

Li-iyon polimer pillerde sağlamlık durumu değerlendirmesi

Tevhit Cem KAYPMAZ*, R. Nejat TUNCAY

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Günümüzde birçok enerji depolama çözümünde, yüksek enerji ve güç yoğunluklarına sahip olmaları nedeni ile Li-iyon polimer tip hücreler tercih edilmektedir. Li-iyon polimer hücrelerde, elektrotlar arasında bulunan seperatör malzeme elektriksel olarak yalıtkan fakat iyonik olarak iletken bir malzemedir. Bu malzemenin yapısı, hücrenin aşırı zorlanma durumlarında özelliğini kaybetmekte ve hücreyi arızalı konuma düşürerek güvenlik problemleri meydana getirmektedir. Hücrelerde geri döndürülemez değişikliklerin meydana geldiği bölgelerden biri elektrot ile seperatör arası katı elektrolit geçişlerinin yaşandığı bölgedir. Bu çalışmada, elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile Li-iyon polimer pillerin hücre kinetik parametreleri elde edilmiştir ve hücrelerin zorlanmış dolma ve boşalma durumlarında bu parametrelerin değişimi kuramsal olarak incelenmiştir. Li-iyon polimer pillerde oluşabilecek yanlış doldurma ve boşaltma işlemleri sebebi ile meydana gelen geri döndürülemez etkilerin klasik hücre modelleri tarafından tam olarak yansıtılmadığı görülmüştür. Bu nedenle çalışmada hücre eşdeğer devre modeli arıza durumlarına göre geliştirilmiş ve sınıflandırılmış, yeni geliştirilmiş hücre eşdeğer devresi modeli ile pil sağlamlık durumunun daha iyi yansıtılacağı önerilmiştir. Yapılan deneysel çalışma ile, normal dolma ve boşalma durumlarında klasik pil modelinin, sağlamlık durumunun değerlendirilmesi için yeterli olduğu görülmüştür. Aşırı dolma ve boşalma durumlarının ve etkilerinin incelendiği deneysel çalışmalar neticesinde klasik modelin durum değerlendirme için yetersiz kaldığı ispat edilmiş ve bu çalışmada önerilen modelin arıza durumlarını daha gerçekçi biçimde yansıttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Li-iyon polimer hücre modeli, aşırı şarj, aşırı deşarj, sağlamlık durumu.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Tevhit Cem KAYPMAZ. cem.kaypmaz@mam.gov.tr; Tel: (262) 677 2760.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Li-iyon polimer pillerde dolma ve boşalma karakteristiklerinin analizi ve arıza tanısı" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.06.2009 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 15.07.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Evaluating state of health of Li-ion polymer batteries

Extended abstract

As much as the batteries involve to our lives in any technologic area as energy storage devices – in our case Li batteries – gain is much importance. Battery state definition is even more important with the complex energy storage solutions. In most cases having a Battery Management System (BMS) integrated with cells is necessary, because of specific applications. One of the main tasks in Battery Management is the determining the battery state by means of charge and health. The battery manufacturers or suppliers have high concern to have a proper battery for the specific application.

Charging and discharging of batteries are critical since it is an external intervention to the cell, exciting cell chemistry. When they are not controlled properly there is high risk for battery state of health and the application. The literature reports various different approaches to estimating state of health (primarily capacity fade). These include the discharge test, which completely discharge a fully cell in order to determine its total capacity; chemistry dependent methods, such as measuring the electrolyte density; ohmic tests such as resistance, conductance or impedance tests perhaps combined with fuzzy logic algorithms.

The impedance techniques have been widely used in the last two decades for investigating the kinetic of primary or secondary cells and determining their state of charge or state of health. Electrochemical impedance spectroscopy method is a time consuming but a well proven technique for impedance measurement.

In order to have an idea or make a decision on a “Battery State”, state of charge and state of health parameters should be obtained. State of function could easily be evaluated after these determinations. However, state of function may differ according to the operating conditions and it is “user defined”. Having the accurate value of state of charge and state of health for detecting failure is very important.

Changes in state of charge can be defined as reversible changes in a battery. After proper usage and charging of a battery, effective capacity, inter-

nal resistance, open circuit voltage and gas production of the battery yield positive trend comparing the initial values. If this parametric changes act as irreversible changes, battery state of health is affected negatively, comparing to the initial state of the battery.

Measuring only the cell terminal voltage and estimating the cell status is commonly used technique in most applications, bringing us possible faults while easy measurement technique. On contrary to the fact that, it is possible to detect internal short circuit and cell open circuit while it is not possible to detect irreversible changes on self discharge and internal resistance increase or active power loss by only voltage measurement. Therefore generally a small excitation current signal is applied to cell terminals in order to involve impedance to the measurement parameters.

This study aims to identify the measurable parametric changes between cell terminals occur during overcharge and overdischarge process of Li-ion polymer batteries. These parametric changes will give the opportunity to detect and evaluate the failure of the battery.

In this study, Li-ion polymer cell kinetic parameters were obtained by electrochemical impedance spectroscopy method and changes in these parameters were analyzed theoretically in cases of forced charging and discharging. It was seen that, classical cell models were not sufficient enough to mirror the irreversible effects on Li-ion polymer cells caused by improper charging and discharging procedures. Therefore cell equivalent circuit was improved and classified according to the failure states and it is suggested that the improved model is better reflecting the cell state of health. Experimental studies denote that classical cell model is sufficient and classical method is proper for state of health determination under normal charging and discharging cases. It was proved by experiments concentrated on overcharge and overdischarge characteristics that classical cell model is not sufficient and suggested new model is more realistic for state of health determination.

