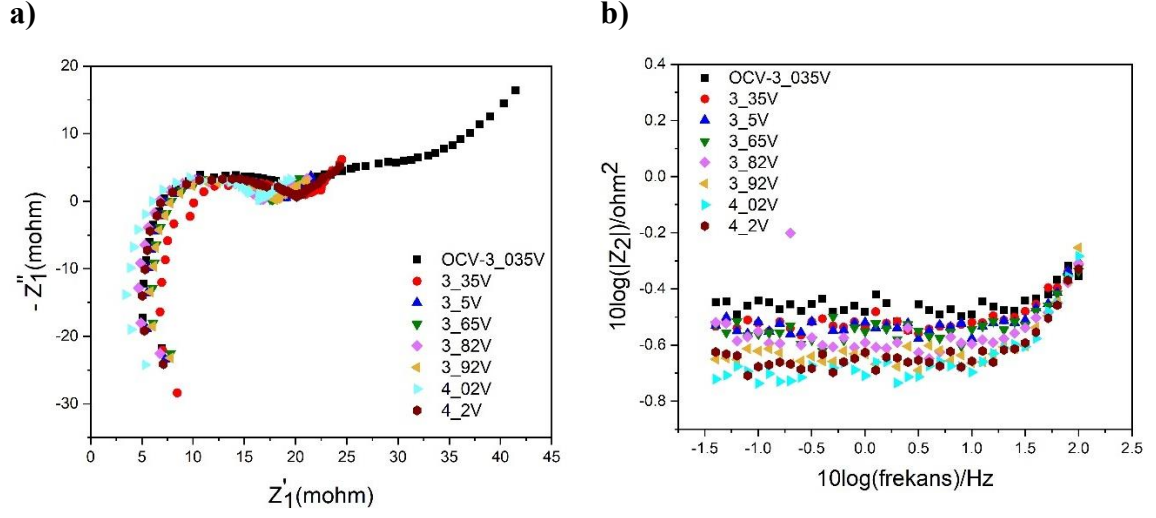
İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise en yüksek $|Z_2|$ değeri OCV şarj durumunda iken şarj durumu arttıkça $|Z_2|$ değeri azalmıştır. Dolayısıyla şarj durumu arttıkça lineerlik artmıştır. 700 ve 1000 döngüden sonraki ölçümlerde dalgalanmaların arttığı görülmüştür. Dolayısıyla nonlineerlik artmıştır. Bu da pilin yaşlanmasından kaynaklandığını göstermektedir.



Şekil 5.26: Kullanılmamış Power-extra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.18: Kullanılmamış Power-extra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

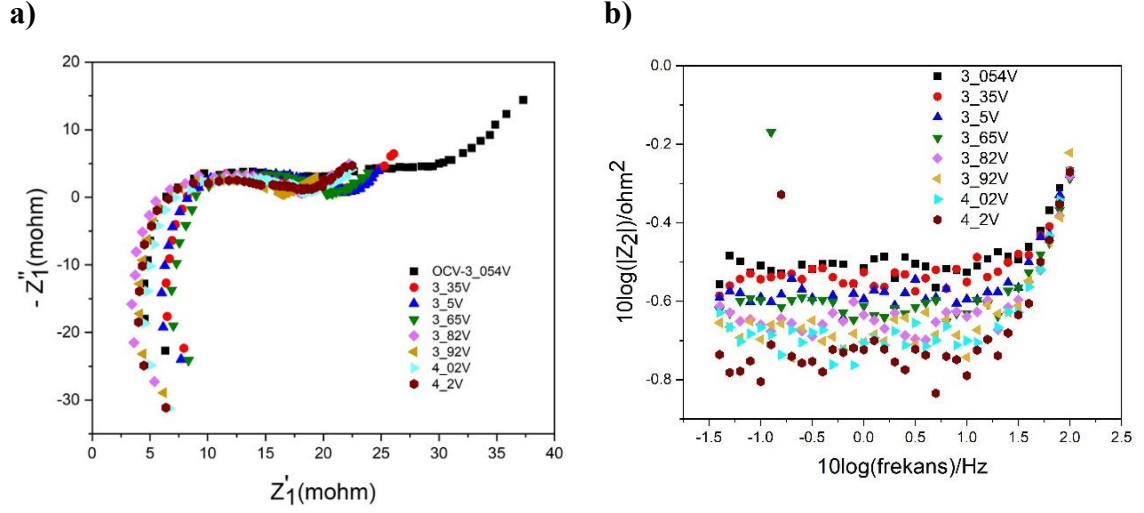
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,1 V	5,517	15,123	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$7,764 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	5,498	16,602	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$5,077 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	6,475	14,235	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	5,013	13,907	$2,28 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	6,461	12,979	$3,075 \cdot 10^{-2}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	6,525	12,705	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	5,967	11,863	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	6,069	14,121	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$3,83 \cdot 10^{-3}$



Şekil 5.27: 1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.19: 1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

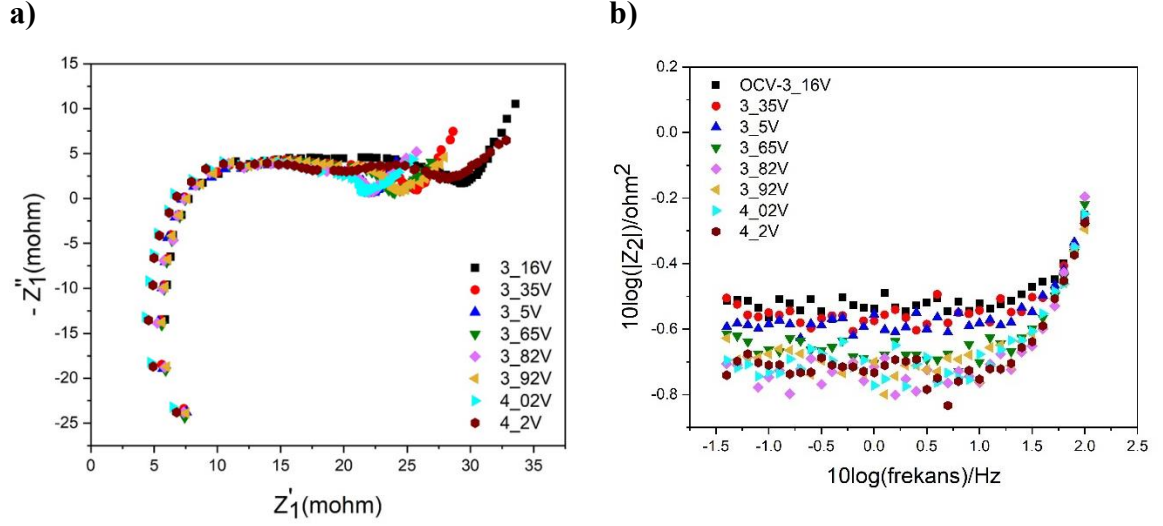
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,1 V	6,573	13,417	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$8,485 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	8,461	12,179	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$4,455 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	7,274	11,206	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	7,805	9,715	$2,59 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	6,752	9,868	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	7,803	10,167	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$2,107 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	5,321	11,069	$2,27 \cdot 10^{-2}$	$2,178 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	7,102	13,008	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$3,564 \cdot 10^{-3}$



Şekil 5.28: 1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.20: 1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,054 V	6,332	13,838	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$9,87 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	7,937	13,973	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4,78 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	7,705	13,915	$2,28 \cdot 10^{-2}$	$2,616 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	8,335	12,365	$2,04 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	5,398	12,642	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,253 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	6,192	10,168	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	6,694	11,696	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,616 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	6,384	11,726	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$3,267 \cdot 10^{-3}$

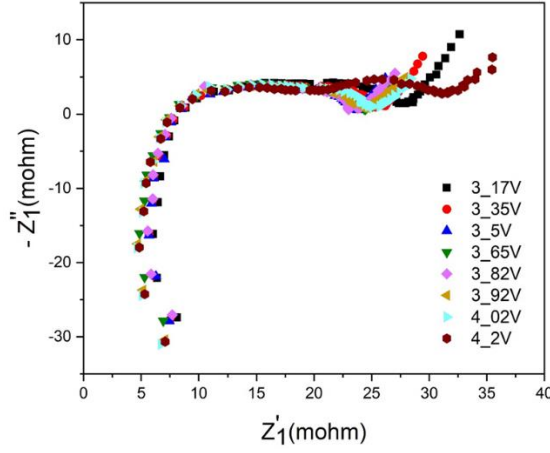


Şekil 5.29: 1 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

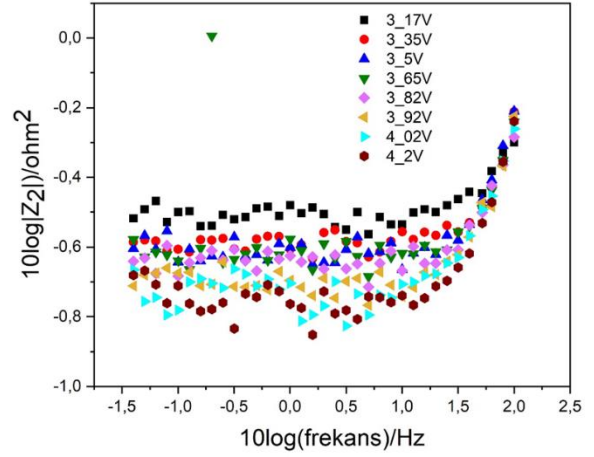
Tablo 5.21: 1 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,16 V	7,484	22,016	$1,81 \cdot 10^{-2}$	-	-	$7,637 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	7,364	18,236	$2,19 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,643 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	7,562	14,468	$2,76 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,984 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	7,424	16,566	$3,03 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,828 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	7,35	14,64	$2,73 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,705 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	7,538	16,602	$1,91 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,21 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	6,492	15,398	$2,06 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,069 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	6,782	13,428	$2,36 \cdot 10^{-2}$	8,04	3,13	$4,285 \cdot 10^{-3}$

a)



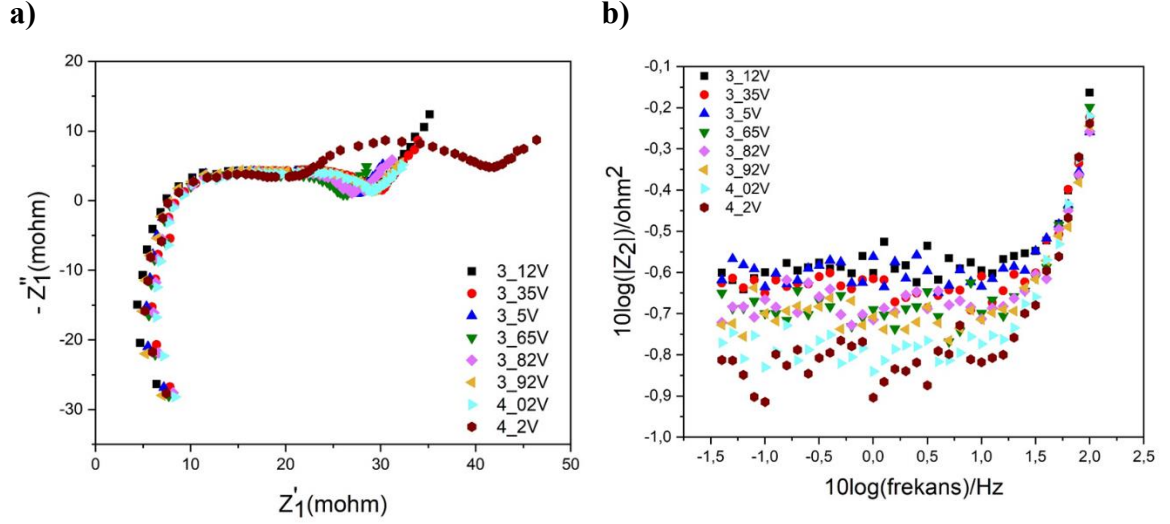
b)



Şekil 5.30: 1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.22: 1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,17 V	8,099	19,811	$1,6 \cdot 10^{-2}$			$7,934 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	7,514	17,836	$2,24 \cdot 10^{-2}$			$4,855 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	7,438	16,192	$2,16 \cdot 10^{-2}$			$3,352 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	6,918	17,532	$2,28 \cdot 10^{-2}$			$3,11 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	7,699	16,041	$1,98 \cdot 10^{-2}$			$3,917 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	7,042	17,318	$2,3 \cdot 10^{-2}$			$3,422 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	6,732	18,298	$2,18 \cdot 10^{-2}$			$3,253 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	7,068	13,332	$1,9 \cdot 10^{-2}$	10,7	2,96	$4,85 \cdot 10^{-3}$

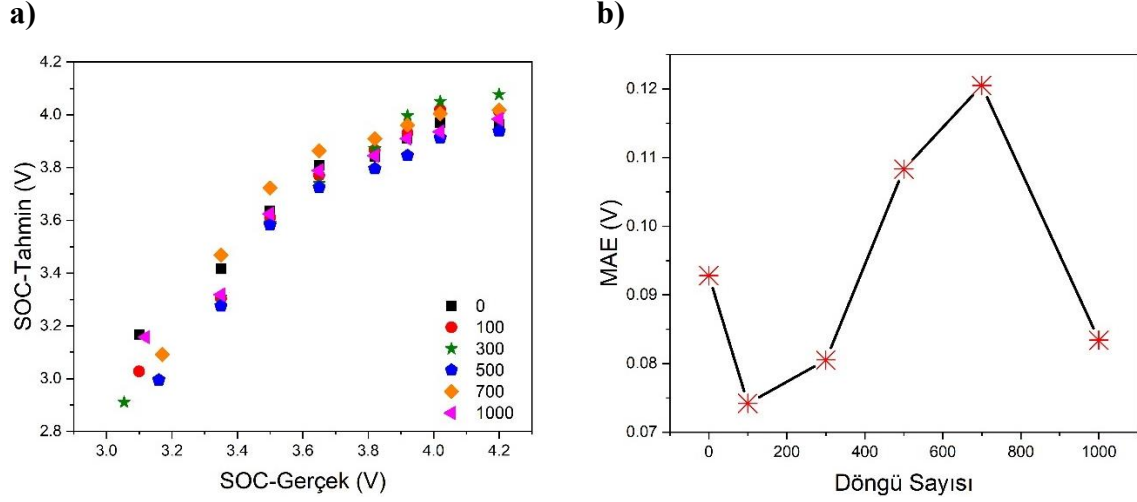


Şekil 5.31: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.23: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

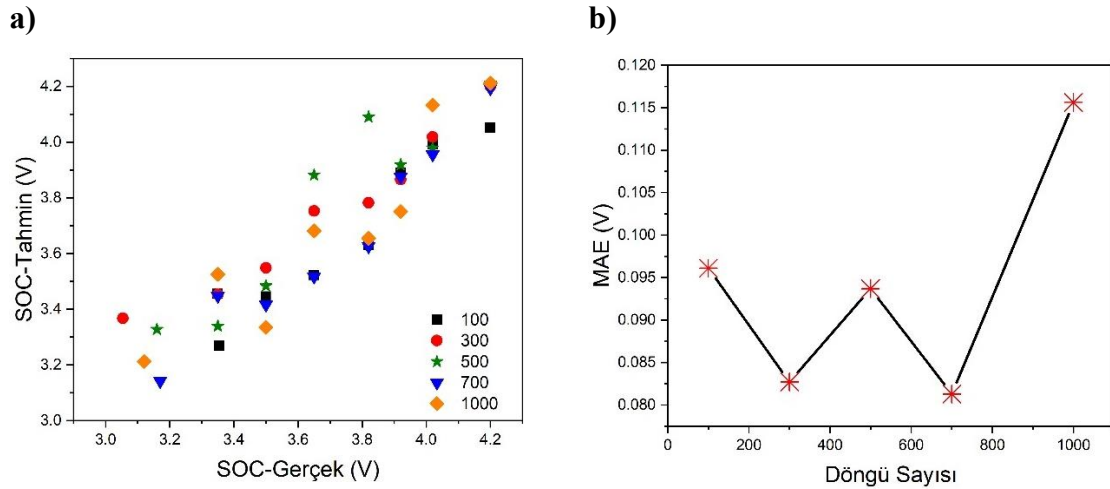
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,12 V	6,43	22,86	$1,75 \cdot 10^{-2}$	-	-	$9,15 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	7,84	21,97	$2,29 \cdot 10^{-2}$	-	-	$6,618 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	7,19	19,7	$2,55 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,705 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	7,7	18,4	$2,73 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,38 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	8,16	18,82	$2,1 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,14 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	7	21,89	$1,45 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,578 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	8,37	20,75	$2,42 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,394 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	7,43	13,28	$1,9 \cdot 10^{-2}$	21,22	2,36	$4,638 \cdot 10^{-3}$

1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan SOC modellemesi yapılan Power-xtra marka pilin birinci harmoniğin gerçek SOC ve tahmin edilen SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 5.32 (a)'da verilirken döngü sayısına göre mutlak hata değişim grafiği ise Şekil 5.32 (b)'de verilmiştir. SOC modellemesinde pilin yaşlanmasına oldukça duyarlıdır. 300 döngüye kadar model oldukça kararlıdır. 500 döngüden sonra pilin yaşlanmasıyla birlikte hata oranı da artmaktadır. 700 döngüde de artan hata oranı 1000 döngüde tekrar kararlı hale gelmiştir.



Şekil 5.32: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

Şekil 5.33 (a)'da 1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra pilin ikinci harmoniğinde elde edilen SOC modellemesinin gerçek ve tahmin arasındaki ilişkiyi veren grafik verilmiştir. Şekil 5.33 (b)'de ise bu modelleme sonucu elde edilen döngü sayısına göre mutlak hata değerlerini gösteren grafik verilmiştir. NLEIS SOC modellemesinin sonuçlarının gerçek SOC ile oldukça uyumlu olduğu ve sapmaların oldukça az olduğu görülmüştür. Mutlak hata grafiğinde ise hata oranlarının oldukça stabil olduğu fakat 1000 döngüde hata oranının arttığı görülmüştür. Bu sonuçlarda NLEIS'nin yaşlanmaya duyarlı oluğunu fakat 1000 döngü de pilin bozulduğunu ve doğrusal olmayanlıkların oldukça arttığı ve modelin doğruluğunu azalttığı söylenebilir.



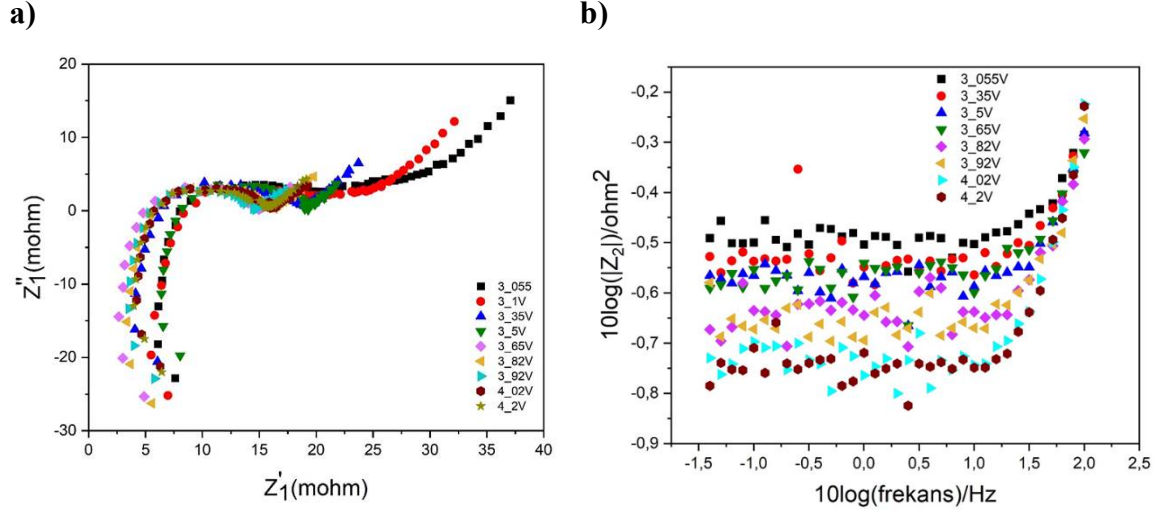
Şekil 5.33: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

5.2.2.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

2 A akımda yaşlandırılan Power-xtra pillerin birinci harmoniğin Nyquist grafiği ve ikinci harmoniğin Bode grafiği sırasıyla 100 döngüden sonra alınan ölçüm sonuçları için Şekil 5.34'te 300 döngüden sonra alınan ölçümler için Şekil 5.35'te, 500 döngüden sonra alınan ölçümler için Şekil 5.36'da, 700 döngüden sonra alınan ölçümler için Şekil 5.37'de ve 1000 döngüden sonra alınan ölçümler için grafikler Şekil 5.38'de verilmiştir. Aynı şekilde SOC'a göre EIS parametre değişimleri 100 döngü için Tablo 5.24'te, 300 döngü için Tablo 5.25'te, 500 döngü için Tablo 5.26'da 700 döngü için Tablo 5.27'de ve 1000 döngü için ise Tablo 5.28'de verilmektedir.

Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde diğer önceki ölçümlerde olduğu gibi R_s 'nin SOC'a göre genel olarak stabil olduğu, R_{ct} 'nin OCV şarj durumunda iken daha yüksek dirençte şarj durumu arttıkça R_{ct} 'nin azaldığı görülmüştür. Warburg katsayısının da OCV'de yüksek şarj durumu arttıkça düştüğü ve 4,2 V'da tekrar arttığı görülmektedir. Dolayısıyla OCV ve 4,2 V'da difüzyon hızı düşük orta SOC'larda difüzyon hızı daha iyi olduğunu söyleyebiliriz. 700 döngüye kadar tek yarım daire oluşurken 700 döngüden itibaren 4,2 V'da ikinci yarım daire oluşmuştur. 4,2 V şarj durumunda empedansın artması ve iki yarım dairenin oluşması SEI tabakasının kalınlaştığını ve pilin oldukça yaşlandığını göstermektedir.

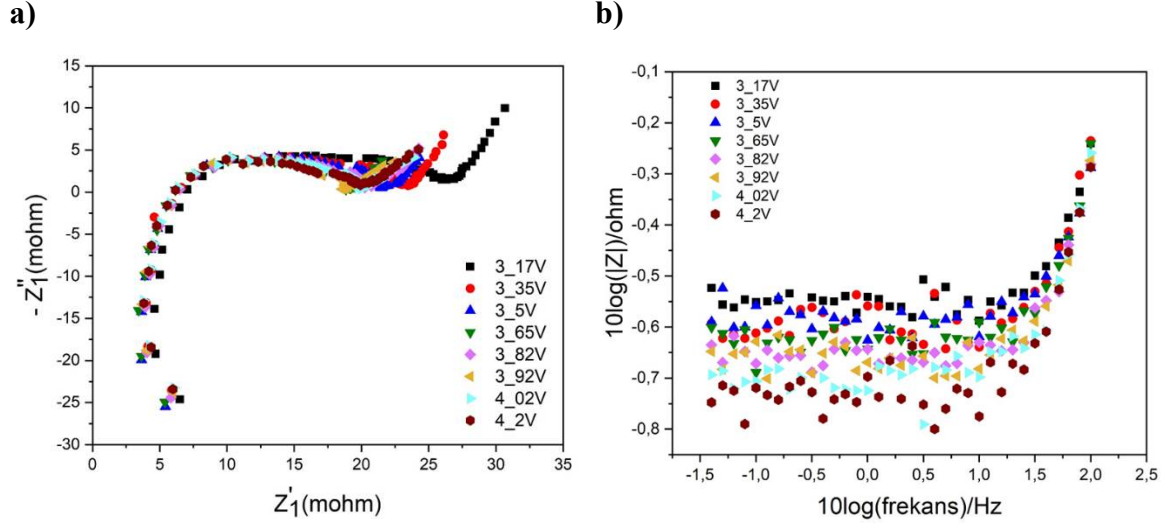
İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise diğer ölçümlerde olduğu gibi şarj durumu arttıkça $|Z_2|$ değeri azalmıştır. Dolayısıyla şarj durumu arttıkça lineerlik artmıştır. Fakat pil yaşlandıkça dalgalanmalar artmıştır ve bu da pilin yaşlandığını göstermektedir.



Şekil 5.34: 2 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-extra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.24: 2 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-extra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,055 V	7,627	12,923	$2,45 \cdot 10^{-2}$	$9,56 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	6,062	12,928	$2,45 \cdot 10^{-2}$	$4,752 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	8,043	11,237	$2,82 \cdot 10^{-2}$	$2,446 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	4,884	10,086	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,135 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	5,571	10,749	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$3,309 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	5,801	8,899	$2,83 \cdot 10^{-2}$	$1,881 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	6,297	9,663	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$2,404 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	6,429	9,071	$2,78 \cdot 10^{-2}$	$3,139 \cdot 10^{-3}$

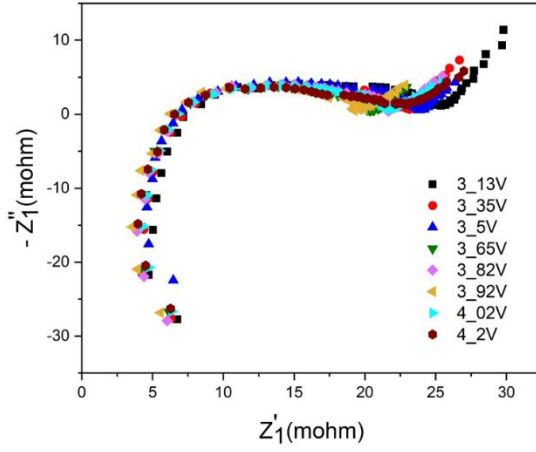


Şekil 5.35: 2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

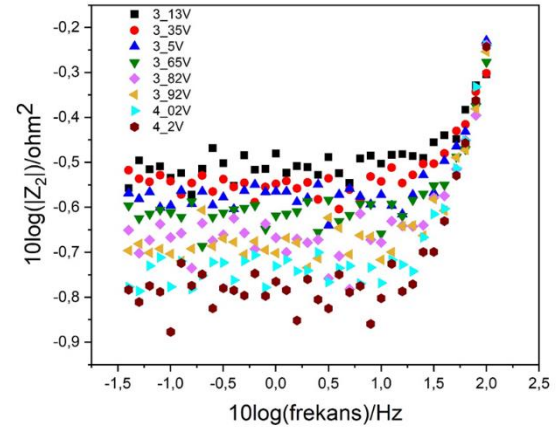
Tablo 5.25: 2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,17 V	6,492	19,848	$2,53 \cdot 10^{-2}$	$7,34 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	5,888	17,452	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$5,049 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	5,424	16,106	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$3,069 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	5,392	13,468	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$2,503 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	5,839	14,411	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$3,606 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	5,985	12,575	$2,52 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	6,042	13,928	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$2,84 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	5,981	13,939	$2,27 \cdot 10^{-2}$	$3,436 \cdot 10^{-3}$

a)



b)

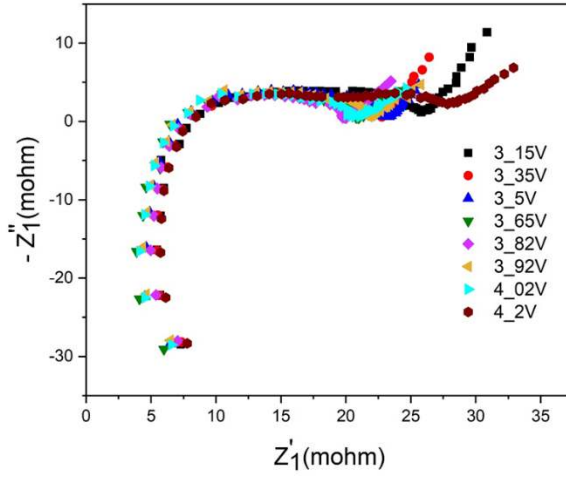


Şekil 5.36: 2 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

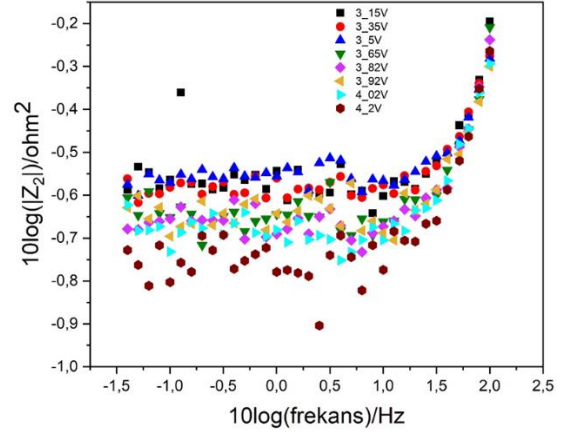
Tablo 5.26: 2 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,13 V	6,757	18,623	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$8,598 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	6,311	16,599	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$5,756 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	6,466	17,414	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$3,125 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	6,137	14,033	$2,26 \cdot 10^{-2}$	$2,658 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	6,034	15,626	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$3,79 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	5,56	14,29	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$2,687 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	6,35	15,54	$2,04 \cdot 10^{-2}$	$2,956 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	6,275	16,595	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$3,931 \cdot 10^{-3}$

a)



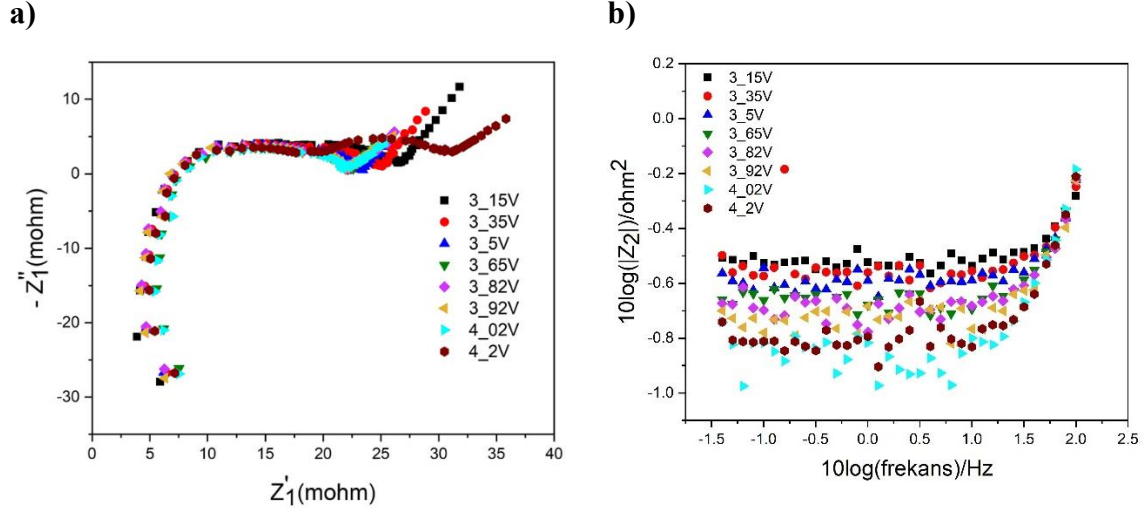
b)



Şekil 5.37: 2 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.27: 2 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,15 V	7,287	18,503	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$8,556 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	7,35	15,43	$2,59 \cdot 10^{-2}$	$6,152 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	6,488	16,652	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$3,493 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	5,988	14,982	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$2,927 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	7,05	12,94	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$3,719 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	6,485	15,345	$2,07 \cdot 10^{-2}$	$3,309 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	6,558	14,112	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$2,913 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	7,776	12,764	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$4,115 \cdot 10^{-3}$

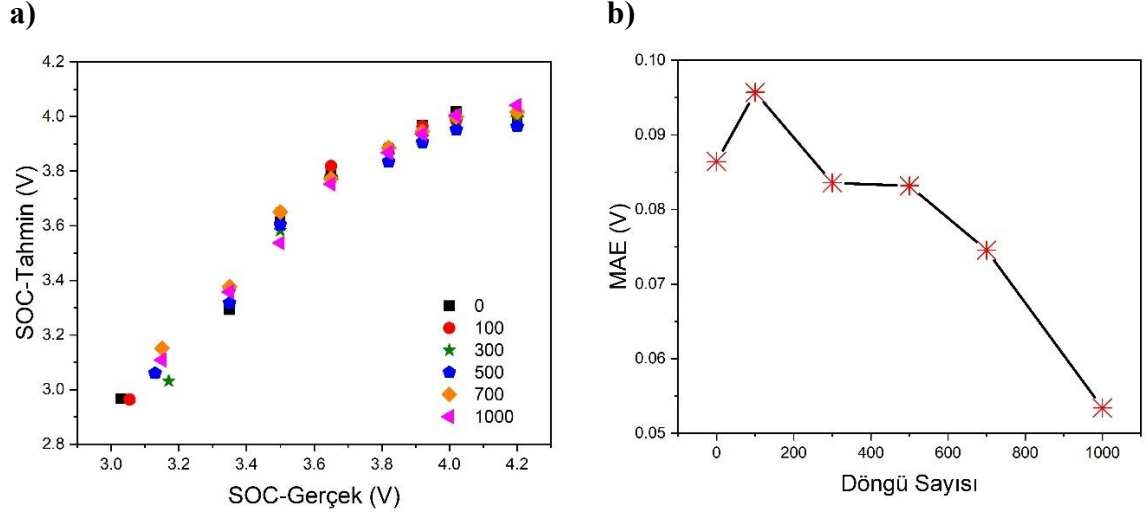


Şekil 5.38: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.28: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

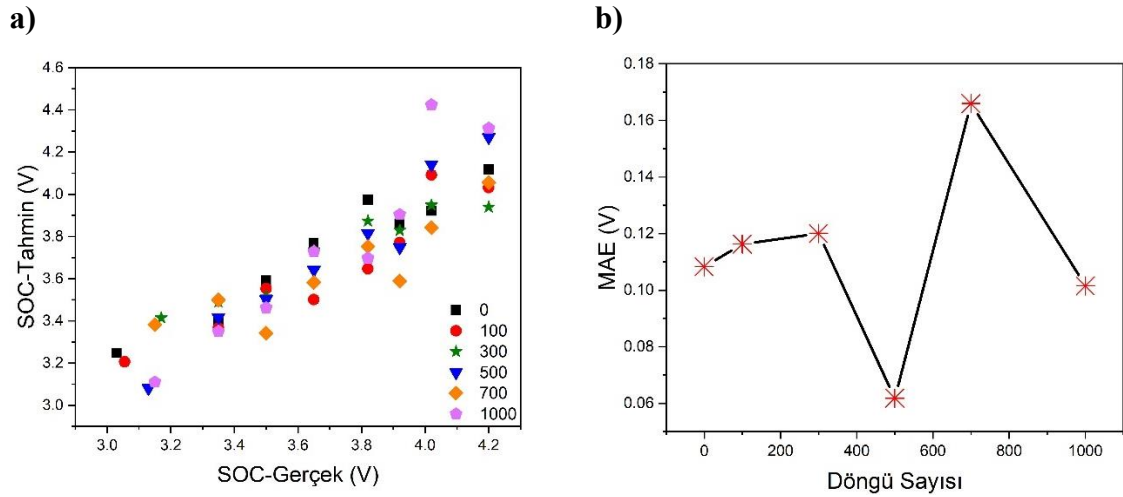
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,15 V	5,893	20,637	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$8,938 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	6,45	18,67	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$6,42 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	6,216	17,214	$2,92 \cdot 10^{-2}$	$3,847 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	7,527	14,703	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	6,26	15,9	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	6,285	15,425	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$3,648 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	7,524	14,476	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$3,139 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	7,161	12,709	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$4,554 \cdot 10^{-3}$

2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan ve SOC modellenmesi yapılan Power-xtra marka pilin birinci harmoniğin gerçek SOC ve tahmin edilen SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 5.35 (a)'da verilmektedir. Döngü sayısına göre değişen mutlak hata grafiği ise Şekil 5.35 (b)'de verilmektedir. SOC modeli oldukça uyumlu ve kararlı bir performans göstermiştir. İlk döngülerde hata oranı nispeten yüksek olsa da 300 döngüden sonra belirgin bir şekilde azalmış ve en düşük mutlak hata değeri 1000 döngüde görülmüştür. Yani pilin yaşlanma modelin bozulmasını etkilememiştir.



Şekil 5.39: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

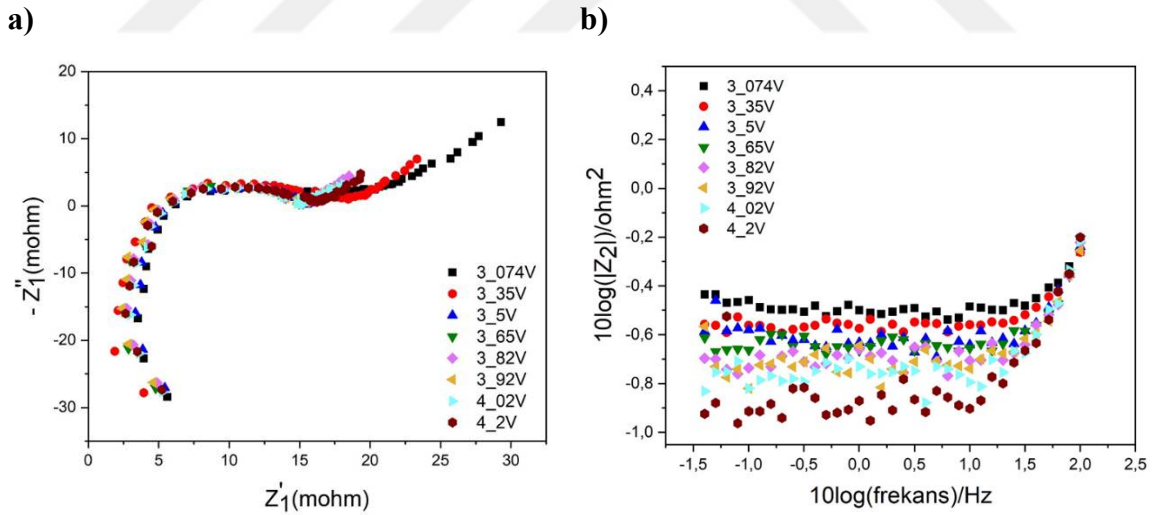
2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka pilin ikinci harmoniğinin SOC modellemesinden elde edilen gerçek ve tahmin SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 5.40'ta verilmiştir. Model sonuçlarının gerçek SOC değerleri ile oldukça uyumlu olduğu ve pilin yaşlanmasıyla birlikte sapmaların arttığı görülmüştür. Mutlak hata değerlerinin ise 500 döngüye kadar stabil olduğu ve 700 döngüde ise yaşlanmanın artmasıyla hata oranının arttığı görülmüştür.



Şekil 5.40: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

5.2.2.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

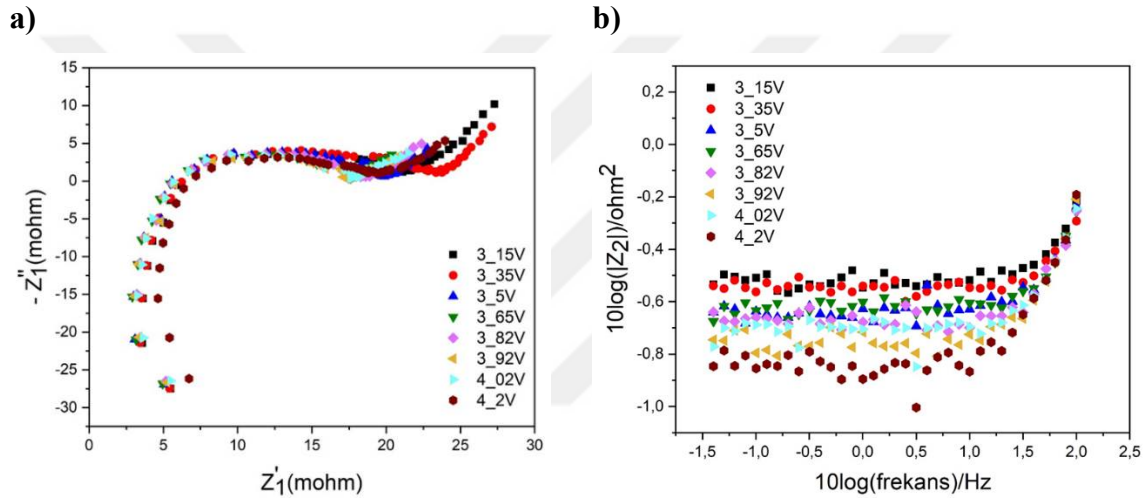
Power-xtra marka pil son olarak 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmıştır. 3 A akım Power-xtra pil için 1,25 C'ye karşılık gelmektedir. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin birinci harmoniğin Nyquist grafiği ve ikinci harmoniğin Bode grafiği sırasıyla 100 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.41'de, 300 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.42'de, 500 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.43'te, 700 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.44'te ve 1000 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.45'te verilmektedir. SOC'a göre EIS parametre değişimleri ise sırasıyla 100 döngü için Tablo 5.29'da, 300 döngü için Tablo 5.30'da, 500 döngü için Tablo 5.31'de, 700 döngü için Tablo 5.32'de ve 1000 döngü için ise Tablo 5.33'te verilmektedir. 3 A akım altında yaşlandırılan Power-xtra pilin genel parametre davranışı bir önceki akımlarda olduğu gibidir. Diğer ölçümlerde olduğu gibi 100 döngüden sonraki ölçümlerde en yüksek empedans OCV şarj durumunda ve şarj durumu arttıkça empedans azalmaktadır. 300 döngüden sonra 4,2 V şarj durumunda empedansın değeri artmaya başlamış ve 700 döngüde en yüksek empedans değeri görülmüştür. Bu da pilin 300 döngüden sonra çok hızlı yaşlandığını göstermektedir.



