

Lityum-iyon Pillerin Aşırı Şarj ve Aşırı Deşarj Maruz Kalması Durumunda Empedans Tepkisinin Eşdeğer Devre Modellemesi

Salim Erol ^{1*}

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, Türkiye

*salimerol@ufl.edu

(Received: 16 December 2024, Accepted: 20 December 2024)

(4th International Conference on Frontiers in Academic Research ICFAR 2024, December 13-14, 2024)

ATIF/REFERENCE: Erol, S. (2024). Lityum-iyon Pillerin Aşırı Şarj ve Aşırı Deşarj Maruz Kalması Durumunda Empedans Tepkisinin Eşdeğer Devre Modellemesi. *International Journal of Advanced Natural Sciences and Engineering Researches*, 8(11), 647-651.

Özet – Bu çalışma, ticari madeni tip lityum-iyon pillerin aşırı şarj ve aşırı deşarj koşullarında eşdeğer devre modellemesi kullanılarak empedans spektroskopisi tepkisini araştırmaktadır. Pil hücreleri üzerinde yapılan elektrokimyasal empedans testlerinde, aşırı şarj ve aşırı deşarj durumlarındaki değişimler empedans spektroskopisi ile takip edilmiştir. Empedans verileri, normal çalışma sırasında belirgin kalıplar sergilemiş ve bu durum anormal difüzyon empedans modelinin uygulanmasını gerektirmiştir. Model parametrelerinin regresyon analizi, hücrelerin aşırı şarj ve aşırı deşarj öncesi ve sonrası elektrokimyasal performansına dair değerli bilgiler sunmuştur.

Anahtar Kelimeler – Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, Li-İyon Pili, Aşırı Şarj, Aşırı Deşarj, Eşdeğer Devre Modellemesi.

I. GİRİŞ

Lityum-iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve güvenilirliği sayesinde elektrikli araçlardan taşınabilir elektronik cihazlara kadar geniş bir uygulama yelpazesinde önemli bir güç kaynağıdır. Ancak, güvenli ve verimli bir çalışma sağlamak için bu pillerin aşırı şarj ve aşırı deşarj gibi ekstrem koşullara nasıl tepki verdiğini anlamak kritik öneme sahiptir. Bu koşullar, pilin ömrünü kısaltabilir, bozulmayı hızlandırabilir ve genel kapasiteyi azaltabilir [1-6]. Bu etkilerin araştırılması, sadece erken arızaları önlemek için değil, aynı zamanda zorlu uygulamalarda lityum-iyon pillerin güvenliğini artırmak için de önemlidir.

Pillerin iç elektrokimyasal süreçlerini araştırmak için en etkili yöntemlerden biri empedans spektroskopisidir. Bu güçlü tanı tekniği, pillerin farklı doluluk seviyeleri ve stres altında nasıl davrandığını inceleyerek, hücre içinde gerçekleşen temel süreçlere dair bilgiler sağlar. Özellikle, aşırı şarj ve aşırı deşarjın pillerin elektrokimyasal kararlılığına olumsuz etkisi belgelenmiştir ve bu koşulların empedans davranışına olan özel etkilerini anlamak esastır.

Bu çalışma, aşırı şarj ve aşırı deşarj koşullarına maruz bırakılan ticari olarak temin edilen madeni tip lityum-iyon hücrelerin empedans spektroskopisi tepkisini kapsamlı bir şekilde incelemektedir. Deneysel verileri yorumlamak için matematiksel modelleme, özellikle eşdeğer devre modellerine odaklanılmıştır. Eşdeğer devre modellemesi, karmaşık empedans spektrumlarını analiz etmek için sistematik ve

yapılandırılmış bir yaklaşım sunar ve pil içinde gerçekleşen çeşitli elektrokimyasal süreçlerin daha detaylı anlaşılmasını sağlar [7-12]. Bu modeller, ham empedans verilerini pilin stres altındaki davranışına dair anlamlı bilgilere dönüştürmekte değerlidir.