Keywords: *Li-ion polymer battery model, overcharge, overdischarge, state of health.*

Giriş

Günümüzde telekomunikasyon, otomotiv, enerji ve uydu teknolojilerinde enerji depolamanın önemi giderek artmaktadır. İleri teknolojiye sahip bataryalarda, gerek ekonomik gerekse güvenlik nedenleri ile işletme performansının ve sistem güvenilirliğinin yüksek olması istenmektedir. Batarya arızalarının azaltılması ve bataryadan en yüksek verimin alınması bir diğer kritik hedefdir. Bataryanın şarj ve deşarj işlemlerinde, kritik sınırların işlendiği ve kontrol altında tutulduğu, bataryaların Şarj Durumlarını (ŞD), Sağlamlık Durumlarını (SD) ve Çalışabilirlik Durumlarını (ÇD) sürekli olarak denetleyen donanımsal ve yazılımsal sistemlere Batarya Yönetim Sistemleri (BYS) denmektedir (Rand ve Moseley, 2004). Literatürde, sağlamlık durumu belirleme çalışmaları aşağıdaki yaklaşımlar ile incelenmiştir:

Deşarj testi yöntemi- Şarj durumu %100 olan hücre tamamen deşarj edilerek uygulanan kapasite belirleme çalışmalarıdır. Bu yöntemde sistem çalışması kesintiye uğramak zorunda olduğu için birçok uygulamada pratik olarak tercih edilmemektedir (Plett, 2004).

Kimya bağımlı yöntemler- Bu yöntemler de yüzey korozyon ölçümleri, kurşun asit bataryalarda elektrolit yoğunluğu ölçümleri ile sağlamlık durumu tayini yöntemleridir. Bu yöntemlerde bataryanın yapısı ölçümlerin uygulanabilirliği anlamında belirleyicidir. En yaygın olarak sıvı elektrolitli kurşun asit bataryalarda uygulanmaktadır (Baert ve Vervaet, 2001; Bose ve Laman, 2000).

Omik test yöntemleri- Direnç, iletkenlik veya empedans ölçümleri ile gerçekleştirilen yaklaşımlardır. Bu yöntem ile, batarya performansının anlık olarak incelenebilmesi hedeflenirken, ölçüm süresinin empedans spektroskopisinden daha kısa tutulması amaçlanmıştır (Bose vd., 2001; Buchmann, 2001; Cox ve Perez-Kite 2000; Baert ve Vervaet, 2004).

Özellikle, uydu teknolojilerine yönelik tanımlı bir işaret (genlikleri aynı, frekansları farklı sinüsler toplamı) gönderilerek cevabının analizi

yapılmış ve iç direnç tayini anlamında yorumlanmıştır (Hoffman vd., 2006; Morrison ve Morrison 2006). Bu yöntemde, hücreye işaret gönderilmesi ve elde edilen değerlerin yorumlanması prensibi yaygındır.

SD analizlerinde, omik test yöntemlerinden empedans spektroskopisi, tüm batarya sistemlerine uygunluğu ve anlık veri alınabilirliği anlamında avantaj sağlamaktadır. Ancak, ölçüm donanımının maliyetli oluşu dezavantaj getirmektedir (Piller vd., 2001). Bu çalışmalar arasında yapay zeka, bulanık mantık algoritmaları ile bataryanın modellenerek sağlamlık durumunun incelendiği çalışmalar da mevcuttur (Singh vd., 2004a,b; Singh ve Reisner, 2002).

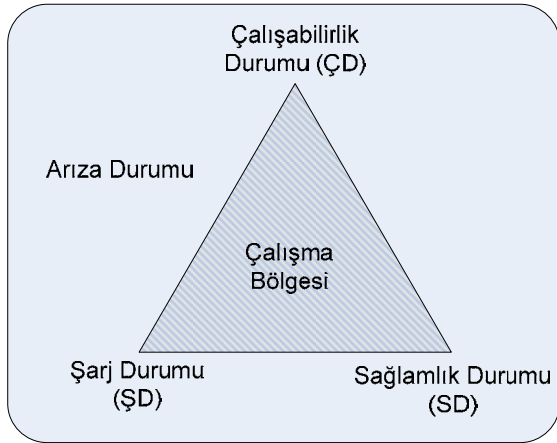
Tüm bu gelişmeler çerçevesinde, Li-iyon polimer hücrelerle oluşturulan bir batarya için geliştirilecek BYŞ'de SD'nun belirlenmesi sistem güvenilirliği ve çalışma bölgesi tayini için önem arz etmektedir. Aşırı şarj ve aşırı deşarj durumları ile meydana gelebilecek geri döndürülemez değişiklikler, üretici ve nihai kullanıcı açısından riskler içermektedir. Uygun BYŞ ile bu risklerin en düşük seviyede tutulacağı düşünülmektedir.

Örneğin, bir hibrid elektrikli araçta aşırı şarj ve aşırı deşarj problemleri yaşandığı durumlarda araçta performans düşüklüğü görülmektedir. Eğer gerçek ŞD değeri, hesaplanandan daha büyük ise, frenlemeden gelen geri kazanma enerjisinin depo edilmesi mümkün değildir. Bu şarj bataryayı aşırı şarja zorlayarak arızaya neden olabilmektedir. ŞD değerini düzeltmek için kullanılan batarya gerilimi hücre karakteristiğine bağlıdır. Bu nedenle hücreye uygulanacak pratik testler, her türlü durumda bataryanın davranışını anlamaya katkı sağlayacaktır (Kaypmaz vd., 2006).

Bataryalarda SD'nun tespiti, bir başka önemli noktadır. Örneğin, elektrikli araçlarda elektriksel problemler, bilinen içten yanmalı motorlu araçlara göre çok daha fazla önem taşımaktadır. Bunun sebebi bataryalarda çok daha fazla güç ve enerji ihtiyacının olmasıdır. Ayrıca bataryaların güvenlik donanımlarında, kritik çalışma koşullarına karşı koruma amaçlı ekipmanlar

mevcuttur. Bu koruma ekipmanlarının BYS içindeki görevleri, aşırı gerilim koruması, derin deşarj koruması, yüksek sıcaklık koruması, elektriksel kısa devre durumunda güç kaynağının kesilmesi olarak sıralanmaktadır (Rand ve Moseley, 2004; Jung ve Lee, 2002).