Şekil 5.41: 3 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.29: 3 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

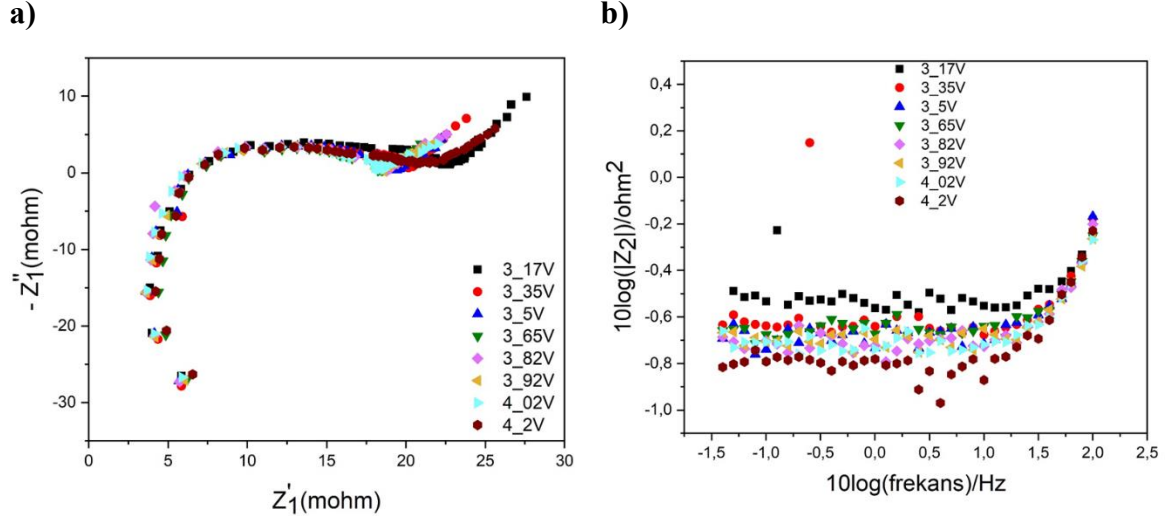
SOC	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,074 V	5,612	11,41	$2,2*10^{-2}$	$7,07*10^{-3}$
3,35 V	3,945	13,953	$1,81*10^{-2}$	$4,92*10^{-3}$
3,5 V	5,437	10,221	$3,1*10^{-2}$	$2,59*10^{-3}$
3,65 V	4,786	10,511	$2,4*10^{-2}$	$2,178*10^{-3}$
3,82 V	4,898	10,223	$2,46*10^{-2}$	$3,21*10^{-3}$
3,92 V	4,61	10,206	$2,47*10^{-2}$	$1,937*10^{-3}$
4,02 V	5,266	10,079	$2,5*10^{-2}$	$2,135*10^{-3}$
4,2 V	5,233	11,335	$2,22*10^{-2}$	$3,253*10^{-3}$



Şekil 5.42: 3 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.30: 3 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

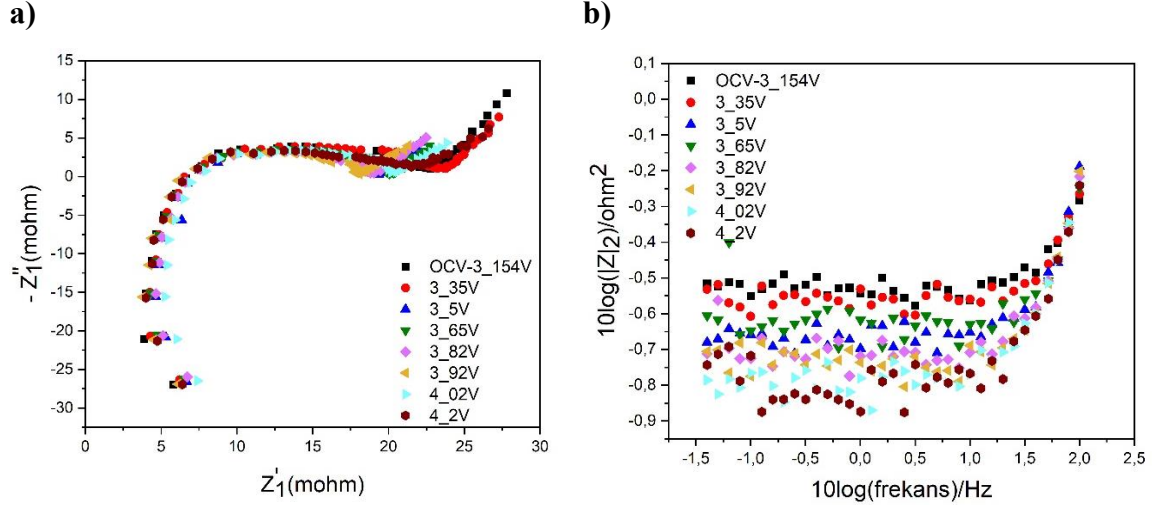
SOC	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,15 V	5,49	15,112	$1,67*10^{-2}$	$7,594*10^{-3}$
3,35 V	5,423	17,132	$1,85*10^{-2}$	$5,275*10^{-3}$
3,5 V	5,055	14,123	$2,24*10^{-2}$	$2,857*10^{-3}$
3,65 V	4,955	12,145	$2,61*10^{-2}$	$2,446*10^{-3}$
3,82 V	5,176	12,688	$2,5*10^{-2}$	$3,536*10^{-3}$
3,92 V	5,23	11,64	$2,72*10^{-2}$	$2,248*10^{-3}$
4,02 V	5,491	11,923	$2,66*10^{-2}$	$2,616*10^{-3}$
4,2 V	6,733	12,745	$2,49*10^{-2}$	$3,634*10^{-3}$



Şekil 5.43: 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.31: 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

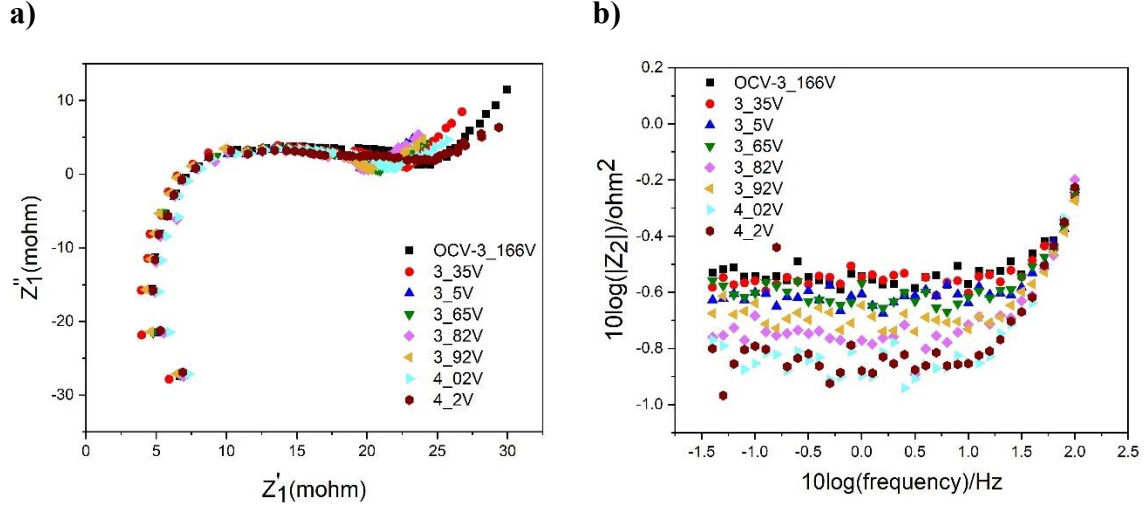
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,17 V	5,85	15,96	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$7,665 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	5,84	13,84	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$5,43 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	5,7	13,164	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$3,069 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	6,22	11,918	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$2,616 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	5,74	12,788	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$3,663 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	6,05	12,398	$2,56 \cdot 10^{-2}$	$2,588 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	5,88	12,437	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$2,644 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	6,55	14,329	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$3,974 \cdot 10^{-3}$



Şekil 5.44: 3 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.32: 3 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,154 V	5,8	16,13	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$8,216 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	6,21	17,13	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$5,855 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	6,69	12,659	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	6,54	13,572	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$2,772 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	6,73	12,2	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,691 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	6,11	11,965	$2,65 \cdot 10^{-2}$	$2,81 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	7,4	13,23	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$3,069 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	6,42	15,128	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$4,186 \cdot 10^{-3}$

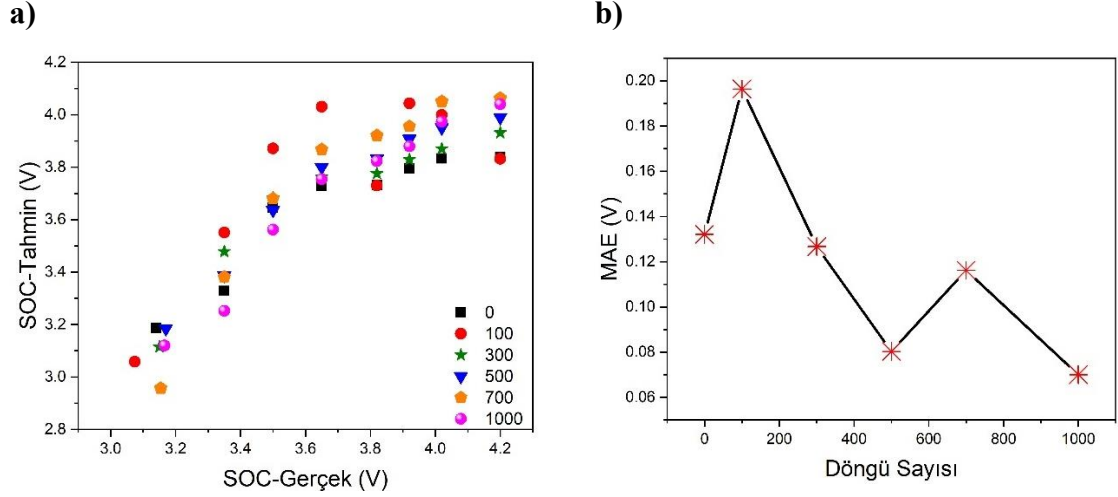


Şekil 5.45: 3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.33: 3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

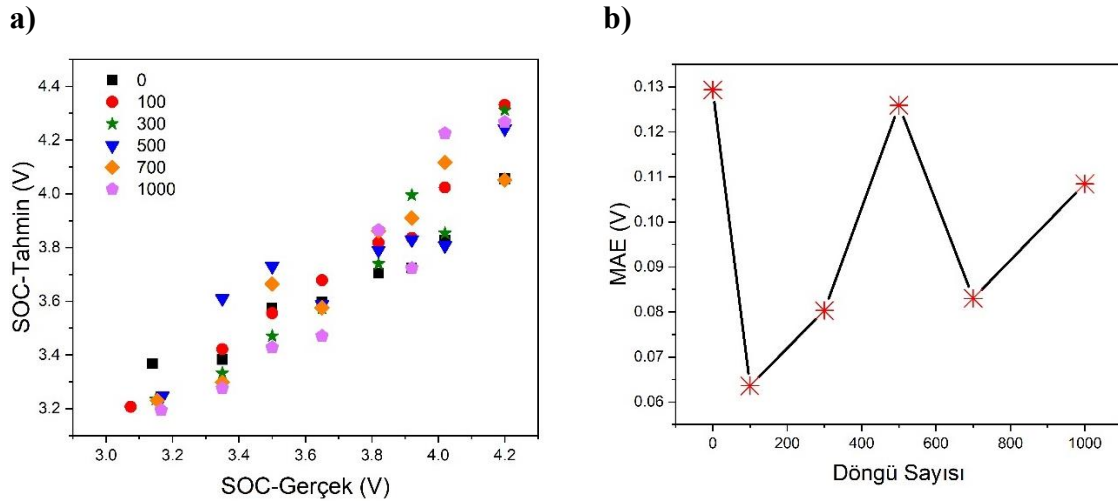
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,166 V	6,65	16,927	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$8,528 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	5,92	16,338	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$6,364 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	6,89	13,158	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$3,592 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	6,71	14,254	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$3,139 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	6,95	12,889	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$3,903 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	6,45	13,75	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	7,32	14,61	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	6,89	17,94	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$3,917 \cdot 10^{-3}$

3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan ve EIS SOC modellemesi yapılan Power-xtra pilin gerçek SOC ve tahmin edilen SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 5.46 (a)'da verilmiştir. Döngü sayısına göre mutlak değişimi ise Şekil 5.46. (b)'de verilmiştir. İlk döngülerde yüksek olan hata değeri, 500 döngüde minimuma inmiş, 700 döngü civarında tekrar artmış ve 1000 döngüde yaşlanma parametrelerinin stabil hâle gelmesiyle yeniden azalmıştır. Modelin 3 A koşulunda kararsız davranmasının nedeni yüksek akım altında arayüz ve difüzyon süreçlerinin daha gürültülü ve döngüye göre daha hassas olmasıdır.



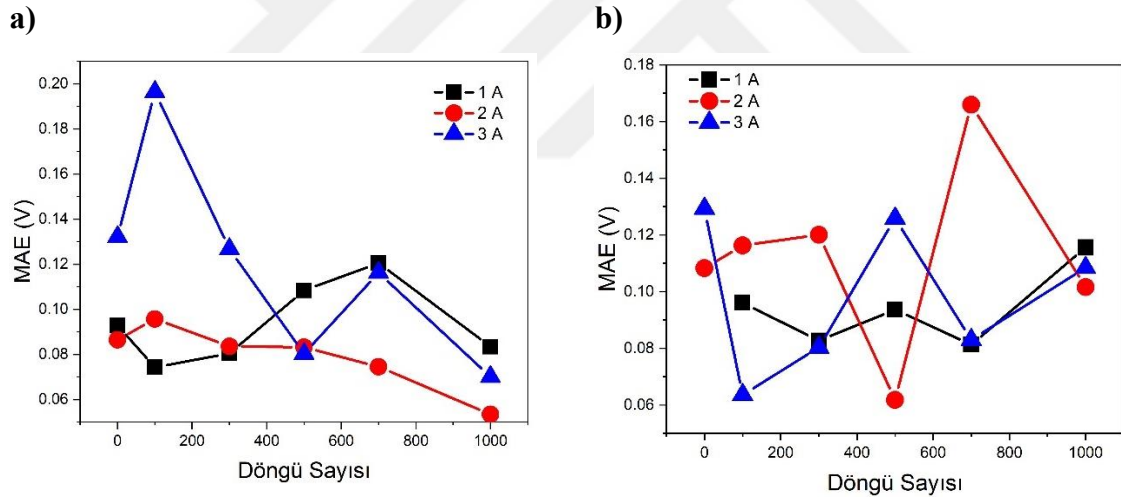
Şekil 5.46: 3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan ve NLEIS SOC modellemesi yapılan Power-xtra pilin gerçek SOC ve tahmin edilen SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 5.47 (a)'da verilmiştir. Döngü sayısına göre mutlak değişimi ise Şekil 5.47. (b)'de verilmiştir. NLEIS SOC modelleme sonuçlarının oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Mutlak hata değerleri ise stabilitesini korumuştur.



Şekil 5.47: 3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış Power-xtra marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

1 A, 2 A ve 3 A akım altında 1000 döngüde yaşlandırılan Power-xtra marka pilin EIS ve NLEIS SOC modellemesi sonucu mutlak hata değerleri Şekil 5.42’de karşılaştırılmıştır. Farklı akımlarda yapılan EIS SOC tahmin sonuçları incelendiğinde, en düşük ve en kararlı hata değerlerinin 2A akımında elde edildiği görülmüştür. 1A akımında hata döngü sayısı arttıkça yükselme eğilimi göstermiş, 3A akımında ise ilk döngülerde yüksek olan hata sonraki döngülerde belirgin şekilde azalmıştır. Bu sonuç, empedans parametrelerinin SOC duyarlılığının akım şiddetine bağlı olduğunu ve 2 A akım seviyesinin model doğruluğunu optimize ettiğini göstermektedir. İkinci harmoniğin mutlak hata değerleri incelendiğinde ise hata değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. NLEIS, pildeki reaksiyon asimetrisini, SEI değişimlerini ve doğrusal olmayan süreçleri daha hassas yakaladığı için yüksek akımda oluşan yaşlanma farklılıklarından birinci harmonik kadar etkilenmemiştir. Bu nedenle ikinci harmonik modellemesi, akım değişimlerinden bağımsız olarak daha kararlı bir yapıya sahiptir.



Şekil 5.48: 1 A, 2 A ve 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlandırılan Power-xtra marka pilin (a) birinci harmonik (b) ikinci harmonik için SOC modellemesi sonucu elde edilen mutlak hata (MAE) değişim grafiği.

5.2.3. LG marka pil için yapılan çalışmalar

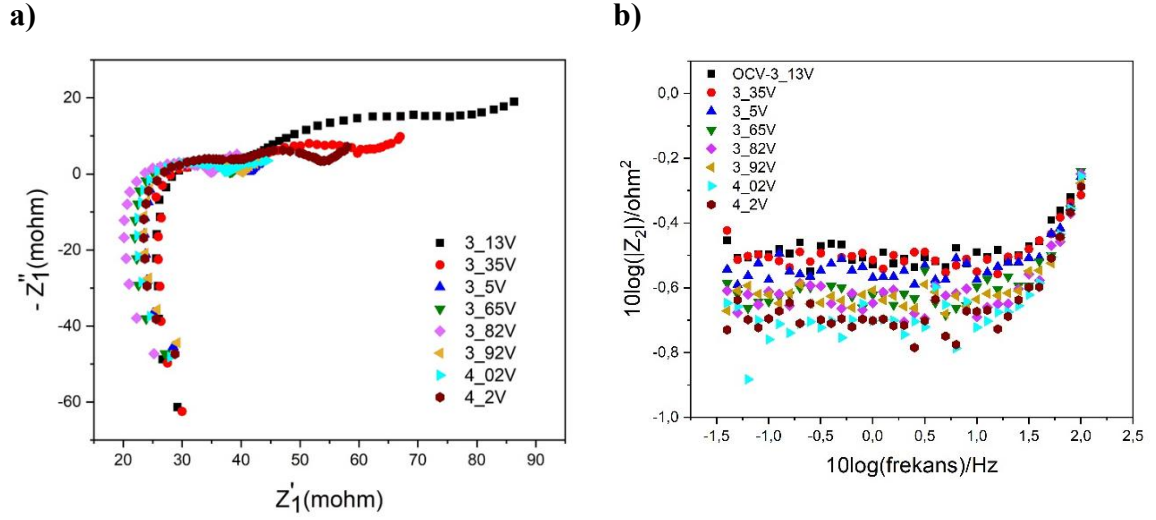
Tez kapsamında üzerinde çalışılan son pil LG marka 18650 ticari pildir. LG marka pil 1 A, 2 A ve 3 A akımda yaşlandırıldıktan sonra EIS ve NLEIS ölçümleri analiz edilmiştir. EIS analizi için birinci harmoniğin Nyquist grafikleri, NLEIS analizi için ise ikinci harmoniğin Bode grafikleri incelenmiştir.

5.2.3.1 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin her 100 döngüden sonra EIS ve NLEIS ölçümleri analiz edilmiştir. Sırası ile kullanılmamış pilin ölçüm sonuçları Şekil 5.49'da, 100 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.50'de, 300 döngüden sonra alınan ölçümlerin sonuçları Şekil 5.51'de, 500 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.52'de, 700 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.53'te ve 1000 döngüden sonra alınan ölçüm grafikleri Şekil 5.54'te verilmektedir. SOC'a göre EIS parametre değişimleri sırasıyla kullanılmamış pil için Tablo 5.34'te, 100 döngü için Tablo 5.35'te, 300 döngü için Tablo 5.36'da, 500 döngü için Tablo 5.37'de, 700 döngü için Tablo 5.38'de ve 1000 döngü için Tablo 3.39'da verilmiştir.

Birinci harmonik grafikleri ve EIS parametreleri incelendiğinde LG marka pilin R_s direncinin Power-extra ve Aspilsan marka pile göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. LG marka pilin genel parametre davranışına bakacak olursak R_s direncinin SOC'a göre çok fazla değişkenlik gösterdiği görülmemiştir. R_{ct} direncinin ise OCV şarj durumunda daha yüksek ve şarj durumu arttıkça azaldığı görülmüştür. C_{dl} değerinin ise orta SOC'larda daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da aktif yüzey alanın daha fazla olduğunu göstermektedir. Warburg katsayısı ise OCV ve 4,2 V'de oldukça yüksek diğer şarj durumlarında daha düşüktür. Bunun nedeni OCV ve 4,2 V'de difüzyonun kısıtlı olmasından kaynaklanmaktadır. Birinci harmonik grafiğinde genel olarak 700 döngüye kadar OCV, 3,35 V ve 4,2 V şarj durumlarında iki yarım daire görülürken diğer şarj durumlarında tek yarım daire oluştuğu gözlenmiştir. 700 döngüden itibaren 3,5 V ve 4,02 V şarj durumlarında da ikinci yarım daire oluşmuştur. Bu da SEI tabakasının kalınlaştığını ve yük transfer direncinin (R_{ct}) arttığını göstermektedir [138].

İkinci harmonik grafiği incelendiğinde şarj durumu arttıkça $|Z_2|$ değeri azalmış dolayısıyla lineerlik artmıştır. Şarj durumu arttıkça nonlineerliğin azalması pilin yüzeyinin daha dengeli ve difüzyon yollarının daha kararlı olduğunu göstermektedir [134]. Pil yaşlandıkça ikinci harmonik grafikleri dalgalanmalar artmıştır. Bu dalgalanmalar 300 döngüden sonra çok daha fazla gözlenmiştir ve pilin hızlı bir şekilde yaşlandığını göstermektedir.

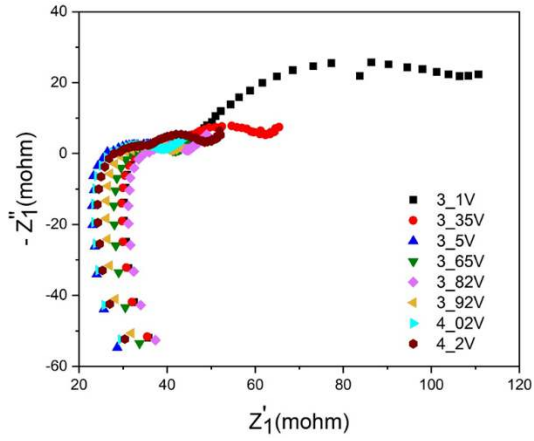


Şekil 5.49: Kullanılmamış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

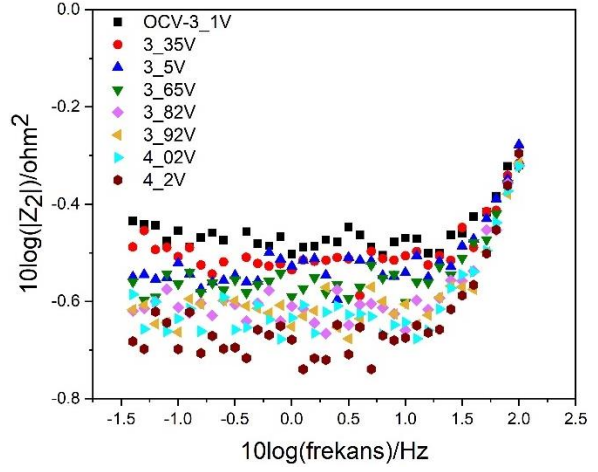
Tablo 5.34: Kullanılmamış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{1/2}$)
3,12 V	24,15	12,58	$2,52 \cdot 10^{-2}$	26,73	5,93	$6,72 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	25,16	8,7	$3,62 \cdot 10^{-2}$	14,62	2,72	$5,83 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	24,74	12,67	$3,97 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,701 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	23,92	10,57	$4,76 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,857 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	23,96	9,91	$5,07 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,96 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	23,77	9,86	$4,05 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,659 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	24,11	9,74	$5,16 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,673 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	24,45	9,18	$4,35 \cdot 10^{-2}$	7,88	4,2	$4,34 \cdot 10^{-3}$

a)



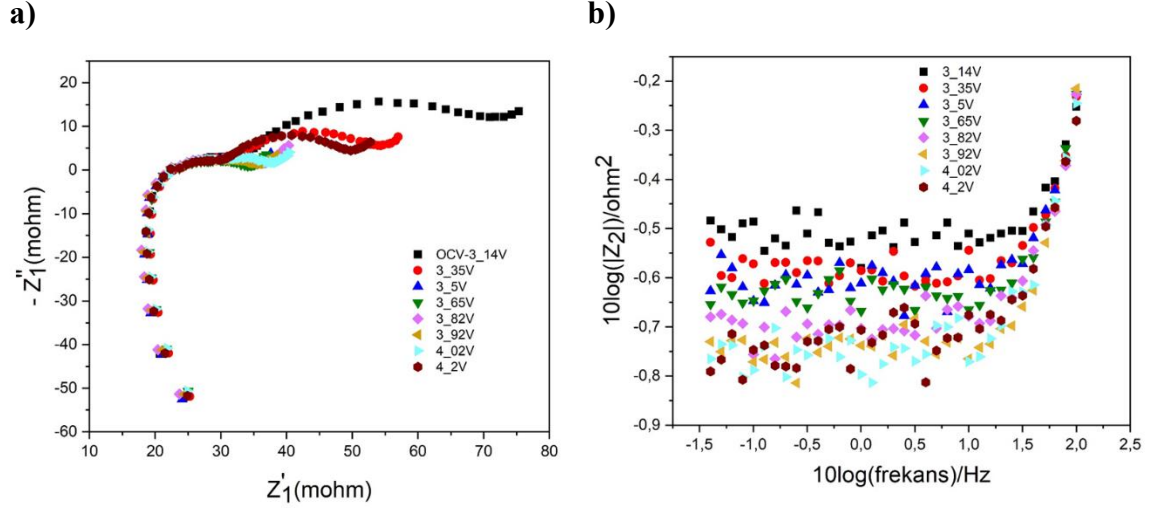
b)



Şekil 5.50: 1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.35: 1 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

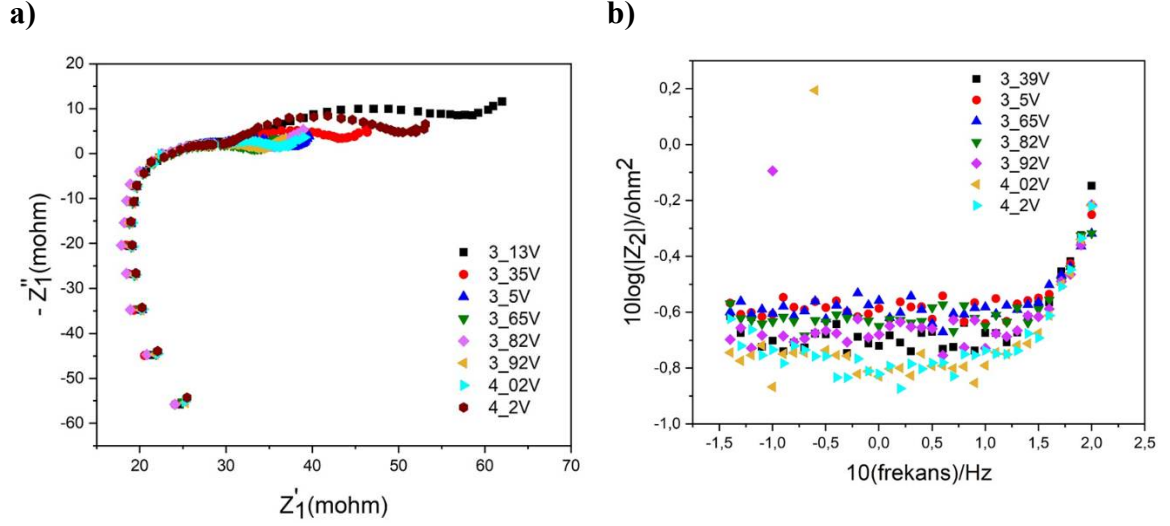
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega \cdot s^{-1/2}$)
3,1 V	23,76	9,93	$5,06 \cdot 10^{-2}$	61,7	10,3	$2,87 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	23,49	6,87	$4,6 \cdot 10^{-2}$	20,62	6,1	$3,489 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	23,69	11,56	$5,47 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,22 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	23,75	8,14	$7,77 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,432 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	24,35	7,3	$6,88 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,535 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	24,86	8,51	$5,9 \cdot 10^{-2}$	-	-	$1,895 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	24,48	9,97	$5,04 \cdot 10^{-2}$	-	-	$1,966 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	24,4	5,53	$5,73 \cdot 10^{-2}$	12,58	5,02	$3,55 \cdot 10^{-3}$



Şekil 5.51: 1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.36: 1 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

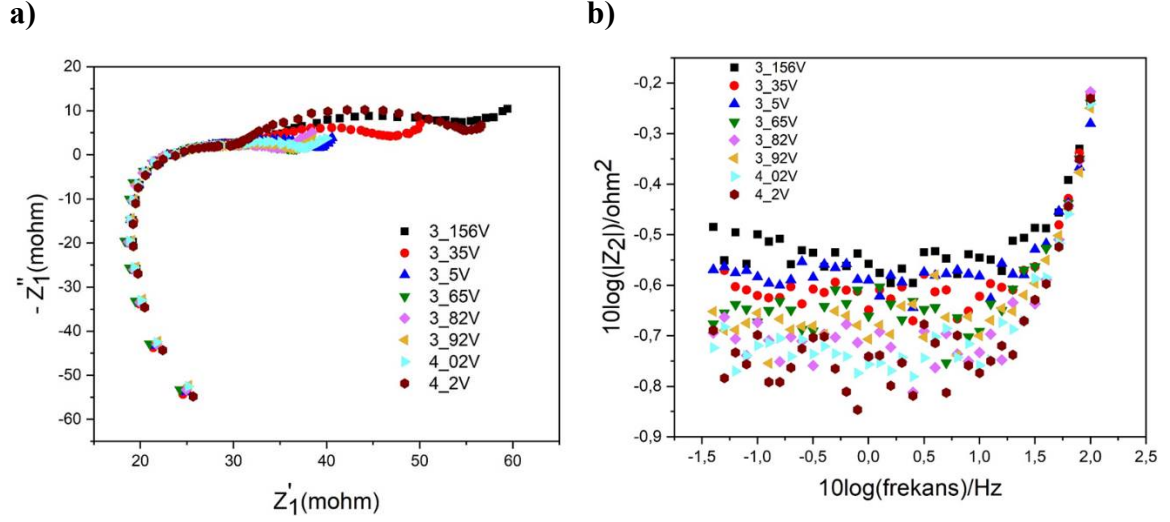
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,14 V	24,34	7,09	$5,6 \cdot 10^{-2}$	40,32	6,23	$4,535 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	25,27	5,31	$5,97 \cdot 10^{-2}$	23,38	3,27	$3,95 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	24,11	11,74	$3,4 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,125 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	25,03	9,06	$5,55 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,57 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	23,7	13,21	$3,8 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,93 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	24,44	10,79	$3,7 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,35 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	24,95	12,49	$3,2 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,74 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	24,9	5,31	$4,7 \cdot 10^{-2}$	19,53	5,125	$2,63 \cdot 10^{-3}$



Şekil 5.52: 1 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.37: 1 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

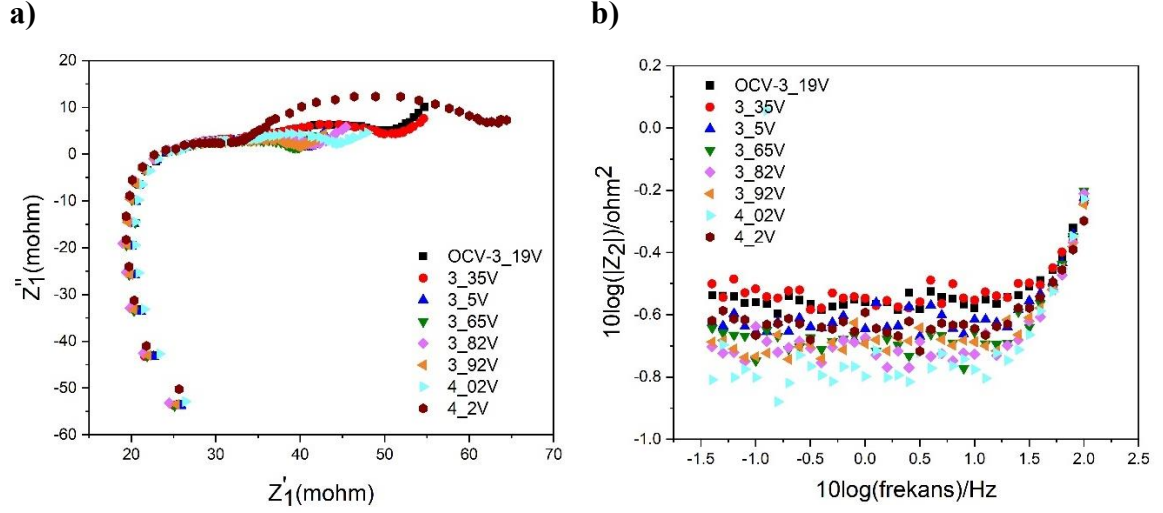
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R_s' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,13 V	24,65	6,91	$5,78 \cdot 10^{-2}$	27	5,87	$5,94 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	24,1	6,34	$5 \cdot 10^{-2}$	13,03	4,85	$4,3 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	25,09	12,51	$3,19 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,96 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	24,99	8,32	$6,04 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,26 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	24,09	11,49	$3,47 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,38 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	25,29	8,78	$5,7 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,079 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	25,26	11,23	$3,55 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,064 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	25,49	4,18	$6 \cdot 10^{-2}$	20,82	6,05	$2,71 \cdot 10^{-3}$



Şekil 5.53: 1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.38: 1 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{1/2}$)
3,156 V	25,02	6,96	$5,7 \cdot 10^{-2}$	22,56	7,027	$4,43 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	24,59	6,93	$4,58 \cdot 10^{-2}$	15,32	6,5	$3,52 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	24,88	6,38	$6,26 \cdot 10^{-2}$	7,9	4	$2,98 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	24,25	12,28	$3,25 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,55 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	24,94	10,5	$3,8 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,49 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	25,2	10,99	$3,63 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,18 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	25,15	6,32	$6,3 \cdot 10^{-2}$	6,36	3,96	$2,81 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	25,68	3,93	$6,4 \cdot 10^{-2}$	25,36	6,25	$2,33 \cdot 10^{-3}$

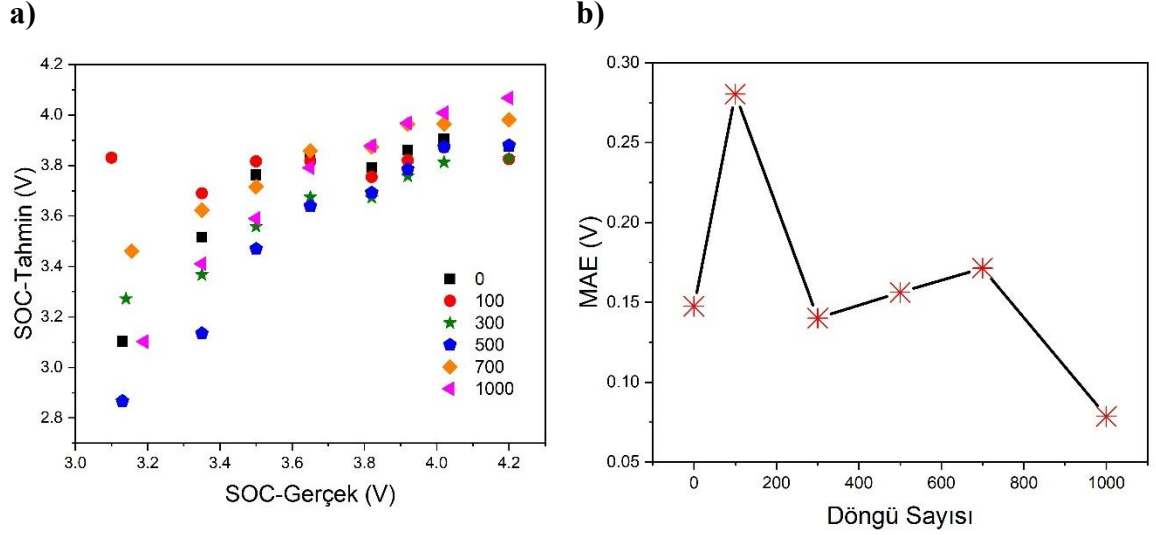


Şekil 5.54: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.39: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

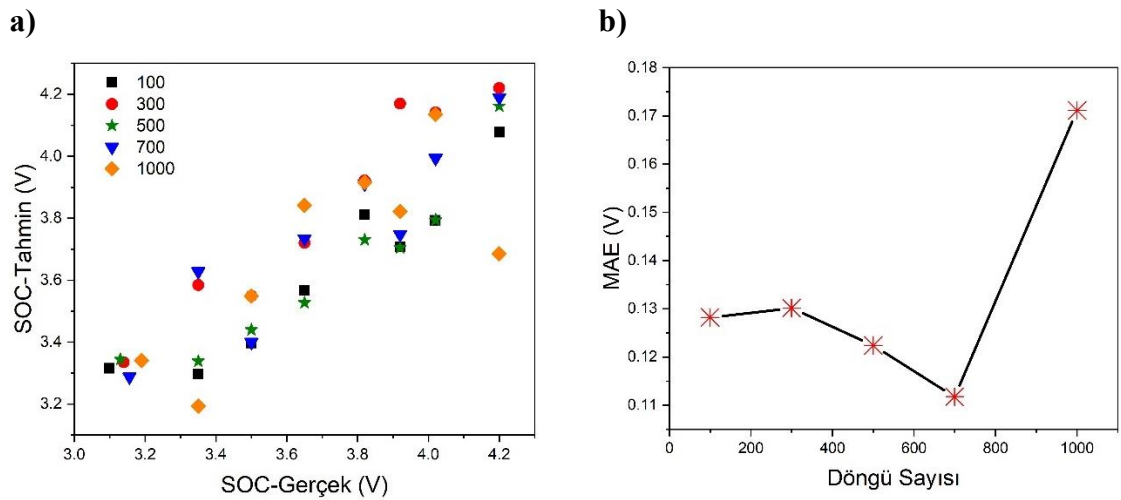
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,19 V	25,74	8,97	$4,45 \cdot 10^{-2}$	15,93	6,28	$6,194 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	25,1	8,69	$4,6 \cdot 10^{-2}$	17,49	3,61	$4,21 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	25,92	7,06	$5,6 \cdot 10^{-2}$	7,86	3,2	$3,42 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	25,14	14,5	$3,5 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,77 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	24,53	16,43	$3,05 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,36 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	25,34	14,4	$3,5 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,73 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	26,41	6,92	$4,58 \cdot 10^{-2}$	11,28	4,45	$2,73 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	25,65	6,69	$4,74 \cdot 10^{-2}$	35,71	5,59	$1,87 \cdot 10^{-3}$

1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan ve birinci harmoniğin SOC modellemesi yapılan LG marka pilin gerçek ve tahmin edilen SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 5.49 (a)'da verilmiştir. Döngü sayısına göre mutlak hata değişim grafiği ise Şekil 5.49 (b)'de verilmiştir. SOC tahmin modelinin başlangıç döngülerinde yüksek hata ve dağınık tahminlerde bulunduğu görülmektedir. 100. döngüde hata maksimum düzeye ulaşmış, 300 – 500 döngülerde model dengeye gelerek belirgin bir şekilde düzelmiştir. 1000 döngüde ise MAE 0,1 değerinin altına düşmüştür. LG pilinin özellikle yaşlanma başladığında daha kararsız bir EIS davranışı sergilemesi, modelin erken döngülerde daha yüksek hata üretmesine neden olmuştur.



Şekil 5.55: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan ve birinci harmoniğin SOC modellemesi yapılan LG marka pilin gerçek ve tahmin edilen SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 5.50 (a)'da verilmiştir. Döngü sayısına göre mutlak hata değişim grafiği ise Şekil 5.50 (b)'de verilmiştir. İkinci harmonikteki tüm döngüler için noktalar birinci harmonikten daha düzenlidir. SOC modellemesinin oldukça uyumlu olduğu fakat 1000 döngüde saçılmaların arttığı görülmektedir. 1000 döngüde hata oranının artması pilin yaşlanmasının etkisiyle SEI tabasının doğrusal olmayanlığı baskıladığından dolayı olduğu düşünülmektedir.

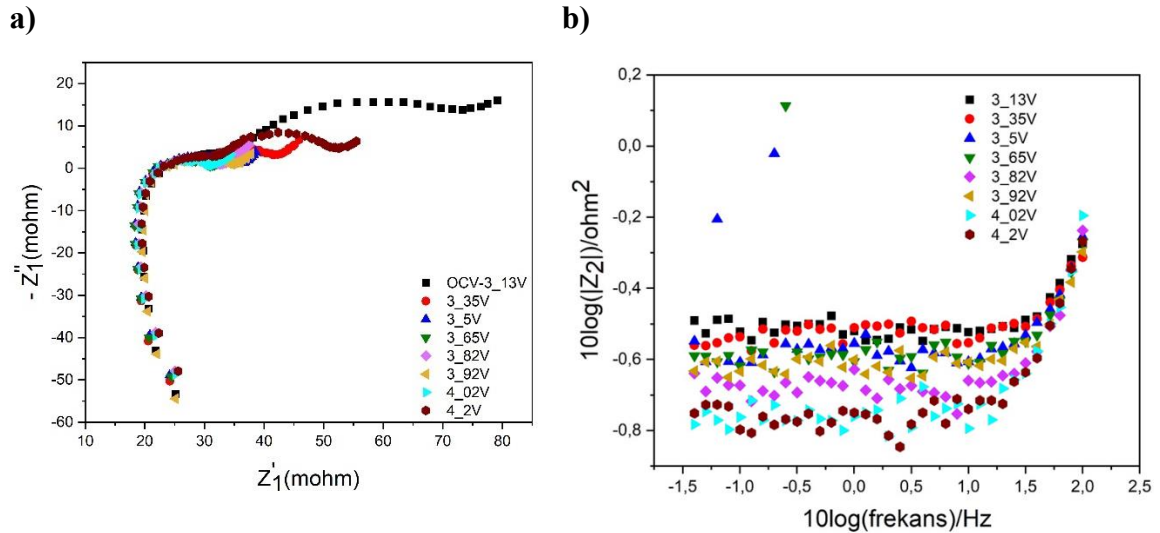


Şekil 5.56: 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

5.2.3.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

2 A akımda yaşlandırılan LG marka pilin EIS ve NLEIS ölçümleri analiz edilmiştir. Sırasıyla 100 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.57’de, 300 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.58’de, 500 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.59’da, 700 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.60’ta ve 1000 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.61’de verilmiştir. EIS parametrelerinin SOC’a göre değişimleri ise 100 döngü için Tablo 5.40’da, 300 döngü için Tablo 5.41’de, 500 döngü için Tablo 5.42’de, 700 döngü için Tablo 5.43’te ve 1000 döngü için Tablo 5.44’te verilmektedir. EIS parametreleri incelendiğinde SOC’a göre değişimleri bir önceki ölçümlerle aynıdır. Fakat LG pili 2 A akımda döngü sayısı arttıkça OCV değerinin hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu da pilin oldukça hızlı bir şekilde yaşamaya başlamış olduğunu ve hatta 700 döngüden sonra pilin yapısının bozulduğu söylenebilir.

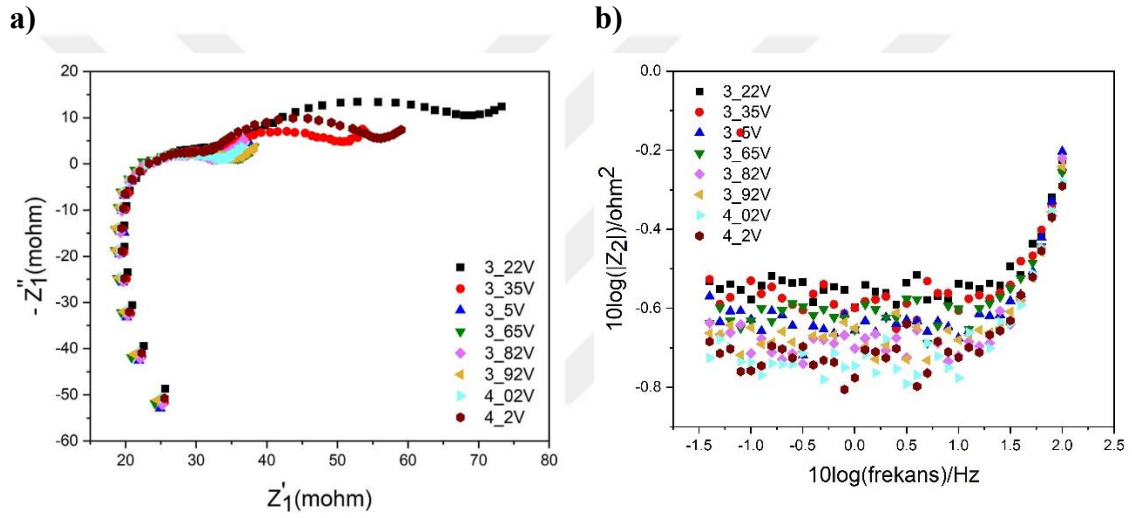
İkinci harmonik grafikleri incelendiğinde ise şarj durumu arttıkça $|Z_2|$ değerinin azaldığı dolayısıyla lineerliği arttığı görülmüştür. Diğer ölçümlerde de olduğu gibi pil yaşlandıkça ikinci harmonik grafiklerinde dalgalarının arttığı görülmüştür. Pilin yaşlandığını gösteren OCV, EIS gibi bir çok parametre ve ölçüm vardır. Fakat NLEIS analizi ile direkt gözlemlenmese de modelleme yöntemiyle pilin erken yaşlanması tespit edilebilmektedir.