Bu araştırma, aşırı şarj ve aşırı deşarj olaylarından kaynaklanan belirgin empedans özelliklerini tanımlamaya odaklanmaktadır. Gelişmiş matematiksel modelleme teknikleri kullanarak, bu değişimlere neden olan mekanizmaların anlaşılması hedeflenmiştir. Bu analizden elde edilen bulgular, lityum-iyon pillerin dinamiklerini derinlemesine anlamının yanı sıra daha sofistike tanı araçlarının geliştirilmesine zemin hazırlar. Bu araçlar, gerçek zamanlı pil sağlığı izleme ve yönetiminde kritik arızaların daha doğru tahmin edilmesini ve güvenliğin artırılmasını sağlayabilir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Ticari olarak temin edilen 2032 tipi madeni lityum-iyon hücreler üzerinde farklı şarj koşullarında hücrelerin davranışını araştırmak için elektrokimyasal deneyler gerçekleştirilmiştir. Hücrelerin iç özelliklerinde farklı doluluk seviyeleri (State of Charge - SOC) ve aşırı şarj ile aşırı deşarj senaryoları altında oluşan değişimleri gözlemlemek için ana araç olarak empedans spektroskopisi kullanılmıştır. Bu yaklaşım, bu koşulların hücre içindeki elektrokimyasal süreçleri nasıl etkilediğini detaylı bir şekilde anlamamıza olanak tanımıştır.

A. Pil Hücreleri

Deneylerde piyasada yaygın olarak bulunan ikincil 2032 tipi madeni hücreler kullanılmıştır. Bu hücreler, yüksek enerji yoğunluğuna sahip lityum-iyon pillerde yaygın olarak kullanılan lityum kobalt oksit (LiCoO_2) katot malzemesine sahiptir. Anotlar ise grafit karbon (C_6) olup, bu malzeme kararlılığı ve mükemmel yük depolama özellikleriyle bilinmektedir. Elektrolit olarak, lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) içeren, etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) karışımı kullanılmıştır. Bu elektrolit çözeltisi, iyon hareketliliğini artırma ve kararlı elektrokimyasal reaksiyonları destekleme özelliğine sahiptir.

Hücreler, 3 ile 4,2 volt arasında çalışmakta olup, bu voltaj aralığı çeşitli uygulamalarda kullanılan lityum-iyon piller için standarttır. Hücrelerin nominal kapasitesi 30 mAh ve nominal çalışma voltajı 3,6 V'tur. Bu parametreler, normal ve zorlayıcı koşullar altında lityum-iyon hücrelerin davranışını anlamak için sağlam bir temel sunar ve performans sınırları, güvenlik marjları ve uzun vadeli güvenilirlik hakkında içgörüler sağlar.

B. Ekipmanlar

Deneyler, masaüstü bir bilgisayara bağlı Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Veri toplama ve analiz için Gamry Framework ve Electrochemical (EChem) Analyst yazılım paketleri kullanılmıştır.

C. Protokol

Hücrelerin empedans tepkisi ve kapasitesi, farklı doluluk seviyeleri (SOC) altında, farklı potansiyel aralıklarında analiz edilmiştir. Ayrıca, aşırı şarj ve aşırı deşarj profilleri altında da empedans tepkisi incelenmiştir.

Piller, ilk olarak 2 mA akım ile galvanostatik kontrol altında 4,2 V'a kadar şarj edilmiştir. Ardından, 1C hızında 3 V'a kadar deşarj edilmiş ve aynı akım (30 mA) ile tekrar 4,2 V'a şarj edilmiştir. Hücreler, sabit potansiyel altında, akım $20 \mu\text{A}$ 'nın altına düşene kadar tutulmuştur. Bu sabit potansiyel dinlenme sürecinin ardından, 10 mV'luk alternatif akım bozunması kullanılarak 10 kHz ile 10 mHz arasındaki frekans aralığında empedans ölçümleri yapılmıştır.

Her empedans ölçümünden sonra, hücre potansiyeli, 0,2 V'luk adımlarla deşarj profili uygulanarak ayarlanmıştır. Şarj profili ise hemen ardından gerçekleştirilmiştir.