Bir bataryanın durum değerlendirmesini yapabilmek için ŞD'nun ve SD'nun elde edilmesi gerekmektedir. ÇD, bu iki parametrenin bir fonksiyonu şeklinde tanımlanabilir. Arıza tanımlama ile ilgili yapılacak çalışmalarda ŞD ve SD'nun elde edilmesi kritik önem arz etmektedir. Bu çalışmada, Şekil 1'de gösterilen çalışma bölgesinden geri döndürülemez değişiklikler meydana gelmesi ile çıkma veya çıkma eğilimi gösterme durumunun tespiti amaçlanmıştır. Şekil 1'de bataryanın durumları ile arıza durumları arasındaki ilişki bölgesel olarak gösterilmiştir (Kaypmaz vd., 2008).



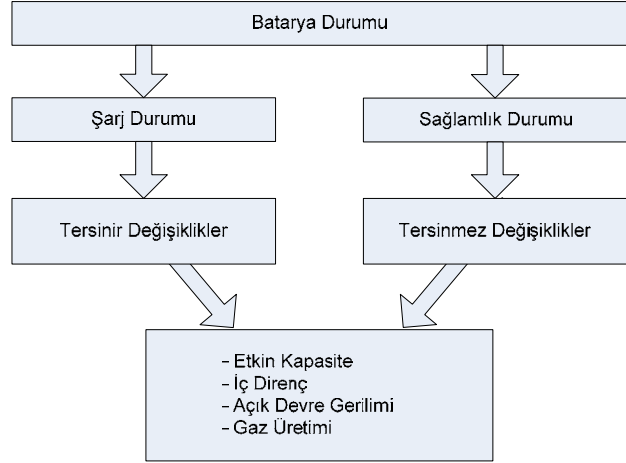
Şekil 1. Batarya durum değerlendirme şeması

Konu ile ilgili yapılan araştırmalarda, ŞD'nda oluşacak değişiklikler "tersinir, geri döndürülebilir" değişiklikler olarak tanımlıdır. Bir bataryayı uygun koşullarda deşarj ettikten sonra tekrar şarj ettiğimizde, etkin kapasitesi, iç direnci, uç gerilimi ve gazlanması olumlu yönde değişmektedir.

Bu parametrelerin değişiminde "tersinmez, geri döndürülemez" yönde eğilim mevcut ise, sebebi SD'ndaki olumsuz gelişmelerdir (Şekil 2).

Batarya kullanıldıktan sonra, tekrar uygun bir şekilde şarj edildiğinde, faydalı kapasite, iç di-

renc, açık devre gerilimi ve gaz oluşumu olumlu yönde değişiklik gösterir. Bu parametrelerde tersinmez değişimler oluştuğu takdirde, batarya SD'nda kayıplar oluşur ve bununla birlikte, ÇD'ndaki düşüş nedeni ile bataryanın durumu "SAĞLAM" olmaktan çıkar ve "ARIZALI" konuma düşer.



Şekil 2. Batarya durumu ve durum değişkenleri ile ilişkileri

Arızalar birçok uygulamaya ve batarya tipine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

Etkin kapasitenin kaybedilmesi- Bataryalarda etkin kapasitenin belli bir oranda kaybedilmesi, aktif maddenin kaybolması ve aktif kütlelerin iletkenliğinin azalması ile meydana gelebilmektedir. Genelde bir hücre nominal kapasitesinin %80'ini yitirdiği zaman etkin kapasitesini kaybetmiş kabul edilmektedir.

İç direncin artması- Bataryalarda aktif güç kaybına sebebiyet verecek şekilde iç direncin artmasıdır. Elektrolit kaybı ve aktif yüzey kaybının azalması ile meydana gelebilmektedir.

Kendiliğinden deşarjın artması- Bataryalarda kendiliğinden deşarj miktarının artış göstermesinin sebebi plakalar arasında oluşan dendritler ve elektrolitin zehirlenmesidir.

İç kısa devre oluşumu- Plakalar arasında dendritlerin oluşması ileri safhada olduğu takdirde iç kısa devreye sebebiyet verebilmektedir.

Hücre açık devre davranışı- Hücrenin açık devre davranış sebebi olarak grid (akım taşıyıcı) korozyonu ve pasifleşme gösterilebilir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi, bir omik test yöntemi olup, hücrede pozitif ve negatif elektrotlar arasında işaret gönderilerek uygulanmaktadır. Bu işaret, gerilim işareti olabileceği gibi akım işareti de olabilir. Yöntem, belli bir frekans aralığında hücre empedansı taranarak kinetik davranışların incelenmesinde yaygın olarak kullanılır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminde çoklu ve tekli sinüs seçenekleri olup, bu çalışmada her bir frekansın sıra ile gönderilip cevabının Nyquist grafiğinde gösterildiği “tekli sinüs” seçeneği kullanılmıştır. Empedans ölçümlerinde kullanılan frekans aralığı 5mHz ile 5kHz arasında, logaritmik 40 değer ölçekli alınmıştır.

Katı elektrolitli elektrokimyasal hücreler için frekanslara bağlı olarak değişen empedans değerlerinin, kinetik davranışın hangi aşamasına denk geldiği genel ifadeler ile Şekil 3’te gösterilmiştir (Barsoukov ve Macdonald, 2005).

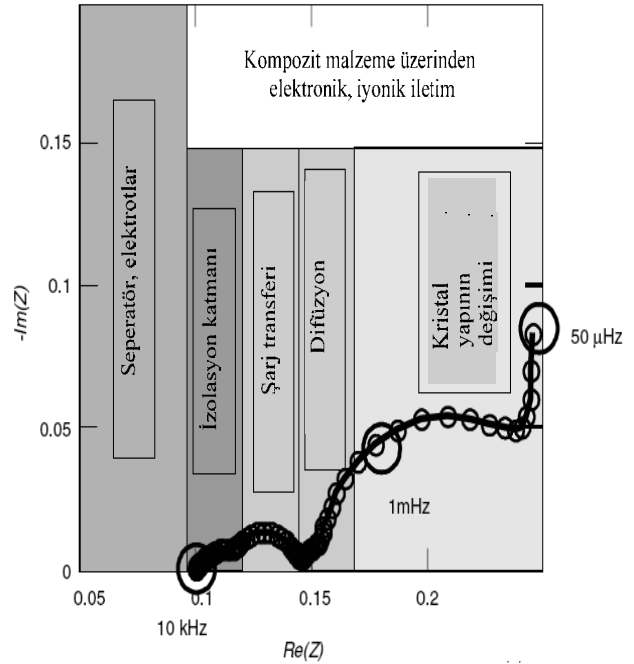
Bu çalışmada, ölçüm alınan 5 kHz - 5Mhz ölçüm aralığında karşımıza çıkan empedans değerleri ile, izolasyon katmanı, şarj transferi ve difüzyon bölgelerindeki kinetik değişikler görülmektedir.