Şekil 5.57: 2 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.40: 2 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

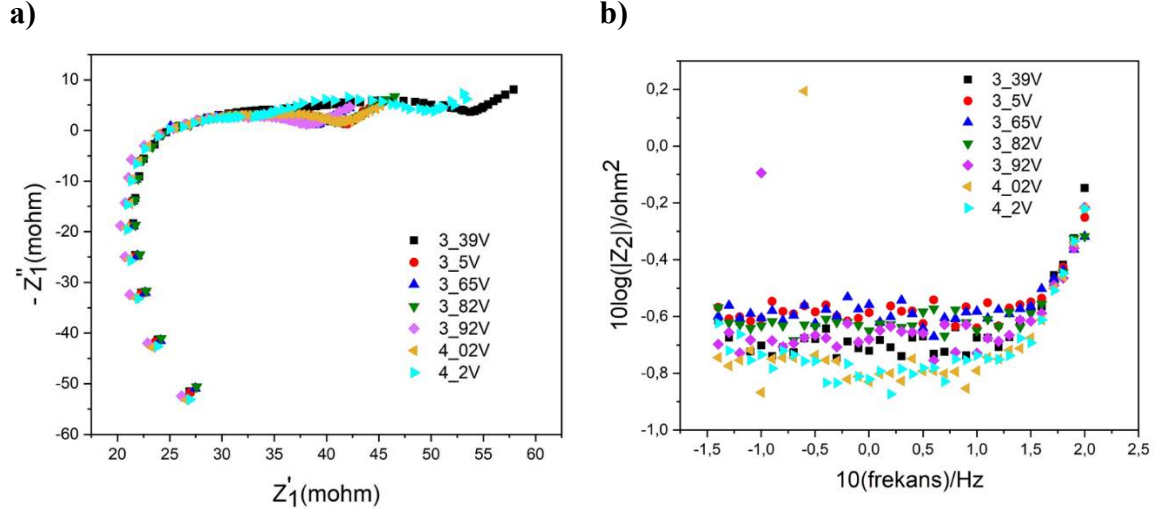
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,13 V	25,22	7,44	$5,37 \cdot 10^{-2}$	40,66	6,18	$4,07 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	24,21	4,01	$7,9 \cdot 10^{-2}$	10,4	4,82	$4,28 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	24,17	12,5	$3,2 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,52 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	24,42	6,92	$7,26 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,2 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	25,08	7,41	$6,78 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,69 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	33,13	9,06	$5,5 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,036 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	25,12	5,97	$8,4 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	25,59	6,65	$7,55 \cdot 10^{-2}$	20,59	3,86	$3 \cdot 10^{-3}$



Şekil 5.58: 2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.41: 2 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,22 V	25,61	8,27	$3,8 \cdot 10^{-2}$	34,07	5,86	$3,36 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	25,51	6,95	$4,56 \cdot 10^{-2}$	18,25	5,48	$4,016 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	24,9	10,62	$3,76 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,52 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	24,17	11,6	$4,33 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,18 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	25,18	7,61	$5,2 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,55 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	24,47	11,15	$3,58 \cdot 10^{-2}$	-	-	$22,3 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	25,27	8,38	$4,76 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,47 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	25,5	6,04	$4,17 \cdot 10^{-2}$	24,58	4,07	$3,24 \cdot 10^{-3}$

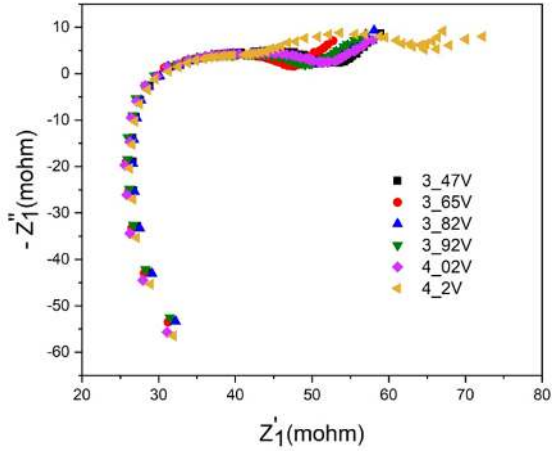


Şekil 5.59: 2 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

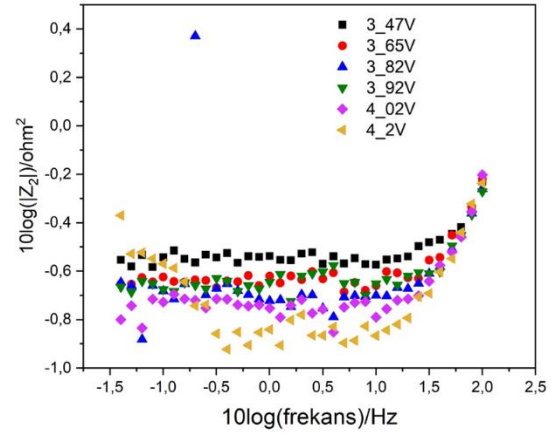
Tablo.42: 2 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,39 V	26,89	13,97	$2,27 \cdot 10^{-2}$	12,87	7,78	$4,94 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	27	15,02	$2,66 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,55 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	27,45	11,49	$3,47 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,08 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	27,58	14,09	$2,83 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,55 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	26,14	12,7	$3,14 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,01 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	26,59	14,37	$2,78 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,9 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	26,93	6,46	$4,9 \cdot 10^{-2}$	16,4	3,85	$4,27 \cdot 10^{-3}$

a)



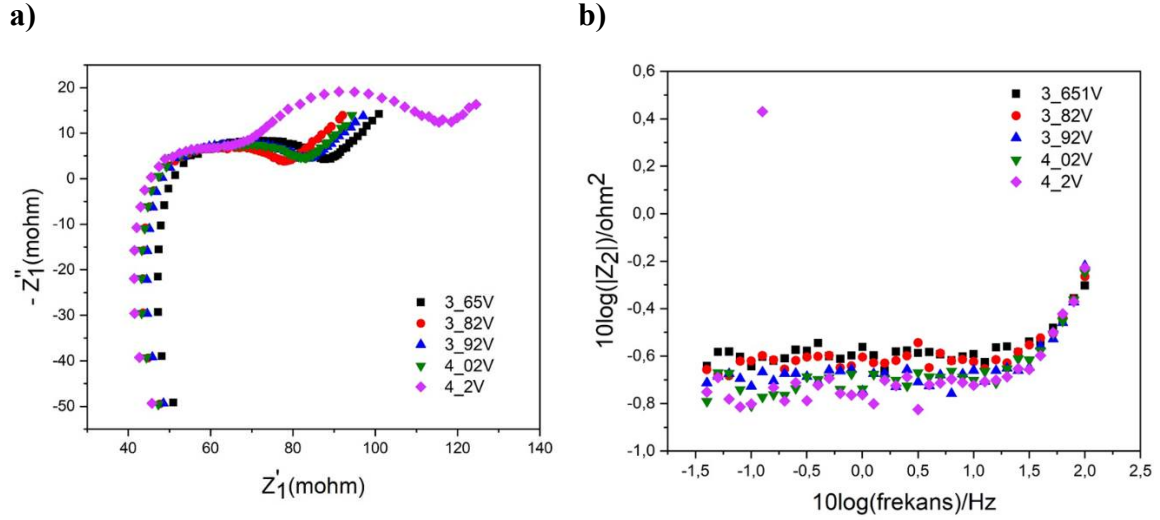
b)



Şekil 5.60: 2 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.43: 2 A akımda 700 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,47 V	31,94	21,55	$1,85 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,73 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	31,26	16,4	$3,06 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,85 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	32,22	17,95	$3,52 \cdot 10^{-2}$	-	-	$6,33 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	31,47	17,66	$2,26 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,18 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	31,12	20,85	$2,41 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,72 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	31,94	9,71	$3,27 \cdot 10^{-2}$	21,47	2,94	$3,83 \cdot 10^{-3}$

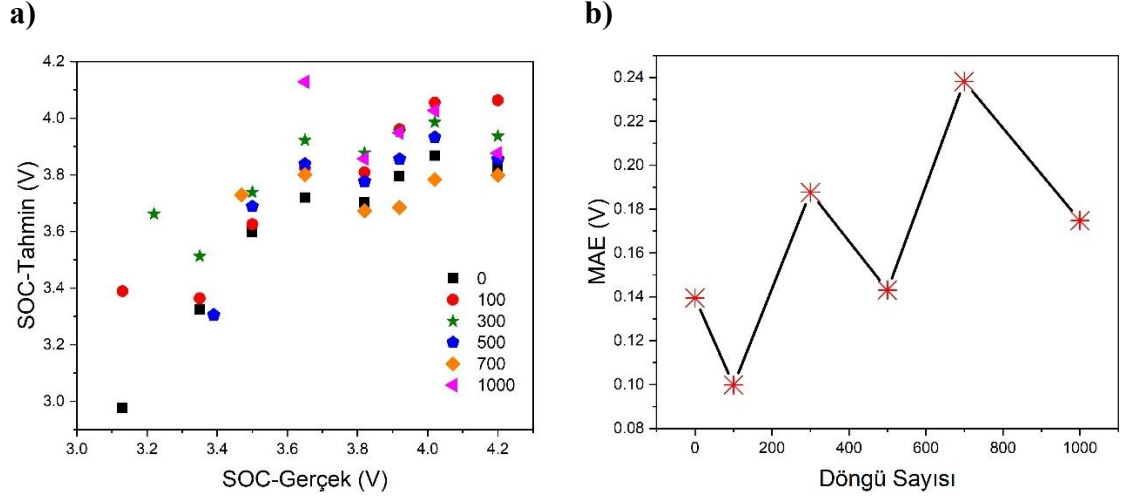


Şekil 5.61: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.44: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

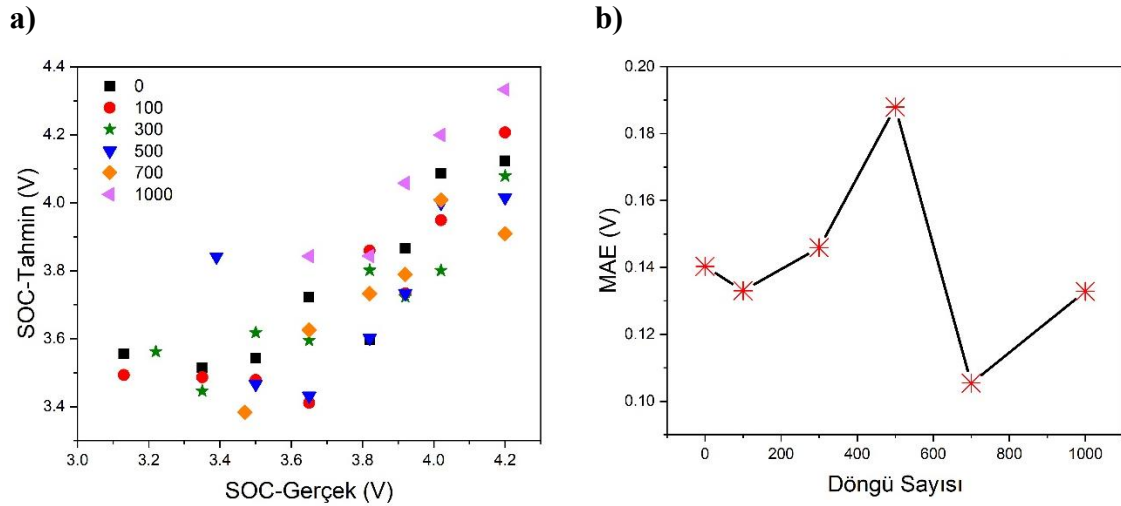
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,651 V	50,98	36,76	$1,09 \cdot 10^{-2}$	-	-	$8,91 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	47,67	30,64	$1,3 \cdot 10^{-2}$	-	-	$8,89 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	48,58	35,2	$1,13 \cdot 10^{-2}$	-	-	$8,47 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	47,32	35,33	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-	-	$8,19 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	45,77	19,39	$1,6 \cdot 10^{-2}$	51,24	1,95	$7,62 \cdot 10^{-3}$

2 A akım altında 1000 döngüde yaşlandırılan ve birinci harmonik SOC modellemesi yapılan LG marka pilin gerçek ve tahmin SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 5.62 (a)'da verilmiştir. Döngü sayısına göre mutlak hata değerlerinin değişim grafiği Şekil 5.62 (b)'de verilmiştir. Modelde hata seviyesi en düşük 100. döngüde görülmüştür. 300 döngüde pilin yaşlanmasının etkisiyle hata oranı artmıştır. 1000 döngü boyunca pilin erken yaşlanmasından dolayı ve değişken elektrokimyasal davranışlardan dolayı kararsız bir model sergilenmiştir.



Şekil 5.62: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

2 A akım altında 1000 döngüde yaşlandırılan ve birinci harmonik SOC modellemesi yapılan LG marka pilin gerçek ve tahmin SOC arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 5.63 (a)'da verilmiştir. Döngü sayısına göre mutlak hata değerlerinin değişim grafiği Şekil 5.63 (b)'de verilmiştir. 0 ve 100 döngüde modele oldukça uyumlu olduğu ve 300 döngüden itibaren pilin yaşlanmasıyla sapmaların arttığı görülmüştür.

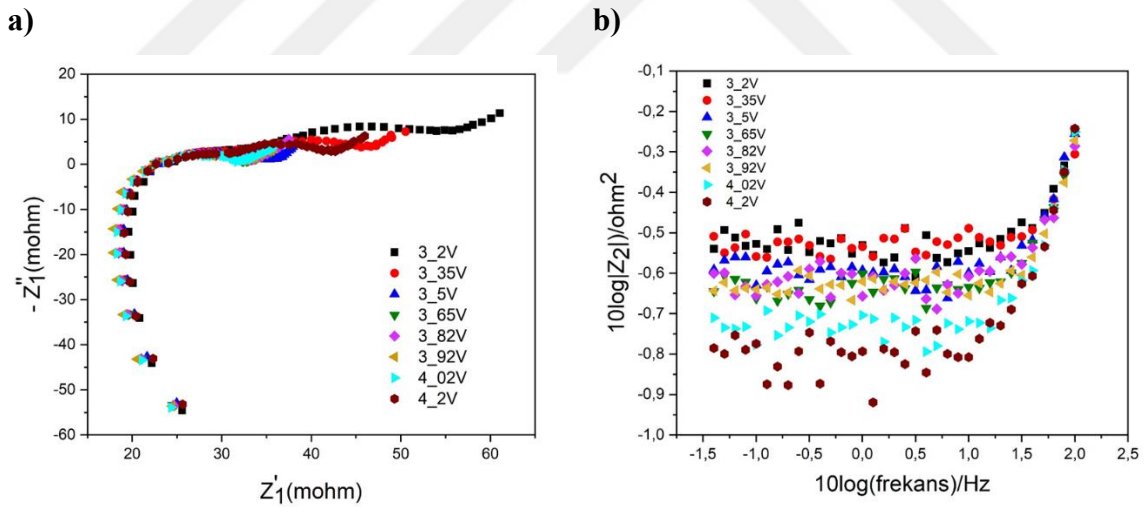


Şekil 5.63: 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için ikinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

5.2.3.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

LG marka pilin 3 A akımda 500 döngüye kadar yaşlandırılmış ve her 100 döngüde EIS ve NLEIS analizleri yapılmıştır. LG marka pil için 3 A akım 0,86 C'ye karşılık gelmektedir. LG marka pilin erken yaşlanmasından dolayı 500 döngüye kadar analiz edilmiştir. Sırasıyla 100 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.64'te, 300 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.65'te ve 500 döngüden sonra alınan ölçümler Şekil 5.66'da verilmiştir. EIS parametrelerinin SOC'a göre değişimleri ise 100 döngü için Tablo 5.45'te, 300 döngü için Tablo 5.46'da ve 500 döngü için Tablo 5.47'de verilmiştir. Genel olarak SOC'a göre parametre değişimleri bir önceki ölçümlerle aynıdır. Fakat 3 A akımda LG marka pil 2 A akıma göre daha erken yaşlanmış ve hatta pilin bozulmuş olduğu söylenebilir.

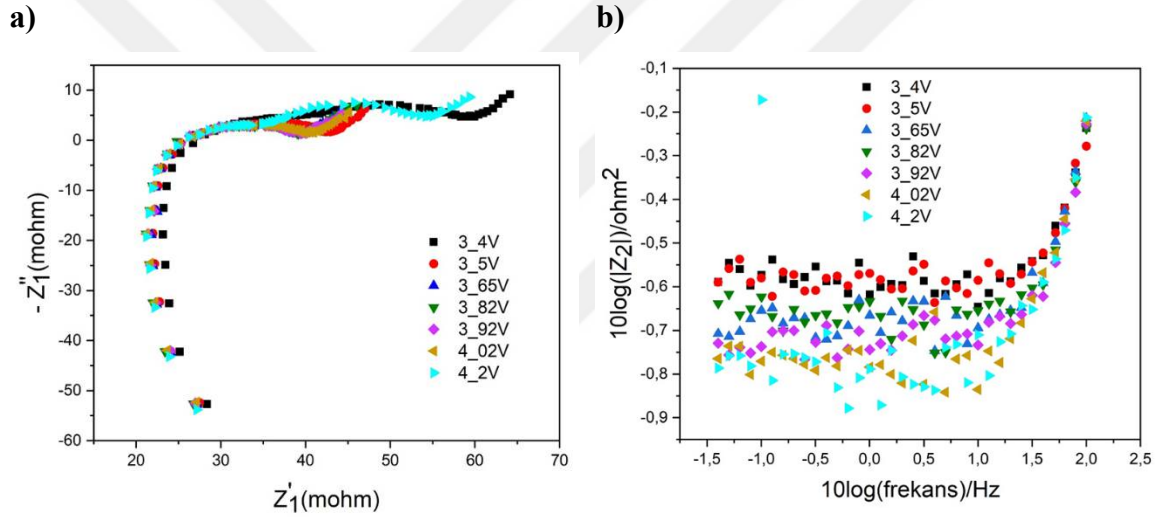
İkinci harmonik grafikleri incelendiğinde şarj durumu arttıkça $|Z_2|$ değeri azalmıştır ve dolayısıyla lineerlik artmıştır. Pil yaşlandıkça ikinci harmonik grafiğinde dalgalanmalar artmaktadır. Bu da pilin yaşlandığını gösteren başka bir parametredir.



Şekil 5.64: 3 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.45: 3 A akımda 100 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

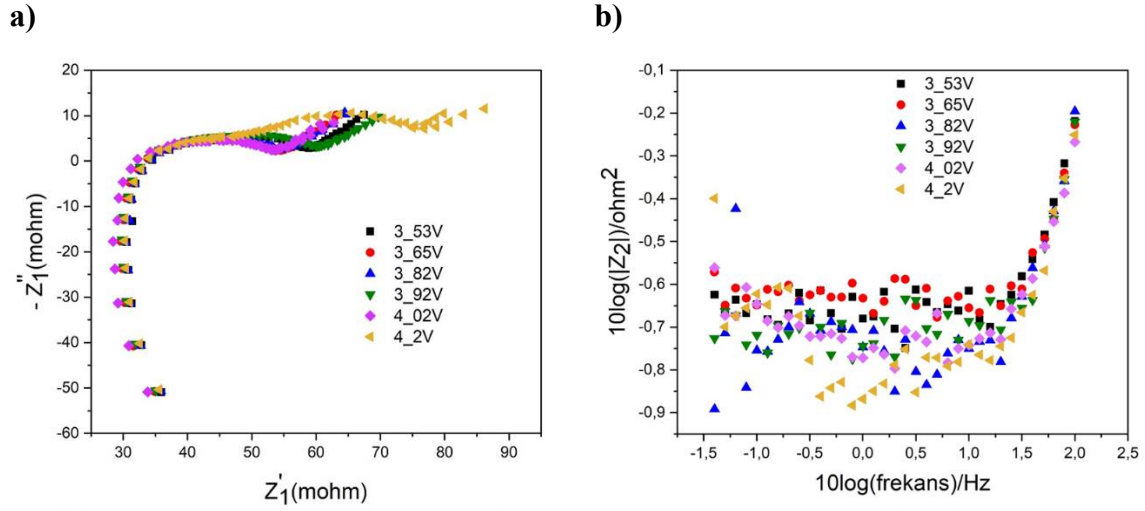
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,2V	25,57	7,91	$4 \cdot 10^{-2}$	22,28	5,66	$4,98 \cdot 10^{-3}$
3,35 V	24,63	8,9	$3,56 \cdot 10^{-2}$	13,14	4,8	$4,4 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	24,97	10,38	$4,84 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,404 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	24,49	7,94	$6,3 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,291 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	24,62	8,2	$4,9 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,762 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	24,46	7,41	$6,8 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,248 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	24,38	7,36	$6,8 \cdot 10^{-2}$	-	-	$2,234 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	25,62	5,41	$5,86 \cdot 10^{-2}$	11,65	3,48	$3,9 \cdot 10^{-3}$



Şekil 5.65: 3 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.46: 3 A akımda 300 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
3,4 V	28,6	10,28	$3,08 \cdot 10^{-2}$	20,05	2,5	$5,37 \cdot 10^{-3}$
3,5 V	27,5	15,03	$3,34 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,073 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	27,19	12,34	$4,07 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,55 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	26,77	12,34	$3,2 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,865 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	27,01	12,58	$3,17 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,38 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	27,13	12,8	$3,9 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,394 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	27,17	8,46	$3,7 \cdot 10^{-2}$	18,59	3,4	$4,74 \cdot 10^{-3}$

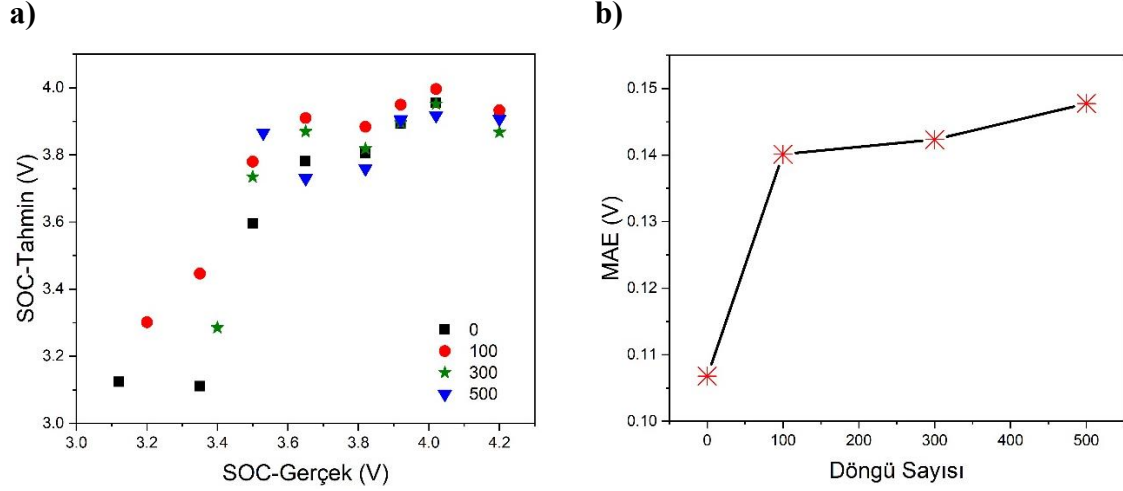


Şekil 5.66: 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.47: 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pilin farklı şarj durumlarında birinci harmonik EIS parametreleri.

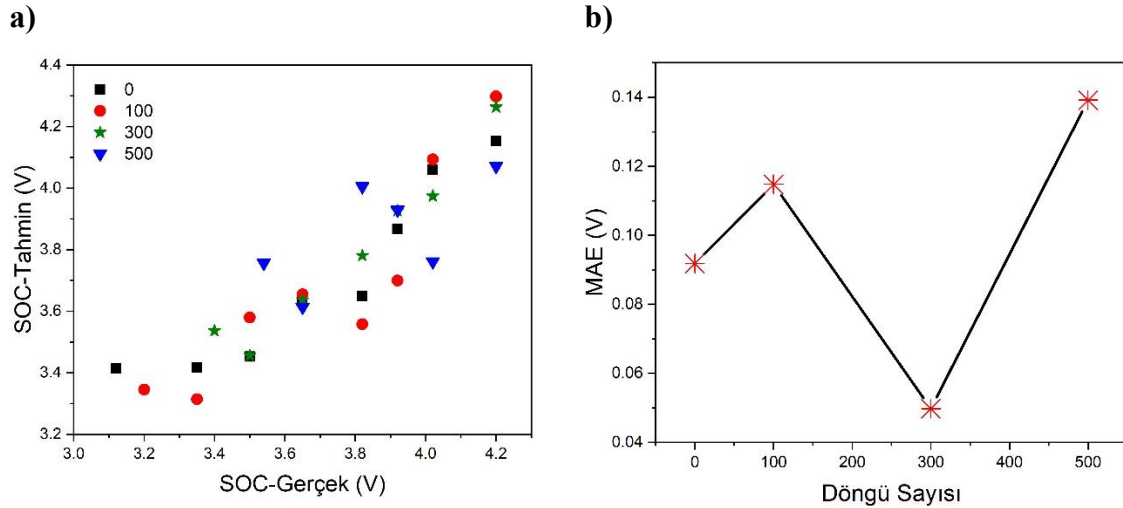
SOC	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega \cdot s^{1/2}$)
3,53 V	35,92	22,96	$1,7 \cdot 10^{-2}$	-	-	$6,618 \cdot 10^{-3}$
3,65 V	33,84	19,9	$2 \cdot 10^{-2}$	-	-	$6,661 \cdot 10^{-3}$
3,82 V	35,86	18,54	$2,15 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,632 \cdot 10^{-3}$
3,92 V	35,05	24,94	$1,6 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,784 \cdot 10^{-3}$
4,02 V	33,82	19,62	$2 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,515 \cdot 10^{-3}$
4,2 V	35,61	16,1	$1,97 \cdot 10^{-2}$	23,32	3,41	$4,89 \cdot 10^{-3}$

3 A akım altında 500 döngü yaşlandırılan ve EIS SOC modellemesi yapılan LG marka pilin gerçek ve tahmin SOC arasındaki ilişki veren grafik Şekil 5.67 (a)'da verilmiştir. Döngü sayısına göre mutlak hata değrleri ise Şekil 5.67 (b)'de verilmiştir. yaşlanmanın 100 döngüde de belirgin olmasından dolayı modelde hata oranı artmıştır ve pil yaşlandıkça hata oranı artmaya devam etmiştir.



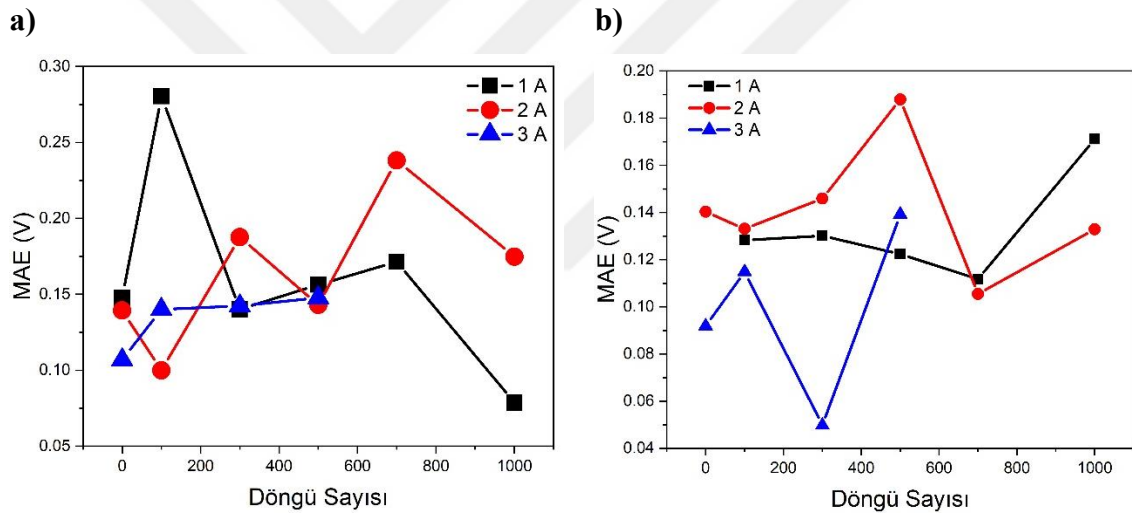
Şekil 5.67: 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

3 A akım altında 500 döngü yaşlandırılan ve NLEIS SOC modellemesi yapılan LG marka pilin gerçek ve tahmin SOC arasındaki ilişki veren grafik Şekil 5.68 (a)'da verilmiştir. Döngü sayısına göre mutlak hata değerleri ise Şekil 5.68 (b)'de verilmiştir. Model sonucu incelendiğinde gerçek ve tahmin edilen SOC değerlerinin oldukça uyumlu oldukları gözlenmiştir.



Şekil 5.68: 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılmış LG marka pil için birinci harmoniğin, (a) Gerçek SOC ile tahmin edilen SOC arasındaki ilişki, (b) Döngü sayısına bağlı mutlak hata (MAE) değişimi.

1 A, 2 A ve 3 A akım altında yaşlandırılan LG marka pilin EIS ve NLEIS SOC modelleme sonucunda oluşan hata değerleri Şekil 5.60'da karşılaştırılmıştır. Farklı akımlarda yapılan EIS-SOC tahmin performansı incelendiğinde, en düşük hata seviyelerinin 3A akımında elde edildiği, 1A akımında ise başlangıç döngülerinde yüksek olan hataların ilerleyen döngülerde azalarak stabil hale geldiği görülmüştür. Bu sonuç, empedans parametrelerinin yüksek akımlarda SOC değişimine daha duyarlı olduğunu, düşük akımda ise sinyal genliğinin azalması nedeniyle model doğruluğunun döngü sayısı arttıkça iyileştiğini göstermektedir. NLEIS modellemesinde ise en düşük hata değerleri EIS'de olduğu gibi 3 A akımda görülmüştür. EIS ve NLEIS modellemesi karşılaştırıldığında NLEIS modelleme hata değerlerinin çok daha az olduğu stabilitesini koruduğu görülmüştür. Bu da bize NLEIS'nin SOC'a ne kadar duyarlı olduğunu bir kez daha göstermektedir.



Şekil 5.69: 1 A, 2 A ve 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlandırılan LG marka pilin (a) birinci harmonik (b) ikinci harmonik için SOC modellemesi sonucu elde edilen mutlak hata (MAE) değişim grafiği.

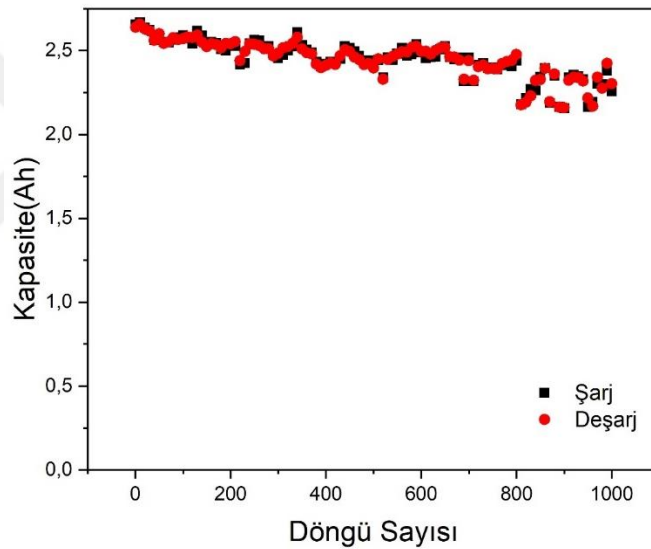
5.3. SOH Tahmini

Pilin genel sağlık durumu (SOH), enerji depolama sistemlerinin güvenilirliğini, ömrünü ve verimliliğini doğrudan etkiler. Özellikle elektrikli araçlar, taşınabilir cihazlar ve enerji depolama uygulamaları için SOH tahmini, güvenlik, maliyet ve sürdürülebilirlik açısından kritik öneme sahiptir [139]. Yapılan çalışmada üç farklı ticari pil, 1 A, 2 A ve 3 A akımda 1000 döngüye kadar yaşlandırılmış ve her 100 döngüde EIS ve NLEIS ölçümleri analiz edilmiştir.

5.3.1. Aspilsan marka pil için yapılan çalışmalar

5.3.1.1. 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

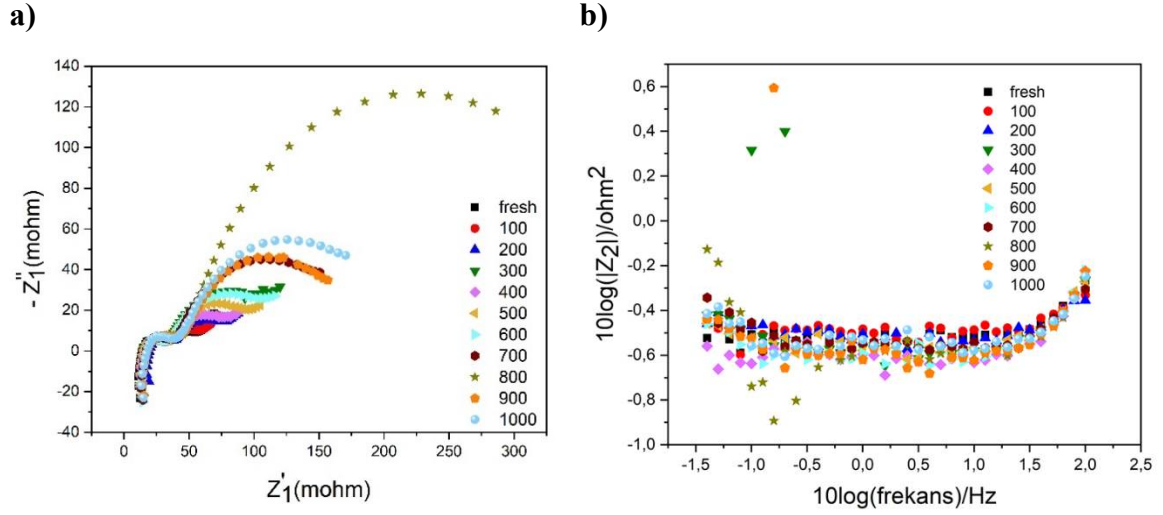
SOH tahmini için tez çalışmasında ilk olarak Aspilsan pilin 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılarak EIS ve NLEIS ölçümleri analiz edilmiştir. SOH tahmini için bütün şarj durumlarını incelemek çok fazla karmaşıklığa neden olacağından %0 şarj durumunu karşılık gelen OCV durumları, %50'ye denk gelen 3,82 V şarj durumları ve %100 şarj durumunu denk gelen 4,2 V şarj durumları incelenmiştir. 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan pilin şarj-deşarj grafiği Şekil 5.70'de verilmiştir. Aspilsan pili 1 A akımda, 1000 döngü sonunda %13,36 kapasite kaybı olmuştur. 1 A akım Aspilsan pil için 0,36 C'ye karşılık gelmektedir.



Şekil 5.70: 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Aspilsan marka pilin şarj-deşarj grafiği.

SOC çalışmasında olduğu gibi SOH çalışmasında da EIS analizi için birinci harmoniğin Nyquist grafiği, NLEIS için ikinci harmoniğin Bode grafiği incelenmiştir. OCV şarj durumundaki 1 A akımda yaşlandırılmış pilin birinci ve ikinci harmonik grafiği Şekil 5.71'de verilmiştir ve birinci harmonik analizinden elde edilen parametre değişimleri Tablo 5.48'de verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde pilin döngü sayısı arttıkça empedans değerlerinin belirgin şekilde yükseldiği görülmüştür. Yüksek frekans bölgesindeki birinci yarım daire SEI tabakasının direnci ve yüzey film özellikleri ile

ilişkiliyken, orta frekans bölgesindeki ikinci yarım daire yük transfer direncinden (R_{ct}) kaynaklanmaktadır. Döngü sayısının artmasıyla SEI tabakasının kalınlaşması ve yük transfer direncinin artması bu yarım dairelerin büyümesine neden olmuştur [126]. Döngü sayısı arttıkça EIS spektrumunda orta frekans bölgesindeki ikinci yarım dairenin yarıçapının belirgin şekilde büyüdüğü görülmüştür. Bu büyüme, SEI tabakasının kalınlaşması ve yük transfer direncinin artmasıyla ilişkilidir. SEI tabakasındaki kalınlaşma ve artan direnç, pilin yaşlanmasının en önemli göstergelerinden biridir. Tablo 5.48 incelendiğinde R_s değerinin döngü sayısı arttıkça az da olsa artma eğilimindedir. 200 döngüde R_s değerinin ani artışı dış parametrelerin sabit kalmamasından kaynaklanmaktadır. R_{ct} değeri de döngü sayısı arttıkça artma eğilimindedir. C_{dl} değeri 700 döngüden sonra azalma eğilimi göstermiştir. Bu da SEI tabakasını kalınlaşmasıyla aktif yüzey alanının azalması anlamına gelmektedir. İkinci yarım daireden kaynaklanan R' ve C' değerleri de döngü sayısı arttıkça artmışlardır ve 700 döngüden sonra ikinci yarım dairenin çok fazla büyümesinden dolayı hesaplanamamıştır. Warburg katsayı da aynı şekilde 700 döngüden sonra ikinci yarım dairenin çok fazla büyümesinden dolayı hesaplanamamıştır. İkinci harmonik (NLEIS) grafikleri incelendiğinde ise döngü sayısı arttıkça sinyaldeki dalgalanmaların ve saçılmaların arttığı gözlenmiştir. Bu durum, yüzey reaksiyonlarının daha belirgin şekilde nonlineer hale geldiğini ve SEI yapısının döngüyle birlikte daha heterojen bir karakter kazandığını göstermektedir. Fakat döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ azalmaktadır. $|Z_2|$ 'nin azalması nonlineerliğin azaldığı anlamına gelmektedir. Artan döngülerde pil yaşlanmasına rağmen nonlineerliğin azalmasını kalınlaşan SEI tabakasının nonlineerliği baskıladığı düşünülmektedir [140]. İkinci harmonik grafiği modelleme yapılmadan yorumlanması oldukça zordur.



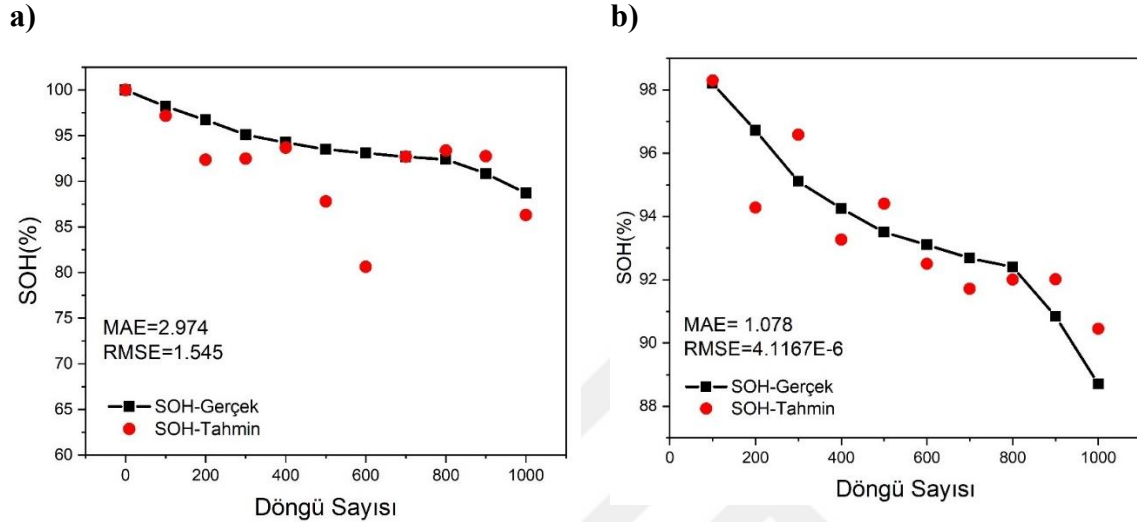
Şekil 5.71: Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.48: Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
0	12,53	19,76	$2 \cdot 10^{-2}$	22,39	4,47	$9,59 \cdot 10^{-3}$
100	14,22	17,44	$1,81 \cdot 10^{-2}$	27,08	2,94	$8,16 \cdot 10^{-3}$
200	19,29	17,49	$1,81 \cdot 10^{-2}$	39,4	3,2	$7,52 \cdot 10^{-3}$
300	13,38	20,02	$2,51 \cdot 10^{-2}$	68,82	2,3	$4,907 \cdot 10^{-3}$
400	13,85	17,18	$1,85 \cdot 10^{-2}$	49,2	4,06	$5,98 \cdot 10^{-3}$
500	14,03	17,21	$1,84 \cdot 10^{-2}$	62,94	3,17	$4,3 \cdot 10^{-3}$
600	14,46	17,65	$1,8 \cdot 10^{-2}$	72,65	3,46	$3,19 \cdot 10^{-3}$
700	14,61	20,54	$1,5 \cdot 10^{-2}$	115,59	5,46	-
800	15,85	21,37	$1,87 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
900	15,39	22,19	$1,8 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
1000	15,04	23,92	$1,053 \cdot 10^{-2}$	-	-	-

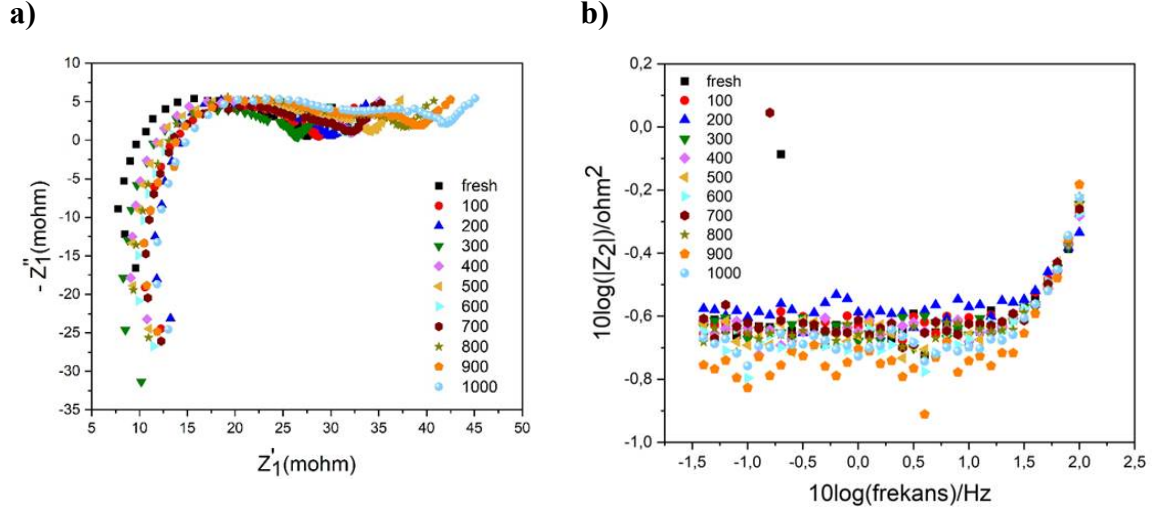
1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin OCV (%) şarj durumundaki birinci harmonik (EIS) ve ikinci harmonik (NLEIS) analizleri sonucu elde edilen SOH modelleme grafikleri Şekil 5.72'de verilmiştir. Birinci harmonik grafiğinden elde edilen SOH modellemesi incelendiğinde modelleme ilk döngülerde uyumlu iken pilin yaşlanmaya başladığının bir göstergesi olarak 400 döngüden sonra sapmaların olduğu görülmüştür ve 700 döngüden sonra tekrar model uyumu artmıştır. İkinci harmonik analizinden elde edilen modelleme ise birinci harmoniğe göre çok daha uyumludur. Bu

sonuçlar, NLEIS tabanlı parametrelerin pil yaşlanmasına klasik EIS parametrelerine göre daha duyarlı olduğunu ve SOH tahmininde daha yüksek doğruluk sağladığını göstermektedir.



Şekil 5.72: Aspilsan marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

Aspilsan marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumundaki birinci harmonik Nyquist grafiği ve ikinci harmonik Bode grafiği Şekil 5.73'te verilmiştir. Birinci harmonik EIS parametreleri ise Tablo 5.49'da sunulmuştur. Birinci harmonik sonuçları incelendiğinde, 800 döngüye kadar yalnızca tek bir yarım daire oluşurken, 800 döngüden itibaren ikinci bir yarım dairenin ortaya çıktığı görülmüştür. İkinci yarım dairenin belirginleşmesi, pilin yaşlanmasının ilerlediğini gösteren önemli bir parametredir. R_s ve R_{ct} değerlerinin döngü sayısı arttıkça genel olarak artış eğiliminde olduğu gözlenmiştir. C_{dl} değeri ise döngü ilerledikçe azalma göstermiştir. Warburg katsayısı (σ) değerinde belirgin bir değişim olmaması, Li^+ difüzyonunun hâlâ oldukça iyi olduğunu göstermektedir. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise genel olarak birbirlerine yakın değerlerde olduğu, fakat özellikle 900 ve 1000 döngülerinde nonlineerliğin belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür. Bu da SEI tabakasının kalınlaştığını açıkça gösteren başka bir parametredir.



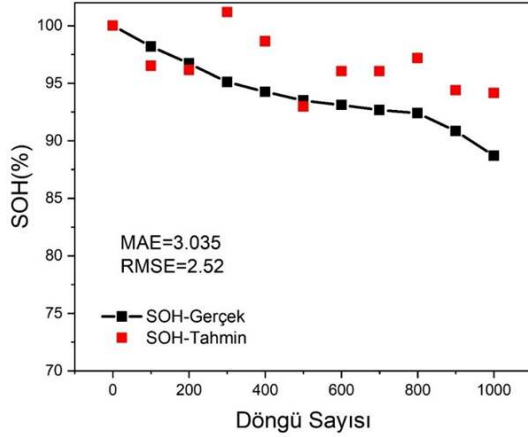
Şekil 5.73: Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumundaki (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.49: Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

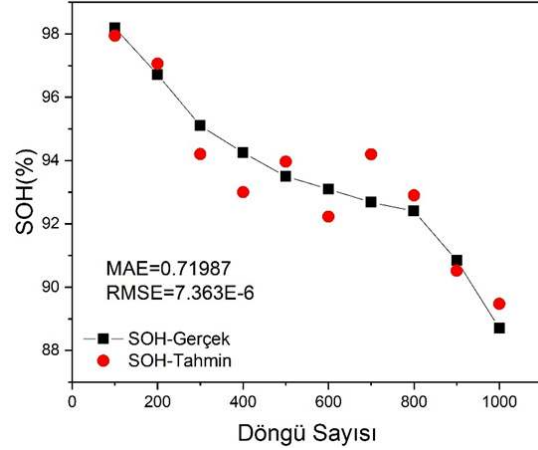
Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH
0	9,62	17,92	$1,78 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,24 \cdot 10^{-3}$	100
100	12,25	16,47	$1,53 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,168 \cdot 10^{-3}$	98,2
200	13,25	16,65	$1,51 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,465 \cdot 10^{-3}$	96,72
300	10,19	16,03	$1,98 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,11 \cdot 10^{-3}$	95,1
400	10,8	21,32	$1,87 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,705 \cdot 10^{-3}$	94,25
500	11,01	23,1	$1,096 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,55 \cdot 10^{-3}$	93,5
600	11,47	20,53	$1,55 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,46 \cdot 10^{-3}$	93,1
700	12,27	20,08	$1,58 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,62 \cdot 10^{-3}$	92,68
800	10,96	19,67	$1,61 \cdot 10^{-2}$	6,91	2,89	$3,55 \cdot 10^{-3}$	92,4
900	11,87	19,7	$1,23 \cdot 10^{-2}$	7,68	4,095	$3,606 \cdot 10^{-3}$	90,84
1000	13,01	20,68	$1,53 \cdot 10^{-2}$	7,87	5,06	$3,49 \cdot 10^{-3}$	88,7

Şekil 5.74'te 1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin 3,82 V şarj durumunda birinci harmonik ve ikinci harmoniklerin SOH modelleme grafikleri verilmiştir. NLEIS SOH modellemesinde tahmin değerleri gerçek değerler ile oldukça uyumlu iken EIS SOH modellemesinde sapmaların olduğu görülmüştür. Bu model uyumları hata değerlerinden de açıkça anlaşılmaktadır. Özellikle NLEIS SOH modellemede RMSE'nin (büyük hataların ağırlıklı ortalaması) oldukça küçük olduğu görülmüştür.

a)

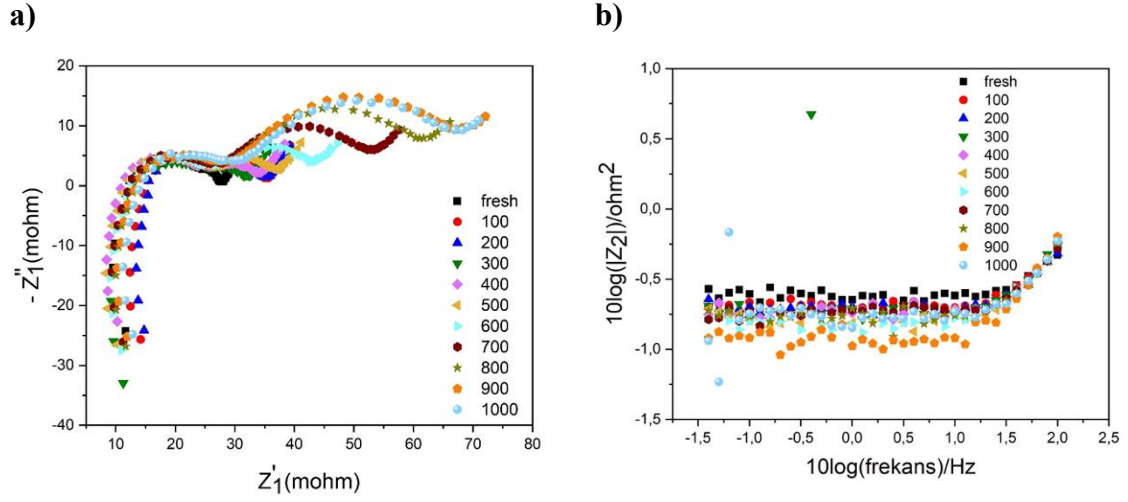


b)



Şekil 5.74: Aspilsan marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

1 A akım altın 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin 4,2 V (%100) birinci harmonik (EIS) ve ikinci harmonik (NLEIS) grafikleri Şekil 5.75'te verilmiştir. EIS parametrelerinin döngü sayısına göre değişimleri ise Tablo 5.50'de verilmiştir. EIS analizleri incelendiğinde ilk 300 döngüde tek yarım daire gözlenirken 400 döngüden itibaren ikinci yarım daire görülmüştür. R_s değeri ilk döngülerde stabil olsa da döngü sayısı arttıkça R_s değerinin de arttığı görülmüştür. 400 döngüden itibaren oluşan ikinci yarım dairenin R' ve C' değerleri döngü sayısı arttıkça artmaları SEI tabakasının kalınlaşmasını ve pilin yaşlandığını göstermektedir. Warburg katsayısı ise 700 döngüye kadar stabil kalsa da 800 döngüden itibaren belirgin bir şekilde azalmıştır. Warburg katsayısının, R' ve C' parametrelerinin SOH'a oldukça duyarlı olduğu görülmüştür. İkinci harmonik grafikleri incelendiğinde ise 700 döngüye kadar $|Z_2|$ (nonlineerlik) değerlerinin birbirine yakın değerler olduğu ve 700 döngüden itibaren ise azaldığı görülmüştür.