III. BULGULAR

Normal çalışma koşulları altında, özellikle 4.2 V potansiyelinde elde edilen empedans ölçümleri, yüksek ve orta frekanslarda bastırılmış kapasitif bir yarım çember ve düşük frekanslarda 45°'yi aşan bir eğimle doğrusal bir eğilim sergilemiştir (Şekil 1).

Şekil 2'de gösterilen eşdeğer devre modeli, katot ve anot reaksiyonlarına dayalı olarak oluşturulmuştur. Bu model şu şekilde formüle edilebilir:

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

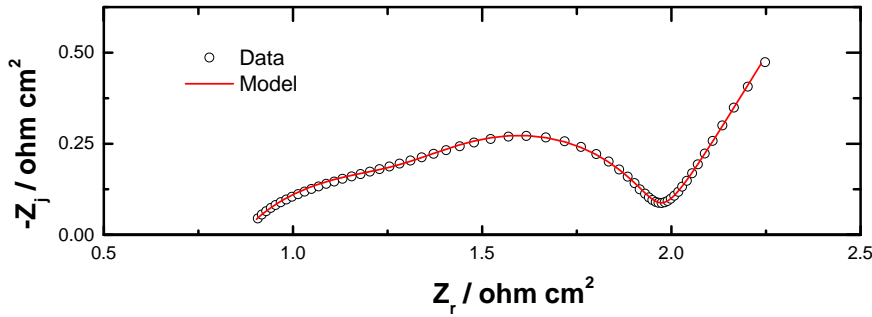
Burada:

$$Z_c = \frac{R_{t,c} + Z_{d,c}}{1 + (j\omega)^{\alpha_c} (R_{t,c} + Z_{d,c}) Q_c} \quad (2)$$

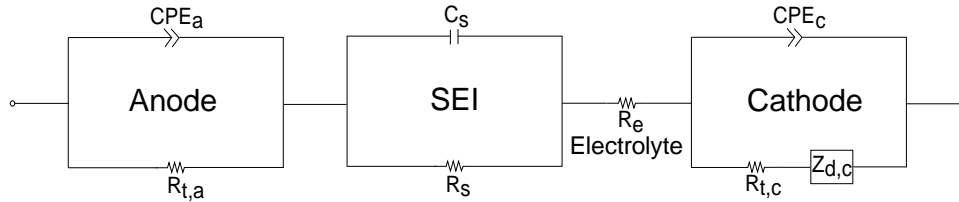
ve

$$Z_a = \frac{R_{t,a}}{1 + (j\omega)^{\alpha_a} R_{t,a} Q_a} \quad (3)$$

şeklindedir.



Şekil 1. Hücre potansiyeli 4.2 volta tutulan bir pilin empedans tepkisi. Çizgi, denklem (1)'in verilere uyumunu göstermektedir.



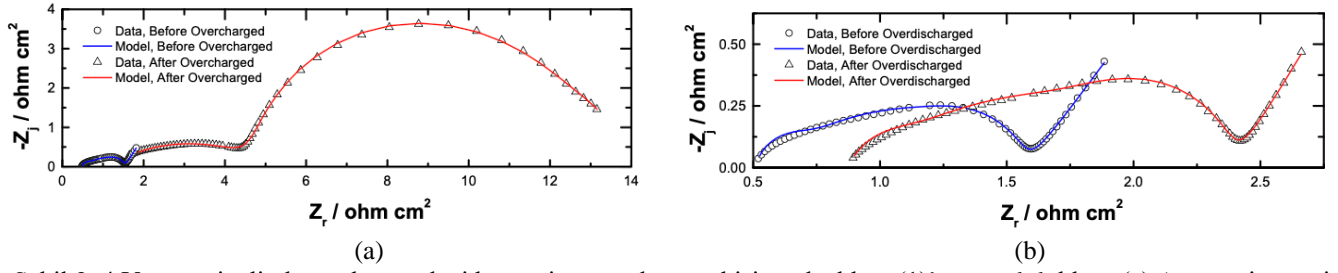
Şekil 2. Lityum-iyon pil hücrenin eşdeğer devre temsili gösterimi.