Hücre devre modeli

Hücrede negatif ve pozitif elektrotların ayrı ayrı parametrelerle incelemesi için yarı hücre test yöntemleri kullanılmaktadır. Hücre bütünlüğünü bozmadan parametrik analiz yapabilmek için, hücreyi bütün (birleştirilmiş) olarak analiz etmek gerekmektedir. Elektrokimyasal sistem dinamiklerinin incelenebilmesi için bataryayı elektrokimyasal yöntemler ile elde edilebilir değerler ile ifade etmek gerekmektedir.

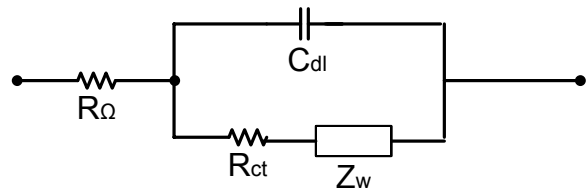
Elektrolit direnci (R_{Ω})- Çözelti direnci elektrokimyasal hücrenin empedansında önemli bir faktördür. İyonik bir çözeltinin direnci iyonik

konsantrasyona, iyon tipine, sıcaklığa ve akım taşıyan geometrik alana bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 3. Nyquist diyagramı evreleri

Randles tarafından önerilen ve yaygın olarak kullanılan klasik hücre modeli, Şekil 4’teki gibidir (Greef ve Peat, 1985).



Şekil 4. Klasik eşdeğer devre empedans modeli

Çift tabaka kapasitesi (C_{dl})- Elektriksel çift tabaka kapasitesi, elektrot ile onu çevreleyen elektrolit arayüzünde oluşmaktadır. Bu çift tabaka kapasitesi çözeltiden elektrot yüzeyine doğru oluşmaktadır. Çift tabakadaki elektrottan angstrom düzeyindeki uzaklıkta iyonların yükü elektrodun sahip olduğu yükün tersidir.

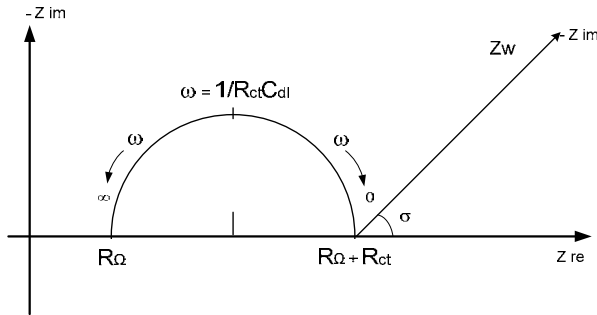
Polarizasyon direnci (R_{ct})- Eğer bir elektrodun potansiyel değeri açık devre potansiyelinden farklı bir değere gelmeye zorlanırsa elektrot po-

larize olur. Bir elektrot polarize olduğunda ise akım elektrot yüzeyinde akar. Bir hücre içinde elektrot açık devre potansiyelinde korozyona uğruyorsa potansiyel iki elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonu arasındaki denge ile kontrol edilmektedir. Bunlardan biri anodik diğeri ise katodik akımdır. Açık devre potansiyeli anodik ve katodik akımların eşitlendiği yerde sonlanmaktadır. Her bir reaksiyon için akım değeri korozyon akımı olarak bilinmekte ve yeni bir parametre olan polarizasyon direnci (R_{ct}) ortaya çıkmaktadır.

Difüzyon, Warburg empedansı (Z_w)- Difüzyon, Warburg empedansı olarak bilinen empedansı meydana getirmektedir. Bu empedans değeri potansiyel bozulması frekansına bağlı olarak değişmektedir. Yüksek frekanslarda Warburg empedansı küçüktür çünkü difüzyon reaktanları çok uzağa doğru hareket edemezler. Düşük frekanslarda ise reaktanlar daha uzağa difüze olduklarından dolayı Warburg empedansları artmaktadır (Macdonald, 1997; Bard ve Faulkner, 2001).

Model parametrelerinin çıkartılması

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile elde edilen Nyquist diyagramlarından Şekil 5'te gösterildiği biçimde parametreler çıkartılabilir.



Şekil 5. Nyquist diyagramı ile parametrik analiz

R_{Ω} 'nin hesaplanması- R_{Ω} , Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinde, empedans değişim grafiğinin reel eksenini kestiği bölgedir. Bu bölgede imajiner değer sıfır olduğundan;

$$Z = R + jX_c \quad (1)$$

denkleminde,

$$X_c = 0 \quad (2)$$

$$Z = R_{\Omega} \quad (3)$$

elde edilir.

C_{dl} 'nin hesaplanması- Nyquist diyagramında dairesel yapının tepe noktasında, elde edilen en yüksek imajiner empedans değeri (4)'te verilen açısal frekans ile;

$$\omega = 2\pi f \quad (4)$$

$$X_c = \frac{1}{\omega C_{dl}} \quad (5)$$

$$C_{dl} = X_c \cdot \omega \quad (6)$$

elde edilir.

R_{ct} 'nin hesaplanması- Polarizasyon direnci, Nyquist diyagramında yarı dairenin alçak frekans bölgesinde imajiner değer sıfır olduğu bölgededir. Bu noktadaki toplam empedans değeri imajiner değer olmadığı için omik bir değerdir. Bu değerden R_{Ω} değeri çıkartılarak R_{ct} polarizasyon direnci;

$$Z = R_{\Omega} + R_{ct} \quad (7)$$

$$R_{ct} = Z - R_{\Omega} \quad (8)$$

elde edilir.