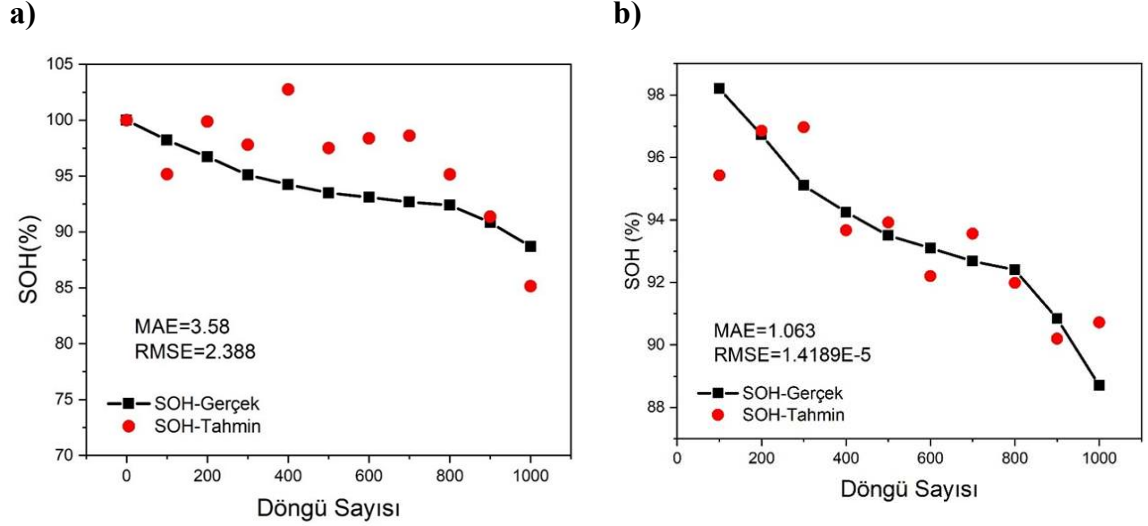


Şekil 5.75: Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumundaki (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.50: Aspilsan marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
0	11,69	15,94	$2 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,13 \cdot 10^{-3}$
100	14,18	21,39	$1,87 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,72 \cdot 10^{-3}$
200	14,76	14,61	$2,17 \cdot 10^{-2}$			$4,495 \cdot 10^{-3}$
300	11,26	20,66	$1,93 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,454 \cdot 10^{-3}$
400	10,27	15,23	$2,08 \cdot 10^{-2}$	8,72	2,88	$4,43 \cdot 10^{-3}$
500	10,24	16,18	$1,56 \cdot 10^{-2}$	10,31	3,92	$4,016 \cdot 10^{-3}$
600	11	15,36	$1,64 \cdot 10^{-2}$	16,72	3	$4,54 \cdot 10^{-3}$
700	11,24	16,32	$1,94 \cdot 10^{-2}$	25,84	3,08	$4,75 \cdot 10^{-3}$
800	11,68	16,58	$1,91 \cdot 10^{-2}$	32,77	3,85	$4,03 \cdot 10^{-3}$
900	11,94	16,87	$1,88 \cdot 10^{-2}$	38,36	3,285	$3,35 \cdot 10^{-3}$
1000	12,85	16,75	$1,89 \cdot 10^{-2}$	37,36	4,24	$2,36 \cdot 10^{-3}$

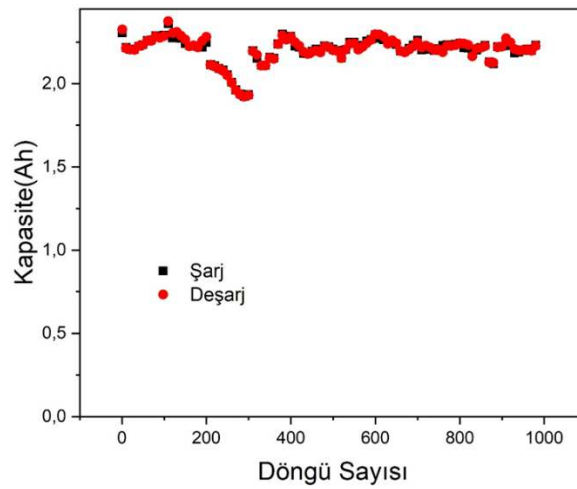
Şekil 5.76'da 1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin 4,2 V şarj durumunda birinci ve ikinci harmoniklerin SOH modelleme grafikleri verilmiştir. Bir önceki ölçümlerde de olduğu gibi ikinci harmoniğin SOH modellemesi oldukça uyumlu iken birinci harmonik SOH modellemede ilerleyen döngülerle birlikte sapmaların olduğu görülmüştür.



Şekil 5.76: Aspilsan marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4.2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

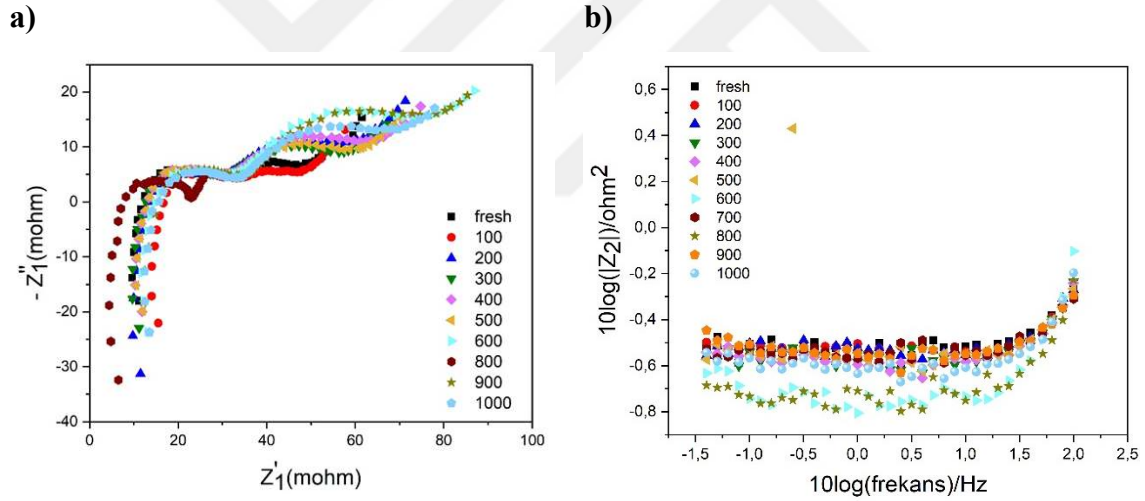
5.3.1.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

2 A akımda yaşlandırılan Aspilsan pilin 1000 döngülük şarj- deşarj grafiği Şekil 5.77'de verilmiştir. 2 A akım Aspilsan pil için 0,71 C'ye denk gelmektedir. 2 A akımda yaşlandırılan pil 1000 döngü sonunda %4,44'lük bir kapasite kayıp olmuştur. Şarj-deşarj grafiğindeki dalgalanmaların sebebi ortam sıcaklığının stabil olmamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.77: 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Aspilsan marka pilin şarj-deşarj grafiği.

2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka OCV (%0) şarj durumundaki pillerin birinci ve ikinci harmonik grafiği Şekil 5.78'de verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimleri ise Tablo 5.51'de verilmiştir. Birinci harmonik analizleri incelendiğinde 700 ve 800 döngüler hariç bütün döngülerde iki yarım daire gözlenmiştir. Döngü sayısı arttıkça özellikle ikinci yarım dairenin çapı büyüyor ve bu da yük transfer direncinin sürekli arttığını göstermektedir [132]. 2 A akımda 1000 döngü boyunca çok fazla kapasite kaybı olmadığı için R_s , R_{ct} ve C_{dl} değerlerinde belirgin değişimler olmamıştır. Warburg katsayısında ise 600 döngüden sonra belirgin bir azalma olmuştur. Bu da Li^+ difüzyonun azaldığını ve az da olsa pilin yaşlandığını göstermektedir. İkinci harmonik grafiğinde ise 700 döngüye kadar $|Z_2|$ değerlerinin birbirlerine yakın değerlerde olduğu fakat 700 döngüden sonra azaldığı görülmüştür.



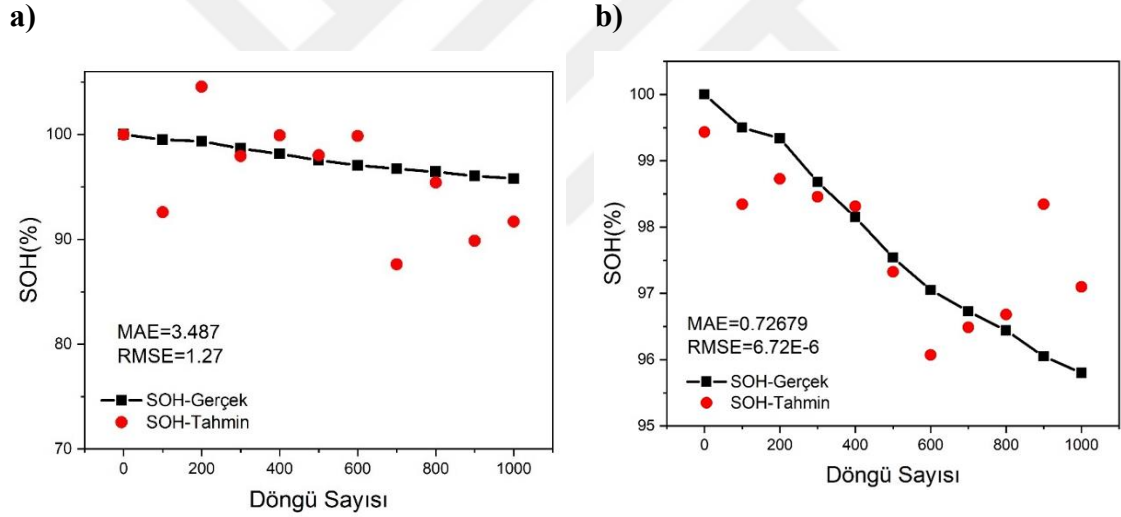
Şekil 5.78: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.51: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
0	11,19	18,75	$1,7 \cdot 10^{-2}$	18,26	3,46	$8,245 \cdot 10^{-3}$
100	15,54	17,73	$1,42 \cdot 10^{-2}$	14,42	2,196	$7,38 \cdot 10^{-3}$
200	11,49	18,31	$2,18 \cdot 10^{-2}$	29,32	2,71	$8,938 \cdot 10^{-3}$
300	11,16	18,33	$1,73 \cdot 10^{-2}$	27,98	2,26	$6,82 \cdot 10^{-3}$
400	11,84	18,47	$1,72 \cdot 10^{-2}$	30,82	2,58	$8,457 \cdot 10^{-3}$

500	11,95	15,49	$1,63 \cdot 10^{-2}$	27,44	3,65	$6,732 \cdot 10^{-3}$
600	13,14	18,55	$2,15 \cdot 10^{-2}$	43,29	3,66	$7,41 \cdot 10^{-3}$
700	11,8	23,91	$1,33 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,459 \cdot 10^{-3}$
800	6,51	16,41	$1,93 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,016 \cdot 10^{-3}$
900	13,56	20,8	$1,52 \cdot 10^{-2}$	42,28	4,67	$5,77 \cdot 10^{-3}$
1000	13,54	19,68	$1,61 \cdot 10^{-2}$	36,47	4,35	$5,968 \cdot 10^{-3}$

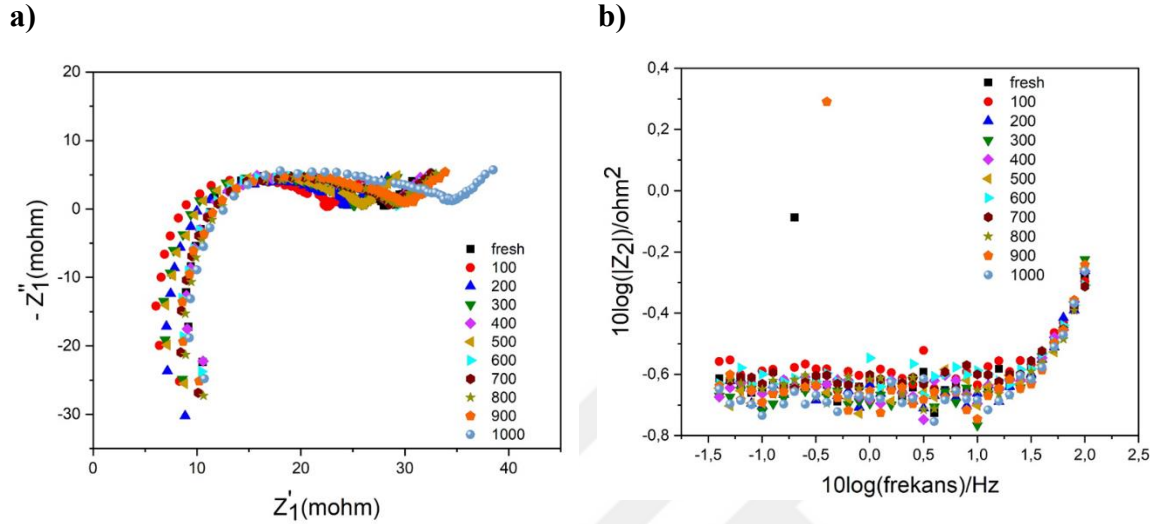
2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin OCV değerlerinde birinci ve ikinci harmoniklerden elde edilen SOH modelleme grafikleri Şekil 5.79'da verilmiştir. Birinci harmoniğin SOH modellemesinde 3,487'lik mutlak hata olduğu ve kısmen sapmalar olsa da genel olarak uyumlu olduğu görülmüştür. İkinci harmonik SOH modellemenin ise birinci harmonikten daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Genel olarak çok iyi bir uyum gösterse de 900 ve 1000 döngülerde sapmaların olduğu görülmüştür.



Şekil 5.79: Aspilsan marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış yaklaşık %50 şarj durumuna denk gelen 3,82 V şarj durumlarının birinci harmonik ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.80'de verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimleri Tablo 5.52'de verilmiştir. Birinci harmonik analizi incelendiğinde 3,82 V şarj durumunda 1000 döngüye kadar tek yarım daire oluştuğu görülmüştür. R_s ve R_{ct} değerine bakıldığında birbirine yakın değerler olsa da azalama eğilimi göstermişlerdir. C_{dl} değeri ise

stabil kalırken özellikle 700 döngüden sonra azalamaya başlamıştır. Bu da yaşlanmaya başladığını göstermektedir. İkinci harmonik grafiğın de ise bütün döngülerde birbirine çok yakın $|Z_2|$ değeri gözlenmiştir. Bu da modelleme olmadan yorumlamanın çok zor olduğunu bir daha göstermektedir.



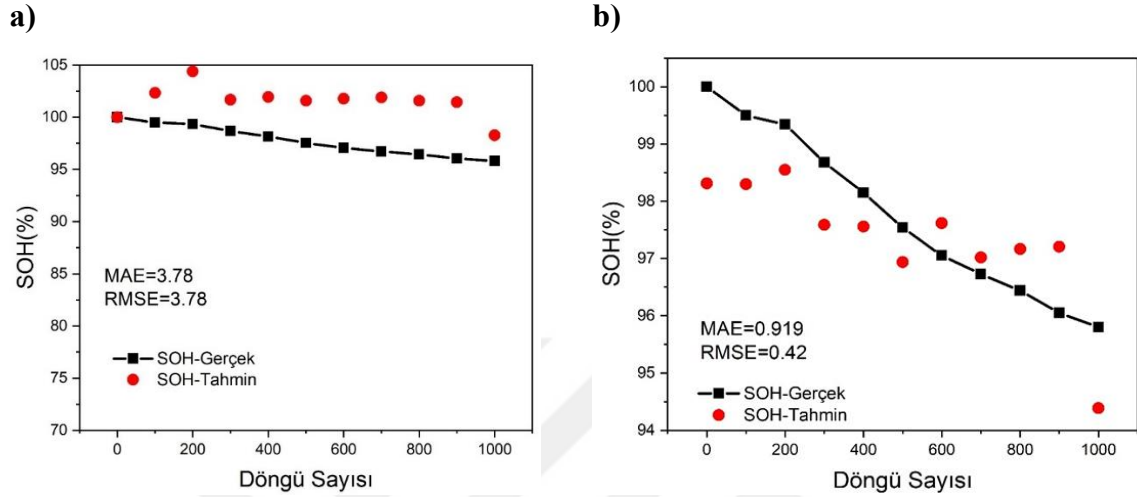
Şekil 5.80: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumundaki (a) birinci harmoniğın Nyquist grafiğı, (b) ikinci harmoniğın Bode grafiğı.

Tablo 5.52: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3.82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH
0	10,54	17,5	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$	100
100	8,317	14,153	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$	99,5
200	8,86	15,39	$2,06 \cdot 10^{-2}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	99,34
300	8,606	16,554	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$3,42 \cdot 10^{-3}$	98,68
400	10,59	17,95	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	98,15
500	8,807	16,993	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$3,55 \cdot 10^{-3}$	97,54
600	10,44	18,2	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$3,69 \cdot 10^{-3}$	97,05
700	10,12	18,72	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,705 \cdot 10^{-3}$	96,73
800	10,63	18,46	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$3,733 \cdot 10^{-3}$	96,44
900	10,23	19,81	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	96,05
1000	10,72	23,82	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$3,95 \cdot 10^{-3}$	95,8

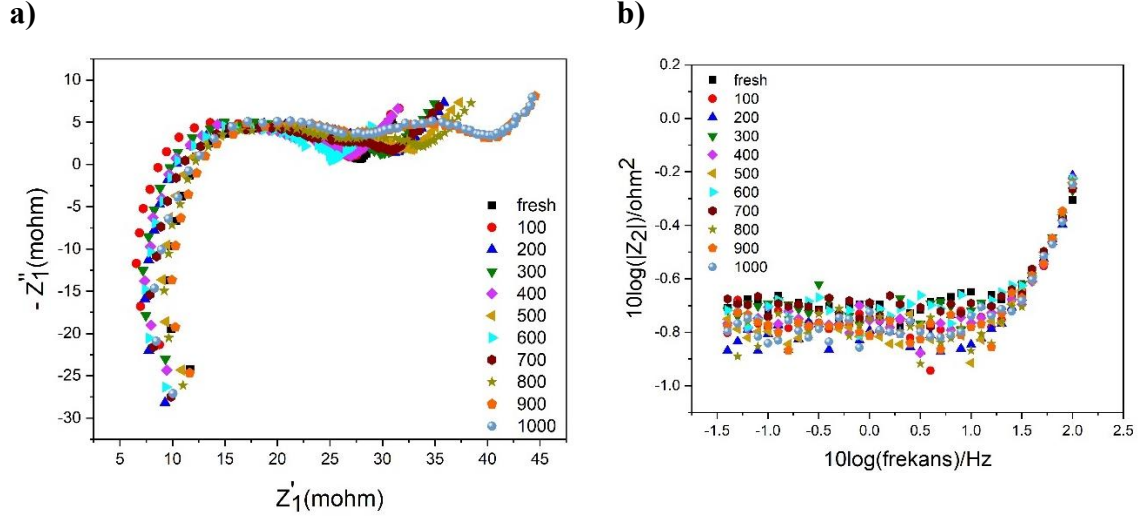
2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin 3,82 V şarj durumunda birinci ve ikinci harmoniğın SOH modelleme sonuçları Şekil 5.81'de verilmiştir. Modelleme sonuçları incelendiğinde ikinci harmonik SOH modellemesi daha uyumlu

sonuçlar verdiği görülmektedir. Fakat bir önceki analizlerle karşılaştırdığımızda sapamalar daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sapmaların artmasını nedeni de gerçek SOH değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olmasından kaynaklanmaktadır.



şekil 5.81: Aspilsan marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış %100 şarj durumuna karşılık gelen 4,2 V şarj durumundaki pillerin her 100 döngüde alınmış birinci ve ikinci harmonik grafikleri şekil 5.82’de karşılaştırılmıştır. Tablo 5.53’te ise birinci harmonik parametrelerinin döngü sayısına göre değişimleri karşılaştırılmıştır. Birinci harmonik analizleri incelendiğinde 700 döngüye kadar tek yarım daire oluşurken 800 döngüden itibaren ikinci yarım daire oluşmuştur. 2 A akımda gerçek SOH değerlerindeki değişimin çok yavaş olmasından dolayı ve dış parametrelerin stabil kalmamasından dolayı EIS parametrede dalgalanmaların olduğu görülmüştür. İkinci harmonikte ise $|Z_2|$ değerleri birbirine çok yakın olduğu için yorum yapmak oldukça zordur.



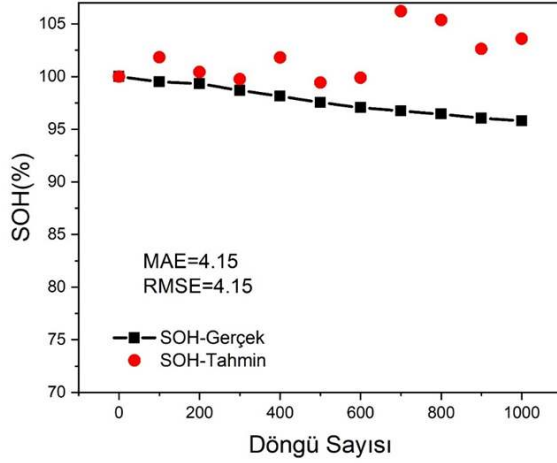
Şekil 5.82: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumundaki (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.53: Aspilsan marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

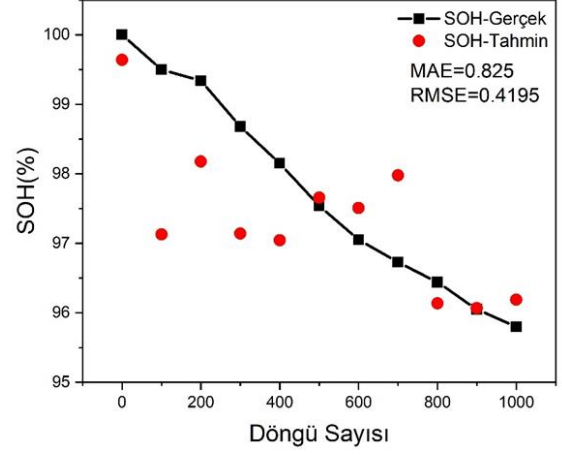
Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Diffüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
0	13,94	18,26	$1,74 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,72 \cdot 10^{-3}$
100	8,76	18,31	$1,38 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,82 \cdot 10^{-3}$
200	9,294	21,856	$1,45 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,091 \cdot 10^{-3}$
300	9,329	20,461	$1,23 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,02 \cdot 10^{-3}$
400	9,461	17,499	$1,44 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,667 \cdot 10^{-3}$
500	10,86	21,5	$1,475 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,98 \cdot 10^{-3}$
600	9,347	15,883	$1,59 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,408 \cdot 10^{-3}$
700	9,872	21,088	$2,55 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,72 \cdot 10^{-3}$
800	11,01	15,77	$2,01 \cdot 10^{-2}$	6,8	1,85	$4,822 \cdot 10^{-3}$
900	11,65	17,3	$1,83 \cdot 10^{-2}$	11,24	2,82	$5,36 \cdot 10^{-3}$
1000	10,06	18,79	$1,69 \cdot 10^{-2}$	11,78	3,38	$4,907 \cdot 10^{-3}$

2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin birinci ve ikinci harmonik modelleme grafikleri Şekil 5.83'te verilmiştir. Her iki modellemede sapmalar olsa da ikinci harmonikten mutlak hata değeri daha düşüktür.

a)



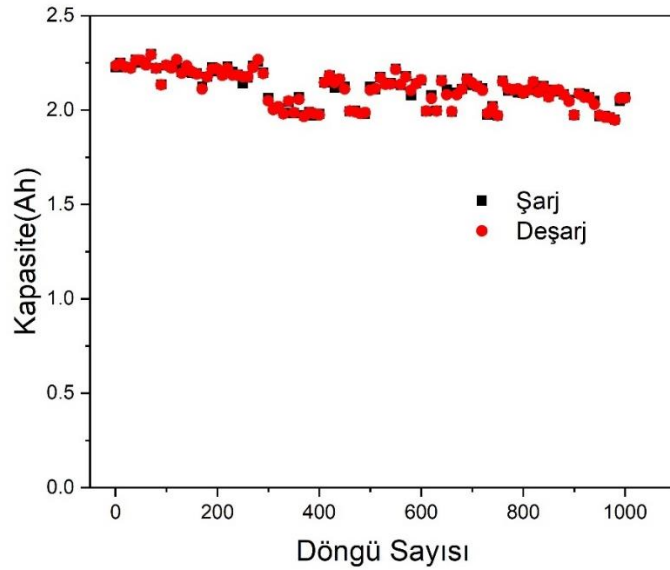
b)



Şekil 5.83: Aspilsan marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

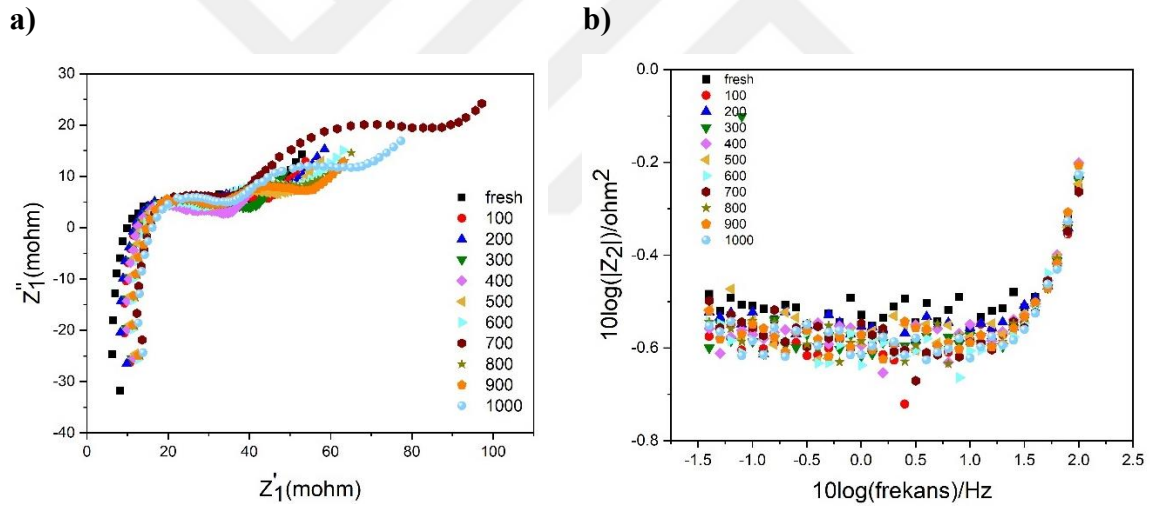
5.3.1.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

3 A akım altında yaşlandırılan Aspilsan marka pilin 1000 döngülük şarj-deşarj grafiği Şekil 5.84'te verilmiştir. 1000 boyunca %12,7'lik bir kapasite kaybı olmuştur. 3 A akım Aspilsan marka pil için 1,07 C'ye denk gelmektedir.



Şekil 5.84: 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Aspilsan marka pilin şarj-deşarj grafiği.

3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin OCV (%) şarj durumu için birinci harmonik ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.85'te verilmiştir. Döngü sayısına göre birinci harmoniklerin parametre değişimleri Tablo 5.54'te verilmiştir. OCV şarj durumundaki birinci harmonik grafiklerinde bütün döngülerinde iki yarım daire gözlenmiştir. Birinci harmonik parametreleri incelendiğinde R_s ve R_{ct} değerlerinin döngü sayısı arttıkça arttığı görülmüştür. C_{dl} değerinin ise azaldığı belirgin bir şekilde görülmüştür. R' ve C' değerleri de döngü sayısı arttıkça artmışlardır. C' değerinin döngü sayısı arttıkça artmasının nedeni pil yaşlandıkça SEI tabakasının etkin yüzey alanı artar ve çatlamalara, yeniden oluşumlar gibi pürüzler oluşur. Bu nedenle C' değeri artmaktadır [141]. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise birbirine yakın değerler sergiledikleri fakat ilerleyen döngülerde saçılmaların artması elektrokimyasal heterojenliğin arttığını ve dolayısı ile pilin yaşlanmaya başladığını göstermektedir.



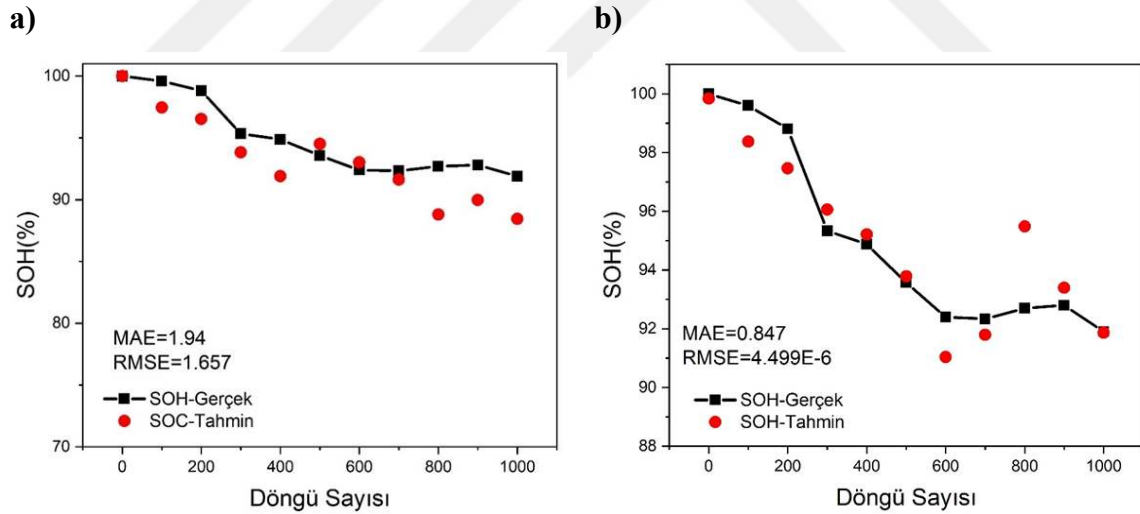
Şekil 5.85: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.54: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega \cdot s^{-1/2}$)	SOH (%)
0	8,194	17,256	$1,84 \cdot 10^{-2}$	18,35	1,725	$8,075 \cdot 10^{-3}$	100
100	10,68	17,57	$1,8 \cdot 10^{-2}$	16,94	2,35	$7,424 \cdot 10^{-3}$	99,6
200	9,804	17,706	$1,42 \cdot 10^{-2}$	17,59	2,4	$7,48 \cdot 10^{-3}$	98,81
300	11,06	18,72	$1,69 \cdot 10^{-2}$	10,57	2,38	$6,25 \cdot 10^{-3}$	95,34

400	11,42	15,08	$1,67 \cdot 10^{-2}$	8,3	2,4	$5,37 \cdot 10^{-3}$	94,88
500	11,89	17,43	$1,82 \cdot 10^{-2}$	17,72	3,605	$6,265 \cdot 10^{-3}$	93,57
600	12,64	16,69	$1,9 \cdot 10^{-2}$	21,23	2,98	$6,01 \cdot 10^{-3}$	92,4
700	13,58	21,01	$1,51 \cdot 10^{-2}$	52,78	3,003	$6,916 \cdot 10^{-3}$	92,34
800	13,16	18,67	$1,35 \cdot 10^{-2}$	20,54	3,87	$6,26 \cdot 10^{-3}$	92,7
900	12,64	20,41	$1,55 \cdot 10^{-2}$	20,91	3,02	$6,138 \cdot 10^{-3}$	92,8
1000	13,84	20,41	$1,23 \cdot 10^{-2}$	30,82	3,25	$6,717 \cdot 10^{-3}$	91,9

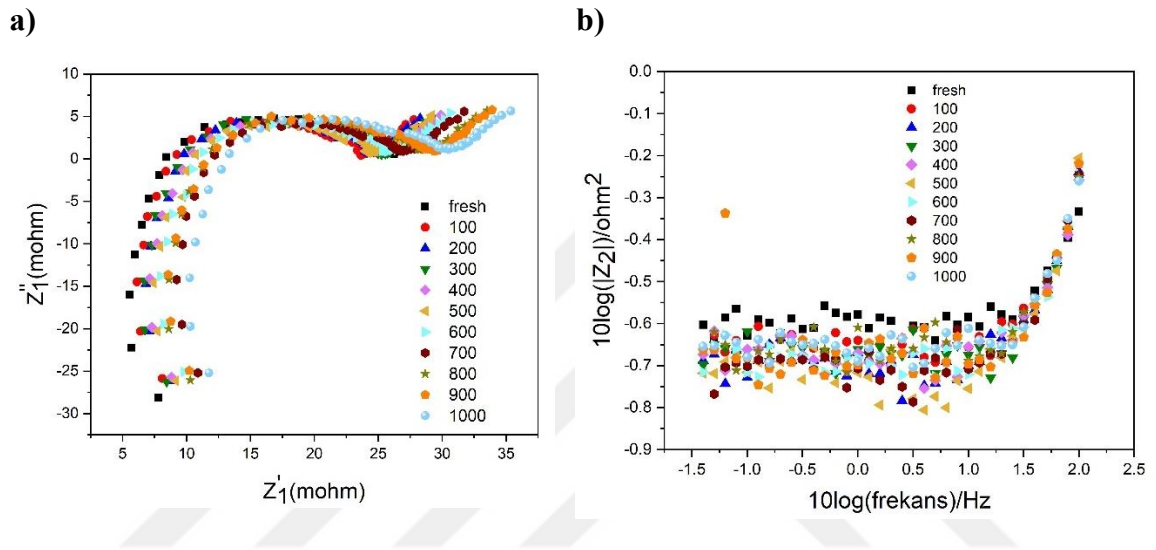
Şekil 5.86’da 3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin OCV (%) şarj durumundaki birinci ve ikinci harmonik SOH modellemesinin grafikleri verilmektedir. 3 A akımdan elde edilen modellemenin diğer akımlardan elde edilen modellere göre daha uyumlu olduğu görülmüştür. Birinci harmonik SOH modelleme incelendiğinde 700 döngüye kadar oldukça yüksek uyumlukta iken 800 döngüden itibaren sapmaların olduğu görülmüştür. Aynı durum ikinci harmonikte de görülmüştür. Bu sapmaların olması pilin yaşlanmaya başladığını ve modelin uyum sağlayamadığını göstermektedir.



Şekil 5.86: Aspilsan marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

3 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin 3,82 V şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.87’de verilmiştir. Birinci harmonik parametrelerin döngü sayısına göre değişimleri Tablo 5.55’te verilmiştir. Birinci harmonik

grafikleri incelendiğinde 1000 döngüye kadar her döngüde tek yarım daire gözlenmiştir. R_s ve R_{ct} değerinin döngü sayısına göre az da olsa arttığı görülmüştür. C_{dl} değerinin kısmen azaldığı ve Warburg katsayısının ise genel olarak stabil kaldığı görülmüştür. Bu da pilin hala Li^+ difüzyonunun oldukça iyi olduğunu gösteriyor. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise bütün döngülerde birbirine yakın $|Z_2|$ değerleri sergiledikleri görülmektedir. Fakat 800 döngüden itibaren saçılmaların olduğu görülmüştür.

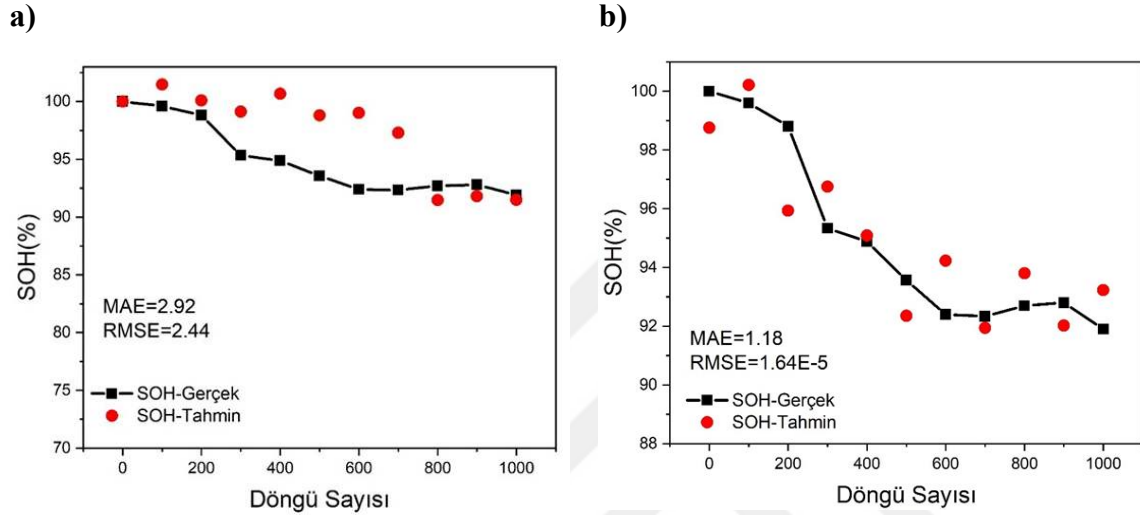


Şekil 5.87: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.55: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

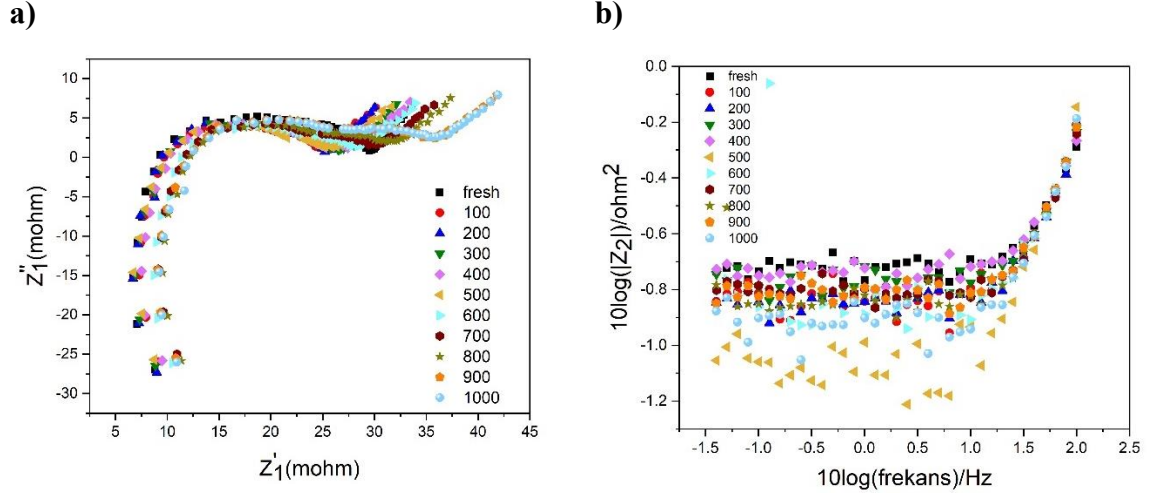
Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
0	7,811	18,419	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$
100	8,115	15,545	$2,04 \cdot 10^{-2}$	$3,295 \cdot 10^{-3}$
200	8,679	15,631	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$3,295 \cdot 10^{-3}$
300	8,452	16,818	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$
400	8,845	15,725	$2,02 \cdot 10^{-2}$	$3,53 \cdot 10^{-3}$
500	9,17	14,98	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$3,53 \cdot 10^{-3}$
600	9,77	16,02	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$
700	10,89	16,04	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$3,93 \cdot 10^{-3}$
800	10,31	18,9	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$3,988 \cdot 10^{-3}$
900	10,22	19,18	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$
1000	11,77	18,5	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,945 \cdot 10^{-3}$

3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin birinci ve ikinci harmoniklerin SOH modelleme grafikleri Şekil 5.88’de verilmiştir. Birinci harmoniğin SOH modelleme grafiği incelendiğinde ilk ve son döngülerde oldukça uyumlu iken orta döngülerde biraz sapmaların olduğu görülmüştür. İkinci harmoniğin SOH modellemesi, birinci harmoniğe göre daha uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 5.88: Aspilsan marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin 4,2 V (%100) şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.89’da verilmiştir. 1000 döngü boyunca birinci harmoniğin parametre değişimleri ise Tablo 5.56’da verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde 700 döngüye kadar tek yarım daire görülürken 800 döngüden itibaren ikinci yarım daire oluşmuştur. Bu da pilin yaşlanmaya başladığını gösteren bir parametredir. R_s ve R_{ct} değerlerinin döngü sayısı arttıkça artma eğiliminde oldukları, C_{dl} değerlerinin azalma eğiliminde oldukları ve Warburg katsayısında ise belirgin bir değişim olmamıştır. İkinci harmonik grafikleri incelendiğinde 800 döngüden itibaren $|Z_2|$ değerlerinin azaldığı ve saçılmaların arttığı görülmüştür. 500 döngüde oluşan saçılmanın nedeni dış etkenlerden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



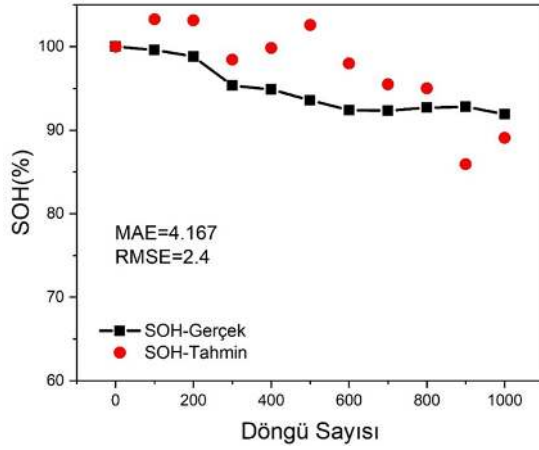
Şekil 5.89: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.56: Aspilsan marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

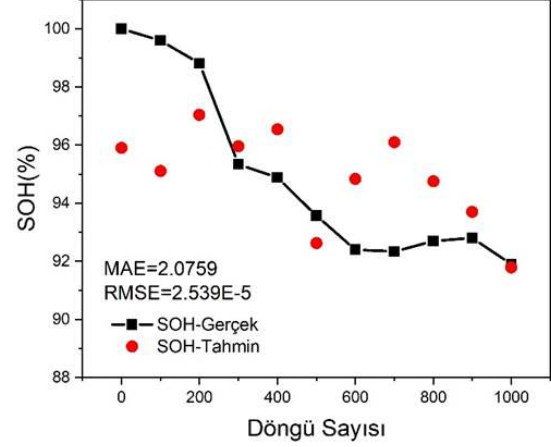
Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega \cdot s^{-1/2}$)
0	8,791	20,719	$1,93 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,525 \cdot 10^{-3}$
100	9,192	16,028	$1,979 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,47 \cdot 10^{-3}$
200	8,999	16,31	$1,944 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,48 \cdot 10^{-3}$
300	8,855	17,675	$1,426 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,65 \cdot 10^{-3}$
400	9,513	17,917	$1,77 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,62 \cdot 10^{-3}$
500	8,75	16,42	$1,93 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,313 \cdot 10^{-3}$
600	10,52	17,81	$1,78 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,58 \cdot 10^{-3}$
700	10,94	18,5	$1,71 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,412 \cdot 10^{-3}$
800	11,37	14,78	$1,7 \cdot 10^{-2}$	5,78	1,72	$4,89 \cdot 10^{-3}$
900	10,82	17,46	$1,81 \cdot 10^{-2}$	7,58	2,09	$4,92 \cdot 10^{-3}$
1000	10,94	16,18	$1,96 \cdot 10^{-2}$	7,94	2,516	$4,935 \cdot 10^{-3}$

Şekil 5.90'da 3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Aspilsan marka pilin marka pilin 4,2 V (%100) şarj durumundaki birinci ve ikinci harmoniğin SOH modelleme grafikleri verilmiştir. Modelleme sonuçları incelendiğinde her iki modellemeye de saçılmaların olduğu görülmüştür. Fakat mutlak hata oranına bakıldığında ikinci harmonikte daha az olduğu görülmüştür.

a)



b)



Şekil 5.90: Aspilsan marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

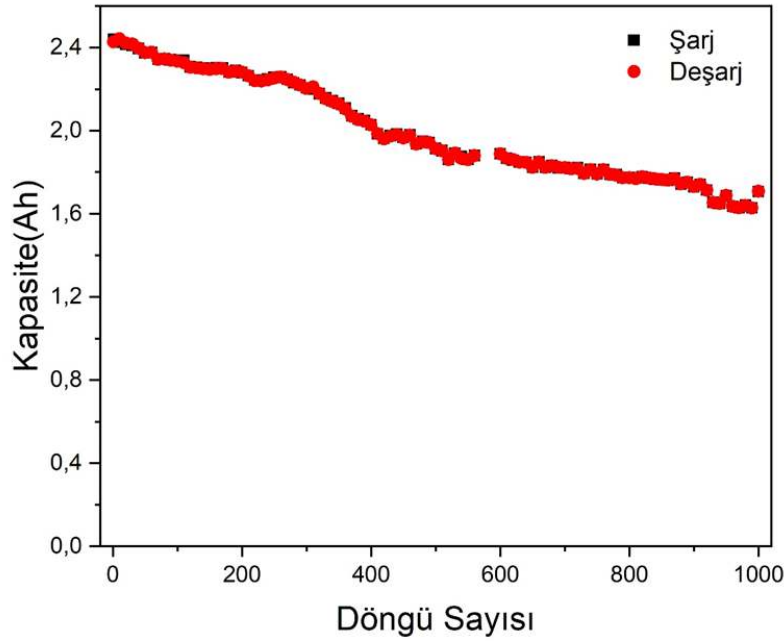
Aspilsan marka pil üç farklı akımda 1000 döngü yaşlandırılmıştır. 1000 döngü boyunca en kararlı kapasiteyi 2 A akımda sergilemiştir. En fazla kapasite kaybı ise 1 A akımda meydana gelmiştir. Literatürde bazı li-iyon pillerin düşük akımda daha hızlı yaşlandığı bilinmektedir [142]. Düşük akımda kapasite düşüşünün daha hızlı olmasının nedeni, kimyasal yan reaksiyonlarının kolay gerçekleşmesi, daha uzun süre elektrot yüzeyi elektro-kimyasal potansiyellere maruz kaldığından SEI büyüme reaksiyonları hızlanır ve pilin iç direnci daha hızlı artar [143]. 1 A, 2 A ve 3 A akım altında yaşlandırılan Aspilsan marka pilin birinci ve ikinci harmonik SOH modelleri karşılaştırıldığında en yüksek model uyumunun 1 A akımda olduğu görülmüştür. Bunun nedeni 1 A akımda yaşlanmanın daha belirgin ve doğrusal bir şekilde olduğunda model uyumu daha rahat sağlamıştır. Birinci ve ikinci harmoniği karşılaştırdığımız da ise ikinci harmonik modellemenin hata oranının oldukça az olduğu görülmüştür.