Empedans verileri, Warburg empedans modelinden beklenen davranıştan önemli ölçüde sapmıştır. Bu sapma, Nyquist diyagramında düşük frekanstaki empedans eğiminin yaklaşık 56° olmasıyla belirginleşmiş, bu değer Warburg empedansına özgü 45° eğiminden yüksektir. Bunun yerine, anormal difüzyon empedans modeli benimsenmiştir. Bu model, sabit bir yüzeye tutunan türlerin ara sıra adsorpsiyonu ile engellenmiş difüzyon yaşayan sistemler için uygulanabilir. Bu empedans tepkisi, yansıtıcı sınır koşulu içerir ve ilk olarak Bisquert ve Compte [13] tarafından açıklanmıştır. Ancak ölçümlerimizde, yansıtıcı sınır koşuluna özgü keskin artış gözlenmediğinden, onların ifadesinin asimptotik bir formu kullanılmıştır. Sonuç olarak elde edilen difüzyon empedansı şu şekilde ifade edilir:

$$Z_{d,c}(\omega) = \left(\frac{Z_{d,c}(0)}{\tau^{\gamma/2}} \right) (j\omega)^{\gamma/2-1} \quad (4)$$

Burada $Z_{d,c}(0)/\tau^{\gamma/2}$ difüzyon zaman sabiti (τ) ve difüzyon empedansının sıfır frekanstaki reel kısmının asimptotunu içeren bir parametreyi temsil eder.

Şekil 3, madeni tip bir hücrenin 4 V potansiyelindeki empedans tepkisini aşırı şarj ve aşırı deşarj işlemleri öncesi ve sonrası olarak göstermektedir.



Şekil 3. 4 V potansiyelinde tutulan madeni hücrenin empedans tepkisi ve denklem (1)'e uyumlulukları: (a) Aşırı şarj öncesi ve sonrası empedans tepkisi, (b) Aşırı deşarj öncesi ve sonrası empedans tepkisi.

Tablo 1, regresyon analizi için Levenberg-Marquardt yöntemi [14, 15] ile elde edilen parametre sonuçlarını göstermektedir. Tablonun (a) ve (b) alt bölümleri, sırasıyla hücre aşırı şarj ve aşırı deşarj işlemine tabi tutulmadan önce ve sonra elde edilen parametreleri sunmaktadır. Bu parametreler, uygulanan işlemler sonucunda hücrenin elektrokimyasal sisteminde meydana gelen değişiklikler hakkında değerli bilgiler sağlar.

Tablo 1. Modelin, 4.20 V hücre potansiyelinde aşırı şarj ve aşırı deşarj koşullarındaki hücre verilerine uyumuna ait regresyon sonuçları ve $\pm\sigma$ güven aralıkları.

Parametre	Normal pil	Aşırı şarj olmuş pil	Aşırı deşarj olmuş pil
$R_c / \Omega \text{ cm}^2$	0,4923±0,0072	1,3053±0,0858	0,8726±0,0061
$R_{t,a} / \Omega \text{ cm}^2$	0,1527±0,0759	0,7676±0,0317	0,1890±0,0794
α_a	0,9503±0,0151	0,7826±0,0915	0,8519±0,1108
$Q_a / S \text{ s}^{\alpha_a}$	0,0088±0,0006	0,0038±0,0009	0,0023±0,0001
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	0,1885±0,0436	1,6471±0,4603	0,4237±0,0338
$C_s / F \text{ cm}^{-2}$	0,0465±0,0186	0,0963±0,0011	0,0514±0,0048
$R_{t,c} / \Omega \text{ cm}^2$	0,6458±0,0577	6,3573±0,0452	0,9237±0,1081
α_c	0,6191±0,0666	0,5432±0,0779	0,6120±0,0492
$Q_c / S \text{ s}^{\alpha_c}$	0,0277±0,0067	0,0014±0,0001	0,0243±0,0043
$Z_{dc}(0) / \tau^{\gamma/2}$	0,1445±0,0090	2,2331±0,1284	0,1314±0,0075