Z_w 'un hesaplanması- Difüzyonu belirten Warburg empedansı, Nyquist diyagramının düşük frekans bölgesinde görülen, hücre içinde kütle transferine karşılık gelmektedir. Z_w , Düşük frekansta imajiner empedans bileşeninin reel bileşene oranı olarak hesaplanır. Doğrusal bölgenin eğimidir (σ).

$$Z_w = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (9)$$

DeneySEL ÇALIŞMA

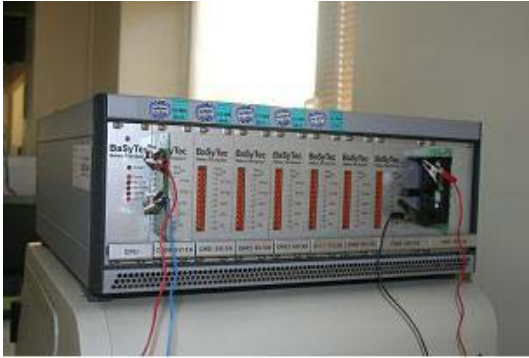
Çeşitli arıza durumlarını meydana getirerek inceleme gerçekleştirilebilmesi için bir dizi hücre

testi planlanmıştır. Bu hücresinin gerçektirilmesindeki amaç, bir hücrenin;

- Normal çalışma koşullarına göre parametrik değerisimlerinin incelenmesi,
- Aşırı deşarj edildiği çalışma koşullarına göre parametrik değerisimlerinin incelenmesi,
- Aşırı şarj durumlarındaki çalışma koşullarına göre parametrik değerisimlerinin incelenmesidir.

Deney altyapısı

Tüm deneyler, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü Batarya Araştırmaları Laboratuvarı'nda gerçektirilmiştir. Deneylerde temelde, standart laboratuvar donanımlardan farklı olarak iki adet cihaz kullanılmıştır. Bunlardan ilki batarya test sistemidir (şekil 6). Batarya test sisteminde hücrelerin çevrim, şarj, deşarj işlemleri için özel yazılım programı ile test prosedürleri oluşturulmuştur. Bu test sisteminde kullanılan kanalların gerilim sınırı en yüksek 20V, akım sınırı ise 3A seviyelerindedir.



şekil 6. Batarya test sistemi

Kullanılan bir diğer cihaz ise potansiyostat / galvanostat elektrokimyasal test cihazıdır. Bu cihaz ile batarya test sisteminde işleme tabii tutulan hücreler, testler öncesinde ve sonrasında eşdeğer devresinin parametrelerinin elde edilmesi ve analizi için kullanılmıştır. Cihazın 1Mhz ile 1 μ Hz arasında, güç kaynağı ile birlikte, 10V ile 20A arasında akım/gerilim işareti oluşturabilme ve bu işareti hücre/yarı hücre testleri için programlayabilme özelliği vardır. şekil 7'de cihaz ve güç kaynağı gösterilmiştir.

Her iki cihaz da bilgisayar arayüzü ile kontrol ve kumanda edilmektedir. Testler cihazların ya-

zılım programları ile organize edilmiş ve gerçektirilmiştir. Veriler bir bilgisayarda toplanmış ve saklanmıştır.



şekil 7. Potansiyostat/galvanostat ve güç kaynağı

Li-iyon polimer hücreler

Dolma boşalma karakteristiklerinin inceleneceği hücreler, KOKAM Li-iyon polimer hücrelerdir. Bu hücrelere ait teknik veriler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. KOKAM SLPB 526495 Li-iyon polimer hücre teknik tablosu

Tipik Kapasite (C5) (0.5C ile deşarj, 4.2~2.7V @ 25°C)		3.3Ah
Nominal Gerilim		3.7V
şarj Koşulları	Maksimum Akım	3.3A
	Maksimum Gerilim	4.2V
	Sürekli Deşarj Akımı	6.6A
Deşarj Koşulları	Akım Tepe Değer	16.5A
	Kesme Gerilimi	2.7V
Çevrim Ömrü		>500 çevrim
Çalışma Sıcaklığı	şarj durumu	0~40°C
	Deşarj durumu	-20~40°C
Boyutlar	Kalınlık	5.4 mm
	Genişlik	64 mm
	Uzunluk	95 mm

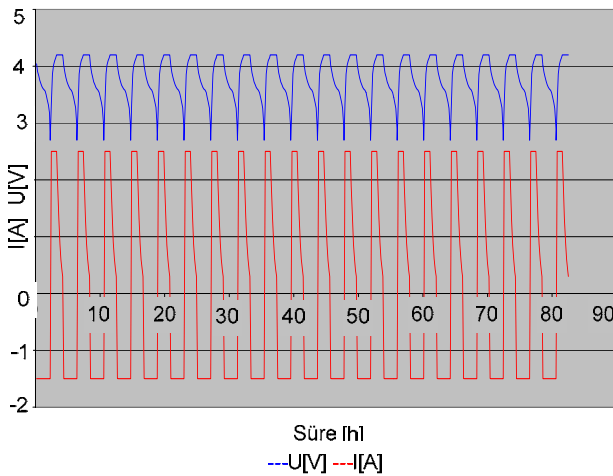
Testler öncesi tüm hücreler beşer çevrim şartlandırılmış ve her bir testten önce ve sonra hücre şarj durumu üreticinin önerdiği koşullarda sabit akım peşine sabit gerilim şarj yöntemi ile tam olarak doldurulmuştur. şekil 8'de iki adet Li-iyon polimer hücre gösterilmiştir.



Şekil 8. Testlerde kullanılan Li-iyon polimer hücrelerden ikisi

Çevrim testleri

Hücre çevrim testleri, hücrelerin anma değerleri ile anma sınır değerleri çerçevesinde dolma ve boşalma karakteristiklerinin ortaya çıkartılması amacı ile planlanmış ve gerçekleştirilmiştir. Bu çevrimler yirmişerli olarak gruplandırılmış ve her bir yirmi çevrim sonrasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi uygulanarak Randles Eşdeğer devresi parametreleri elde edilmiştir. Hücre çevrim testlerinde iki adet hücre kullanılmıştır. Yirmi çevrim için akım gerilim grafiği Şekil 9'daki gibi değişiklik göstermektedir.