5.3.2. Power-xtra marka pil için yapılan çalışmalar

5.3.2.1. 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

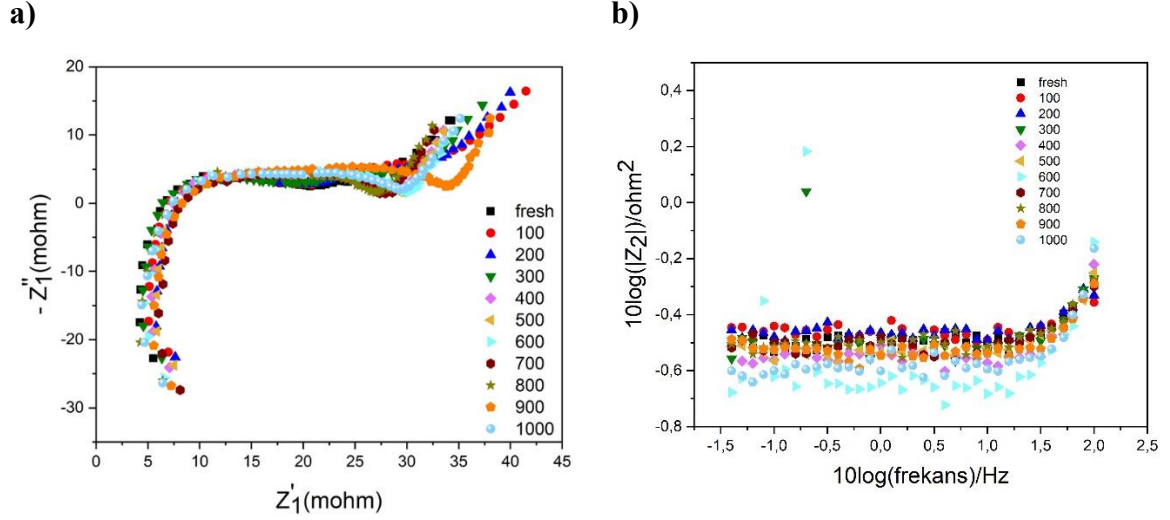
Power-xtra marka pil 1 A akımda 1000 döngüye kadar yaşlandırılmış ve her 100 döngüde EIS ve NLEIS ölçümleri analiz edilmiştir. EIS analizi için birinci harmoniğin Nyquist grafiği incelenirken, NLEIS için ise ikinci harmoniğin Bode grafiği incelenmiştir.

Şekil 5.91’de 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış pilin şarj-deşarj grafiği verilmiştir. 1000 döngü sonunda kapasitede %32,94’lük bir kayıp olmuştur. 1 A akım Power-xtra pilin 0,42 C’ye denk gelmektedir.



Şekil 5.91: 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Power-xtra marka pilin şarj-deşarj grafiği.

1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka pilin OCV (%) şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.92’de verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimleri ise Tablo 5.57’de verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde R_s değeri genel olarak stabil kaldığı, R_{ct} değerinin ise döngü sayısı arttıkça arttığı görülmüştür. C_{dl} değerinin ise döngü sayısı arttıkça azaldığı ve azalmanın 400 döngüden itibaren belirginleştiği görülmüştür. Warburg katsayısı ise döngü sayısı arttıkça artmıştır. İkinci harmonik grafiğinde ise 500 döngüde sonra $|Z_2|$ değerinin azaldığı ve dalgalanmanın arttığı görülmüştür ve kalınlaşan SEI tabakasının nonlineerliği baskılandığı düşünülmektedir. Bu da 500 döngüden sonra pilin hızlı bir şekilde yaşlandığının göstergesidir.

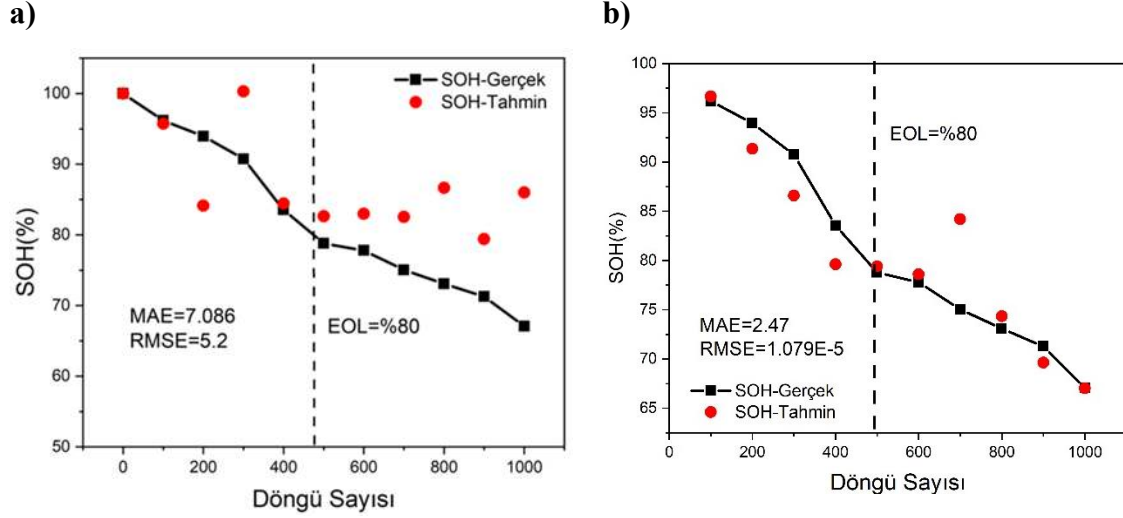


Şekil 5.92: Power-xtra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.57: Power-xtra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

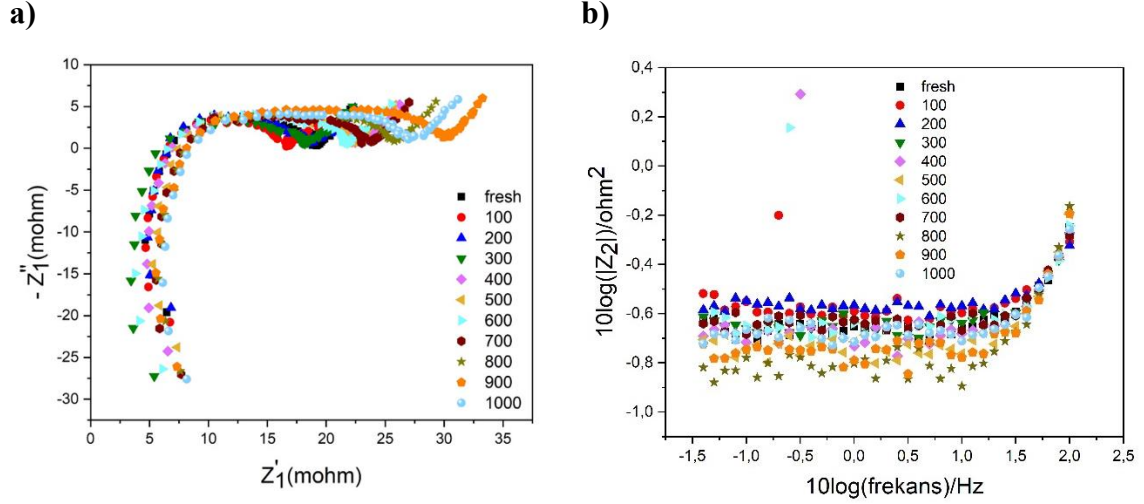
Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct(mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH
0	5,517	15,123	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$7,764 \cdot 10^{-3}$	100
100	6,573	15,853	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$8,485 \cdot 10^{-3}$	96,18
200	7,626	21,574	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$9,885 \cdot 10^{-3}$	93,96
300	6,332	13,838	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$9,87 \cdot 10^{-3}$	90,75
400	7,099	21,861	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	83,55
500	7,484	22,016	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$7,637 \cdot 10^{-3}$	78,79
600	6,57	23,56	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$7,68 \cdot 10^{-3}$	77,79
700	8,099	19,811	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,934 \cdot 10^{-3}$	75,04
800	6,425	20,755	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	73,08
900	7,234	26,726	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	71,27
1000	6,43	22,86	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$8,72 \cdot 10^{-3}$	67,06

1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra pilin OCV (%) şarj durumunda birinci harmonik ve ikinci harmonik SOH modelleme grafikleri Şekil 5.93'te verilmiştir. Birinci harmonik modellemesinde EOL noktasına kadar sapmaların az iken sonrasında sapmaların arttığı görülmüştür. EOL (end-of-life), pil kapasitesinin başlangıç değerinin %80'in altına düştüğü veya empedans parametrelerinin belirgin bir biçimde arttığı ve pilin güvenli/kararlı şekilde çalışmayı sürdüremeyeceği noktayı ifade etmektedir [144]. İkinci harmonik modellemede ise oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 5.93: Power-xtra marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

Power-xtra pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış %50 şarj oranına karşılık gelen 3,82 V'de pilin birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.94'de verilmiştir. Birinci harmonik parametrelerini döngü sayısına göre değişimi Tablo 5.58'de verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde R_s değerinin kısmen arttığı ve R_{ct} değerinin de belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür. R_{ct} değerinin artışı, elektrot yüzey reaksiyonlarının yavaşlaması ve SEI tabakasının dirençli hâle gelmesinden kaynaklanmaktadır. C_{dl} değerleri döngü sayısı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir. C_{dl} değerinin azalması, elektrot aktif yüzeyinin azalması, SEI tabakasının kalınlaşıp iyonların elektrot yüzeyine erişimini zorlaştırması ve gözenekliliğin azalmasından kaynaklanmaktadır [130]. Warburg katsayısının ise 400 döngüden itibaren hızla arttığı görülmüştür. Bu da Li^+ difüzyonunun yavaşladığını göstermektedir. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde 400 döngüye kadar $|Z_2|$ değerleri birbirlerine yakinken 400 döngüden sonra bu değer azalmıştır. Bu da pilin 400 döngüden sonra yaşlanmanın hızlandığını gösteriyor.



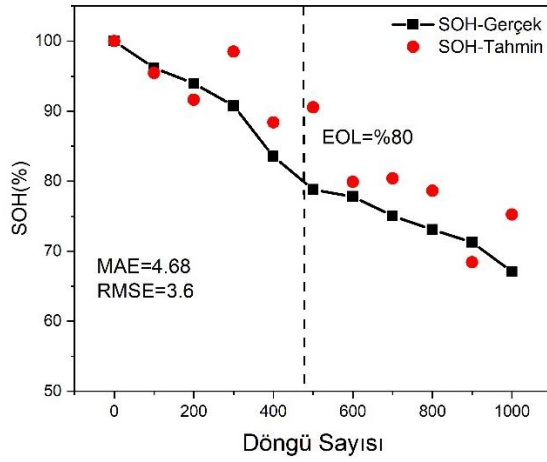
Şekil 5.94: Power-extra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.58: Power-extra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

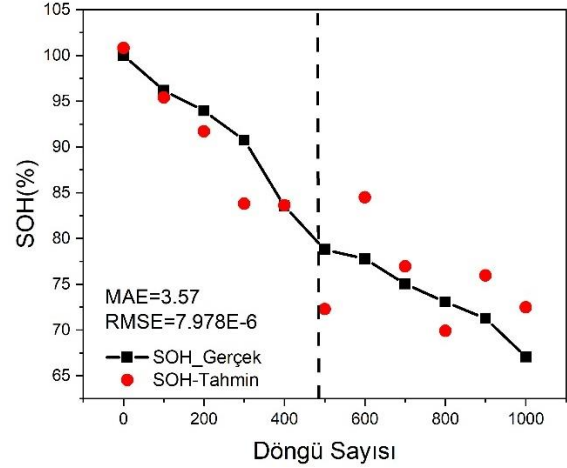
Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct(mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH
0	6,461	12,979	$3,075 \cdot 10^{-2}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$	100
100	6,752	9,868	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$	96,18
200	6,828	11,382	$2,214 \cdot 10^{-2}$	$3,252 \cdot 10^{-3}$	93,96
300	5,398	12,642	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,253 \cdot 10^{-3}$	90,75
400	6,564	15,896	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$3,606 \cdot 10^{-3}$	83,55
500	7,35	14,64	$2,73 \cdot 10^{-2}$	$3,705 \cdot 10^{-3}$	78,79
600	6,103	15,867	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,804 \cdot 10^{-3}$	77,79
700	7,699	16,041	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$3,917 \cdot 10^{-3}$	75,04
800	7,618	18,162	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,974 \cdot 10^{-3}$	73,08
900	7,343	22,587	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$4,073 \cdot 10^{-3}$	71,27
1000	8,16	18,82	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,14 \cdot 10^{-3}$	67,06

1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan Power-extra marka pilin 3,82 V şarj durumunda birinci ve ikinci harmoniğin SOH modelleme grafikleri Şekil 5.95'te verilmiştir. Modelleme grafikleri incelendiğinde EOL noktasına kadar sapmaların az olduğu ve EOL noktasından daha sonra arttığı görülmüştür. Birinci ve ikinci harmoniği karşılaştırdığımızda ikinci harmoniğin SOH modellemesinin mutlak hata oranının daha düşük olduğu görülmektedir. EOL noktasından sonra pil yapısından bozulmaların olmasından dolayı modelde sapmalar artmıştır.

a)

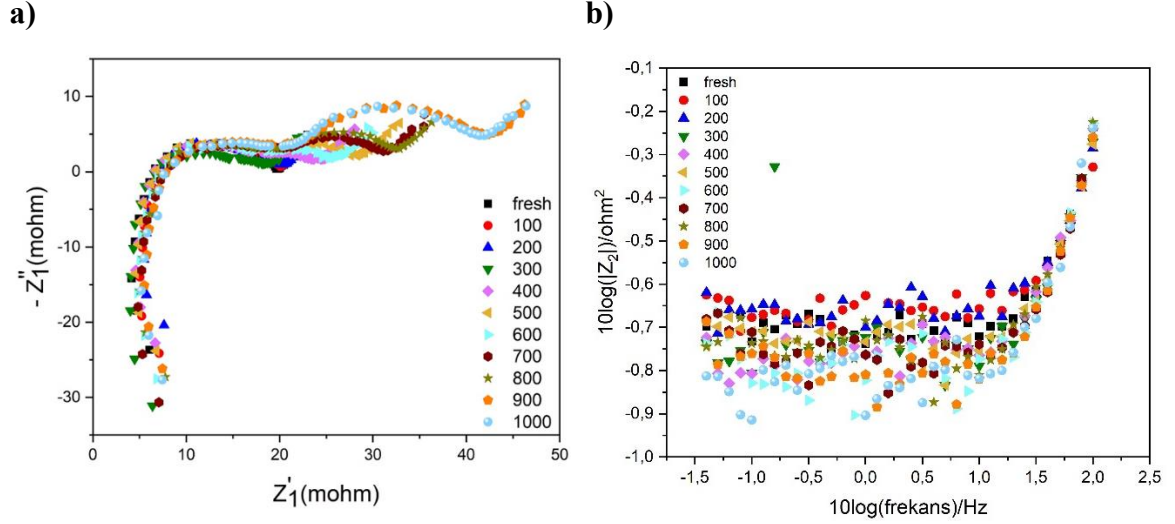


b)



Şekil 5.95: Power-xtra marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

Powr-xtra marka pilin 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılmış %100 şarj durumuna denk gelen 4,2 V şarj durumunun birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.96'da verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimleri ise Tablo 5.59'da verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde ilk 300 döngüde tek yarım daire oluşurken 400 döngüden itibaren ikinci yarım dairenin oluştuğu görülmüştür. R_s ve R_{ct} değerlerinin döngü sayısı arttıkça artma eğiliminde olduğu ve C_{dl} değerinin ise döngü sayısı arttıkça azaldığı gözlenmiştir. R' direnci ise 400 döngüde ortaya çıkması ve döngü sayısı ile hızlı bir şekilde artması SEI tabakasının hızla kalınlaştığını göstermektedir. Warburg katsayısı ise döngü sayısı arttıkça artmıştır. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ 'nin değerinin azaldığı ve dalgalanmaların arttığı görülmüştür. $|Z_2|$ değerinin azalması nonlineerliğin azalması demektir. Pilin yaşlanmasıyla SEI tabakasının nonlineerliği baskılandığı düşünülmektedir.



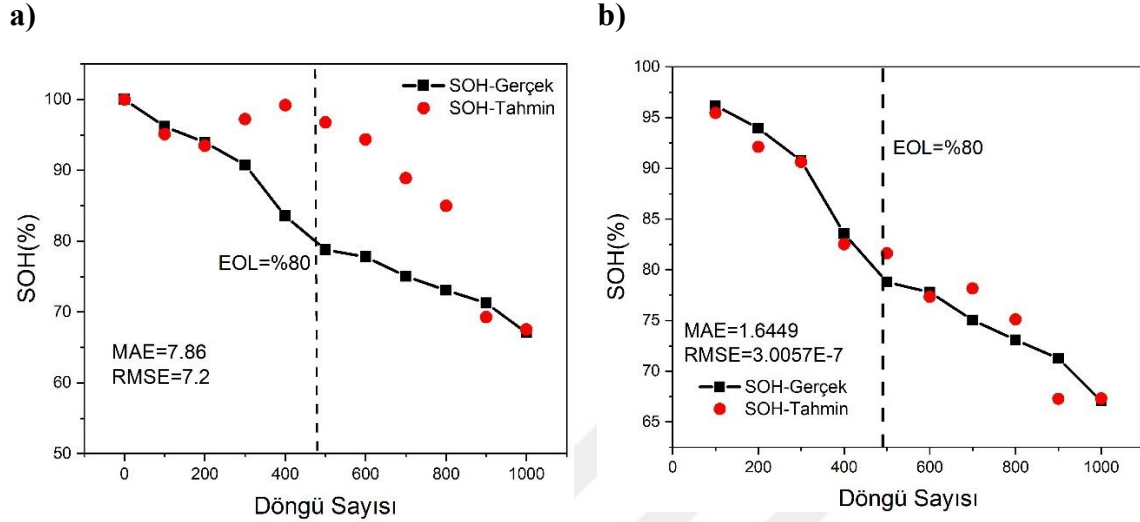
Şekil 5.96: Power-xtra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.59: Power-xtra marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Diffüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH
0	6,069	14,121	$2,24 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,83 \cdot 10^{-3}$	100
100	7,102	13,008	$1,94 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,564 \cdot 10^{-3}$	96,18
200	7,623	12,657	$2 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,34 \cdot 10^{-3}$	93,96
300	6,332	13,838	$2,3 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,27 \cdot 10^{-3}$	90,75
400	6,681	12,369	$2,04 \cdot 10^{-2}$	5,55	2,86	$3,9 \cdot 10^{-3}$	83,55
500	6,782	13,428	$2,36 \cdot 10^{-2}$	8,04	3,13	$4,285 \cdot 10^{-3}$	78,79
600	6,865	12,445	$2,03 \cdot 10^{-2}$	6,29	2,52	$3,465 \cdot 10^{-3}$	77,79
700	7,068	13,332	$1,9 \cdot 10^{-2}$	10,7	2,96	$4,85 \cdot 10^{-3}$	75,04
800	7,76	11,5	$2,19 \cdot 10^{-2}$	13,24	3,01	$4,48 \cdot 10^{-3}$	73,08
900	7,448	13,882	$1,81 \cdot 10^{-2}$	20,9	3,02	$4,638 \cdot 10^{-3}$	71,27
1000	7,43	13,28	$1,9 \cdot 10^{-2}$	21,22	2,36	$4,638 \cdot 10^{-3}$	67,06

Şekil 5.97'de 1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka pilin 4,2 V (%100) şarj durumunda birinci ve ikinci harmoniğin SOH modelleme grafikleri verilmiştir. Birinci harmonik modellemesi incelendiğinde ilk döngülerde oldukça uyumlu pilin yaşlanmasıyla birlikte sapmaların olduğu ve sonra modelin pilin yaşlanmaya uyum sağladığı görülmüştür. İkinci harmonik modellemesinde ise EOL noktasına kadar oldukça uyumlu olduğu ve sonrasında da pilin yaşlanmasıyla küçük sapmaların olduğu görülmüştür. Genel

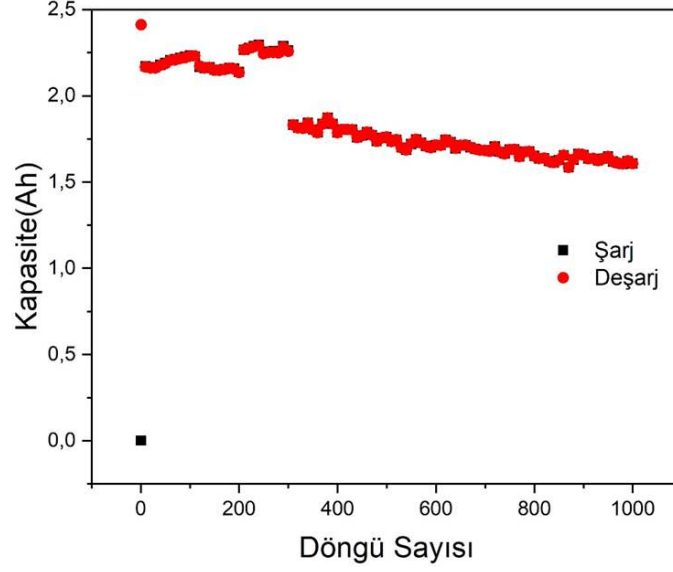
olarak, ikinci harmonik modellemesinin birinci harmonik modellemesine kıyasla daha kararlı ve daha yüksek uyum sağladığı görülmektedir.



Şekil 5.97: Power-xtra marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

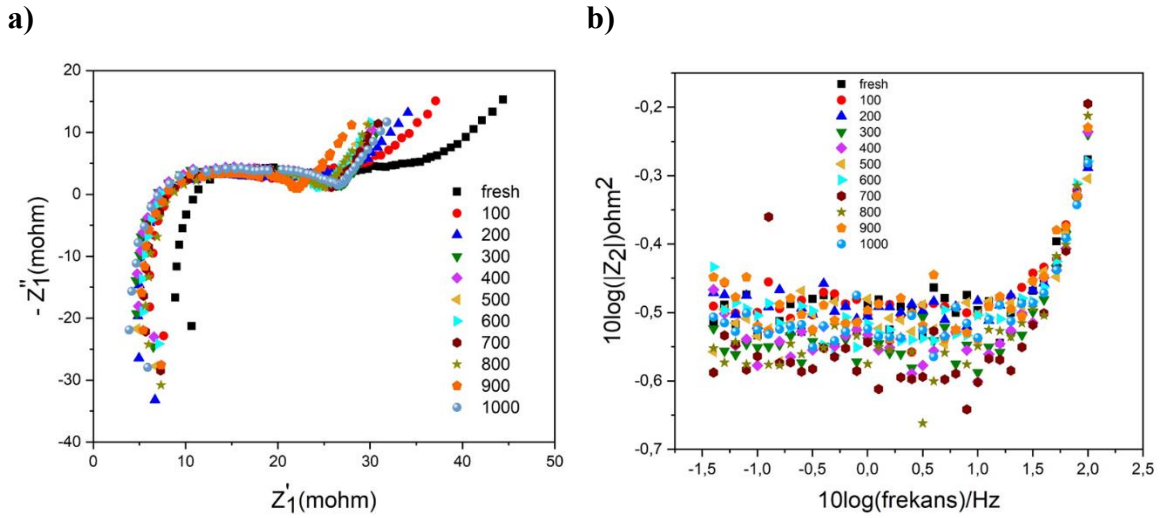
5.3.2.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

Power-xtra marka pili 2 A akımda 1000 döngü şarj-deşarj edilerek her 100 döngüde EIS ve NLEIS ölçümleri analiz edilmiştir. Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngü şarj-deşarj grafiği Şekil 5.98’de verilmiştir. 2 A akımda yaşlandırılan pilin kapasite kaybı %28,72 olmuştur. Şarj-deşarj grafiğindeki dalgalanmalar ortam sıcaklığının sabit olmamasından kaynaklanmaktadır. 2 A akım Power-xtra pilin için yaklaşık 0,83 C’ye denk gelmektedir.



Şekil 5.98: 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Power-xtra marka pilin şarj-deşarj grafiği.

2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış Power-xtra marka pilin %0 şarj durumuna denk gelen OCV'lerin birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.99'da verilmiştir. Birinci harmoniklerin döngü sayısına göre parametre değişimleri Tablo 5.60'ta verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde R_s değerinin stabil kaldığı, C_{dl} değerinin özellikle 400 döngüden sonra azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ değeri azalmış ve dalgalanmalar artmıştır. Buradan da SEI tabakasının kalınlaştığı anlaşılmaktadır.



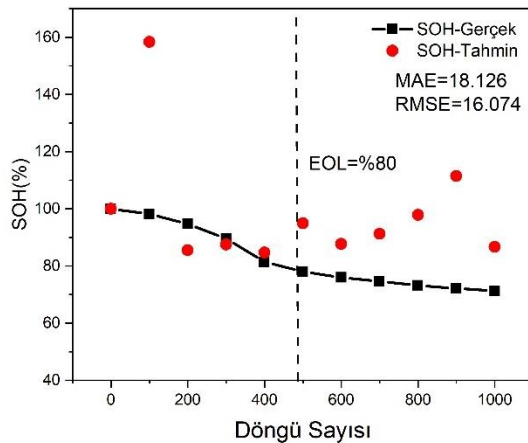
Şekil 5.99: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.60: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

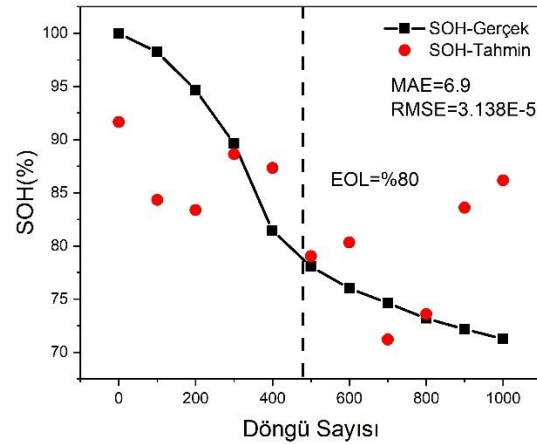
Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct(mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH
0	10,64	15,45	$2,58*10^{-2}$	$8,95*10^{-3}$	100
100	7,627	12,923	$2,45*10^{-2}$	$9,56*10^{-3}$	98,23
200	6,69	19,7	$2,03*10^{-2}$	$8,61*10^{-3}$	94,66
300	6,492	19,848	$2,53*10^{-2}$	$7,34*10^{-3}$	89,64
400	6,59	18,57	$2,15*10^{-2}$	$7,6*10^{-3}$	81,44
500	6,757	18,623	$2,14*10^{-2}$	$8,598*10^{-3}$	78,06
600	7,061	17,489	$1,81*10^{-2}$	$8,63*10^{-3}$	76
700	7,287	18,503	$2,16*10^{-2}$	$8,556*10^{-3}$	74,64
800	7,336	17,834	$2,24*10^{-2}$	$8,556*10^{-3}$	73,19
900	7,36	14,83	$2,14*10^{-2}$	$8,37*10^{-3}$	72,18
1000	5,893	20,637	$1,93*10^{-2}$	$8,938*10^{-3}$	71,27

2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka pilin OCV (%) şarj durumunda birinci ve ikinci harmoniklerin SOH modelleme sonuçları Şekil 5.100'de verilmiştir. Birinci harmonik modellemesi incelendiğinde EOL noktasına kadar oldukça uyumlu olduğu ve sonrasında sapmaların olduğu görülmüştür. 100. döngüde sapmanın olması dış parametrelerin stabil olmamasından kaynaklanmaktadır. İkinci harmonik modelleme grafiği incelendiğinde sapmalar olsa da mutlak hata oranı birinci harmonik modellemeye göre çok daha azdır.

a)

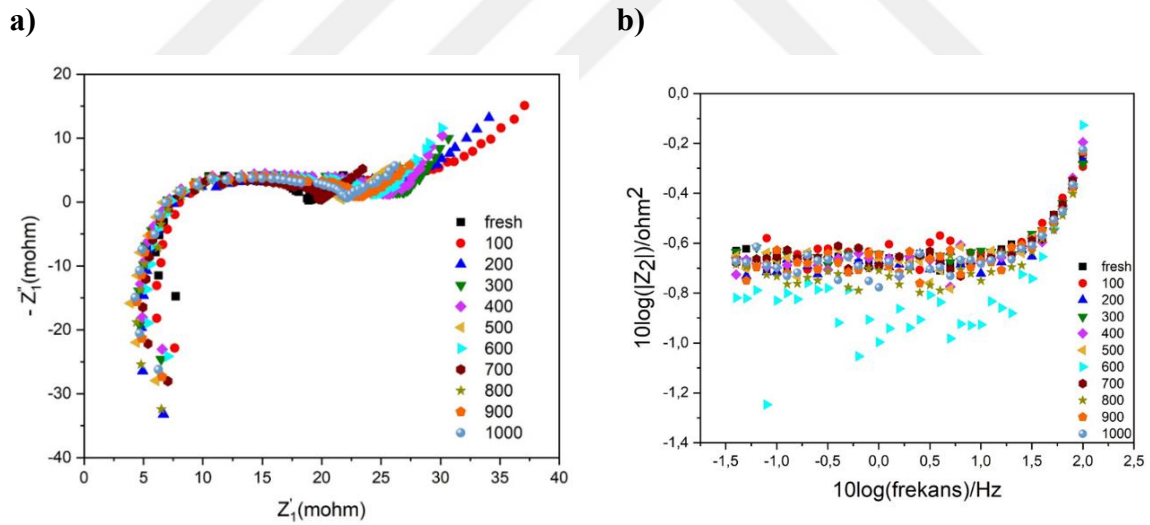


b)



Şekil 5.100: Power-xtra marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

%50 şarj durumuna denk gelen 3,82 V şarj durumundaki 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Power-xtra pilin birinci ve ikinci harmonik grafiği Şekil 5.101'de verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimleri Tablo 5.61'de verilmiştir. Birinci harmonik grafiği incelendiğinde OCV şarj durumuna göre çok daha net parametre değişimleri vardır. R_s değeri stabil kalırken R_{ct} değeri döngü sayısı arttıkça arttığı ve bu artışın 500 döngüden itibaren belirgin hale geldiği görülmüştür. Bu da yaşlanmayla birlikte yük transfer direncinin arttığını göstermektedir. Cdl değeri ise döngü sayısı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir. Warburg katsayısı ise döngü sayısı arttıkça hızlı bir artış görülmüştür. Dolayısı ile döngü sayısı arttıkça yaşlanma ile Li^+ difüzyonunun azaldığı söylenebilir. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise $|Z_2|$ değerinin bütün döngülerde birbirine yakınken 600 döngüde hem $|Z_2|$ değeri azalmış hem de oldukça fazla saçılmalar olmuştur. NLEIS oldukça hassas bir ölçümdür. Bu saçılmaların oldukça fazla olması farklı dış etkenlerden etkilenmiş olduğu anlamına gelebilir.

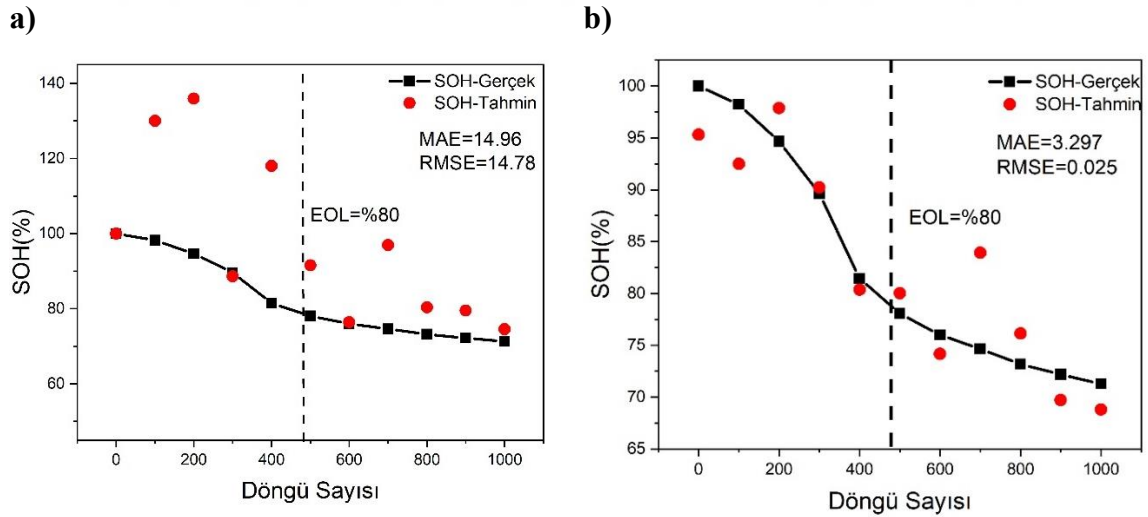


Şekil 5.101: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.61: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V’lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct(mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH
0	7,718	11,192	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	100
100	5,571	10,749	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$3,309 \cdot 10^{-3}$	98,23
200	6,283	9,837	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$3,224 \cdot 10^{-3}$	94,66
300	5,839	14,411	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$3,606 \cdot 10^{-3}$	89,64
400	6,054	12,396	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$3,648 \cdot 10^{-3}$	81,44
500	6,034	15,626	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$3,79 \cdot 10^{-3}$	78,06
600	6,377	16,353	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$3,648 \cdot 10^{-3}$	76
700	7,05	12,94	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$3,719 \cdot 10^{-3}$	74,64
800	6,51	16,41	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$4,016 \cdot 10^{-3}$	73,19
900	6,571	16,509	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$4,073 \cdot 10^{-3}$	72,18
1000	6,26	15,9	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	71,27

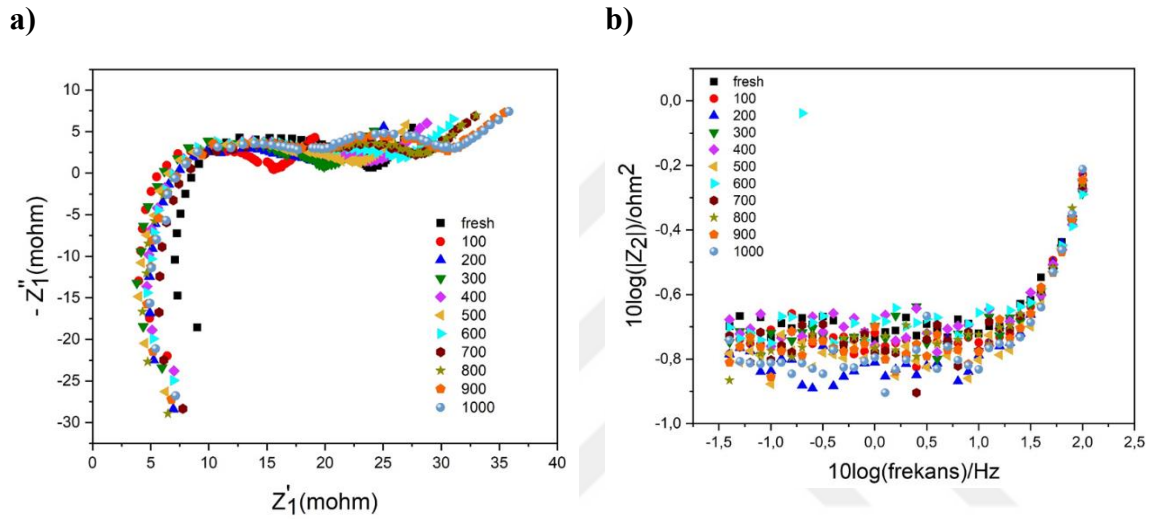
2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka pilin 3,82 V şarj durumunda birinci ve ikinci harmoniğin SOH modelleme sonuçları Şekil 5.102’de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde birinci harmonik modellemesinde sapmaların olduğu görülürken ikinci harmonik modellemenin oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. İkinci harmonik modelleme SOH’a daha duyarlı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.102: Power-xtra marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Power-xtra marka pilin %100 şarj durumuna denk gelen 4,2 V şarj durumu için birinci ve ikinci harmonik grafiği Şekil 5.103’te

verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimleri Tablo 5.62’de verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde 600 döngüye kadar tek yarım daire oluşurken 600 döngüden itibaren ikinci yarım dairenin oluştuğu görülmüştür. 400 döngüden itibaren Cdl değerinin azalma eğiliminin arttığı görülmüştür. Warburg katsayısı da 400 döngüden itibaren artmıştır ve bunlar 400 döngüden itibaren pilin yaşlanmasının hızlandığını göstermektedir. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ değerinin azaldığı ve dolayısıyla nonlinearliğin de azaldığı görülmüştür. Bu da yine SEI tabakasının kalınlaştığının bir göstergesidir.

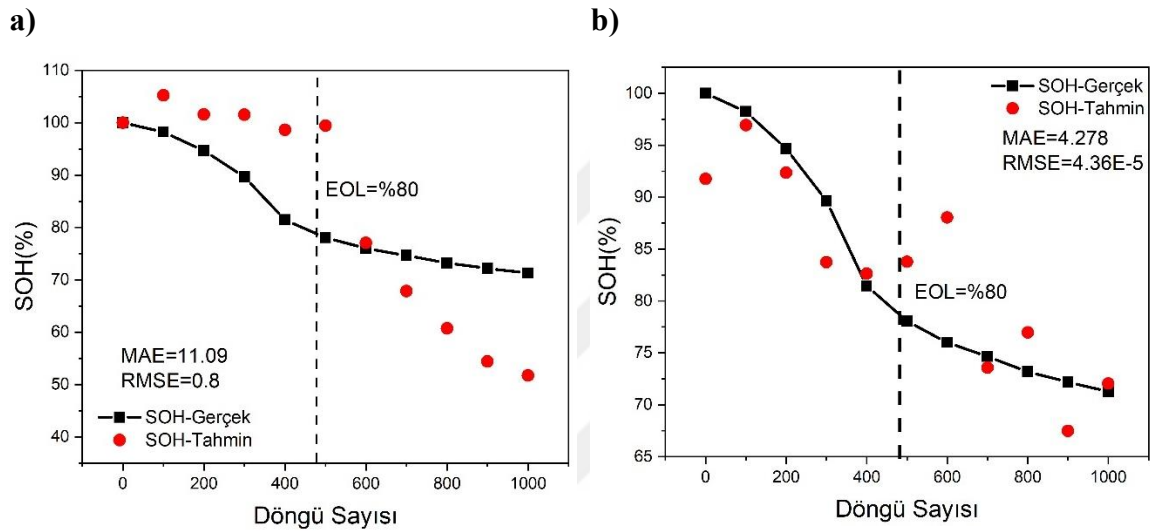


Şekil 5.103: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.62: Power-xtra marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V’lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (mohm)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH
0	9,002	15,108	$2,64 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,86 \cdot 10^{-3}$	100
100	6,429	9,071	$2,78 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,139 \cdot 10^{-3}$	98,23
200	6,944	13,336	$2,38 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,535 \cdot 10^{-3}$	94,66
300	5,981	13,939	$2,27 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,436 \cdot 10^{-3}$	89,64
400	7,009	16,681	$1,9 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,96 \cdot 10^{-3}$	81,44
500	6,275	16,595	$1,91 \cdot 10^{-2}$	-	-	$3,931 \cdot 10^{-3}$	78,06
600	6,963	13,997	$1,8 \cdot 10^{-2}$	5,53	2,88	$4,11510^{-3}$	76
700	7,776	12,764	$1,97 \cdot 10^{-2}$	6,88	2,9	$4,115 \cdot 10^{-3}$	74,64
800	6,493	12,907	$1,95 \cdot 10^{-2}$	8,83	3,58	$4,285 \cdot 10^{-3}$	73,19
900	6,8	13,5	$1,86 \cdot 10^{-2}$	10,24	3,95	$4,525 \cdot 10^{-3}$	72,18
1000	7,161	12,709	$1,98 \cdot 10^{-2}$	11,3	4,44	$4,554 \cdot 10^{-3}$	71,27

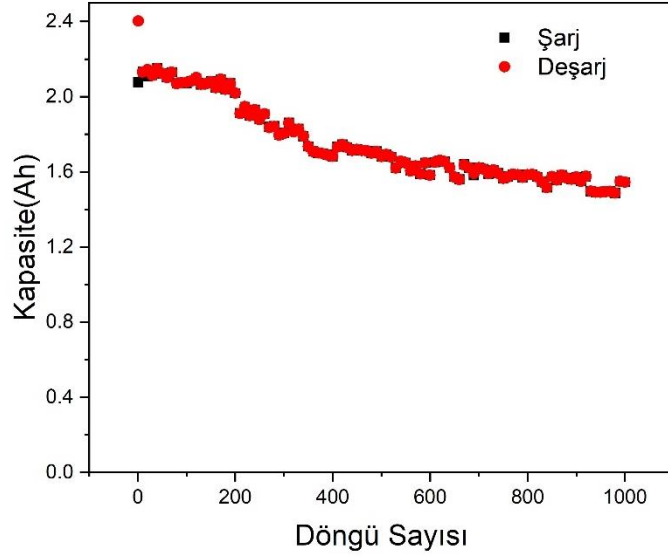
Şekil 5.104'te 2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka pilin birinci ve ikinci harmonik SOH modelleme grafikleri verilmiştir. Modelleme sonuçları incelendiğinde ikinci harmonik SOH modellemenin EOL noktasına kadar oldukça uyumlu olduğu sonrasında sapmaların olduğu görülmüştür. OCV (%0), 3,82 V (%50) ve 4,2 V (%100) şarj durumlarındaki modellemeler karşılaştırıldığında 3,82 V şarj durumunda elde edilen modellemenin çok daha fazla uyumlu olduğu görülmüştür. Bunun nedeni orta SOC bölgelerin Li-iyonların en stabil olduğu bölgedir [145].



Şekil 5.104: Power-xtra marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

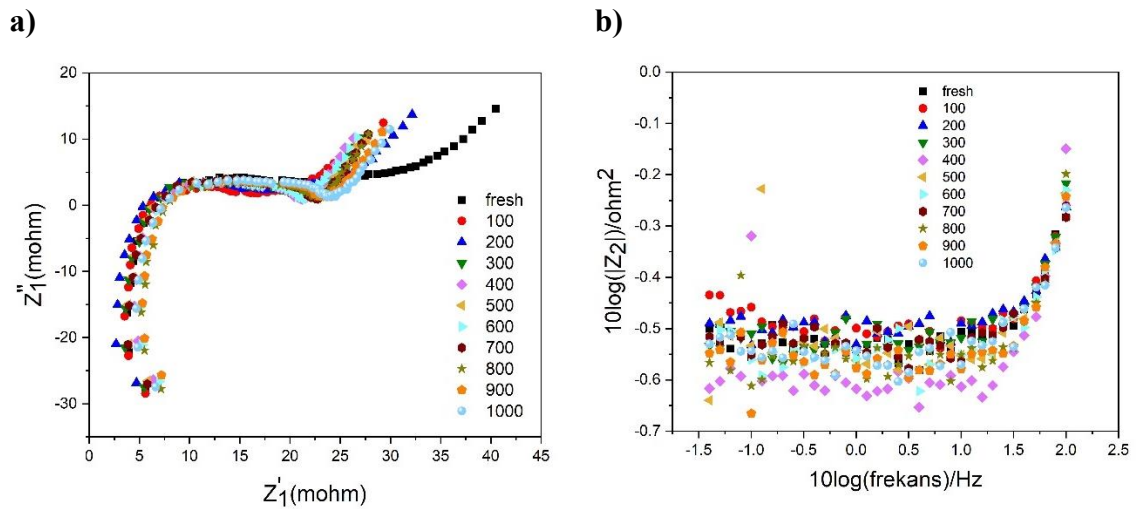
5.3.2.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka pilin şarj-deşarj grafiği Şekil 5. 105'te verilmiştir. 3 A akımda yaşlandırılan pilin 1000 döngü sonunda %30,66'lık bir kapasite kaybı olmuştur. 3 A Power-xtra marka pili için 1,25 C'ye karşılık gelmektedir. 1000 döngü yaşlandırılan pilin her 100 döngüde birinci harmonik (EIS) ve ikinci harmonik (NLEIS) analizleri incelenmiştir.