IV. SONUÇLAR

Bu çalışma, ticari madeni tip lityum-iyon hücrelerin aşırı şarj ve aşırı deşarj koşulları altında empedans spektroskopisi tepkisini kapsamlı bir şekilde incelemiştir. Elektrokimyasal deneyler ve eşdeğer devre modellemesi ile farklı doluluk seviyelerine ve sıcaklık koşullarına karşılık gelen belirgin empedans kalıpları tanımlanmıştır. Anormal difüzyon empedans modeli, deneysel verilerin daha doğru bir şekilde temsil edilmesini sağlamış ve hücre içindeki difüzyonun, sabit bir yüzeye tutunan türlerin ara sıra adsorpsiyonu ile engellendiğini göstermiştir.

Levenberg-Marquardt optimizasyon yöntemi ile yapılan parametre analizi, aşırı şarj ve aşırı deşarj işlemleri sonucunda hücrelerin elektrokimyasal sisteminde meydana gelen değişiklikler hakkında önemli bilgiler sunmuştur. Bu bulgular, elektrikli araçlar, enerji depolama sistemleri ve tüketici elektroniği gibi çeşitli uygulamalarda pil sağlığı izleme ve yönetimi için pratik öneme sahiptir. Belirlenen empedans

kalıpları, gerçek zamanlı tanı tekniklerinde kullanılabilir ve ticari lityum-iyon pillerde kritik arızaların tahmin edilip önlenmesine olanak tanır. özetlenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Qian, Kun, et al. Abuse tolerance behavior of layered oxide-based Li-ion battery during overcharge and over-discharge. *RSC Advances*, 2016, 6.80: 76897-76904.
- [2] Ye, Jiana, et al. Thermal behavior and failure mechanism of lithium ion cells during overcharge under adiabatic conditions. *Applied Energy*, 2016, 182: 464-474.
- [3] Ouyang, Dongxu, et al. Investigation into the fire hazards of lithium-ion batteries under overcharging. *Applied Sciences*, 2017, 7.12: 1314.
- [4] Jiang, Lihua, et al. Overcharge behavior and early warning analysis of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂/C lithium-ion battery with high capacity. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166.6: A1055.
- [5] Guo, Rui, et al. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 2016, 6.1: 30248.
- [6] Guo, Zixin, et al. Overdischarge-induced evolution of Cu dendrites and degradation of mechanical properties in lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 78: 497-506.
- [7] Buteau, Sam; Dahn, D. C.; Dahn, J. R. Explicit conversion between different equivalent circuit models for electrochemical impedance analysis of lithium-ion cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165.2: A228.
- [8] Erol, Salim. Process model development of lithium-ion batteries—an electrochemical impedance spectroscopy simulation. *Sakarya University Journal of Science*, 2020, 24.6: 1191-1197.
- [9] Barzacchi, Leonardo, et al. Enabling early detection of lithium-ion battery degradation by linking electrochemical properties to equivalent circuit model parameters. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104213.
- [10] Chang, Chun, et al. An improvement of equivalent circuit model for state of health estimation of lithium-ion batteries based on mid-frequency and low-frequency electrochemical impedance spectroscopy. *Measurement*, 2022, 202: 111795.
- [11] Erol, Salim. A statistical design approach on electrochemical impedance spectroscopy of NMC Li-ion battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, 169.10: 100503.
- [12] Erol, Salim. Equivalent Circuit Model for Electrochemical Impedance Spectroscopy of Commercial 18650 Lithium-Ion Cell Under Over-Discharge and Overcharge Conditions. *Electroanalysis*, 2024, 36.10: e202300232.
- [13] Bisquert, Juan; Compte, Albert. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 499.1: 112-120.
- [14] Žic, Mark, et al. Extraction of distribution function of relaxation times by using Levenberg-Marquardt algorithm: A new approach to apply a discretization error free Jacobian matrix. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169.3: 030508.
- [15] Westerhoff, Uwe, et al. Analysis of lithium-ion battery models based on electrochemical impedance spectroscopy. *Energy Technology*, 2016, 4.12: 1620-1630.