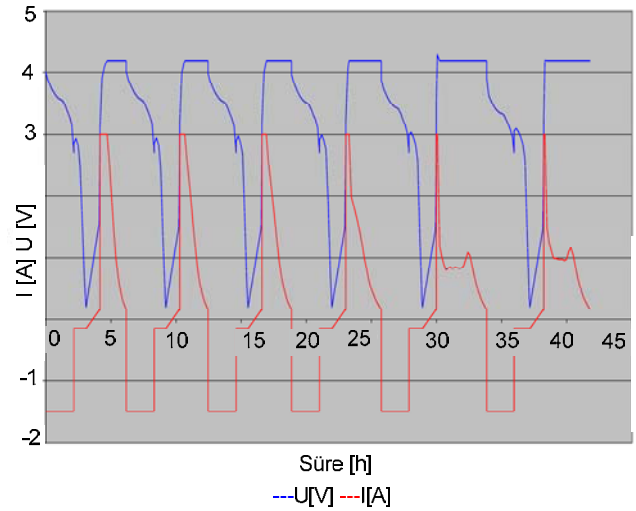


Şekil 9. 20 çevrim test prosedürünün hücreler üzerinde oluşturduğu akım ve gerilim grafikleri

Aşırı deşarj testleri

Aşırı deşarj testleri ile hücrelerde aşırı deşarj test prosedürleri ile meydana gelebilecek kinetik

değişikliklerin yakalanabilmesi hedeflenmiştir. Aşırı deşarj testlerinde, hücre ilk önce anma değerlerinde deşarj edilmiştir. Daha sonra bu noktadan itibaren deşarj akımı ve şarj durdurma gerilim seviyesi daha düşük seviyelere çekilerek testler devam ettirilmiştir. Hücreler bir miktar bu düşük şarj ve gerilim sayesinde bekletilerek, olası etkinin hücre üzerinde oluşmasına fırsat verilmiştir. Daha sonra hücre, düşük bir akım seviyesi ile, anma düşük gerilim seviyesine kadar yükseltilmiş ve anma değerlerinde şarj işlemi başlatılmıştır. Aşırı deşarj testlerinde 8 adet Li-iyon polimer hücre kullanılmıştır. Bu hücrelerden 4 tanesine 6, kalan 4'üne de 12 aşırı deşarj test prosedürü peşpeşe uygulanmıştır. Test sistemi ile hücrelere uygulanan 6 aşırı deşarj ADT test prosedürünün bir hücre üzerinde oluşturduğu akım ve gerilim grafiği Şekil 10'da verilmiştir.

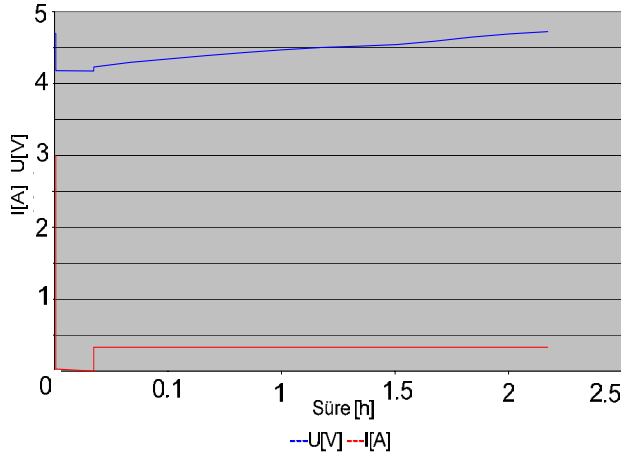


Şekil 10. 6 ADT test prosedürünün hücreler üzerinde oluşturduğu akım ve gerilim grafikleri

Aşırı şarj testleri

Aşırı şarj işleminin Li-iyon polimer hücreler üzerinde etkisini incelemek için 8 adet hücreye aşırı şarj test prosedürü uygulanmıştır. Bu hücrelerden 4 tanesi 1 ve 2 saatlik aşırı şarj, kalan 4 tanesi 3 saatlik aşırı deşarj olmak üzere gruplandırılmıştır. Aşırı şarj edilen hücreler, üzerine yüklenen aşırı şarj seviyesi düşürüldükten sonra elektrokimyasal empedans spektroskopisine tabii tutulmuşlardır. Böylelikle 1 saatlik bozulmanın etkisinin incelenmesi düşünülmüştür. Test başlangıcı ve bitişlerinde Randles devresi para-

metreleri elde edilerek değişiklikler sınıflandırılmıştır. Şekil 11'de 2 saat 01 akım seviyesi ile aşırı şarj için akım ve gerilim grafiği verilmiştir.



Şekil 11. 2 saat aşırı şarj için akım gerilim grafiği

Deneysel alışma sonuçları

Test sonuçları değerlendirilirken, hücrelerin elektrokimyasal empedans yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrilerinden yararlanılmıştır. Elde edilen yarı çemberlerin reel eksene göre aşağda olmalarının nedeni, fark hesaplamalarına alınmayan, sabit faz elemanıdır (constant phase element). Warburg empedansı (Z_w) değişimi de hücre sağlamlik durumu sınıflandırılması için değerlendirmeye alınmamıştır.

evrim testleri sonuçları

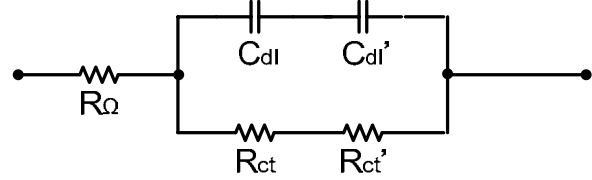
Gerçekleştirilen çevrimlerin neticesinde, klasik devre modelinin geçerli olduğu, R_Ω elektrolit direncinde belirgin bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir.

Bununla beraber, 40 ıncı çevrimden sonra polarizasyon direnci R_{ct} nin başlangıç değerine göre az arttığı ve bunun ancak ilave bir " R_{ct}' " devre elemanının R_{ct} ye seri olarak bağlanması ile meydana gelebileceği sonucuna varılmıştır.