Şekil 5.105: 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan Power-xtra marka pilin şarj-deşarj grafiği.

3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka pilin OCV (%0) şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.106’da verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimleri Tablo 5.63’te verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde R_s ve R_{ct} değerlerinin artma eğiliminde olduğu ve bu eğilimin 500 döngüden itibaren belirginleştiği görülmüştür. C_{dl} değerinin ise döngü sayısına göre azalırken Warburg katsayısının arttığı gözlenmiştir. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ değerinin azaldığı görülmüştür.

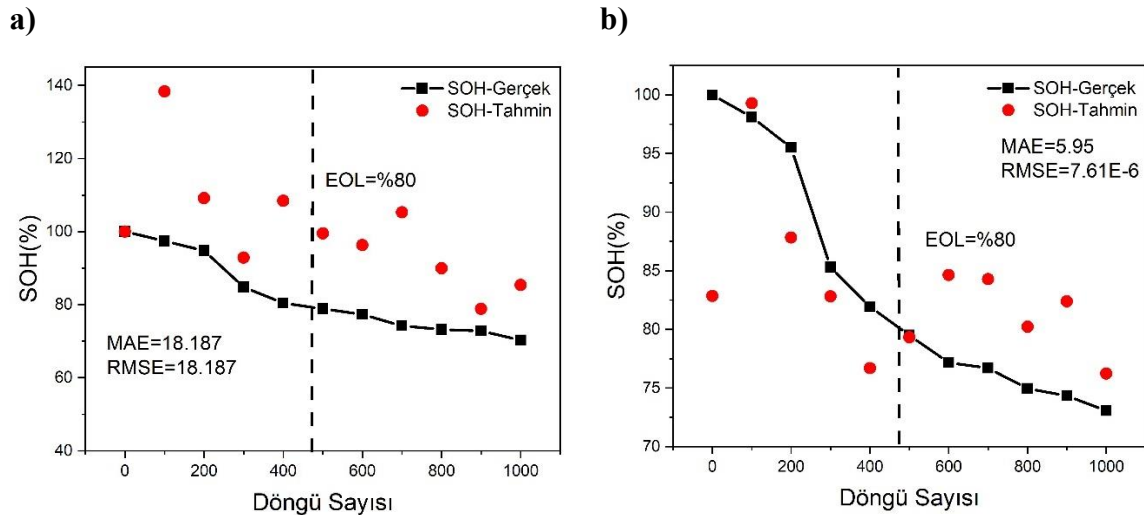


Şekil 5.106: Power-xtra marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV’lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.63: Power-xtra marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

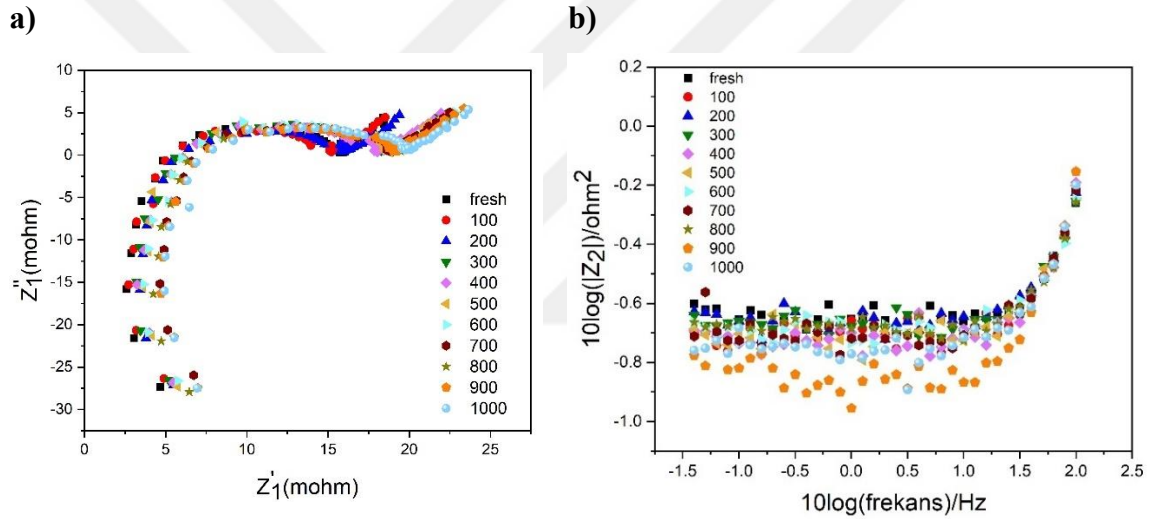
Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct(mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH (%)
0	5,597	17,083	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$8,44 \cdot 10^{-3}$	100
100	5,612	11,41	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$7,07 \cdot 10^{-3}$	97,4
200	4,716	16,528	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$9,136 \cdot 10^{-3}$	94,8
300	5,49	15,112	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$7,594 \cdot 10^{-3}$	84,8
400	6,396	14,627	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$7,723 \cdot 10^{-3}$	80,4
500	5,85	15,96	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$7,665 \cdot 10^{-3}$	78,9
600	6,97	14,779	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$7,75 \cdot 10^{-3}$	77,33
700	5,8	16,13	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$8,216 \cdot 10^{-3}$	74,24
800	7,15	15,498	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$8,202 \cdot 10^{-3}$	73,2
900	7,2	16,605	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$8,344 \cdot 10^{-3}$	72,83
1000	6,65	16,927	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$8,528 \cdot 10^{-3}$	70,28

Şekil 5.107'de 3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka OCV (%) şarj durumunda pilin birinci ve ikinci harmoniğin SOH modelleme grafikleri verilmiştir. Modelleme sonuçları incelendiğinde her iki modelde de saçılmaların olduğu görülmektedir. Fakat ikinci harmonik modellemede hata değerleri birinci harmoniğe oranla daha azdır.



Şekil 5.107: Power-xtra marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka pilin 3,82 V şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.108’de verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimleri ise Tablo 5.64’te verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde OCV şarj durumuna göre parametre değişimlerinin daha net ve doğrusal değiştiği görülmektedir. Rs, Rct ve warburg katsayısının döngü sayısı arttıkça artma eğiliminde olduğu, Cdl değerlerinin ise azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. Bu Li-iyon pillerde pilin yaşlanmasıyla beklenen bir sonuçtur. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ değerinin azaldığı dolayısıyla nonlineerliğin azaldığı görülmüştür. Döngü sayısının artmasıyla nonlineerliğin azalmasının nedeni SEI tabakasının nonlineerliği baskılamasından kaynaklanmaktadır.



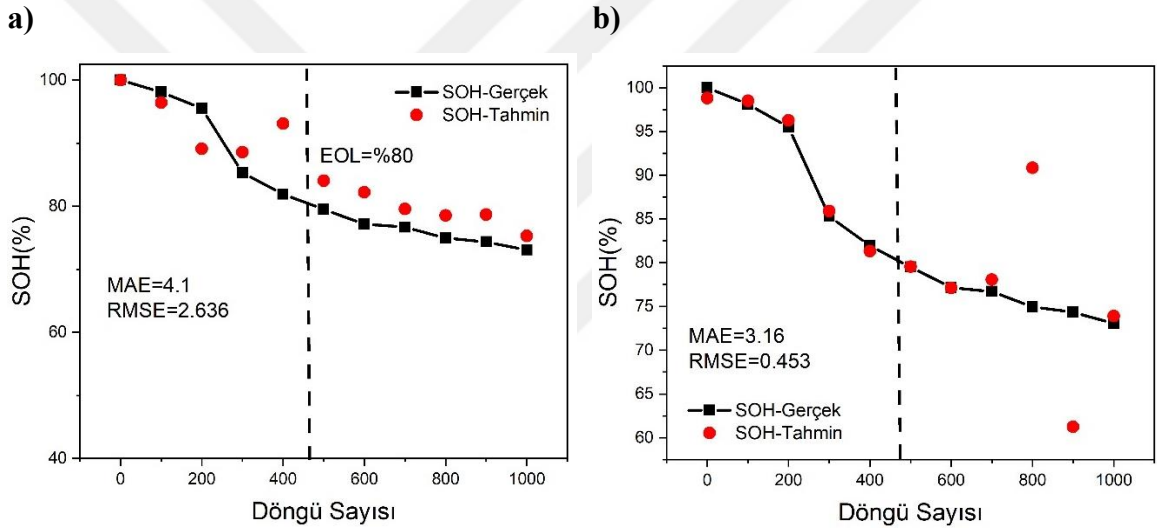
Şekil 5.108: Power-xtra marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.64: Power-xtra marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V’lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct(mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH
0	4,685	11,34	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,224 \cdot 10^{-3}$	100
100	4,898	10,223	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$	98,11
200	5,483	10,429	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	95,51
300	5,176	12,688	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,536 \cdot 10^{-3}$	85,3
400	5,47	11,695	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$3,535 \cdot 10^{-3}$	81,93
500	5,74	12,788	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$3,663 \cdot 10^{-3}$	79,5
600	5,75	13,025	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$3,649 \cdot 10^{-3}$	77,16
700	6,73	12,2	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$3,691 \cdot 10^{-3}$	76,7

800	6,46	13,123	$2,42 \cdot 10^{-2}$	$3,974 \cdot 10^{-3}$	74,96
900	6,98	12,469	$2,54 \cdot 10^{-2}$	$4,044 \cdot 10^{-3}$	74,34
1000	6,95	12,889	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$3,903 \cdot 10^{-3}$	73,07

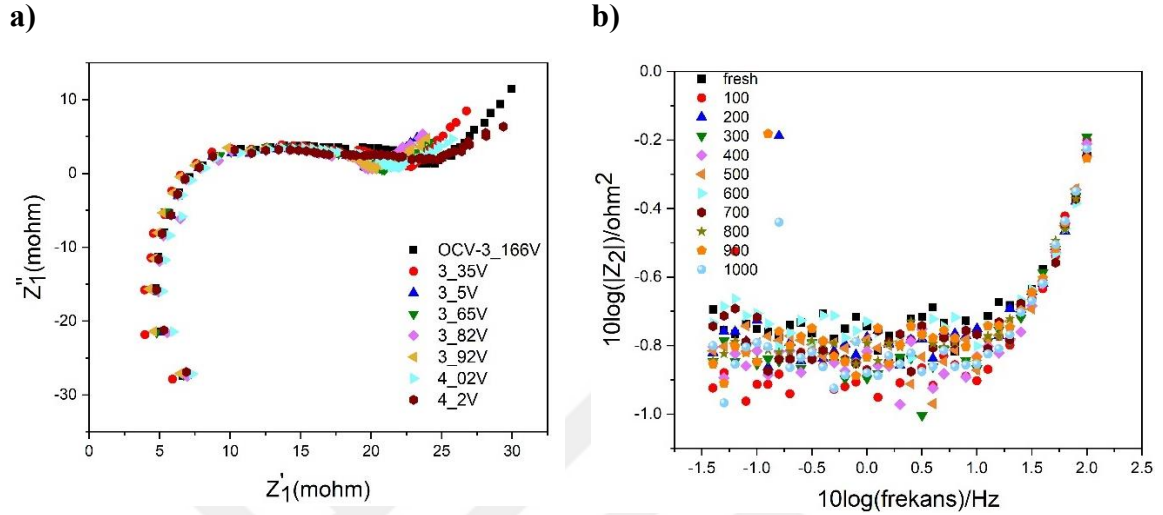
3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka pilin 3,82 V şarj durumunda birinci ve ikinci harmoniğin SOH modelleme grafikleri Şekil 5.109’da verilmiştir. 3,82 V şarj noktasında Li-iyon piller için elektrokimyasal olarak dengede olduğundan modelleme sonuçlarının çok daha dengeli ve uyumlu olduğu görülmüştür. Her iki modellemenin de EOL noktasına kadar oldukça uyumlu olduğu ve EOL noktasından sonra bazı noktalarda sapmalar görülmüştür.



Şekil 5.109: Power-xtra marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra pilin 4,2 V (%100) şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.110’da verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre değişimi Tablo 5.65’te verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde bütün döngülerde tek yarım dairenin oluştuğu görülmüştür. Fakat 1 A ve 2 A akım altında yaşlandırılan Power-xtra marka pilin döngü sayısı arttıkça ikinci yarım dairenin oluştuğu görülmektedir. 1 A ve 2 A akımda pilin yaşlanmasıyla birlikte ikinci yarım dairenin oluşup 3 A akımda tek yarım daire oluşmasının nedeni, yüksek akımda SEI

tabakasının empedans katkısı baskılandığından dolayıdır [146]. R_s ve R_{ct} değerlerinin döngü sayısının artmasıyla arttığı görülmüştür. Cdl değerinin ise 400 döngüden sonra azalma eğilimi hızlanmıştır. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ değerinin azaldığı ve sapmaların arttığı görülmüştür.



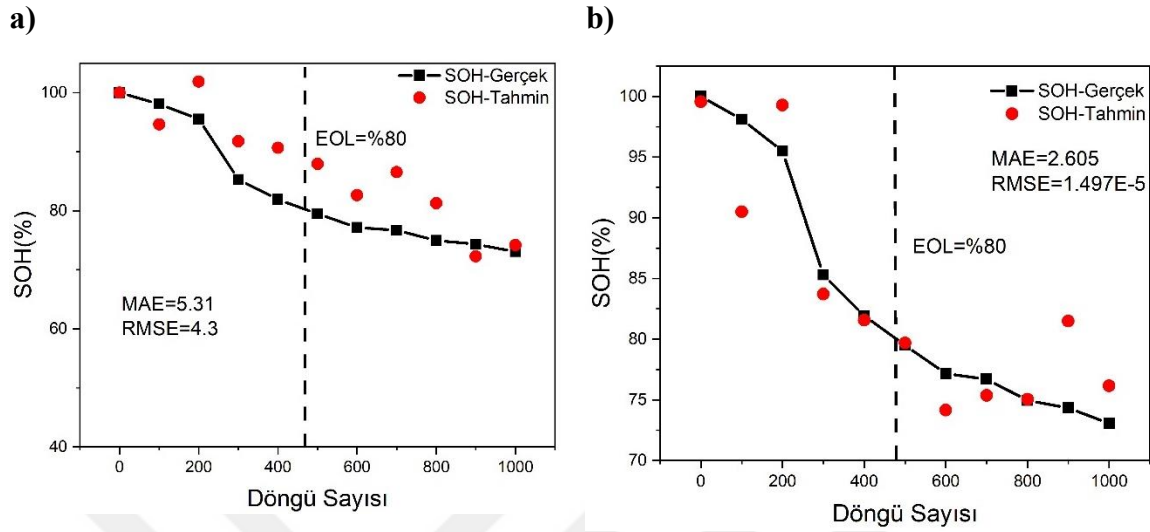
Şekil 5.110: Power-xtra marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.65: Power-xtra marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
0	5,035	12,915	$2.46 \cdot 10^{-2}$	$3,747 \cdot 10^{-3}$
100	5,233	11,335	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$3,253 \cdot 10^{-3}$
200	4,699	12,04	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$3,253 \cdot 10^{-3}$
300	6,733	12,745	$2,49 \cdot 10^{-2}$	$3,634 \cdot 10^{-3}$
400	6,79	12,125	$2,61 \cdot 10^{-2}$	$3,238 \cdot 10^{-3}$
500	6,55	14,329	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$3,974 \cdot 10^{-3}$
600	8,13	13,971	$2,27 \cdot 10^{-2}$	$3,634 \cdot 10^{-3}$
700	6,42	15,128	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$4,186 \cdot 10^{-3}$
800	6,43	15,987	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$3,86 \cdot 10^{-3}$
900	7,3	18,534	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$4,059 \cdot 10^{-3}$
1000	6,89	17,94	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$3,917 \cdot 10^{-3}$

Şekil 5.111'de 3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-xtra marka pilin 4,2 V (%100) şarj durumunda birinci ve ikinci harmoniğin SOH modelleme grafikleri verilmiştir. Diğer modellemelerde de olduğu gibi hem birinci hem de ikinci harmonik modellemede EOL noktasına kadar oldukça uyumlu olduğu, EOL noktasından sonra

sapmaların olduğu görülmüştür. Birinci ve ikinci harmonik SOH modelleri karşılaştırılınca ikinci harmoniğin daha uyumlu ve SOH'a daha duyarlı olduğu görülmüştür.



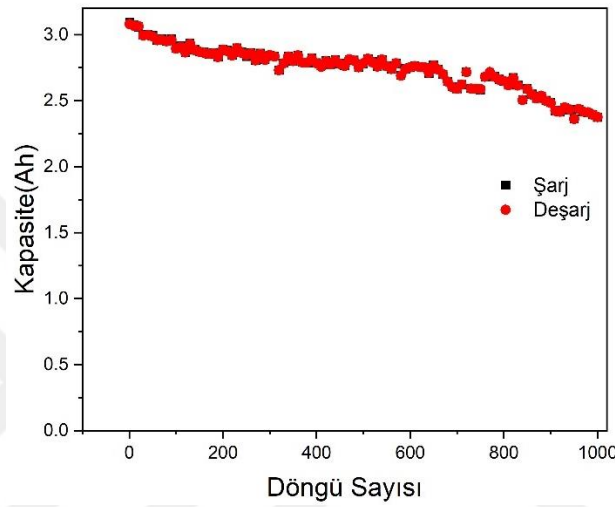
Şekil 5.111: Power-extra marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

1 A, 2 A ve 3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan Power-extra piller karşılaştırıldığında, akıma bağlı yaşlanma performansının belirgin şekilde değişmediği görülmektedir. 1 A ve 2 A akım koşullarında EOL değerleri benzer seviyelerde gerçekleşirken, 3 A akımda EOL değeri yalnızca küçük bir düşüş sergilemiştir. Modelleme analizleri incelendiğinde, üç akım seviyesinde de benzer modelleme performansları elde edilmiştir. OCV şarj durumunda pilin elektrokimyasal davranışı kararsız olduğundan hem birinci hem ikinci harmonikte belirgin sapmalar görülmüştür. 4,2 V şarj durumunda sapmalar azalmış olsa da en yüksek uyum 3,82 V şarj durumunda elde edilmiştir. Bu şarj seviyesi pilin elektrokimyasal olarak daha dengede olduğu bölgeyi temsil ettiği için modelleme açısından daha tutarlı sonuçlar vermektedir. İkinci harmonik modelleme sonuçları ise tüm akım seviyelerinde birinci harmoniğe kıyasla çok daha iyi bir uyum göstermiştir.

5.3.3. LG marka pil için yapılan çalışmalar

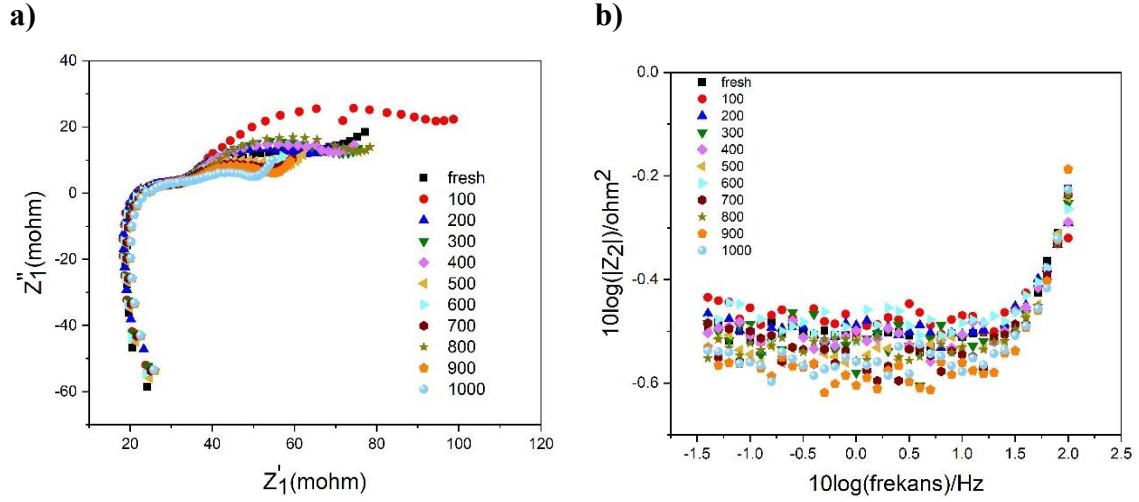
5.3.3.1. 1 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

1 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin şarj-deşarj grafiği Şekil 5.112’de verilmiştir. 1000 döngü sonunda %22,88’lik bir kapasite kaybı olmuştur. 1 A akım LG marka pil için 0,29 C’ye karşılık gelmektedir. SOH modelleme için birinci harmonik (EIS) ve ikinci harmonik (NLEIS) analizleri incelenmiştir.



Şekil 5.112: 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan LG marka pilin şarj-deşarj grafiği.

1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin OCV (%0) şarj durumu için birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.113’te verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimleri ise Tablo 5.66’da verilmiştir. OCV şarj durumunda bütün döngülerde iki yarım dairenin oluştuğu görülmüştür. R_s ve R_{ct} dirençlerinin artma eğilimde olduğu ve C_{dl} değerinin ise döngü sayısı arttıkça azaldığı görülmüştür. Warburg katsayısı ise döngü sayısı arttıkça artmıştır. Bu da Li^+ difüzyonun azaldığını açıkça göstermektedir. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ değerinin azaldığı, dolayısıyla nonlineerliğin azaldığı gözlenmiştir.



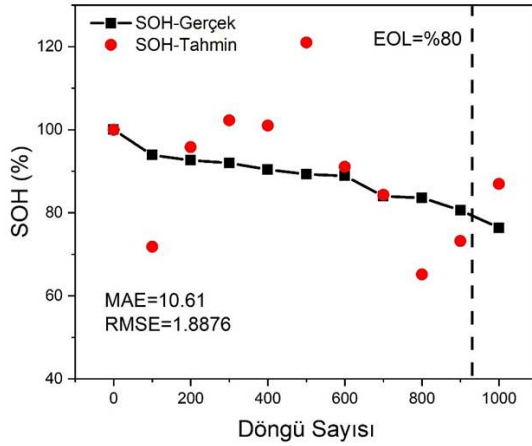
Şekil 5.113: LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.66: LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

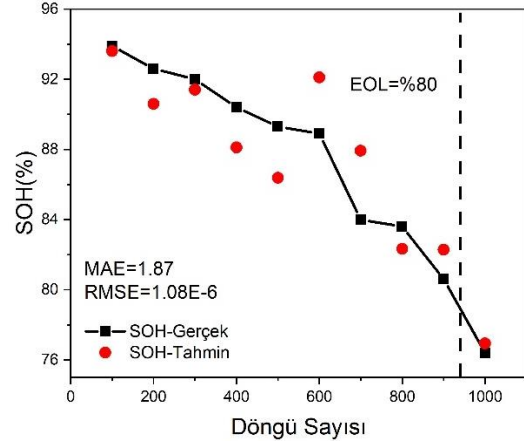
Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
100	23,76	9,93	$5,06 \cdot 10^{-2}$	61,7	10,3	$2,87 \cdot 10^{-3}$
200	23,31	8,01	$4,98 \cdot 10^{-2}$	31,55	7,96	$3,196 \cdot 10^{-3}$
300	24,34	7,09	$4,47 \cdot 10^{-2}$	40,32	6,23	$4,535 \cdot 10^{-3}$
400	25,17	7,17	$4,42 \cdot 10^{-2}$	38,61	6,5	$4,65 \cdot 10^{-3}$
500	24,65	6,91	$3,65 \cdot 10^{-2}$	27	5,87	$5,94 \cdot 10^{-3}$
600	23,82	7,78	$3,24 \cdot 10^{-2}$	22,11	7,17	$5,105 \cdot 10^{-3}$
700	25,02	6,96	$3,62 \cdot 10^{-2}$	22,56	7,027	$4,43 \cdot 10^{-3}$
800	25,8	7,77	$3,27 \cdot 10^{-2}$	42,03	5,98	$4,13 \cdot 10^{-3}$
900	26,06	8,29	$3,04 \cdot 10^{-2}$	20,25	6,22	$4,85 \cdot 10^{-3}$
1000	25,74	8,97	$2,8 \cdot 10^{-2}$	15,93	6,28	$6,194 \cdot 10^{-3}$

1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin OCV şarj durumunda birinci ve ikinci harmoniğin SOH modelleme grafiği Şekil 5.114'te verilmiştir. Birinci harmonik grafiği SOH modellemesi incelendiğinde OCV şarj durumunda elektrokimyasal dengesizlikten dolayı sapmalar oldukça fazladır. İkinci harmonik modelleme grafiğinde ise modelin oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

a)

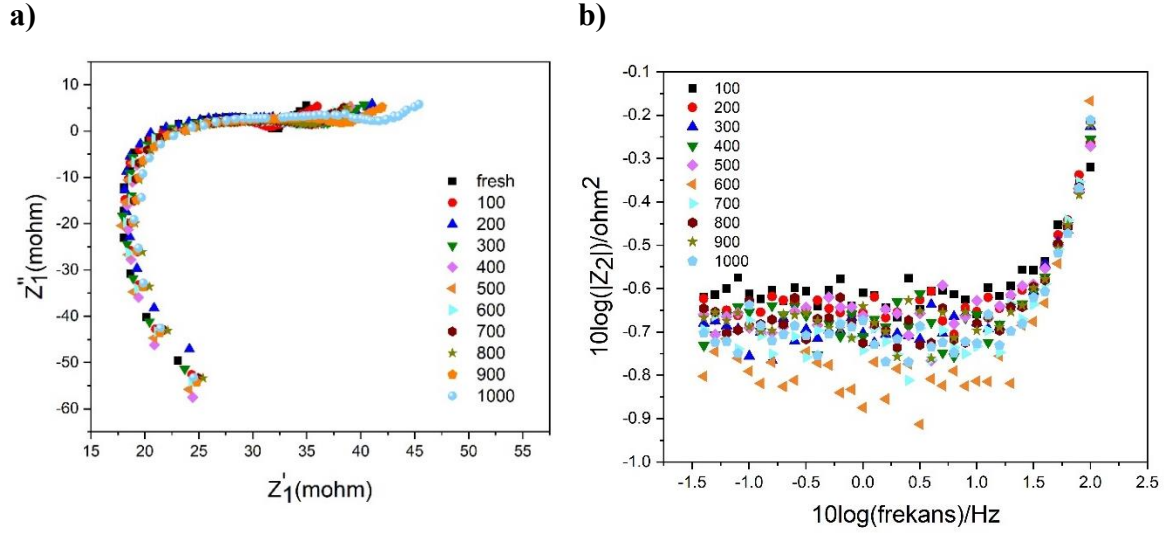


b)



Şekil 5.114: LG marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin 3,82 V şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.115'te verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimi ise Tablo 5.67'de verilmiştir. Birinci harmonik parametreleri incelendiğinde R_s direncinin gelen olarak stabil kaldığı, R_{ct} değerinin özellikle 900 ve 1000 döngülerde arttığı görülmüştür ve dolayısıyla 900 döngüde itibaren yaşlanmanın etkisi açıkça görülmüştür. C_{dl} değerinin döngü sayısı arttıkça azalma eğiliminde olmuştur. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise ilk döngülerde $|Z_2|$ değeri birbirine yakın iken döngü sayısı arttıkça azalma olmuştur. Bu da pilin yaşlanmaya başladığının bir göstergesidir.



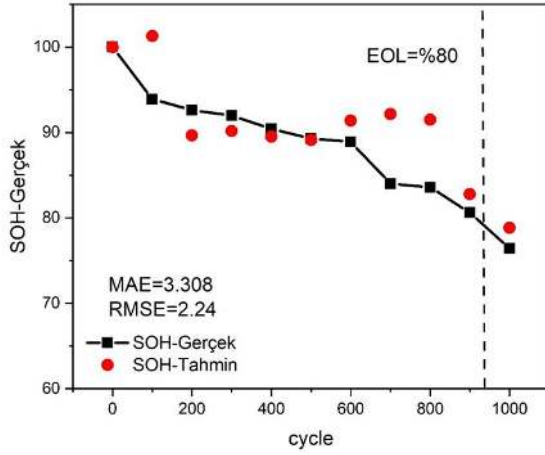
Şekil 5.115: LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.67: LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

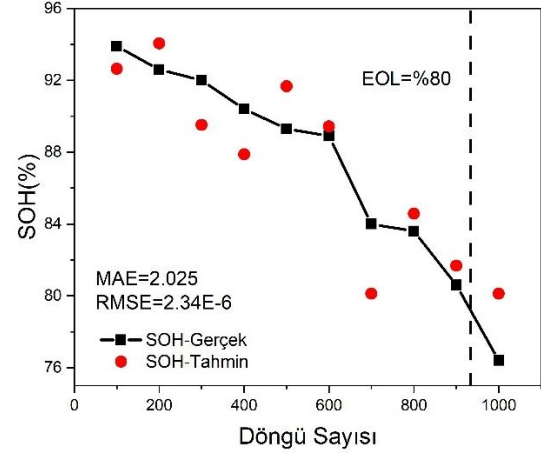
Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH
100	24,35	7,3	$4,35 \cdot 10^{-2}$	$3,535 \cdot 10^{-3}$	93,9
200	24,13	11,49	$3,47 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	92,6
300	23,7	13,21	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,93 \cdot 10^{-3}$	92
400	24,44	11,22	$3,56 \cdot 10^{-2}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$	90,4
500	24,09	11,49	$3,47 \cdot 10^{-2}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	89,3
600	24,33	10,9	$3,66 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	88,9
700	24,94	10,5	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,49 \cdot 10^{-3}$	84
800	25,39	10,19	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$	83,6
900	24,81	13,42	$2,97 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$	80,6
1000	24,53	16,43	$3,05 \cdot 10^{-2}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	76,4

Şekil 5.116'da 1A akımda 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin OCV (%) şarj durumunda birinci ve ikinci harmoniğin SOH modelleme grafikleri verilmiştir. Model sonuçları incelendiğinde oldukça uyumlu oldukları görülürken birinci harmonik modellemede 700 ve 800 döngüde sapmaların olduğu görülmüştür. Birinci ve ikinci harmonik modeller karşılaştırıldığında ise ikinci harmoniğin hata değerlerinin daha az olduğu görülmüştür.

a)

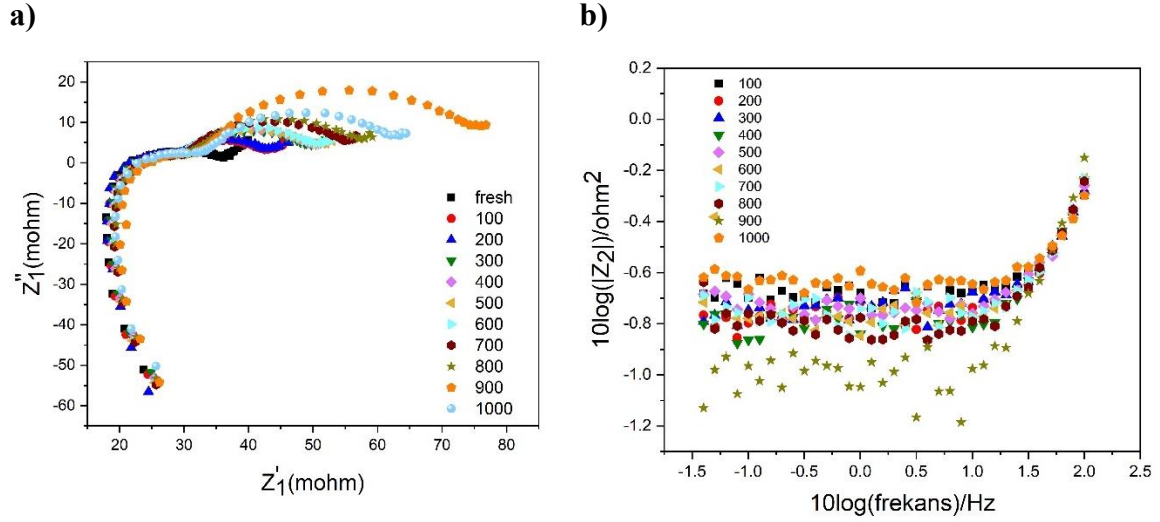


b)



Şekil 5.116: LG marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

3 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin %100 şarj durumuna karşılık gelen 4,2 V şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.117’de verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimleri ise Tablo 5.68’de verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde bütün döngülerde iki yarım dairenin oluştuğu ve döngü sayısı arttıkça R' direncinin arttığı görülmüştür. R' direncinin artmasının nedeni pilin yaşlanmasıyla birlikte SEI tabakasının kalınlaşmasından kaynaklanmaktadır. R_s ve R_{ct} değerlerinin döngü sayısının artmasıyla artma eğiliminde olduğu ve C_{dl} değerinin ise azalma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. İkinci harmonik grafikleri incelendiğinde döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ değerinin azaldığı ve pilin yaşlanmasıyla birlikte saçılmalar artmıştır.



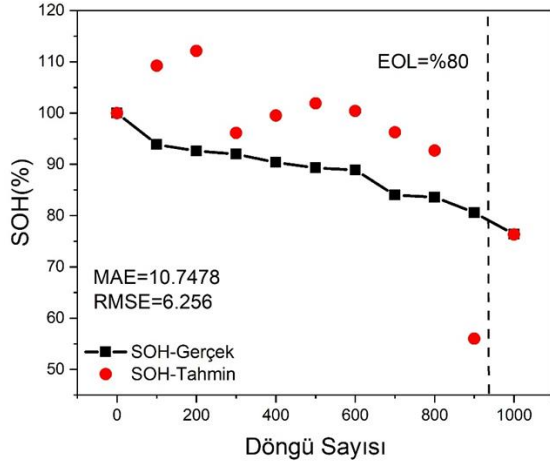
Şekil 5.117: LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.68: LG marka pilin 1 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

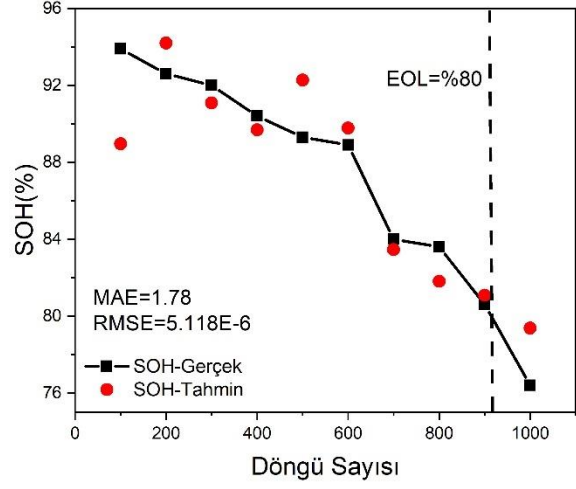
Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
100	24,4	5,53	$5,73 \cdot 10^{-2}$	12,58	5,02	$3,55 \cdot 10^{-3}$
200	24,51	4,48	$5,6 \cdot 10^{-2}$	13,54	5,87	$3,45 \cdot 10^{-3}$
300	24,9	5,31	$4,74 \cdot 10^{-2}$	19,53	5,125	$2,63 \cdot 10^{-3}$
400	25,37	4,17	$6 \cdot 10^{-2}$	20,48	4,89	$2,9 \cdot 10^{-3}$
500	25,49	4,18	$6 \cdot 10^{-2}$	20,82	6,05	$2,71 \cdot 10^{-3}$
600	25,6	3,69	$6,8 \cdot 10^{-2}$	21,11	5,97	$2,37 \cdot 10^{-3}$
700	25,68	3,93	$6,4 \cdot 10^{-2}$	25,36	6,25	$2,33 \cdot 10^{-3}$
800	25,67	4,34	$5,8 \cdot 10^{-2}$	27,08	5,85	$2,4 \cdot 10^{-3}$
900	26,2	5,55	$4,54 \cdot 10^{-2}$	59,6	4,21	$1,57 \cdot 10^{-3}$
1000	25,65	6,69	$4,74 \cdot 10^{-2}$	35,71	5,59	$1,87 \cdot 10^{-3}$

1 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin 4,2 V (%100) şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik SOH modelleme grafikleri Şekil 5.118'de verilmiştir. Modelleme grafikleri incelendiğinde birinci harmonik SOH modellemesinde saçılmaların olduğu, ikinci harmoniğin SOH modellemesinin ise çok daha iyi uyumlu ve hata değerlerinin oldukça az olduğu görülmüştür.

a)



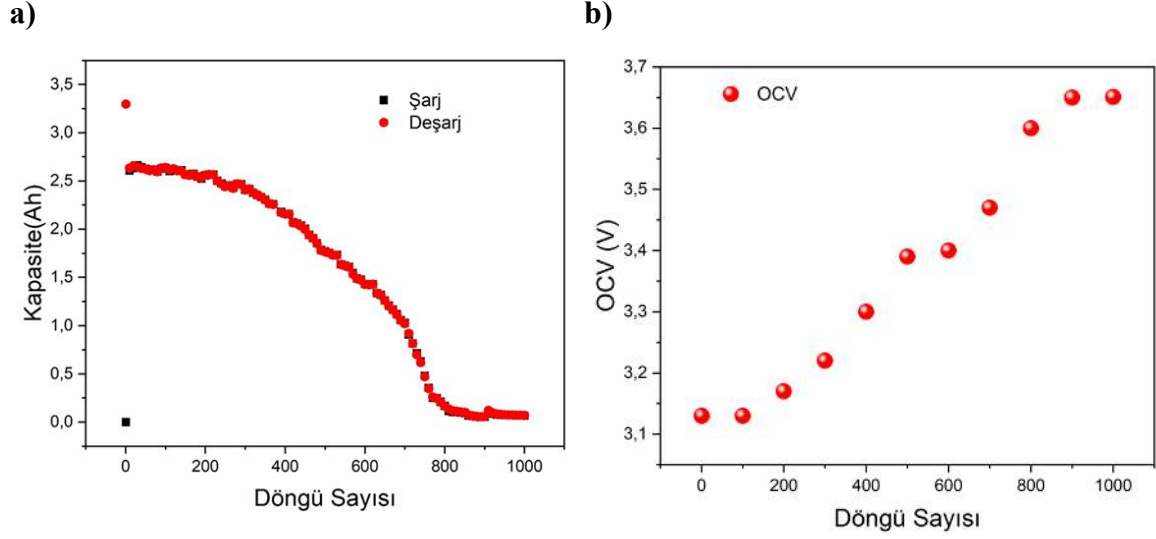
b)



Şekil 5.118: LG marka pilin 1 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

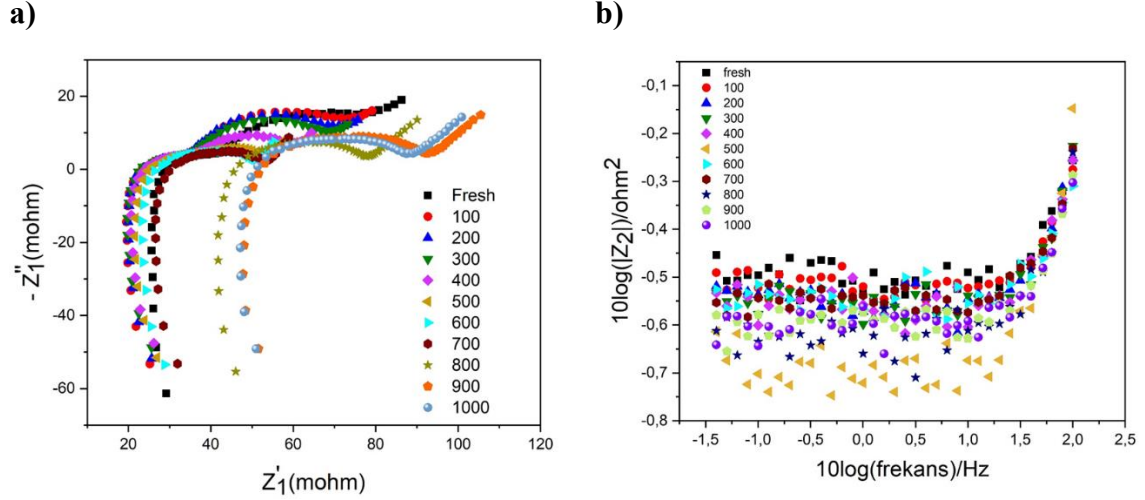
5.3.3.2. 2 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

LG marka ticari pil 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış ve her 100 döngüde EIS ve NLEIS analizleri yapılmıştır. Şekil 5.119'da 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan LG marka pilin şarj-deşarj grafiği ve OCV-döngü sayısı grafiği verilmiştir. Bu sonuçlara göre 300 döngüden sonra kapasitede oldukça hızlı bir düşüş olmuştur ve 1000 döngü sonunda %97,45'lik bir kapasite kaybı olmuştur. Şekil 5.119 (b)'den de görüldüğü gibi döngü sayısı arttıkça OCV değerinde hızlı bir artış olmuştur. Bu da pilin yaşlandığını gösteren başka bir parametredir.



Şekil 5.119: 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılan LG marka pilin (a) şarj-deşarj grafiği, (b) OCV-döngü sayısı grafiği.

2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin %0 şarj durumuna denk gelen OCV'lerin birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.120'de verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimi ise Tablo 5.69'da verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde 600 döngüye kadar iki yarım daire oluşurken 600 döngüden itibaren tek yarım daire oluşmuştur ve R' direncinin değeri önce artıp sonra azalmıştır. Bunun nedeni SEI tabakasının ilk döngülerde hızla kalınlaşıp sonra bozulup heterojenleşmesinden dolayıdır ve artık SEI'nın başka bir zaman sabiti oluşturamayacak kadar zayıflamasıdır [145]. R_s değerinin döngü sayısı ile arttığı, fakat 600 döngüden sonra artışın hızlandığı görülmüştür. R_s ve R_{ct} değerlerinin çok fazla artması pilin bozulduğunun kanıtıdır [138]. C_{dl} değerlerinin hızlı azalmıştır ve dolayısıyla aktif yüzey alanının oldukça azaldığını göstermektedir. Warburg katsayısı da döngü sayısı ile birlikte hızla artmış ve Li^+ difüzyonun yavaşladığını kanıtlamıştır. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ değerinin arttığı ve 300 döngüden sonra çok fazla saçılmanın olduğu görülmektedir.

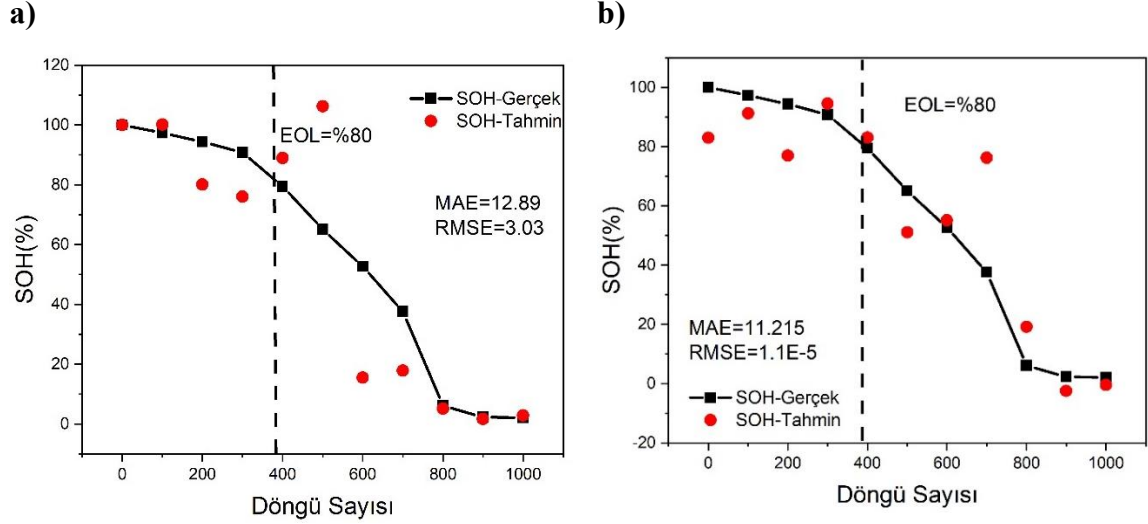


Şekil 5.120: LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.69: LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

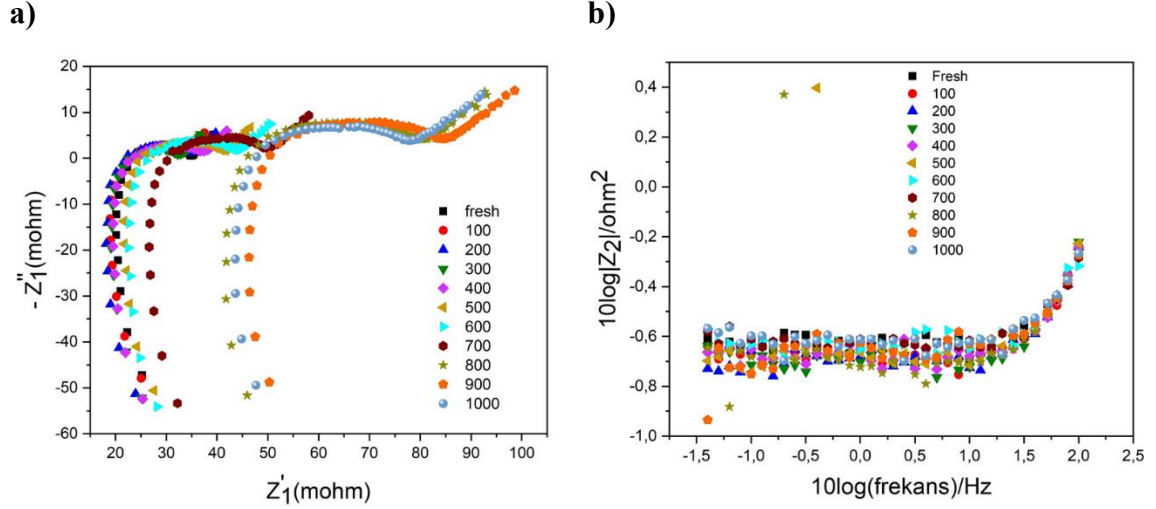
Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
0	29,23	11,2	$5,65 \cdot 10^{-2}$	36,77	5,43	$5,91 \cdot 10^{-3}$
100	25,22	7,44	$5,37 \cdot 10^{-2}$	40,66	6,18	$4,07 \cdot 10^{-3}$
200	25,65	7,22	$4,26 \cdot 10^{-2}$	38,19	6,58	$3,196 \cdot 10^{-3}$
300	25,61	8,27	$3,8 \cdot 10^{-2}$	34,07	5,86	$3,36 \cdot 10^{-3}$
400	26,19	8,58	$3,7 \cdot 10^{-2}$	25,53	4,94	$4,1 \cdot 10^{-3}$
500	26,89	13,97	$2,27 \cdot 10^{-2}$	12,87	7,78	$4,94 \cdot 10^{-3}$
600	28,8	22,91	$1,74 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,19 \cdot 10^{-3}$
700	31,94	21,55	$1,85 \cdot 10^{-2}$	-	-	$5,73 \cdot 10^{-3}$
800	46,07	32,32	$0,98 \cdot 10^{-2}$	-	-	$8,79 \cdot 10^{-3}$
900	51,55	42,92	$0,74 \cdot 10^{-2}$	-	-	$9,45 \cdot 10^{-3}$
1000	50,98	36,76	$0,86 \cdot 10^{-2}$	-	-	$8,91 \cdot 10^{-3}$

Şekil 5.121'de 2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan OCV (%) şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik SOH modelleme grafikleri verilmiştir. Her iki modelde de ilk döngülerde model uyumlu olsa da pilin bozulmasıyla birlikte sapmaların olduğu görülmüştür. Her iki model karşılaştırıldığında diğer ölçümlerde de olduğu gibi ikinci harmonik modelleme daha uyumludur.