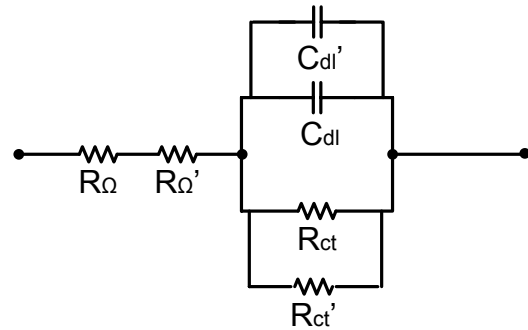
Çift tabaka kapasitesi C_{dl} nin ise azaldığı görülmüş, devreye " C_{dl}' " devre elemanının C_{dl} ye seri olarak bağlanması neticesinde modelin geçerli olacağı sonucuna varılmıştır (Şekil 12).

Aşırı deşarj testleri sonuçları

Aşırı deşarj testleri sonuçlarında, R_Ω elektrolit direncinde bir artış gözlemlenmiş ve bu artış ilave bir " R_Ω' " direncinin devreye eklenmesi ile açıklanmıştır (Şekil 13).



Şekil 12. Anma değerlerde hücre çevriminin hücre eşdeğer devresine etkisi



Şekil 13. Aşırı deşarjun hücre eşdeğer devresine etkisi

Ayrıca C_{dl} çift tabaka kapasitesinde artış meydana gelmiştir. Bu artış devre üzerinde C_{dl} kapasitesine ilave bir " C_{dl}' " kapasitesinin paralel olarak bağlanması ile tanımlanmıştır.

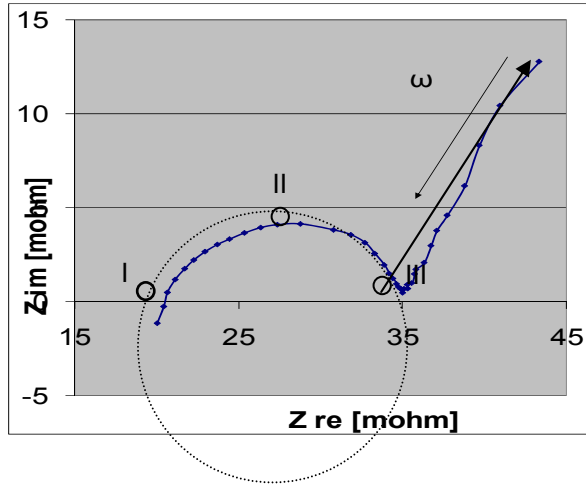
R_{ct} polarizasyon direnci elemanına paralel olarak bağlanan bir " R_{ct}' " elemanı ile R_{ct} nin düşmesi, aşırı deşarj testlerine özgü bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır.

Şekil 14'te I noktasında R_Ω , II noktasında C_{dl} ve III noktasında R_{ct} değerleri hesaplanmaktadır. Bu noktalar R_Ω için 2.46 kHz, C_{dl} için 71.3 Hz ve R_{ct} için 713 Hz de elde edilmiştir.

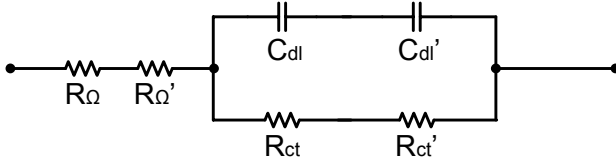
Aşırı şarj testleri sonuçları

Gerçekleştirilen aşırı şarj testleri neticesinde, klasik devre modelinin yeterli olmadığı ve 01C ile 2 saati geçen aşırı şarj durumlarında yeni bir yarı çemberin oluştuğu grlmştir. İlave devre

elemanlarının bir RC devresi olarak hücre eşdeğer devresine eklendiği, $R\Omega$ elektrolit direncinde ise artış olduğu gözlemlenmiştir. Polarizasyon direnci R_{ct} nin, başlangıç değerine göre arttığı ve bunun ancak ilave bir “ R_{ct} ” devre elemanının R_{ct} 'ye seri olarak bağlanması ile meydana gelebileceği sonucuna varılmıştır. Çift tabaka kapasitesi C_{dl} 'nin ise belirgin olarak azaldığı görülmüş, devreye “ C_{dl} ” devre elemanının C_{dl} 'ye seri olarak bağlanması neticesinde modelin bu durumu yansıtacağı sonucuna varılmıştır (Şekil 15).



Şekil 14. Hücre testleri ve aşırı deşarj testleri için örnek Nyquist diyagramı



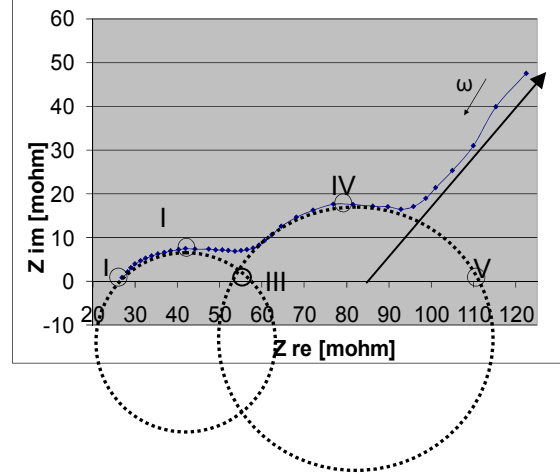
Şekil 15. Aşırı şarjın hücre eşdeğer devresine etkisi

Özellikle aşırı şarj durumlarının daha detaylı incelenmesinin düşünüldüğü çalışmalarda, hücre karakteristiklerinin analizi için şu ana kadar incelenen nyquist diyagramı noktalarına (I, II ve III) Şekil 16'da gösterilen IV ve V noktalarının da ilave edilmesinin çalışmaya katkısı olacağı değerlendirilmektedir.