Şekil 5.121: LG marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin %50 şarj durumuna denk gelen 3,82 V şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.122’de verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre değişimi Tablo 5.70’te verilmiştir. Birinci harmonik grafiği incelendiğinde döngü sayısı arttıkça yük transfer direnci (R_{ct}) oldukça hızlı bir şekilde artmıştır. R_s değerleri de aynı şekilde hızla artmıştır ve 800 döngüden itibaren SEI tabakasının oldukça kalınlaşmasından ve iletkenliğin azalmasından dolayı elektrolit direnci artmıştır. Cdl değerinin döngü sayısı arttıkça azaldığı ve Warburg katsayısının da arttığı gözlenmiştir. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise $|Z_2|$ ’nin değeri birbirine yakın değerler ve diğer şarj durumlarına göre daha küçük değerler ölçülmüştür. Çünkü ara şarj durumlarında farklı faz durumları olduğundan dolayı nonlineerlik fazladır.



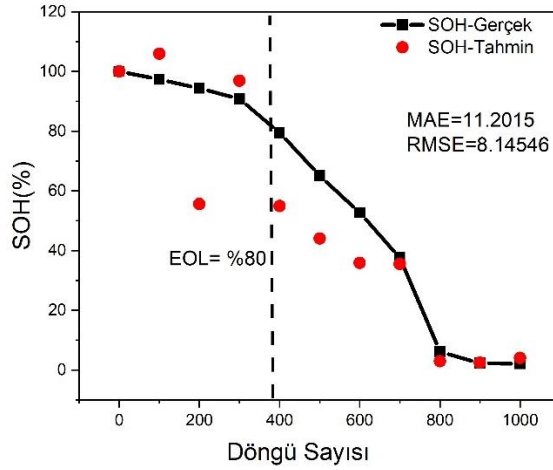
Şekil 5.122: LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.70: LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

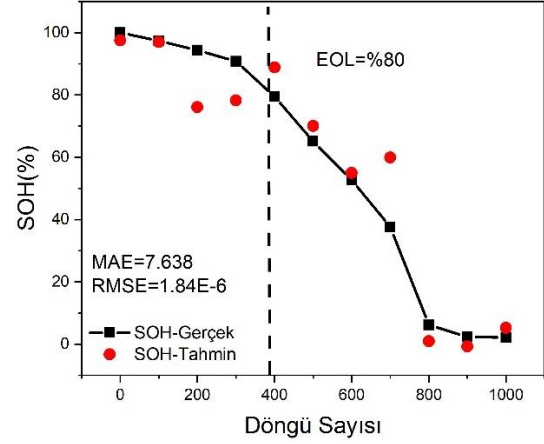
Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	C_{dl} (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH
0	25,22	9,73	$5,16 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-3}$	100
100	25,08	7,41	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$3,69 \cdot 10^{-3}$	97,36
200	23,94	12	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	94,39
300	25,18	7,61	$4,17 \cdot 10^{-2}$	$3,55 \cdot 10^{-3}$	90,78
400	25,35	12,02	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$	79,5
500	27,58	14,09	$2,83 \cdot 10^{-2}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$	65,1
600	28,22	16,22	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$5,26 \cdot 10^{-3}$	52,7
700	32,22	17,95	$3,52 \cdot 10^{-2}$	$6,33 \cdot 10^{-3}$	37,6
800	45,94	34,8	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	6,14
900	50,31	34,31	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$9,29 \cdot 10^{-3}$	2,33
1000	47,67	30,64	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8,89 \cdot 10^{-3}$	2,13

2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin 3,82 V şarj durumunda birinci ve ikinci harmoniğin SOH modelleme sonuçları Şekil 5.123'te verilmiştir. OCV şarj durumunun SOH modellemesine göre saçılmalar daha azdır ve dolayısıyla model daha uyumludur. Birinci ve ikinci harmonik modellemeyi karşılaştırdığımızda yine ikinci harmoniğin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

a)

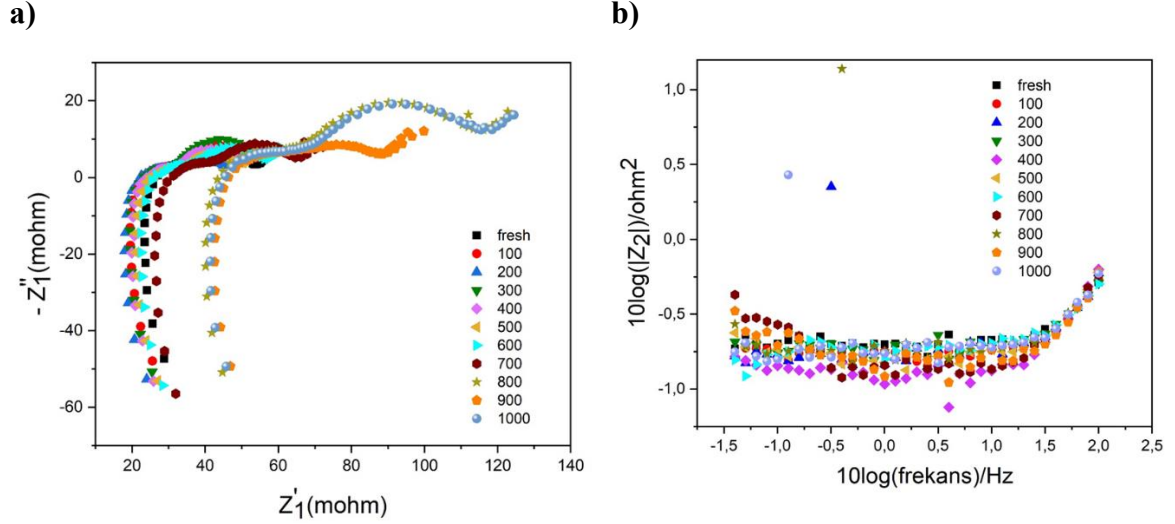


b)



Şekil 5.123: LG marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

LG marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü yaşlandırılması sonucunda %100 şarj durumuna (4,2 V) karşılık gelen birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.124'te verilmiştir. Birinci harmonik sonuçları incelendiğinde tüm döngülerde iki yarım dairenin oluştuğu görülmüştür. Döngü sayısı arttıkça R_s , R_{ct} ve Warburg katsayısının artması, buna karşılık Cdl 'nin azalması, SEI tabakasının kalınlaşması, aktif yüzey alanının azalması ve iyon difüzyonunun zorlaşmasıyla ilişkili olup pil yaşlanmasının tipik göstergeleridir. İkinci harmonik grafiğinde ise yaşlanmayla birlikte $|Z_2|$ büyüklüğünün azaldığı görülmüştür. $|Z_2|$ 'nin azalması, pilin doğrusal olmayan elektrokimyasal cevabının zayıflaması ve sistemin daha doğrusal davranmaya başlaması anlamına gelir. Bunun temel nedeni SEI tabakasının kalınlaşıp reaksiyon asimetrisini baskılaması ve yaşanan hücrede yük transfer kinetiğinin yavaşlamasıdır.



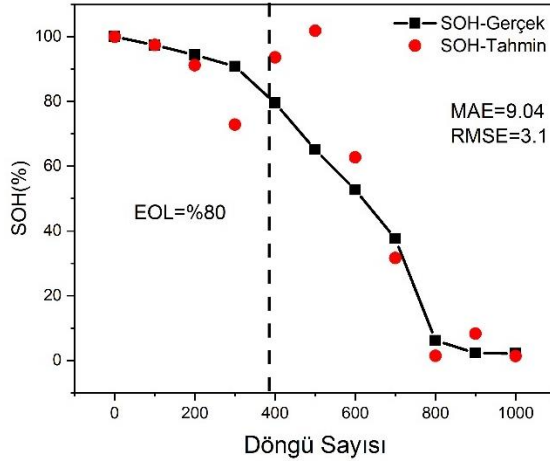
Şekil 5.124: LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.71: LG marka pilin 2 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

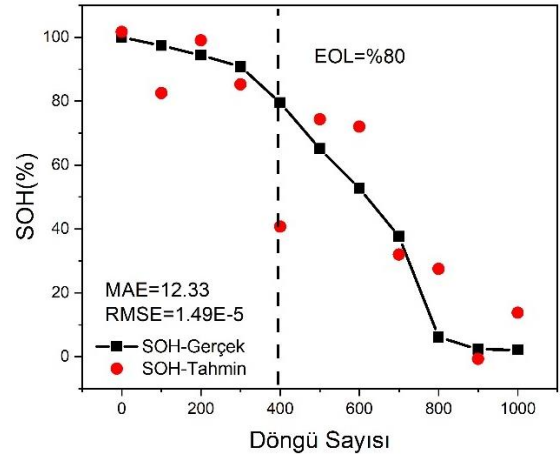
Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
0	28,79	10,8	$4,65 \cdot 10^{-2}$	13,92	3,6	$4,27 \cdot 10^{-3}$
100	25,59	6,65	$7,55 \cdot 10^{-2}$	20,59	3,86	$3 \cdot 10^{-3}$
200	24,01	6,34	$3,97 \cdot 10^{-2}$	14,64	5,43	$3,08 \cdot 10^{-3}$
300	25,5	6,04	$4,17 \cdot 10^{-2}$	24,58	4,07	$3,24 \cdot 10^{-3}$
400	25,91	5,68	$4,44 \cdot 10^{-2}$	18,33	4,34	$3,97 \cdot 10^{-3}$
500	26,93	6,46	$3,9 \cdot 10^{-2}$	16,4	3,85	$4,27 \cdot 10^{-3}$
600	28,36	8,33	$3,8 \cdot 10^{-2}$	19,62	4,05	$4,21 \cdot 10^{-3}$
700	31,94	9,71	$2,6 \cdot 10^{-2}$	21,47	2,94	$3,83 \cdot 10^{-3}$
800	44,72	19,31	$1,64 \cdot 10^{-2}$	50,67	1,97	$7,38 \cdot 10^{-3}$
900	46,89	23,14	$1,37 \cdot 10^{-2}$	18,47	1,71	$6,33 \cdot 10^{-3}$
1000	45,77	19,39	$1,6 \cdot 10^{-2}$	51,24	1,95	$7,62 \cdot 10^{-3}$

Şekil 5.125'te 2 A akımda 1000 döngü yaşlandırılan LG marka pilin 4,2 V (%100) şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik SOH modelleme sonuçları verilmiştir. Her iki modelde de EOL noktasına kadar modelin uyumlu olduğu ve EOL noktasına yakın bölgede saçılmanın arttığı, daha sonra tekrar modelin yaşlanmaya uyum sağladığı görülmüştür.

a)



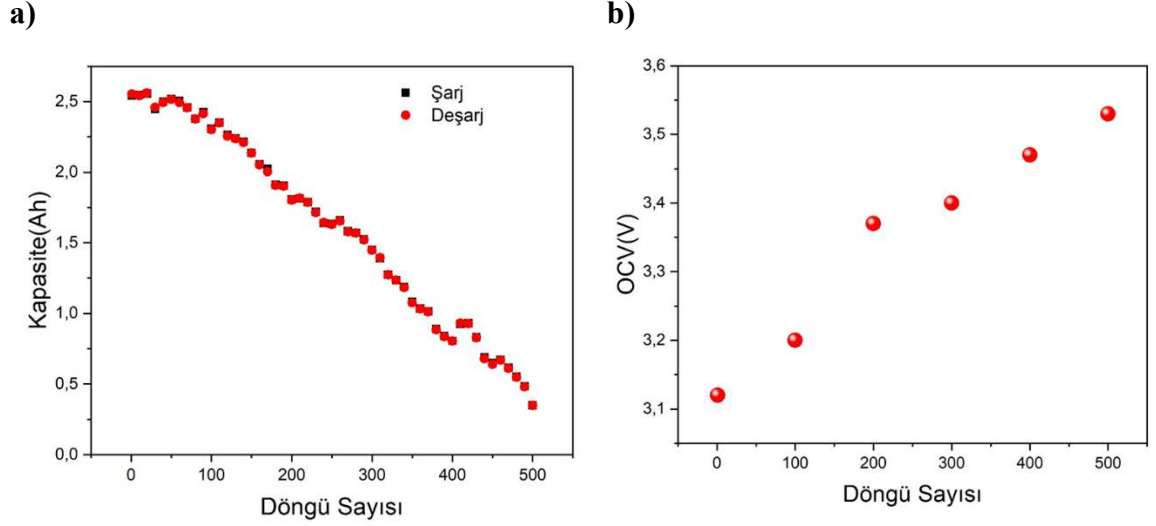
b)



Şekil 5.125: LG marka pilin 2 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4,2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

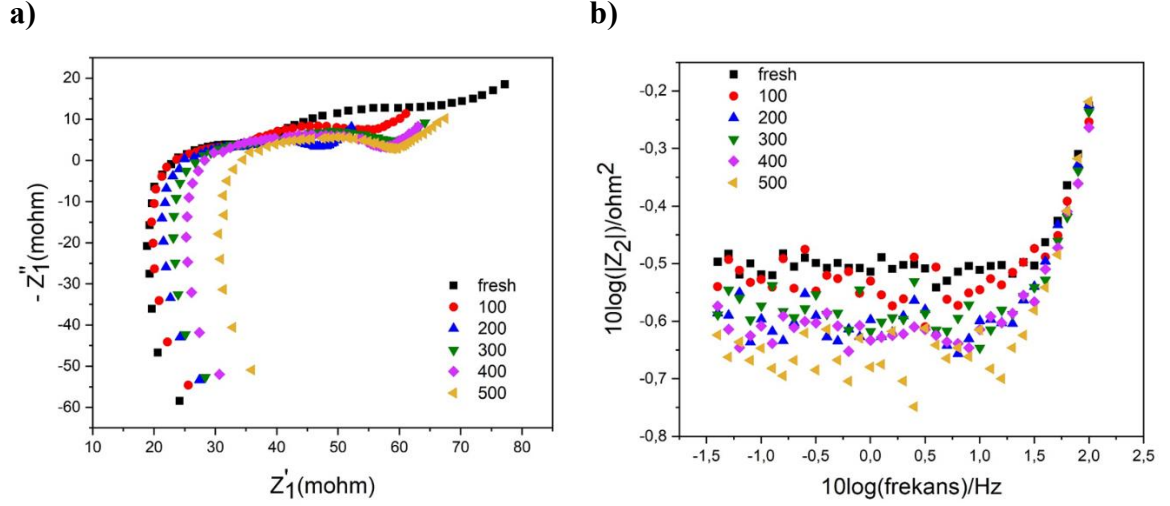
5.3.3.3. 3 A akımda yaşlandırılan pillerin EIS ve NLEIS çalışmaları

3 A akımda 500 döngü yaşlandırılan LG marka pilin şarj-deşarj grafiği ve döngü sayısına göre OCV değişim grafiği Şekil 5.126'da verilmiştir. 500 döngü sonunda yaklaşık %86,33 kapasitede kayıp olmuştur. Aynı şekilde pil yaşlandıkça OCV değerleri de hızlı bir şekilde artmıştır. Diğer ölçümlerde 1000 döngü şarj-deşarj edilirken bu ölçümde çok hızlı kapasite kaybı olduğundan 500 döngüye kadar incelenmiştir.



Şekil 5.126: LG marka pilin 3 A akımda 500 döngülük (a) şarj- deşarj grafiği ve (b) döngü sayısına göre OCV değişim grafiği.

3 A akımda 500 döngü yaşlandırılan LG marka pilin %0 şarj durumuna denk gelen OCV'lerin birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.127'de verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre değişimi Tablo 5.72'de verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde yüksek akımda pilin çok çabuk bozulmasından dolayı döngü sayısı arttıkça R_s , R_{ct} ve Warburg katsayısı hızlı bir şekilde artarken C_{dl} değeri ise hızlı bir şekilde azalmıştır. Ayrıca 300 döngüye kadar iki yarım daire görülürken 400 ve 500 döngüde tek yarım daire oluşmuştur. Bu da SEI tabakasının yeterince kalınlaştıktan sonra bozulduğu ve artık zayıf tepki verdiği için dolayı ikinci yarım daire oluşmamıştır. İkinci harmonik grafikleri incelendiğinde ise döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ değeri azalmıştır ve dalgalanmalar artmıştır. Dalgalanmanın artması pil yapısının bozulduğunu gösterir.



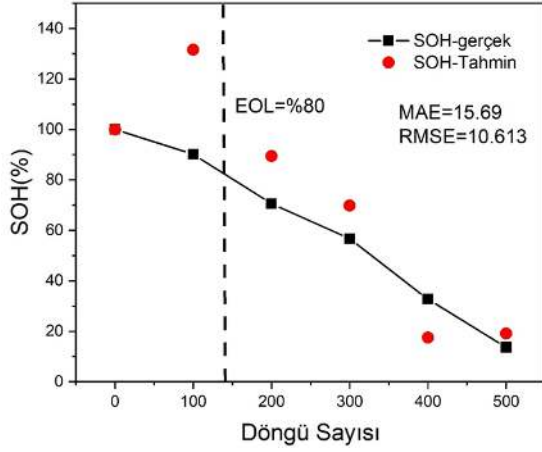
Şekil 5.127: LG marka pilin 3 A akımda 500 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.72: LG marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış OCV'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

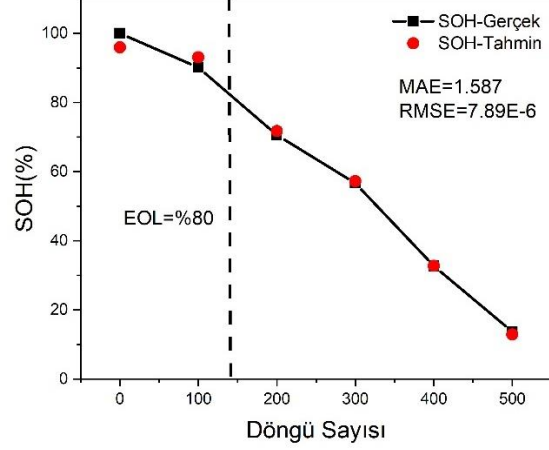
Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)	SOH (%)
0	24,15	1258	$2,52 \cdot 10^{-2}$	26,73	5,93	$6,72 \cdot 10^{-3}$	100
100	25,57	7,91	$4 \cdot 10^{-2}$	22,28	5,66	$4,98 \cdot 10^{-3}$	90,14
200	24,11	11,48	$2,76 \cdot 10^{-2}$	12,11	4,14	$4,36 \cdot 10^{-3}$	70,59
300	28,6	10,28	$3,08 \cdot 10^{-2}$	20,05	2,5	$5,37 \cdot 10^{-3}$	56,67
400	30,66	19,78	$1,6 \cdot 10^{-2}$	-	-	$4,37 \cdot 10^{-3}$	32,7
500	35,92	22,96	$1,7 \cdot 10^{-2}$	-	-	$6,618 \cdot 10^{-3}$	13,66

3 A akım altında 500 döngü yaşlandırılan LG marka pilin OCV (%0) şarj durumunda birinci ve ikinci harmonik modelleme sonuçları Şekil 5.128'de verilmiştir. Birinci harmonik modellemede kısmen sapmalar olsa da uyumlu bir modeldir. Fakat hata değerinin fazla olması veri sayısının az olmasından kaynaklanmaktadır. İkinci harmonik modelleme de ise oldukça yüksek bir model uyumu görülmüştür. İkinci harmoniğin SOH tahmininde daha başarılı olduğu bir kez daha kanıtlanmıştır.

a)



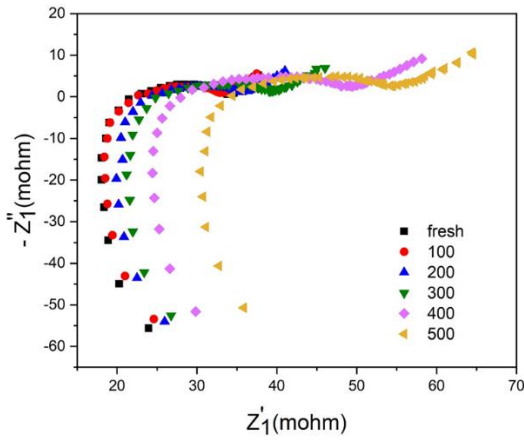
b)



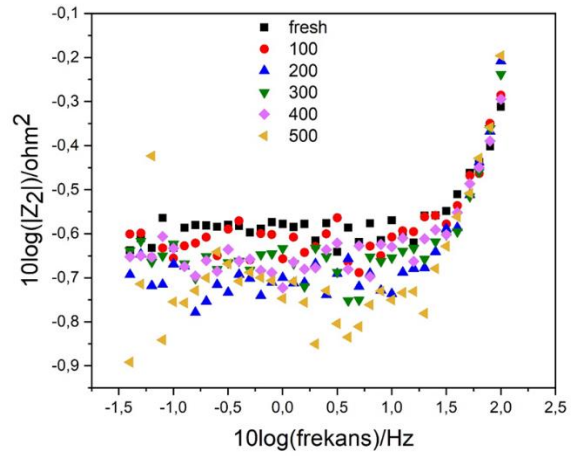
Şekil 5.128: LG marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, OCV noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

LG marka pilin 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılan %50 şarj durumuna denk gelen 3,82 V şarj durumunda alınan birinci ve ikinci harmonik grafikleri Şekil 5.129'da verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimi ise Tablo 5.73'te verilmiştir. Birinci harmonik grafiğinde döngü sayısının artmasıyla yük transfer direnci ve difüzyon direnci hızlı bir şekilde artmıştır. Ayrıca döngü sayısı arttıkça SEI tabakasının kalınlaşmasıyla iletkenlik azalmıştır. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise $|Z_2|$ değeri döngü sayısı arttıkça $|Z_2|$ değeri azalmış ve dalgalanmalar artmıştır.

a)



b)

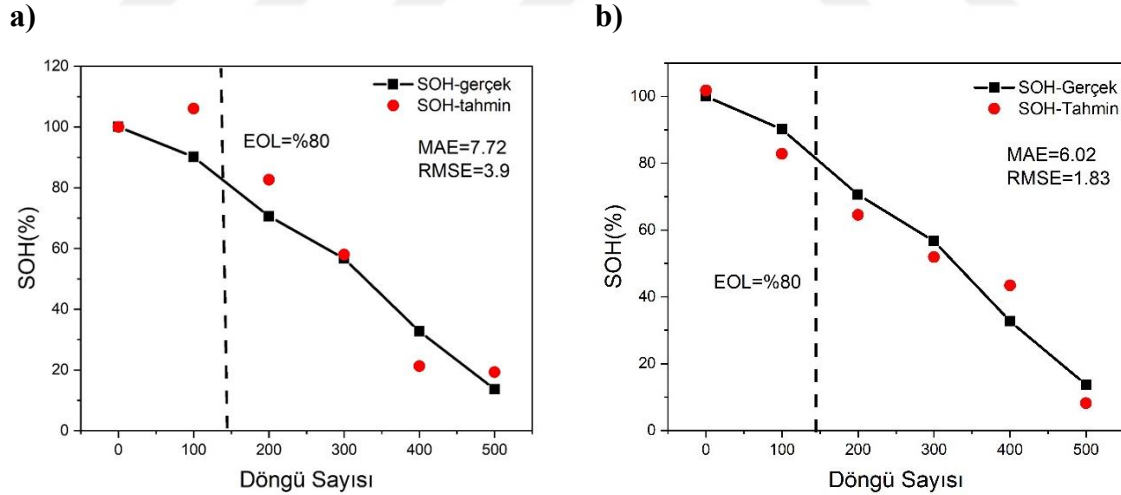


Şekil 5.129: LG marka pilin 3 A akımda 500 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.73: LG marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 3,82 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

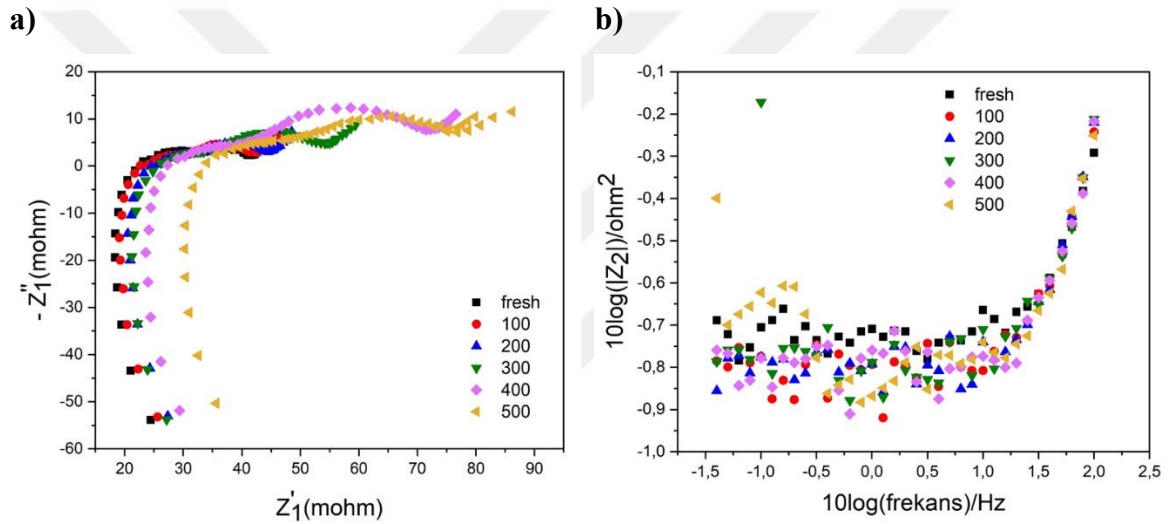
Döngü Sayısı	Rs (mohm)	Rct(mohm)	Cdl (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
0	23,96	9,91	$5,07*10^{-2}$	$3,96*10^{-3}$
100	24,62	8,2	$4,9*10^{-2}$	$3,762*10^{-3}$
200	25,95	9,68	$4,1*10^{-2}$	$4,214*10^{-3}$
300	26,77	12,34	$3,2*10^{-2}$	$4,865*10^{-3}$
400	29,85	19,62	$2,56*10^{-2}$	$4,78*10^{-3}$
500	35,86	18,54	$2,15*10^{-2}$	$5,632*10^{-3}$

Şekil 5.130'da 3 A akımda 500 döngü yaşlandırılan LG marka pilin 3,82 V şarj durumundaki birinci ve ikinci harmonik SOH modelleme sonuçları verilmiştir. Model sonuçlarının gerçek değerlerle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Birinci harmonikte, orta SOC bölgesinin elektrokimyasal olarak daha kararlı olması nedeniyle bu bölgede daha düşük hata ile sonuç alınmıştır. İkinci harmonik modelleme ise, SEI tabakası, yük transferi asimetrisi ve difüzyon sınırı gibi doğrusal olmayan süreçlere daha duyarlı olduğundan, tüm şarj durumlarında birinci harmonikten daha iyi bir uyum sergilemiştir.



Şekil 5.130: LG marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 3,82 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

3 A akımda 500 döngü yaşlandırılan LG marka pilin %100 şarj durumuna denk gelen 4,2 V şarj durumunda alınan birinci ve ikinci harmoniklerin grafikleri Şekil 5.131'de verilmiştir. Birinci harmoniğin döngü sayısına göre parametre değişimi Tablo 5.74'te verilmiştir. Birinci harmonik grafikleri incelendiğinde bir önceki ölçümlerde olduğu gibi döngü sayısı attıkça hızlı bir şekilde R_s , R_{ct} ve Warburg katsayısının arttığı ve Cdl değerlerinin ise azaldığı görülmüştür. R' değerinin ise 400 döngüye kadar hızla artması SEI tabakasının kalınlaştığını ve 500 döngüde tekrar azalması ise SEI tabakasının bozulmaya başladığını göstermektedir. İkinci harmonik grafiği incelendiğinde ise pil yapısının bozulmasıyla dalgalanmanın arttığı görülmüştür.

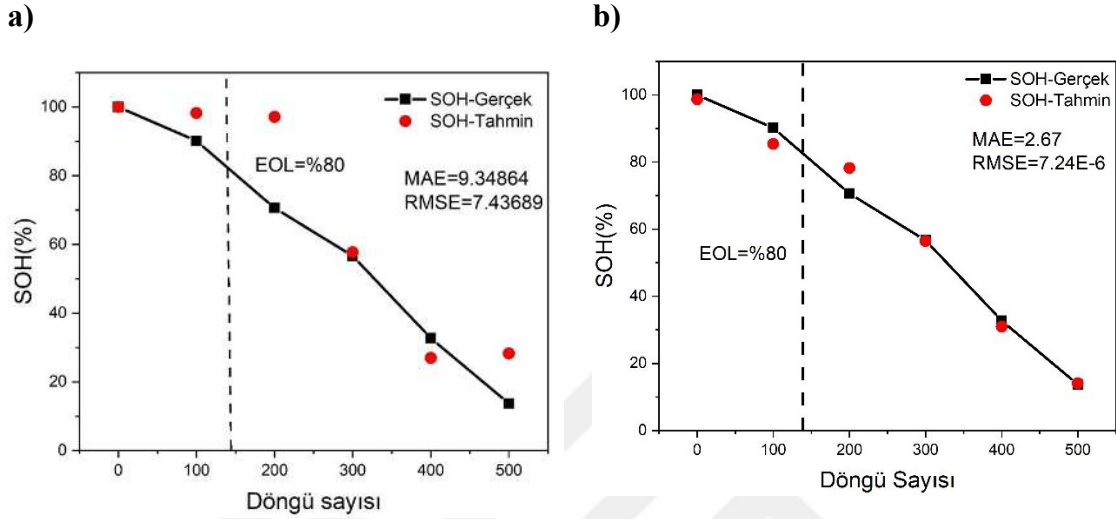


Şekil 5.131: LG marka pilin 3 A akımda 500 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V şarj durumunda (a) birinci harmoniğin Nyquist grafiği, (b) ikinci harmoniğin Bode grafiği.

Tablo 5.74: LG marka pilin 3 A akımda 1000 döngüde yaşlandırılmış 4,2 V'lerin birinci harmonik EIS parametreleri.

Döngü Sayısı	R_s (mohm)	R_{ct} (mohm)	Cdl (F)	R' (mohm)	C' (F)	σ (Difüzyon katsayısı)($\Omega.s^{-1/2}$)
0	24,45	9,18	$4,35 \cdot 10^{-2}$	7,88	4,2	$4,34 \cdot 10^{-3}$
100	25,62	5,41	$5,86 \cdot 10^{-2}$	11,65	3,48	$3,9 \cdot 10^{-3}$
200	27,36	5,36	$5,9 \cdot 10^{-2}$	11,83	3,37	$4,17 \cdot 10^{-3}$
300	27,17	8,46	$3,7 \cdot 10^{-2}$	18,59	3,4	$4,74 \cdot 10^{-3}$
400	29,38	10,97	$2,9 \cdot 10^{-2}$	31,19	2,55	$5,1 \cdot 10^{-3}$
500	35,61	16,1	$1,97 \cdot 10^{-2}$	23,32	3,41	$4,89 \cdot 10^{-3}$

3 A akımda 500 döngü yaşlandırılan LG marka pilin birinci ve ikinci harmonik SOH modelleme sonuçları Şekil 5.132’de verilmiştir. Birinci harmonikte çok az miktarda saçılma olsa da ikinci harmonik modelleme de oldukça yüksek model uyum sergilemiştir.



Şekil 5.132: LG marka pilin 3 A akım altında 1000 döngü boyunca yaşlanması sırasında, 4.2 V noktasında ölçülen (a) birinci harmonik EIS ve (b) ikinci harmonik NLEIS verilerinden elde edilen gerçek ve model tarafından tahmin edilen SOH sonuçları.

1 A, 2 A ve 3 A akım altında yaşlandırılan LG marka pillerin performansı incelendiğinde, 1 A akımda pil yaklaşık 900 döngü sonrasında belirgin bir kapasite kaybı göstermeye başlarken; 2 A ve 3 A akımda yaşlanmanın çok daha erken döngülerde ortaya çıktığı görülmüştür. Bu durum, yüksek akım altında SEI büyümesi, sıcaklık artışı ve yan reaksiyonların hızlanması nedeniyle yaşlanmanın daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. SOH modelleme sonuçları karşılaştırıldığında üç akım seviyesinde de benzer eğilimler sergilendiği, modelin özellikle EOL noktasına kadar yüksek doğrulukta tahminler yaptığı görülmüştür. Ancak EOL bölgesine yaklaşıldığında pilin hızlanan dejenerasyonu nedeniyle modelde sapmalar oluşmuş, pil davranışı tekrar kararlı hâle geldiğinde model uyumu yeniden artmıştır. Bu bulgu, yaşlanma hızının arttığı bölgelerde modelin pilin değişen elektrokimyasal karakteristiğini tam olarak takip edemediğini göstermektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada lityum-iyon pillerde şarj durumu (SOC) ve sağlık durum belirleme (SOH) doğruluğunu artırmak amacıyla lineer EIS ve non-lineer EIS (NLEIS) yöntemleri birlikte incelenmiştir. Farklı akımlarda (1 A, 2 A, 3 A) 1000 döngü boyunca yaşlandırılan pil kimyası benzer, çalışma voltaj aralığı aynı olan üç farklı ticari pil (Aspilsan, Power-xtra ve LG) üzerinde birinci ve ikinci harmonik verilerinden yararlanarak SOC ve SOH modellemeleri yapılmıştır.

NLEIS yöntemi literatürde çok az çalışma bulunan bir konu olduğundan, öncelikle çalışma yöntemi oluşturulmuştur. Bu kapsamda, EIS analizleri 10000–0,04 Hz frekans aralığında gerçekleştirilirken, NLEIS analizinin ise nonlinearliğin belirgin olarak ortaya çıktığı 100–0,04 Hz aralığında yapılmasına karar verilmiştir. Bir diğer önemli nokta, bu çalışmada galvanostatik EIS yönteminin kullanılması nedeniyle uygulanacak akım genliğinin doğru seçilmesidir. Farklı akımlar denenmiş ve en iyi doğruluğu veren 40 mA değerinin uygun olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca, 18650 pillerin iç dirençlerinin düşük olması sebebiyle iki kontak ve dört kontak bağlantı yöntemleri karşılaştırılmış, ölçüm doğruluğunun daha yüksek olması nedeniyle dört kontak yöntemi tercih edilmiştir.

Aspilsan marka pilin SOC modellemesi için üç ayrı akımda 1000 döngüye kadar 100 döngüde EIS ve NLEIS analizleri incelenmiştir. Aspilsan marka pilin EIS parametrelerinin SOC'a göre değişimine bakıldığında üç akımda da benzer davranışlarda olduğu incelenmiştir. R_s direncinin OCV (%0) şarj durumunda yüksek, orta şarjlarda düşük daha sonra 4,2 V (%100) şarj durumunda tekrar arttığı görülmüştür. Bunun nedeni OCV şarj durumunda elektrolit azalması, anotta Li miktarının neredeyse sıfırlandığı ve SEI tabakasının stabil olmamasından dolayıdır. Orta şarj durumlarında R_s 'nin düşük olmasının nedeni iyon iletkenliği ve elektrokimyasal reaksiyonlar denge olmasıdır. 4,2 V şarj durumunda ise grafit aşırı lityumlanır ve iyon difüzyon katsayısı düştüğünden dolayı R_s direnci tekrar artmaktadır. R_{ct} direnci OCV ve 4,2 V şarj durumunda yüksek, orta şarj durumlarında ise düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni OCV şarj durumunda reaksiyon kinetiği yavaş, orta şarj durumunda reaksiyon en hızlı durumda ve 4,2 V şarj durumunda ise şarj transferi yavaşladığından dolayıdır. Cdl değeri incelendiğinde OCV ve 4,2 V şarj durumunda SEI etkileri belirgin ve arayüz gerilimi yüksek olduğundan dolayı Cdl yüksektir. Diğer şarj durumlarında azaldığı ve %50 şarj durumuna geldiğinde Cdl değerinin tekrar arttığı görülmüştür. Orta şarj durumunda elektrot yüzeyi optimum miktarda Li iyon içerdiğinden dolayı ve arayüz gerilimi daha dengelidir. Warburg katsayısı(σ) aynı şekilde

OCV ve 4,2 V şarj durumunda yüksek, orta şarj durumlarında düşüktür. Warburg katsayısı (σ), Li-iyon pillerde difüzyon sınırlamasının göstergesidir. Sınırlarda yüksek olmasının nedeni OCV’de grafitte Li-iyon az olduğundan dolayı, 4,2 V’da grafitte Li-iyon ile doymuş olduğundan dolayı difüzyon düşük, dolayısıyla Warburg katsayısı yüksektir. Orta SOC bölgesinde konsantrasyon dengeli olduğundan difüzyon en hızlıdır ve Warburg katsayısı düşüktür.

Aspilsan marka pilin SOC modelleme sonuçları incelendiğinde, birinci harmonik SOC modelinin özellikle ilk döngülerde yüksek uyum gösterdiği, ancak pilin yaşlanmasının başlamasıyla birlikte ilerleyen döngülerde model sapmalarının arttığı görülmüştür. Üç farklı akım karşılaştırıldığında, 1 A akım altında yaşlandırılan pilin daha erken yaşlanmasından dolayı model hatalarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. İkinci harmonik (NLEIS) modelleme ise tüm akım seviyelerinde oldukça stabil ve yüksek doğrulukta sonuçlar vermiştir. Bu durum, ikinci harmoniğin SOC değişimlerine birinci harmonikten çok daha duyarlı olduğunu ve elektrokimyasal süreçlerdeki doğrusal olmayan davranışları daha iyi yakaladığını göstermektedir.

Power-xtra marka pilin EIS parametrelerinin SOC’a bağlı değişimi, Aspilsan marka pil ile benzer bir karakter sergilemiştir. R_s değerlerinin SOC boyunca belirgin bir değişim göstermediği görülmüştür. R_{ct} direnci ise OCV (%0) ve 4,2 V (%100) şarj durumlarında yüksek iken, orta SOC seviyelerinde belirgin şekilde azalmıştır. C_{dl} değeri OCV durumunda yüksek olup SOC arttıkça düşmüş, 3,82 V seviyesinde maksimuma ulaşmış ve ardından tekrar azalırken 4,2 V’da yeniden yükselmiştir. Warburg katsayısı da OCV ve 4,2 V şarj durumlarında yüksek, orta SOC seviyelerinde ise düşük değerler almıştır. Modelleme sonuçları incelendiğinde, birinci harmonik SOC modelinin ilk döngülerde yüksek uyum gösterdiği, pil yaşlandıkça modelde sapmaların arttığı görülmüştür. Özellikle 3 A akım altında yaşlandırılan pilde yaşlanma daha erken ortaya çıktığından hata oranlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. İkinci harmonik modelleme ise üç akım değerinin tamamında oldukça uyumlu ve genel olarak stabil sonuçlar vermiştir. Ayrıca, ikinci harmoniğin hata oranlarının birinci harmoniğe kıyasla belirgin şekilde daha düşük olduğu ve pil yaşlanmasına daha iyi uyum sağladığı gözlenmiştir.

LG marka pilin SOC’a bağlı EIS parametre değişimleri, diğer incelenen pillerle benzer eğilimler göstermektedir. R_s değeri SOC boyunca genel olarak stabil kalmıştır. R_{ct} direncinin ise OCV (%0) ve %100 (4,2 V) şarj durumlarında yüksek, orta SOC seviyelerinde ise düşük olduğu görülmüştür. C_{dl} değeri OCV noktasında yüksek olup, ardından düşmekte;

orta SOC seviyelerinde maksimum değere ulaşmakta ve daha sonra tekrar azalıp 4,2 V seviyesinde yeniden yükselmektedir. Warburg katsayısı ise OCV ve %100 SOC noktalarında yüksek, orta SOC değerlerinde ise düşüktür; bu durum difüzyon sınırlamalarının sınır SOC bölgelerinde artmasıyla ilişkilidir. Modelleme sonuçları incelendiğinde, birinci harmonik SOC modellemesinin genel olarak iyi uyum sağladığı ve özellikle 2 A ve 3 A akım altında pil hızlı yaşlanmasına rağmen modelin yüksek döngülerde uyumunu koruyabildiği görülmüştür. İkinci harmonik modelleme ise birinci harmoniğe kıyasla daha yüksek doğruluk göstermiştir. 1 A akımda ikinci harmonik SOC modellemesi yaklaşık 700 döngüye kadar oldukça uyumlu sonuçlar vermiş, 1000 döngüye doğru pilin yaşlanma hızının ani artışıyla birlikte modelde sapmalar ortaya çıkmıştır. 1 A ve 2 A akım altında pil yaşlandıkça model uyumu korunmuş, ancak pilde bozulmanın belirginleştiği yaklaşık 500. döngü civarında hata değerleri artmaya başlamıştır.

Aspilsan marka pilin üç farklı akım altında 1000 döngüye kadar yaşlanma davranışı incelendiğinde, pilin 1 A akım altında daha hızlı; 2 A ve 3 A akım altında ise daha yavaş yaşlandığı görülmüştür. Pilin SOH'a bağlı EIS parametre değişimleri değerlendirildiğinde, R_s değerinin SOH'a oldukça duyarlı olduğu ve döngü sayısı arttıkça belirgin biçimde yükseldiği tespit edilmiştir. Bu artış, SEI tabakasının kalınlaşması ve elektrolit bozulmasına bağlı iyonik iletkenliğin azalması ile açıklanabilir. Benzer şekilde, R_{ct} değerinin de döngü sayısı arttıkça yükseldiği görülmüştür. SEI tabakasının büyümesi, Li^+ iyonlarının elektrot yüzeyine ulaşması için gerekli geçiş yolunu uzatmakta, bu nedenle şarj transfer direnci artmaktadır. Cdl parametresinin döngü ilerledikçe belirgin biçimde azaldığı gözlenmiştir. Pil yaşlandıkça aktif yüzey alanı azalmakta; SEI tabakasının kalınlaşmasıyla elektrot–elektrolit arayüzündeki etkinlik düşmekte ve bunun sonucu olarak çift katman kapasitansı azalmaktadır. Warburg katsayısının döngü sayısı arttıkça yükselmesi, SEI kalınlaşmasına bağlı olarak Li^+ difüzyonunun yavaşlamasından kaynaklanmaktadır. Difüzyon sınırlamasının artması, Warburg katsayısına doğrudan yansımaktadır. Ayrıca Aspilsan marka pilde, OCV şarj durumunda tüm döngüler boyunca iki yarım dairenin oluştuğu belirlenmiştir. 3,82 V şarj durumunda, ikinci yarım daire yalnızca yaşlanmanın belirginleştiği döngülerde ortaya çıkarken; 4,2 V şarj durumunda yaşlanma etkilerinin başlamasıyla birlikte ikinci yarım daire daha erken gözlenmiştir. İkinci yarım daire genellikle SEI tabakasından kaynaklanan ek zaman sabitinin bir göstergesidir. OCV ve 4,2 V şarj durumlarında erken ortaya çıkmasının nedeni, bu şarj seviyelerinde elektrokimyasal reaksiyonların daha yavaş gerçekleşmesi ve SEI etkisinin daha baskın hâle gelmesidir.

Aspilsan marka pilin SOH modelleme sonuçları incelendiğinde, birinci harmonik tabanlı modellemede OCV ve 4,2 V şarj durumlarında belirgin model sapmaları gözlenmiş, buna karşılık 3,82 V şarj durumunda modelin oldukça yüksek bir uyum sergilediği görülmüştür. Bu durum, 3,82 V civarındaki orta SOC bölgesinde pilin elektrokimyasal süreçlerinin daha dengeli ilerlemesi ve reaksiyon kinetiklerinin kararlı olmasıyla ilgilidir. Orta SOC bölgesi hem iyon iletimi hem de yüzey reaksiyon hızları açısından optimum koşulları sağladığından modelin doğruluğu artmaktadır. İkinci harmonik modelleme sonuçları ise genel olarak oldukça yüksek bir uyum göstermiştir. NLEIS'in ikinci harmonik bileşeni; SEI, yük transferindeki doğrusal olmayan davranış, reaksiyon asimetrisi ve difüzyon sınırlamaları gibi yaşlanma ile kritik ölçüde değişen elektrokimyasal süreçlere duyarlıdır. Bu nedenle ikinci harmonik modelleme hem farklı şarj durumlarında hem farklı akım değerlerinde hem de yaşlanmanın ilerleyen döngülerinde birinci harmoniğe göre çok daha kararlı ve güvenilir sonuçlar üretmiştir. Sonuç olarak, ikinci harmonik analizinin SOH tahmini açısından daha avantajlı olduğu ve pilin yaşlanmasına bağlı değişimleri daha başarılı şekilde yakaladığı ortaya konmuştur.

Power-xtra marka pilin yaşlanma davranışı incelendiğinde, Aspilsan marka pile kıyasla üç akım seviyesinde de daha erken yaşlanma belirtileri gösterdiği belirlenmiştir. 1 A ve 2 A akım altında yaşlanma eğrileri birbirine benzerken, 3 A akım altında yaşlanma hızının belirgin şekilde arttığı görülmüştür. Birinci harmonik parametre değişimleri Aspilsan pil ile benzer olmakla birlikte, Power-xtra pilde bu değişimlerin daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir. Birinci harmonik modelleme sonuçları incelendiğinde, erken döngülerde yüksek model uyumu gözlenmiş, EOL noktasına yakın bölgelerde hata oranlarının arttığı, sonrasında ise modelin yaşlanmaya uyum sağladığı görülmüştür. İkinci harmonik (NLEIS) temelli SOH modellemesinin ise tüm döngüler boyunca yüksek doğrulukta ve daha kararlı sonuçlar ürettiği belirlenmiştir.

LG marka pil, 1 A akım altında yaklaşık 900 döngüye kadar stabil bir performans sergilerken, 2 A ve 3 A akım altında çok daha hızlı yaşlanma davranışı göstermiştir. Diğer pillerle karşılaştırıldığında, LG pilin özellikle yüksek akım altında daha hızlı kapasite kaybettiği görülmektedir. Yaşlanma süreci ilerledikçe EIS parametrelerinde de belirgin değişimler meydana gelmiştir. SOH'a en duyarlı parametrelerden biri olan R_s direncindeki artış, pilin hangi döngüden itibaren bozulmaya başladığını açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Genel olarak, diğer pillerde olduğu gibi döngü sayısı arttıkça R_s , R_{ct} ve Warburg katsayısının yükseldiği, buna karşılık C_{dl} değerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu

değişimler SEI tabakasının kalınlaşması, iyon iletiminin yavaşlaması ve aktif yüzey alanının azalması gibi yaşlanma mekanizmalarını doğrulamaktadır. SOH modelleme sonuçları incelendiğinde, birinci harmonik modellemenin elektrokimyasal dengenin sağlandığı 3,82 V şarj durumunda en uyumlu sonuçları verdiği, buna karşın OCV (%0) ve 4,2 V (%100) şarj durumlarında sınırlı sapmaların ortaya çıktığı belirlenmiştir. Genel eğilim olarak, model EOL noktasına yaklaşan döngülerde sapmalar gösterse de genel anlamda tutarlı bir performans sergilemiştir. İkinci harmonik modelleme, tüm akım seviyelerinde birinci harmonik modellemeden çok daha yüksek uyum ve kararlılık sağlamış, pilin yaşlanmasına daha hızlı uyum sağlamıştır. Bu durum, ikinci harmonik bileşenlerin yaşlanma kaynaklı doğrusal olmayan süreçlere daha duyarlı olduğunu doğrulamaktadır.

Bu çalışmada Aspilsan, Power-xtra ve LG marka 18650 NMC pillerin üç farklı akım altında yaşlanma davranışları ile doğrusal (EIS) ve doğrusal olmayan (NLEIS) empedans yöntemlerinin performansları kapsamlı olarak karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, pil markaları arasında hem yaşlanma hızının hem de empedans parametrelerinin duyarlılık seviyelerinin belirgin şekilde farklılaştığını göstermiştir. Aspilsan pilin orta seviyede, Power-xtra pilin daha erken, LG pilin ise yüksek akımlarda en hızlı yaşlanan yapı olduğu tespit edilmiştir. Modelleme performansı açısından değerlendirildiğinde, birinci harmonik (EIS) modellerinin özellikle yüksek yaşlanma bölgelerinde sapmalar gösterdiği, buna karşın ikinci harmonik temelli NLEIS modellerinin tüm pillerde daha kararlı, daha düşük hatalı ve yaşlanma mekanizmalarına daha duyarlı bir tahmin yeteneği sunduğu ortaya konmuştur. Genel olarak, NLEIS'in hem SOC hem de SOH tahmininde klasik EIS yöntemine kıyasla daha üstün bir performans sergilediği; farklı marka ve akım koşullarında dahi yaşlanma etkilerine daha hızlı uyum sağladığı görülmüştür. Bu sonuçlar, doğrusal olmayan empedans analizlerinin gelecekte pil yönetim sistemlerinde (BMS) doğru ve güvenilir durum tahmini için güçlü bir alternatif olduğunu kanıtlamaktadır.

Gelecek çalışmalarda, doğrusal olmayan bileşenlerin daha ayrıntılı incelenebilmesi amacıyla farklı genliklerde, farklı DC akımlarında ve geniş bir sıcaklık aralığında NLEIS ölçümleri yapılabilir. Ayrıca yalnızca ikinci harmonik değil, üçüncü ve dördüncü harmonik bileşenlerin analizi de pilde ileri seviye bozulma mekanizmalarının daha hassas şekilde izlenmesine olanak sağlayabilir. Farklı kimyaya sahip hücrelerin (LFP, NCA, LTO vb.) incelenmesi yöntemin genelleştirilebilirliğini ortaya koyacaktır. Bunun yanı sıra, makine öğrenmesi ve derin öğrenme tabanlı modeller kullanılarak EIS–NLEIS verilerinin beraber

işlenmesi, batarya yaşlanmasının hem kısa dönemli hem uzun dönemli tahmininde yüksek doğruluk sunarak gelişmiş batarya yönetim sistemlerinin oluşturulmasına katkı sağlayabilir.

Sonuç olarak, bu çalışma doğrusal olmayan empedans analizinin pilin şarj durumunun ve pilin sağlığı izleme alanında güçlü bir tamamlayıcı yöntem olduğunu göstermekte; hem literatüre metodolojik anlamda katkı sunmakta hem de gelecekteki araştırmalar için kapsamlı bir referans niteliği taşımaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] **Blomgren, G. E.** (2017). The Development and Future of Lithium Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (1) A5019-A5025.
- [2] **Duh, Y.-S. & Lin, K. H. & Kao, C.-S.** (2018). Experimental investigation and visualization on thermal runaway of hard prismatic lithium-ion batteries used in smart phones, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7077-2>
- [3] **Galushkin, N. E. & Yazvinskaya, N. N. & Galushkin, D. N.** (2018). Mechanism of Thermal Runaway in Lithium-Ion Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (7) A1303-A1308.
- [4] **Kang, Y. & Deng, C. & Chen, Y. & Liu, X. & Liang, Z. & Li, T. & Hu, Q. & Zhao, Y.** (2020). Binder-Free Electrodes and Their Application for Li-Ion Batteries, *Nanoscale Research Letters*, 15:112.
- [5] **Yang, J. & Liu, X. & Tian, J. & Ma, X. & Wang, B. & Li, W. & Wang, Q.** (2017). Adhesive nanocomposites of hypergravity induced Co_3O_4 nanoparticles and natural gels as Li-ion battery anode materials with high capacitance and low resistance, *RSC (The Royal Society of Chemistry) Adv.*, 7, 21061–21067.
- [6] **Chen, Y. & Kang, Y. & Zhao, Y. & Wang, L. & Liu, J. & Li, Y. & Liang, Z. & He, X. & Li, X. & Tavajohi, N. & Li, B.** (2021). A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards, *Journal of Energy Chemistry* 59, 83–99.
- [7] **Zhao, Q. & Guo, Z. & Wu, Y. & Wang, L. & Han, Z. & Ma, X. & Zhu, Y. & Cao, C.** (2019). Hierarchical flower-like spinel manganese-based oxide nanosheets for high-performance lithium ion battery, *Sci China Mater*, 62(10): 1385–1392.
- [8] **Wang, L. & Yin, S. & Xu, J.** (2019). A detailed computational model for cylindrical lithium-ion batteries under mechanical loading: From cell deformation to short-circuit onset, *Journal of Power Sources*, 413, 284–29.
- [9] **Koch, S. & Fill, A. & Birke, K. P.** (2018). Comprehensive gas analysis on large scale automotive lithium-ion cells in thermal runaway, *Journal of Power Sources*, 398, 106–11

- [10] **Golubkov, A. W. & Scheikl, S. & Planteu, R. & Voitic, G. & Wiltse, H. & Stangl, C. & Fauler, G. & Thaler, A. & Hacker, V.** (2015). Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge, *RSC (The Royal Society of Chemistry) Adv.*, 5, 57171–57186 – 57171.
- [11] **Sun, P. & Huang, X.** (2020). Roeland Bisschop, Huichang Niu, A Review of Battery Fires in Electric Vehicles, *Fire Technology*, 56, 1361–1410.
- [12] **Kang, Y. & Liang, Z. & Zhao, Y. & Xu, H. & Qian, K. & He, X. & Li, T. & Li, J.** (2020). Large-scale synthesis of lithium- and manganese-rich materials with uniform thin-film Al₂O₃ coating for stable cathode cycling, *Sci China Mater*, 63(9): 1683–1692
- [13] **Liu, X. & Ren, D. & Hsu, H. & Feng, X. & Xu, G.-L. & Zhuang, M. & Gao, H. & Lu, L. & Han, X. & Chu, Z. & Li, J. & He, X. & Amine, K. & Ouyang, M.** (2018). Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries without Internal Short Circuit, *Joule* 2, 2047–2064.
- [14] **Elmahallawy, M. & Elfoul, T. & Alouani, A. & Massoud, A. M.** (2022). A Comprehensive Review of Lithium-Ion Batteries Modeling, and State of Health and Remaining Useful Lifetime Prediction, *IEEE Access*, 10, 119040-119070.
- [15] **Hu, X. & Zheng, Y. & Lin, X. & Xie, Y.** (2020). Optimal multistage charging of NCA/graphite lithium-ion batteries based on electrothermal-aging dynamics, *IEEE Trans. Transport. Electrific.*, 6, 2, 427–438.
- [16] **Du, H. & Wang, Y. & Kang, Y. & Zhao, Y. & Tian, Y. & Wang, X. & Tan, Y. & Liang, Z. & Wozny, J. & Li, T. & Ren, D. & Wang, L. & He, X. & Xiao, P. & Mao, E. & Tavajohi, N. & Kang, F. & Li, B.** (2024). Side Reactions/Changes in Lithium-Ion Batteries: Mechanisms and Strategies for Creating Safer and Better Batteries, *Adv. Mater.* 36, 2401482.
- [17] **Reniers, J.M. & Mulder, G. & Howey, D.A.** (2019). Review and Performance Comparison of Mechanical-Chemical Degradation Models for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 166, 3189–3200.

- [18] **Brosa Planella, F. & Ai, W. & Boyce, A.M. & Ghosh, A. & Korotkin, I. & Sahu, S. & Sulzer, V. & Timms, R. & Tranter, T.G. & Zyskin, M.** (2022). A continuum of physics-based lithium-ion battery models reviewed. *Prog. Energy*, 4, 042003.
- [19] **Waldmann, T. & Hogg, B.I. & Wohlfahrt-Mehrens, M.** (2018). Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells—A review. *J. Power Sources*, 384, 107–124.
- [20] **Lin, X. & Park, J. & Liu, L. & Lee, Y. & Sastry, A.M. & Lu, W.** (2013). A Comprehensive Capacity Fade Model and Analysis for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 160, 1701–1710.
- [21] **Safari, M. & Morcrette, M. & Teyssot, A. & Delacourt, C.** (2009). Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 156, A145.
- [22] **Yang, X.G. & Ge, S. & Liu, T. & Leng, Y. & Wang, C.Y.** (2018). A look into the voltage plateau signal for detection and quantification of lithium plating in lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 395, 251–261.
- [23] **Zou, B. & Zhang, L. & Xue, X. & Tan, R. & Jiang, P. & Ma, B. & Song, Z. & Hua, W.** (2023). A Review on the Fault and Defect Diagnosis of Lithium-Ion Battery for Electric Vehicles. *Energies*, 16, 5507.
- [24] **Erişim:** 02.07.2024, <https://www.monolithicpower.com/learning/resources/an-introduction-to-batteries-components-parameters-types-and-chargers?srsltid=AfmBOopQI1K7ofJiSyE2HTM-qJu5yRBzwvSVjVHjibxWTIoChW8Dx73H>
- [25] **Ul Hassan, M. & Saha, S. & Haque, Md. E. & Islam, S. & Mahmud, A. & Mendis, N.** (2022). A comprehensive review of battery state of charge estimation techniques, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 54, 102801.
- [26] **Saqoli, K. & Bouchareb, H. & Oudghiri, M. & Msirdi, N.K.** (2019). An Overview of State of Charge (SOC) and State of Health (SOH) Estimation Methods of Li-ion Batteries, *IMAACA*, 978-88-85741-31-7.
- [27] **Xiong, R. & Pan, Y. & Shen, W. & Li, H. & Sun, F.** (2020). Lithium-ion battery aging mechanisms and diagnosis method for automotive applications: Recent

advances and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 131, 110048.

- [28] **Liu, Y. & Sun, J. & Shang, Y. & Zhang, X. & Ren, S. & Wang, D.** (2023). A novel remaining useful life prediction method for lithium-ion battery based on long short-term memory network optimized by improved sparrow search algorithm, *Journal of Energy Storage* 61, 106645.
- [29] **Chaudhari, K. & Kandasamy, N. K. & Kanamarlapudi, R. K. & Gooi, H. B. & Ukil, A.** (2017). Modeling of Charging Profiles for Stationary Battery Systems using Curve Fitting Approach, *In Proceedings of the IECON 2017-43rd Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, 2777–2781.
- [30] **Moura, S.J. & Chaturvedi, N.A. & Krstić, M.** (2014). Adaptive partial differential equation observer for battery state-of-charge/state-of-health estimation via an electrochemical model. *J. Dyn. Syst. Meas. Control*, 136, 11
- [31] **Tamilselvi, S. & Gunasundari, S. & Karuppiah, N. & Razak, A. & Madhusudan, S. & Nagarajan, V. M. & Sathish, T. & Shamim, M. Z. M. & Saleel, C. A. & Afzal, A.** (2021). A Review on Battery Modelling Techniques, *Sustainability*, 13(18), 10042.
- [32] **Zhou, J. & Xing, B. & Wang, C.** (2020). A review of lithium ion batteries electrochemical models for electric vehicles. *E3S Web Conf*, 185, 04001.
- [33] **Kuchly, J. & Goussian, A. & Merveillaut, M. & Baghdadi, I. & Franger, S. & Nelson-Gruel, D. & Chamaillard, Y.** (2021). Li-ion battery SOC estimation method using a neural network trained with data generated by a P2D model. *IFAC Pap.* 54, 336–343.
- [34] **Jiang, G. & Zhuang, L. & Hu, Q. & Liu, Z. & Huang, J.** (2020). An investigation of heat transfer and capacity fade in a prismatic Li-ion battery based on an electrochemical-thermal coupling model. *Appl. Therm. Eng.* 171, 115080.
- [35] **Doyle, M. & Fuller, T.F. & Newman, J.** (1993). Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *J Electrochem Soc*, 140(6):1526–33.

- [36] **Wang, X. & Ye, P. & Liu, S. & Zhu, Y. & Deng, Y. & Yuan, Y. & Ni, H.** (2023). Research Progress of Battery Life Prediction Methods Based on Physical Model, *Energies*, 16, 3858.
- [37] **Moura, S. J. & Argomedeo, F. B. & Klein, R. & Mirtabatabaei, A. & Krstic, M.** (2016). Battery State Estimation for a Single Particle Model with Electrolyte Dynamics, *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 25(2), 453–468.
- [38] **Li, X. & Yu, Y. & Zhang, Z. & Dong, X.** (2022). Study on external characteristics of lithium-ion power battery based on ADME model. *Acta Phys. Sin.* 71, 345–353.
- [39] **Deng, Z. & Yang, L. & Deng, H.** (2018). Polynomial approximation pseudo-two-dimensional battery model for online application in embedded battery management system. *Energy*, 142, 838–850.
- [40] **Li, J. & Landers, R. G. & Park, J.** (2020). A comprehensive single-particle-degradation model for battery state-of-health prediction, *Journal of Power Sources* 456, 227950.
- [41] **Cen, Z. & Kubiak, P.** (2020). Lithium-ion battery SOC/SOH adaptive estimation via simplified single particle model, *Int. J. Energy Res.* 44, 12444–12459.
- [42] **Pattipati, B. & Sankavaram, C. & Pattipati, K. R.** (2011). System Identification and Estimation Framework for Pivotal Automotive Battery Management System Characteristics, *IEEE Transaction on Systems, Man, and Cybernetics*, 41(6):869-884.
- [43] **Thele, M. & Bohlen, O. & Sauer, D. U. & Karden, E.** (2008). Development of a voltage-behavior model for NiMH batteries using an impedance-based modeling concept, *Journal of Power Sources*, 175, 1, 635-643.
- [44] **Johnson, V.H.** (2002). Battery performance models in ADVISOR, *Journal of Power Sources* 110, 321–329.
- [45] **Marin-Garcia, G. & Vazquez-Guzman, G & Sosa, J. M. & Lopez, A. R. & Martinez-Rodriguez, P. R.** (2020). D. Langarica, Battery Types and Electrical Models: A Review, *2020 IEEE International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC)*. Ixtapa, Mexico.

- [46] **Salameh, Z. M. & Casacca, M. A. & Lynch, W. A.** (1992). A Mathematical Model for Lead-Acid Batteries, *IEEE Transaction on Energy Conversion*, 7, 1, 93-97.
- [47] **Fotouhi, A. & Auger, D. J. & Propp, K. & Longo, S. & Wild, M.** (2016). A review on electric vehicle battery modelling: From Lithium-ion toward Lithium–Sulphur, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 1008–1021.
- [48] **Kuhn, E. & Forgez, C. & Lagonotte, P. & Friedrich, G.** (2006). Modelling Ni-mH battery using Cauer and Foster structures, *Journal of Power Sources*, 158, 1490–1497.
- [49] **Birkl, C. R. & Howey, D. A.** (2013). Model identification and parameter estimation for LiFePO₄ batteries, *Hybrid and Electric Vehicles Conference (HEVC 2013)*, 1889.
- [50] **Randles, J.E.B.** (1947). Kinetics of rapid electrode reactions. Discuss Faraday Soc, *Discuss. Faraday Soc.*, 1947,1, 11-19.
- [51] **Manwell, J. McGowan, J.** (1993). Lead acid battery storage model for hybrid energy systems. *Sol Energy*, 50,399–405.
- [52] **Jongerden, M. & Haverkort, B. R.** (2010). Which Battery Model to Use? *IET Software* 3(6):445 – 457.
- [53] **Chiasserini, C. & Rao, R.** (2001). Energy efficient battery management. *IEEE J Sel Areas Commun*, 19(7), 1235–45.
- [54] **Vasebi, A. & Partovibakhsh, M. & Taghi Bathaee, S. M.** (2007). A novel combined battery model for state-of-charge estimation in lead-acid batteries based on extended Kalman filter for hybrid electric vehicle applications, *Journal of Power Sources* 174, 30–40.
- [55] **Rao, V. & Singhal, G. & Kumar, A. & Navet, N.** (2005). Battery model for embedded systems. In: Proceedings of the international conference on VLSI design held jointly with international conference on embedded systems design. *IEEE Computer Society, Washington, DC, USA*.
- [56] **De Binelo, M.F.B. & Sausen, A.T.Z.R. & Sausen, P.S. & Binelo, M.O.** (2019). Mathematical modeling and parameter estimation of battery lifetime using a combined electrical model and a genetic algorithm, *TEMA*, 20, 149–167.

- [57] **Oeste, C. F.** (2020). Battery state of charge calculation with EPC converters, in, *Appl. Note- AN026*. 5.
- [58] **Demirci, O. & Taskin, S. & Schaltz, E. & Acar Demirci, B.** (2024). Review of battery state estimation methods for electric vehicles- Part I: SOC estimation, *Journal of Energy Storage* 87, 111435.
- [59] **Miao, Y. & Gao, Z.** (2022). Estimation for state of charge of lithium-ion batteries by adaptive fractional-order unscented Kalman filters, *J. Energy Storage* 51, 104396.
- [60] **Chang, W.-Y.** (2013). The state of charge estimating methods for battery: a review, *ISRN Appl. Math.* 2013, 1–7.
- [61] **Codeca, F. & Savaresi, S. M. & Rizzoni, G.** (2008). On battery state of charge estimation: a new mixed algorithm, in: *Proc. IEEE Int. Conf. Control Appl.*, 102–107.
- [62] **Rivera-Barrera, J. P. & Munoz-Galeano, N. & Sarmiento-Maldonado, H. O.** (2017). Soc Estimation for Lithium-Ion Batteries: Review and Future Challenges, *Electronics*, 6(4), 102.
- [63] **Ghaeminezhad, N. & Ouyang, Q. & Wei, J. & Xue, Y. & Wang, Z.** (2023). Review on state of charge estimation techniques of lithium-ion batteries: A control-oriented approach, *Journal of Energy Storage* 72, 108707.
- [64] **Mendoza-Hernandez, O.-S. & Ishikawa, H. & Nishikawa, Y. & Maruyama, Y. & Sone, Y. & Umeda, M.** (2014). State of charge dependency of graphitized-carbon-based reactions in a lithium-ion secondary cell studied by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* 131, 168–173.
- [65] **Westerhoff, U. & Kroker, T. & Kurbach, K. & Kurrat, M.** (2016). Electrochemical impedance spectroscopy based estimation of the state of charge of lithium-ion batteries, *J. Energy Storage* 8, 244–256.
- [66] **Berecibar, M. & Gandiaga, I. & Villarreal, I. & Omar, N. & Mierlo, J. V. & Bossche, P. V.** (2016). Critical review of state of health estimation methods of Li-ion batteries for real applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56, 572–587.

- [67] **Spotnitz R.** (2003). Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries, *J Power Sources*, 113(1), 72–80.
- [68] **Vetter, J. & Novák, P. & Wagner, M. R. & Veit, C. & Möller, K.-C. & Besenhard, J. O. & Winter, M. & Wohlfahrt-Mehrens, M. & Vogler, C. & Hammouche, A.** (2005). Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 147(1–2), 269–81.
- [69] **Lu, L. & Han, X. & Li, J. & Hua, J. & Ouyang, M. A.** (2013). review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *J Power Sources* 226, 272–88.
- [70] **Zou, Y. & Hu, X. & Ma, H. & Li, S. E.** (2015). Combined state of charge and state of health estimation over lithium-ion battery cell cycle lifespan for electric vehicles. *J. Power Sources*, 273, 793–803.
- [71] **Yokoshima, T. & Mukoyama, D. & Nakazawa, K. & Gima, Y. & Isawa, H. & Nara, H. & Momma, T. & Osaka, T.** (2015). Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Ferri/Ferrocyanide Redox Couple and Lithium Ion Battery Systems Using a Square Wave as Signal Input, *Electrochimica Acta* 180, 922–928.
- [72] **Lazanas, A. Ch. & Prodromidis, M. I.** (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy- A Tutorial, *ACS Meas. Sci.* 3, 162–193.
- [73] **Giner-Sanz, J. J. & Ortega, E. M. & Pérez-Herranz, V.** (2016). Harmonic analysis based method for linearity assessment and noise quantification in electrochemical impedance spectroscopy measurements: Theoretical formulation and experimental validation for Tafelian systems, *Electrochimica Acta* 211, 1076–1091.
- [74] **Iurilli, P. & Brivio, C. & Wood, V.** (2021). On the use of electrochemical impedance spectroscopy to characterize and model the aging phenomena of lithium-ion batteries: a critical review, *Journal of Power Sources* 505, 229860.
- [75] **Padha, B. & Verma, S. & Mahajan, P. & Arya, S.** (2022). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Performance Analysis and Challenges in Fuel Cell Applications, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 13(2), 167-176.

- [76] **Siroma, Z. & Kuratani, K.** (2024) New method for graphing impedance values as an analytical tool suitable for electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 509 (2025) 145305.
- [77] **Erişim:**19.11.2024, <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [78] **Zhang, L. & Dai, Y. & Li, C. & Dang, Y. & Zheng, R. & Wang, Z. & Wang, Y. & Cui, Y. & Arandiyani, H. & Shao, Z. & Sun, H. & Zhuang, Q. & Liu, Y.** (2024). Recent advances in electrochemical impedance spectroscopy for solid-state batteries, *Energy Storage Materials* 69, 10337.
- [79] **Erişim:**12.11.2024, <https://www.palmsens.com/knowledgebase-article/bode-and-nyquist-plot/>
- [80] **Huang, J. & Li, Z. & Liaw, B. Y. & Zhang, J.** (2016). Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations, *Journal of Power Sources* 309, 82e98.
- [81] **Tsirimokou, G. & Psychalinos, C. & Allagui, A. & Elwakil, A. S.** (2015). Simple non-impedance-based measuring technique for supercapacitors, *Electronics Letters* 51, 21,1620-1717.
- [82] **Erişim:** 21.10.2024, <https://www.palmsens.com/app/uploads/2020/12/PSAN0405-Potentiostatic-and-Galvanostatic-EIS.pdf>
- [83] **Hu, W. & Peng, Y. & Wei, Y. & Yang, Y.** (2023). Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Degradation and Aging Research of Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 127, 4465–4495.
- [84] **Agarwal, P. & Orazem, M. E. & Garcia-Rubio, L. H.** (1992). Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy: I. Demonstration of Applicability, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1917.
- [85] **Bruzzoni, P. & Carranza, R. M. & Collet Lacoste, J. R. & Crespo, E. A.** (2002). Kramers/Kronig transforms calculation with a fast convolution algorithm, *Electrochimica Acta* 48, 341/347.
- [86] **Scully, J. R & Silverman, D. C. & Kendig, M.W.** (1993). Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, *ASTM*, Philadelphia, 1188, 154.

- [87] **Churchill, R.V. & Brown, J. W.** (1990). *Complex Variables and Applications*, McGraw-Hill, New York.
- [88] **Gaberšček, M.** (2021). Understanding Li-based battery materials via electrochemical impedance spectroscopy, *Nature Communications*, 12,6513.
- [89] **Murbach, M. D. & Schwartz, D. T.** (2018). Analysis of Li-Ion Battery Electrochemical Impedance Spectroscopy Data: An Easy-to-Implement Approach for Physics-Based Parameter Estimation Using an Open-Source Tool, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (2) A297-A304.
- [90] **Jorcin, J.-B. & Orazem, M. E.** (2006). Nadine Pebere, Bernard Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 51, 1473–1479.
- [91] **Su, Z. & Lai, J. & Su, J. & Zhou, C. & Shi, Y. & Xie, B.** (2024). Modeling and health feature extraction method for lithium-ion batteries state of health estimation by distribution of relaxation times, *Journal of Energy Storage* 90, 111770.
- [92] **Jiang, B. & Zhu, J. & Wang, X. & Wei, X. & Shang, W. & Dai, H.** (2022). A comparative study of different features extracted from electrochemical impedance spectroscopy in state of health estimation for lithium-ion batteries, *Applied Energy* 322, 119502.
- [93] **Barsoukov, E. & Macdonald, J. R.** (2005). *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications*, ISBN 0-471-64749-7.
- [94] **Wilson, J. R. & Schwartz, D. T. & Adler, S. B.** (2006). Nonlinear electrochemical impedance spectroscopy for solid oxide fuel cell cathode materials, *Electrochimica Acta* 51, 1389–1402.
- [95] **Azad, M. M. & Bin Amin, M. & Alauddin, Md.** (2021). Executive Information System, *JCSNS International Journal of Computer Science and Network Security*, 12,5.
- [96] **Rajesh, P.** (2022). Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Novel Approach to Identify an Electrochemical Reaction Mechanism at Electrode-Electrolyte Interface, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 17, 220519.
- [97] **Slepski, P. & Szocinski, M. & Majcherczak, J. & Gerengi, H. & Darowicki, K.** (2019). New Method of Non-Linear Electrochemical Impedance Spectroscopy

with an Amplitude-Modulated Perturbation Signal, *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (15) C559-C563 (2019).

- [98] **Adler, S.** (2013). Applications of Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy (NLEIS), *ECS Trans.* 58 101.
- [99] **Bard, A.J. & Faulkner, L. R.** (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications.*: Wiley New York, 2.
- [100] **Zhang, K. & Wang, L. & Hu, Z. & Cheng, F. & Chen, J.** (2014). Ultrasmall Li₂S Nanoparticles Anchored in Graphene Nanosheets for High-Energy Lithium-Ion Batteries, *Batteries Nanoparticles*, 4 6467.
- [101] **Xu, N. & Riley, D. J.** (2013). Nonlinear analysis of a classical system: The Faradaic process, *Electrochimica Acta*, 94 206–213.
- [102] **Lai, W.** (2010). Fourier analysis of complex impedance (amplitude and phase) in nonlinear systems: A case study of diodes, *Electrochimica Acta*, 55 5511–5518
- [103] **Popkirov, G. S. & Schindler, R. N.** (1995). Effect of sample nonlinearity on the performance of time domain electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 40, 15 251 I 2517.
- [104] **Giner-Sanz, J. J. & Ortega, E. M. & Pérez-Herranz, V.** (2015). Total harmonic distortion based method for linearity assessment in electrochemical systems in the context of EIS, *Electrochimica Acta*, 186 598–612.
- [105] **Kiel, M. & Bohlen, O. & Sauer, D. U.** (2008). Harmonic analysis for identification of nonlinearities in impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 53 7367–7374.
- [106] **Zabara, M. A. & Katirci, G. & Ülgüt, B.** (2022). Non-linear harmonics in EIS of batteries with lithium anodes: Proper controls and analysis, *Electrochimica Acta* 429 140969.
- [107] **Dickinson, E. J. F. & Wain, A. J.** (2020). The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 872, 114145.

- [108] **Wang, A. & Kadam, S. & Li, H. & Shi, S. & Qi, Y.** (2018). Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, *Computational Materials*, 4, 15, 1239.
- [109] **Talian, S. D. & Brutti, S. & Navarra, M. A. & Moskon, J. & Gaberscek, M.** (2024). Impedance spectroscopy applied to lithium battery materials: Good practices in measurements and analyses, *Energy Storage Materials* 69, 103413.
- [110] **Ji, H. & Luo, T. & Dai, L. & He, Z. & Wang, Q.** (2022). Numerical investigation on the polarization and thermal characteristics of LiFePO₄-based batteries during charging process, *Applied Thermal Engineering* 214, 118709.
- [111] **Meddings, N. & Heinrich, M. & Overney, F. & Lee, J.-S. & Ruiz, V. & Napolitano, E. & Seitz, S. & Hinds, G. & Raccichini, R. & Park, M. G. J.** (2020). Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review, *Journal of Power Sources*, 480, 228742.
- [112] **Fasmin, F. & Srinivasan, R.** (2017). Review—Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 164 H443.
- [113] **Murbach, M. D. & Hu, V. W. & Schwartz, D. T.** (2018). Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy of Lithium-Ion Batteries: Experimental Approach, Analysis, and Initial Findings, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (11) A2758-A2765.
- [114] **Lvovich, V. F. & Smiechowski, M. F.** (2007). Non-linear impedance analysis of industrial lubricants, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7375–7385.
- [115] **Heubner, C. & Schneider, M. & Michaelis, A.** (2015). Investigation of charge transfer kinetics of Li-Intercalation in LiFePO₄, *Journal of Power Sources* 288 (2015) 115-120.
- [116] **Murbach, M. D. & Schwartz, D. T.** (2017). Extending Newman's Pseudo-Two-Dimensional Lithium-Ion Battery Impedance Simulation Approach to Include the Nonlinear Harmonic Response, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (11) E3311-E3320.
- [117] **Kirk, T. L. & Lewis-Douglas, A. & Howey, D. & Please, C. P. & Chapman, S. J.** (2023). Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy for Lithium Ion

Battery Model Parameterization, *Journal of The Electrochemical Society*, 170 010514.

- [118] **Ji, Y. & Schwartz, D. T.** (2023). Second-Harmonic Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy: Part I. Analytical Theory and Equivalent Circuit Representations for Planar and Porous Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 170 123511.
- [119] **Ji, Y. & Schwartz, D. T.** (2024). Second-Harmonic Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy: Part II. Model-Based Analysis of Lithium-Ion Battery Experiments, *Journal of The Electrochemical Society*, 171 023504.
- [120] Erişim: 29.07.2025, <https://www.gamry.com/application-notes/battery-research/four-terminal-eis-of-batteries/>
- [121] **Diard, J. P. & Le Gorrec, B. & Montella, C. & Landaud, P.** (1997), Constant load vs constant current EIS study of electrochemical battery discharge, *Electrochimica Acta* 42 3417–3420.
- [122] **Meddings, N. & Heinrich, M. & Overney, F. & Lee, J.-S. & Ruiz, V. & Napolitano, E. & Seitz, S. & Hinds, G. & Raccichini, R. & Gaberscek, M. & Park, J.** (2020). Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review, *Journal of Power Sources*, 480 228742.
- [123] **Dini, P. & Colicelli, A. & Saponara, S.** (2024). Review on Modeling and SOC/SOH Estimation of Batteries for Automotive Applications, *Batteries*, 10, 34.
- [124] **Ju, H. & Wu, J. & Xu, Y.** (2013). Revisiting the electrochemical impedance behaviour of the LiFePO₄/C cathode, *J. Chem. Sci.* 125, 3, 687–693.
- [125] **Moralı, U. & Erol, S.** (2020). The Comparison of Electrochemical Impedance Behaviors of Lithiumion and Nickel-Metal Hydride Batteries at Different State-of Charge Conditions, *ESOGÜ Müh Mim Fak Derg.* 28(1), 1-8.
- [126] **Pauli, M. & Gomes, A. M. C. & Cavalcante, R. L. & Serpa, R. B. & Reis, C. P.S. & Reis, F. T. & Sartorelli, M. L.** (2019). Capacitance spectra extracted from EIS by a model-free generalized phase element analysis, *Electrochimica Acta* 320, 134366.
- [127] **Vaha, P. & Hu, Ji & Johnson, M. J. & Stocker, R. & Braglia, M. & Brett, D. J. L. & Rettie, A. J. E.** (2021). Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-

Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook, *Chem. Electro Chem.* 8, 1930 – 1947.

- [128] **Zabara, M. A. & Uzundal, C. B. & Ulgut, B.** (2019). Linear and Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies of Li/SOCl₂ Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (6) A811-A820.
- [129] **Vetter, J. & Novak, P. & Wagner, M. R. & Veit, C. & Moller, K. -C. & Besenhard, J. O. & Winter, M. & Wohlfahrt-Mehrens, M. & Vogler, C. & Hammouche, A.** (2005). Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 147 269–281.
- [130] **Li, Q. & Yi, D. & Dang, G. & Zhao, H. & Lu, T. & Wang, Q. & Lai, C. & Xie, J.** (2023). Electrochemical Impedance Spectrum (EIS) Variation of Lithium-Ion Batteries Due to Resting Times in the Charging Processes, *World Electr. Veh. J.* 14, 321.
- [131] **Yu, P. & Popov, B. N. & Ritter, J. A. & White, R. E.** (1999). Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 146 8
- [132] **Ernst, S. & Heins, T. P. & Schlüter, N. & Schröder, U.** (2019). Capturing the Current-Overpotential Nonlinearity of Lithium-Ion Batteries by Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy (NLEIS) in Charge and Discharge Direction, *Frontiers in Energy Research*, 7 151.
- [133] **Zheng, J. & Gu, M. & Chen, H. & Meduri, P. & Engelhard, M. H. & Zhang, J.-G. & Liu, J. & Xiao, J.** (2013). Ionic liquid-enhanced solid state electrolyte interface(SEI) for lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*, 1, 8464–8470.
- [134] **Fan, C. & O'Regan, K. & Li, L. & Kendrick, L. & Widanage, W. D.** (2021). Frequency domain non-linear characterization and analysis of lithium-ion battery electrodes, *Journal of Energy Storage*, 36 102371.
- [135] **Huang, Q.-A. & Shen, Y. & Huang, Y. & Zhang, L. & Zhang, J.** (2016). Impedance Characteristics and Diagnoses of Automotive Lithium-Ion Batteries at 7.5% to 93.0% State of Charge, *Electrochimica Acta*, 219 751–765.
- [136] **Kumaresan, K. & Guo, Q. & Ramadass, P. & White, R. E.** (2006). Cycle life performance of lithium-ion pouch cells, *Journal of Power Sources* 158, 679–688.

- [137] **Zhang, J. & Lee, J.** (2011). A review on prognostics and health monitoring of Li-ion battery, *Journal of Power Sources* 196, 6007–6014.
- [138] **Bruij, O. & Calborean, A.** (2025). Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation on the Charge–Discharge Cycle Life Performance of Lithium-Ion Batteries, *Energies*, 18, 1324
- [139] **Tang, K. & Luo, B. & Chen, D. & Wang, C. & Chen, L. & Li, F. & Cao, Y. & Wang, C.** (2025). The State of Health Estimation of Lithium-Ion Batteries: A Review of Health Indicators, Estimation Methods, Development Trends and Challenges, *World Electr. Veh. J.* 16, 429.
- [140] **Hess, M.** (2017). Non-linearity of the solid-electrolyte-interphase overpotential, *Electrochimica Acta*, 244. 69–76.
- [141] **Chang, C. & Chen, L. & Liu, X. & Jiang, J. & Jiang, Y. & Tian, A. & Gao, Y. & Wu, T.** (2024). Electrochemical aging model of lithium-ion battery with impedance output and its parameter sensitivity analysis and identification, *Journal of Energy Storage* 86, 111277.
- [142] **Li, Y. & Guo, W. & Stroe, D.I. & Zhao, H. & Kristensen, P. K. & Jensen, L. R. & Pedersen, K. & Gurevich, L.** (2024). Evolution of aging mechanisms and performance degradation of lithium-ion battery from moderate to severe capacity loss scenarios, *Chemical Engineering Journal* 498, 155588.
- [143] **Barcellona, S. & Colnago, S. & Codecasa, L. & Piegari, L.** (2025). An accelerated aging test procedure for lithium-ion battery based on a dual-temperature approach, *Journal of Power Sources* 644, 237167.
- [144] **Garg, M. & Tanim, T. R. & Rahn, C. D. & Bryngelsson, H. & Legnedahl, N.** (2018). Elevated temperature for life extension of lithium ion power cells, *Energy* 159, 716e723.
- [145] **Ezugwu, E. O. & Bhattacharya, I. & Ayomide, A. I. & Dhason, M. V. A.** (2025). State of Charge (SoC) Estimation with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Data Using Different Ensemble Machine Learning Algorithms, *Electronics*, 14, 4423.

- [146] **Köbbing, L. & Latz, A.** (2023). Birger Horstmann, Growth of the solid-electrolyte interphase: Electron diffusion versus solvent diffusion, *Journal of Power Sources* 561, 232651.
- [147] **Heiskanen, S. K. & Kim, J. & Luch, B. L.** (2019). Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries, *Joule* 3, 2322–2333.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Sebahat ALTUNDAĞ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2020, İnönü Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Programı

MESLEKİ DENEYİM:

- 2020’de itibaren İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

MAKALE ÇALIŞMALARI:

- **Altin, S. & Altundag, S. & Altin, E. & Bayri, A. (2019).** Improving of the battery performance of Dy-substituted LiCoO₂ and investigating the mechanism of the cells.
- **Altin, E. & Altundag, S. & Altin, S. & Bayri, A. (2019).** Fabrication of Cr doped Na_{0.67}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ compounds and investigation of their structural, electrical, magnetic and electrochemical properties.
- **Altin, S. & Altundağ, S. & Altin, E. & Harfouche, M. & Bayri, A. (2020).** An investigation of the improvement in energy storage performance of Na_{2/3}Mn_{1/2}Fe_{1/2}O₂ by systematic Al-substitution.
- **Altin, S. & Altundag, E. & Altin, E. & Altundag, S. (2021).** Improved battery performance of silicon modified Na_{0.67}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ and its structural and electrochemical properties: An investigation of infrared thermal imaging.
- **Yolun, A. & Altin, E. & Altundag, S. & Arshad, M. & Abbas, S. M. & Altin, S. (2021).** Investigation of structural and electrochemical performance of Ru-substituted LiFePO₄ cathode material: an improvement of the capacity and rate performance.
- **Altin, S. & Coban, M. & Altundag, S. & Altin, E. (2022).** Production of Eu-doped LiFePO₄ by glass-ceramic technique and investigation of their thermal, structural, electrochemical performances.
- **Altin, E. & Altundag, S. & Gultek, E. & Altin, S. (2022).** Li_{1+x}FePO₄ (x = 0 - 0.5) production from Fe³⁺ sources by glass-ceramic technique with different carbon sources and investigation of structural, thermal and electrochemical performance.
- **Altin, S. & Altundag, S. & Altin, E. & Vanpoucke, D. E. P. & Avci, S. & Ates, M.N. (2023).** Elucidating the optimized P2 type Na_{0.67}Mn_{1-x}Cu_xO₂ cathode active material via operando XAS.
- **Altundag, S. & Altin, S. & Yaşar, S. & Altin, E. (2023).** Improved performance of the NaFePO₄/Hardcarbon sodium-ion full cell.
- **Yalman, E. & Altundag, S. & Aydın, M. G. & Onal, Y. & Depci, T. & Tekbas, H. & Bulut, F. & Yaşar, S. & Altin, S. (2023).** Optimization of electrochemical presodiation parameters of Na-ion full cells for stable solid-electrolyte interface formation: hard carbon rods from waste firefighter suits.

- Oktay, M. Z. & Onal, Y. & Depci, T. & Altundag, S. & Altin, S. & Yaşar, S. & Altin, E. (2023). Investigation of electrochemical performance of Na-ion batteries by hard carbon anodes produced by biomass of *Prunus armeniaca* seeds.
- Gultek, E. & Altundag, S. & Altin, S. & Altin, E. (2023). Production of Pb-doped LiFePO_4 and analysis of their electrochemical performance.
- Taskiran, N. & Altundag, S. & Koleva, V. & Altin, E. & Arshad, M. & Avci, S. & Ates, M. N. & Altin, S. & Stoyanova, R. (2023). High-Performance Full Sodium Cells Based on MgO-Treated P2-Type $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ Cathodes.
- Altundag, S. & Altin, E. & Altin, S. & Ates, M. N. & Ji, X. & Sahinbay, S. (2023). High-performance P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_2$ /Hard carbon full cell Na-ion battery: Pre-Sodiation of anode, p/n ratio optimizations, and Operando XAS studies.
- Kalyoncuoglu, B. & Ozgul, M. & Altundag, S. & Altin, E. & Moez, I. & Chung, K. Y. & Arshad, M. & Aydin, M. G. & Depci, T. & Altin, S. & Sahinbay, S. (2023). High-Performance Ag-Doped $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ Cathode: Operando XRD Study and Full-Cell Performance Analysis with Presodiated Anode.
- Dogan, E. & Altundag, S. & Altin, S. & Arshad, M. & Balci, E. & Altin, E. (2024). Production of V-Doped P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ Cathodes and Investigation of Na-Ion Full Cells Performance.
- Dogan, E. & Altundag, S. & Altin, E. & Oz, E. & Altin, S. (2024). P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{V}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_2$ powders for Na-ion cathodes: Ex-situ structural analysis and full-cell study.
- Kalyoncuoglu, B. & Ozgul, M. & Altundag, S. & Harfouche, M. & Oz, E. & Avci, S. & Ji, X. & Altin, S. & Ates, M.N. (2024). Unveiling the outstanding full-cell performance of P2-type $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.06}\text{Fe}_{0.43}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_2$ cathode active material for Na-ion batteries.
- Kalyoncuoglu, B. & Ozgul, M. & Altundag, S. & Bulut, F. & Oz, E. & Sahinbay, S. & Altin, S. (2024). High-performance Na-ion full-cells with P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.43}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ cathodes: Cost analysis for stationary battery storage systems.
- Whba, R. & Altundag, S. & Aydin, M. G. & Kalyoncuoglu, B. & Ozgul, M. & Depci, T. & Altin, S. & Sahinbay, S. (2024). Exploring the impact of lanthanum on sodium manganese oxide cathodes: insight into electrochemical performance.
- Altin, E. & Moez, I. & Kwon, E. & Bhatti, A.H.U. & Yu, S. & Chung, K. Y. & Arshad, M. & Harfouche, M. & Buldu, M. & Altundag, S. & Bulut, F. & Sahinbay, S. & Altin, S. & Ates, M.N. (2024). Revealing the Role of Ruthenium on the Performance of P2-Type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ Cathodes for Na-Ion Full-Cells.
- Whba, R. & Dogan, E. & Moez, I. & Bhatti, A.H.U. & Akbar, M. & Chung, K. Y. & Altin, E. & Ates, M.N. & Altundag, S. & Stoyanova, R. & Sahinbay, S. & Altin, S. (2024). Evaluation of the Effect of Precursor NMC622@ TiO_2 Core-Shell Powders Using a Prelithiated Anode from Fig Seeds: Spotlight on Li-ion Full-Cell Performance.
- Dogan, E. & Arshad, M. & Altin, E. & Altundag, S. & Altin, S. (2025). The ion-exchange study by LiMn_2O_4 for Na-ion cathodes: an investigation of structural and electrochemical performance.