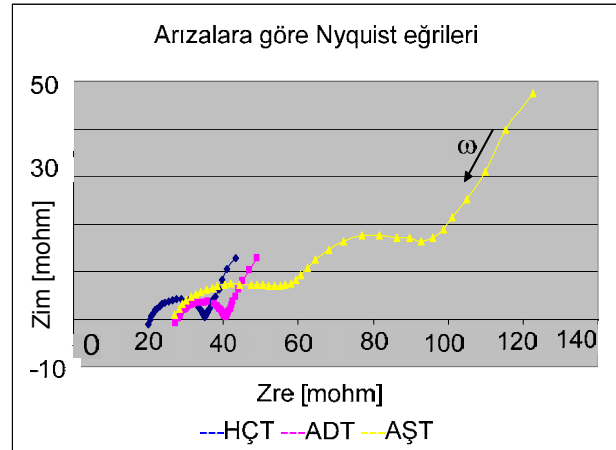
Şekil 17'de arıza durumlarına göre nyquist diyagramlarının değişimi gösterilmiştir.

Testler neticesinde oluşturulan parametrik farklar Tablo 2'de verilmiştir. Bu tabloda 20'şer

çevrim ile hücre çevrim değerleri, 6'şar çevrim aşırı deşarj parametrik değişimleri ve 1'er saatlik farklar ile 01C akım seviyesinde aşırı şarj işlemi neticesinde meydana gelen parametrik farklar özetlenmiştir.



Şeki16. Aşırı şarj testleri için örnek Nyquist diyagramı



Şekil 17.Arıza durumlarına göre Nyquist eğrileri

Sonuçlar

Batarya SD değerlendirilmesi için empedans spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Hücreler, aşırı şarj ve aşırı deşarj prosedürleri ile zorlanarak katı elektrolit geçişlerinde meydana gelen geri döndürülemez değişiklikler tespit edilmiştir.

Tablo 2. Testler sonucu elde edilen ortalama parametrik değişimler

	R Ω	R _{ct}	C _{dl}
	[mohm]	[mohm]	[mF]
BD	21.36	14.38	511.37
dyeni	0	0	0
d20HÇ	0.42	-1.22	83.54
d40HÇ	1.57	-1.66	94.67
d60HÇ	1.85	3.55	-54
d80HÇ	1.67	3.45	-61.7
d6 AD	-0.17	-2.18	73.3
d12 AD	5.14	-3.5	111.34
d1hAŞ	7.16	19.05	-241.38
d2hAŞ	9.31	21.33	-237.82
d3hAŞ	8.11	22.71	-243.33

- Hücrelerde model parametreleri deneysel çalışmalar ile elde edilmiştir.
- Hücre eşdeğer devre modelleri, her bir arıza durumuna göre daha kapsamlı bir şekilde oluşturulmuş ve yeni eşdeğer devre modelleri önerilmiştir.
- Yeni eşdeğer devrelerin, arıza durumlarını daha gerçekçi bir biçimde yansıttığı ispat edilmiştir.

Kaynaklar

Baert, D.H.J. ve Vervaet, A.A.K., (2001). Determination of the state-of-health of VRLA batteries by means of noise measurements, *IEEE INTELEC'01*, Edinburgh, Scotland.

Baert, D.H.J. ve Vervaet, A.A.K., (2004). A fast method for the measurement of the electrical capacitance for the estimation of battery capacity, *IEICE Transactions on Communications*, **E87-B**, 12.

Bard, A.J. ve Faulkner, L.R., (2001). *Electrochemical Methods*, Wiley & Sons, New York.

Barsoukov, E. ve Macdonald, J.R., (2005). *Impedance spectroscopy, theory, experiment and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons. Inc, New Jersey.

Bose, C.S.C. ve Laman, F.C., (2000). Battery state of health estimation through coup de fouet, *IEEE INTELEC'00*, Phoenix, ABD.

Bose, C.S.C., Wilkins, D., Mccluer, S. ve Model, M.J., (2001). Lessons learned in using ohmic techniques for battery monitoring, *The Sixteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*, Long Beach, ABD.

Buchmann, I., (2001). Artificial intelligence reads battery state-of-health in three minutes, *The Sixteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*, Long Beach, ABD.

Cox, D.C. ve Perez-Kite, R., (2000). Battery state of health monitoring combining conductance technology with other measurement parameters for real time battery performance analysis, *IEEE INTELEC'00*, Phoenix, ABD.

Greef, R. ve Peat, R., (1985). *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood Limited, England.

Hoffmann, R.G., Slade, J.E. ve Morrison J.L., (2006). Development and test of a real time battery impedance estimation system, *IEEE Aerospace Conference*, 1462.

Jung, D.Y. ve Lee, B.H., (2002). Development of battery management system for nickel-metal hydride batteries in electrical vehicle applications, *Journal of Power Sources*, **109**, 1-10.

Kaypmaz, T.C, Uzun, D., Mazman, M. ve Tokgöz Köylü, S, (2006). Hibrid elektrikli araç için batarya modülü geliştirilmesi, TÜBİTAK Dış Destekli Proje Raporu, Kocaeli, Türkiye.

Kaypmaz, T.C., Uzun, D. ve Tuncay, R.N., (2008). Analysis of overcharge & overdischarge characteristics and failure detection of Li-ion polymer batteries, 4th International Conference on Automotive Technologies, İstanbul, Türkiye.

Macdonald, J.R., (1997). *Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*; John Wiley & Sons, New York.

Morrison, J.L ve Morrison, W.H., (2006). Real time estimation of battery impedance, *IEEE Aerospace Conference*, 1461.

Piller, S., Perrin, M. ve Jossen, A., (2001). Methods for state-of charge determination and their applications, *Journal of Power Sources*, **96**, 113-120.

Plett, G.L., (2004). Extended kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs Part 3. State and parameter estimation, *Journal of Power Sources*, **134**, 277-292.

Rand, D.A.J. ve Moseley, P.T., (2004). Valve-regulated lead-acid batteries, Elsevier B.V., The Netherlands.

Singh, P., Fennie, C. ve Reisner, D., (2004a). Fuzzy logic modelling of state-of-charge and available capacity of nickel/metal hydride batteries, *Journal of Power Sources*, **136**, 322-333.

Singh, P., Kaneria, S., Broadhead, J., Wang, X. ve Burdick, J., (2004b). Fuzzy logic estimation of SOH of 125Ah VRLA batteries, *IEEE*, **29-3**.

Singh, P. ve Reisner, D., (2002). Fuzzy logic based state of health determination of lead acid batteries *IEEE INTELEC'02*, Montreal, Canada.